

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Giseli Contri

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE RESINA
EPÓXI/MONTMORILONITA-POLIPIRROL: AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

Florianópolis

2015

Giseli Contri

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE RESINA
EPÓXI/MONTMORILONITA-POLIPIRROL: AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Coorientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis

2015

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

Contri, Giseli

Obtenção de nanocompósitos de resina Epóxi/Montmorilonita-Polipirrol: avaliação das propriedades físico-químicas / Giseli Contri ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra ; coorientador, Almir Spinelli. - Florianópolis, SC, 2015.

115 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Polimerização in situ. 3. Polipirrol. 4. Montmorilonita. 5. Corrosão. I. Mariz de Oliveira Barra, Guilherme. II. Spinelli, Almir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Giseli Contri

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE RESINA
EPÓXI/MONTMORILONITA-POLIPIRROL: AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestrado, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação de Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 06 de março de 2015.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador

Banca Examinadora:

Orientador
Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marcos Marques da Silva Paula, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

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

Prof. Johnny De Nardi Martins, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

À meus pais, Helvio e Marli, ao
meu irmão, Eduardo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por ser meu guia e me dar força para superar todos os desafios.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra pela confiança depositada em meu trabalho. Por momentos de incentivo e encorajamento diante as dificuldades encontradas. Obrigada pelas conversas, infinita paciência, pela orientação exemplar, solidariedade, compreensão e amizade em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli por ter me recebido no Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA), situado no Departamento de Química da UFSC, pelo suporte para a realização dos ensaios de corrosão. A todos os amigos do GEPEEA, Camila, Edinho, Jamille, Lara e ao Fernando pela ajuda nos ensaios de corrosão e paciência que foram indispensáveis para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos poliméricos do laboratório POLICOM, Sílvia Ramôa, Claudia Merlini, Bruna Rosa, Adriana Silveira, Scheyla Kuester, Mylena Carrijo, Patrícia Vargas, Rodrigo Cercená, Florência Karin Yamada, Matthäus Popov e José Carlos Ferreira Júnior que tanto ajudaram na realização deste trabalho, por propiciarem um ótimo ambiente de trabalho e pelos momentos de descontração no laboratório que certamente jamais serão esquecidos.

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.

Aos amigos não poliméricos, mas também de grande importância para a realização deste trabalho como a Ana Paula Ruani, Angélica Censi, Guilherme Colla, Henrique Moresco, Rafaela Stock, Giovana Milano e Pâmela Klöpel.

Meu agradecimento especial ao Sérgio Filho pelo amor, carinho, amizade, estímulo, paciência e apoio, sempre que precisei.

Ao laboratório de materiais da UFSC pela disponibilização dos equipamentos.

Agradeço ao laboratório LCME pelas análises de microscopia realizadas neste trabalho.

Ao PGMAT e ao CNPq pelo apoio financeiro neste trabalho.

Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.

Marie Curie

RESUMO

Neste trabalho foram preparados aditivos nanoestruturados de Montmorilonita-Polipirrol (MMT-PPy.DBSA) a partir da polimerização *in situ* do pirrol na presença de argila, bentonita sódica natural, (MMT⁻Na⁺) em solução aquosa com surfactante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), utilizando-se o cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl₃.6H₂O), como agente oxidante. A estrutura e propriedades dos aditivos nanoestruturados de MMT-PPy.DBSA foram avaliadas a partir de diferentes técnicas de caracterização. O aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA foi então incorporado em diferentes concentrações na resina epóxi para obtenção de revestimentos a partir da mistura física dos componentes utilizando tolueno como solvente. Com o intuito de realizar uma análise comparativa das propriedades físicas e eletroquímicas dos revestimentos obtidos foram também preparados compósitos de Epóxi/MMT, Epóxi/PPy.DBSA e Epóxi/MMT/PPy.DBSA a partir do mesmo procedimento usado na obtenção de Epóxi/MMT-PPy.DBSA. As propriedades e estrutura dos materiais obtidos foram avaliadas a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), medidas de condutividade elétrica, análises dinâmico- mecânicas (DMA), análise superficial: ângulo de contato e rugosidade, ensaios eletroquímicos de corrosão como: potencial de circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PPD). O revestimento de resina Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%*m* apresentou menor rugosidade de superfície e maior ângulo de contato (86,7°) em comparação com a resina epóxi. Os resultados obtidos a partir dos ensaios eletroquímicos mostraram que o revestimento de resina Epóxi/MMT-PPy.DBSA contendo 5% em massa do aditivo condutor apresentou melhor proteção anticorrosiva em relação aos outros revestimentos, indicando formação de uma camada passivante na interface eletrodo/filme polimérico, inibindo os processos corrosivos na superfície do aço. Esses resultados demonstram o potencial uso do nanocompósito de resina epóxi contendo 5% em massa de MMT-PPy.DBSA como revestimento de proteção contra a corrosão do aço.

Palavras-chave: Polipirrol, montmorilonita, polimerização *in situ*, nanocompósitos, resina epóxi, condutividade elétrica, corrosão.

ABSTRACT

In this study nanostructured conductive filler comprised of Montmorillonite-Polypyrrole (MMT-PPy.DBSA) was prepared through *in situ* pyrrole (Py) polymerization in the presence of unmodified montmorillonite (MMTNa⁺) in an aqueous solution containing dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA), using iron chloride (III) hexahydrate (FeCl₃.6H₂O) as oxidizing agent. The structure and properties of the conductive filler were evaluated through several characterization techniques. To obtain Epoxy resin/MMT-PPy.DBSA nanocomposites, the MMT-PPy.DBSA conductive filler was added in the Epoxy resin through mechanical mixture of MMT-PPy.DBSA and Epoxy resin using toluene as solvent. In order to realize a comparative study of physical and electromechanical properties of the Epoxy/MMT-PPy.DBSA, other polymer systems, such as Epoxy/MMT, Epoxy/PPy.DBSA and Epoxy/MMT/PPy.DBSA were also prepared through the same procedure. The properties and structure of the obtained composites were evaluated through Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), electrical conductivity measurements, dynamic mechanical analysis (DMA), the contact angle analysis, surface roughness and electrochemical corrosion tests such as: open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization (PDP). Epoxy/MMT-PPy.DBSA coating with 5wt.% of MMT-PPy.DBSA shows lower roughness and lower contact angle (86.7°) when compared to those found neat Epoxy resin. The obtained results through electrochemical tests have shown that Epoxy/MMT-PPy exhibited better corrosion protection than the other composite systems, indicating the formation of a passivation layer on the electrode/polymer film interface, inhibiting the corrosion process on steel surface. These results demonstrate the potential use of the Epoxy/MMT-PPy.DBSA 5wt.% as a corrosion protection coating for metal substrates.

Keywords: Polypyrrole, montmorillonite, *in situ* polymerization, nanocomposites, epoxy resin, electrical conductivity, corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da unidade de repetição de alguns polímeros intrinsecamente condutores (PICs).....	35
Figura 2 - Condutividade elétrica de materiais isolantes, semicondutores e condutores.	36
Figura 3 - Ilustração dos possíveis defeitos estruturais apresentados pelo polipirrol.....	38
Figura 4 - Estruturas eletrônicas da unidade de repetição do polipirrol neutro, polipirrol parcialmente dopado (polaron) e polipirrol totalmente dopado (bipolarom).	39
Figura 5 - Curva de percolação: variação da condutividade elétrica em função do aumento da adição do polímero condutor em uma matriz de polímero isolante.	40
Figura 6 - Representação da estrutura da montmorilonita (MMT).	41
Figura 7 - Diferentes tipos de estruturas obtidas a partir da dispersão da MMT na matriz polimérica: (a) Fase separada (microcompósito), (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado.	43
Figura 8 - Representação do grupamento epóxi.	45
Figura 9 - Estrutura química da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA).	45
Figura 10 - Estrutura da rede tridimensional da resina sólida após a cura.	46
Figura 11 - Esquema ilustrativo da reação de cura entre grupos epóxi e grupos amina.	47
Figura 12 - Curva de polarização típica de ligas metálicas que apresentam comportamento ativo-passivo.	49
Figura 13 - Esquema da influência da concentração de pigmentos no veículo.	50
Figura 14 - Diagrama de impedância de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.	51
Figura 15 - Fluxograma da síntese dos aditivos condutores MMT-PPy.	55
Figura 16 – Fluxograma da obtenção da tinta para revestimento anticorrosivo.	56
Figura 17 - Ilustração da célula eletroquímica.	57
Figura 18 - Ilustração do eletrodo auxiliar de grafite (A) e do eletrodo de referência de calomelano saturado (B).	58
Figura 19 - Ilustração do método eletrômetro para medição da condutividade elétrica.	59

Figura 20 - Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.	60
Figura 21 - Espectrofotômetro de FTIR – Bruker , modelo TENSOR 27.	61
Figura 22 - Jeol modelo JSM – 6390LV.....	62
Figura 23 - Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol, modelo JFM 1011.	63
Figura 24 - Netzsch , modelo 449 F1 Jupiter.....	63
Figura 25 - DMA Q800 da TA Instruments.....	64
Figura 26 - Imagem do Drop Shape Analyzer DSA25 da KRÜSS.....	65
Figura 27 - Imagem do Interferômetro Zygo modelo New View 7300.	65
Figura 28 - Ilustração do potenciostato utilizado para a aquisição de dados.	66
Figura 29 - Curvas de TG da MMT, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA.	68
Figura 30 - Espectros de FTIR da argila pura MMT, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e da mistura física MMT/PPy.DBSA.....	71
Figura 31 - Representação da interação entre os grupamentos amina do PPy.DBSA com os grupos Si-O-Si da MMT.....	71
Figura 32 - Difratoograma de raios X da argila pura (MMT), polipirrol (PPy.DBSA), nanocompósito (MMT-PPy.DBSA) e da mistura física (MMT/PPy.DBSA).	73
Figura 33 - Imagens de MEV da MMT, PPy, nanocompósito de MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA com aumento de 3.000X.	74
Figura 34 - Imagens de MET do nanocompósito de MMT-PPy.DBSA e da mistura física MMT/PPy.DBSA.	75
Figura 35 - Espectros de FTIR da (A) resina epóxi curada, (B) Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5% m, (C) Epóxi/MMT-PPy.DBSA 10% m, (D) Epóxi/MMT-PPy.DBSA 15% m, (E) ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5% m e (F) ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 10% m.	78
Figura 36 - Difratoogramas de raios X da (A) resina epóxi curada, (B) MMT, (C) Epóxi-MMT 5% m, (D) Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5% m e (E) Ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5% m.	80
Figura 37 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos (A) Epóxi-MMT, (B) Epóxi-PPy.DBSA, (C) Epóxi/MMT-PPy.DBSA e (D) ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA, contendo 5% m de aditivo, correspondentes à superfície de fratura da amostra com aumento de 1000 e 3000 X.....	81

Figura 38 - Micrografias de transmissão eletrônica com aumento de 0,2 μm , dos nanocompósitos de (A) Epóxi-MMT, (B) Epóxi-PPy.DBSA, (C) Epóxi/MMT-PPy.DBSA e (D) ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 5% m de aditivo.	82
Figura 39 - Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura para a resina epóxi curada e nanocompósitos contendo 5% m de aditivo.	84
Figura 40 - Interações entre os grupos éter da resina epóxi e grupos hidroxila da argila.....	84
Figura 41 - Curvas de tangente de perda em função da temperatura para a resina epóxi curada e nanocompósitos contendo 5% m de aditivo.....	85
Figura 42 - Imagens da topografia das superfícies e ângulos de contato do aço 1010 e filmes de resina epóxi curada e nanocompósitos contendo 5% m de aditivo.	87
Figura 43 - Gráfico de potencial de circuito aberto, para a corrosão em H_2SO_4 0,1 mol.L-1 do aço carbono 1010 revestido com MMT ou PPy.DBSA 5 e 10 % m.....	90
Figura 44 - Esquema explicativo para o deslocamento do potencial de circuito aberto (PCA) em diferentes sítios de proteção.....	90
Figura 45 - Gráfico de potencial de circuito aberto, para a corrosão em H_2SO_4 0,1 mol.L-1 do aço carbono 1010 revestido com filmes contendo 5,10 e 15% m.....	91
Figura 46 - Gráfico de impedância, para a corrosão em H_2SO_4 0,1 mol.L-1 do aço carbono 1010 revestido com filmes contendo resina epóxi curada, Epóxi-MMT e Epóxi-PPy.DBSA 5 e 10 % m.	93
Figura 47 - Gráfico de impedância, para a corrosão em H_2SO_4 0,1 mol.L-1 do aço carbono 1010 revestido com filmes de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5, 10 e 15% e ternários Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 5 e 10% m.....	94
Figura 48 - Gráfico da polarização potenciodinâmica, para a corrosão do aço carbono 1010 em solução de H_2SO_4 0,1 mol.L-1, revestido com filmes dos componentes puros.	97
Figura 49 - Gráfico da polarização potenciodinâmica, para a corrosão do aço carbono 1010 em solução de H_2SO_4 0,1 mol.L-1, revestido com filmes contendo resina epóxi pura, nanocompósitos de Epóxi/MMT-PPy 5, 10 e 15 % m e dos ternário contendo 5 e 10% m.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da análise química realizada sobre a argila seca.	53
Tabela 2 - Valores de condutividade elétrica para a MMT, PPy.DBSA, aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA.	67
Tabela 3 - Composição elementar (% massa) das amostras de MMT, PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA e teor de PPy.	69
Tabela 4 - Valores de condutividade elétrica para a resina epóxi e para os nanocompósitos de Epóxi/MMT-PPy.DBSA e ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA em diferentes composições mássicas.	77
Tabela 5 - Temperatura de transição vítrea da resina epóxi e nanocompósitos.	86
Tabela 6 - Parâmetros de rugosidade calculados na superfície do aço 1010 e dos filmes de resina epóxi e nanocompósitos 5% m.	87
Tabela 7 - Potenciais de circuito aberto (PCA), para a corrosão em H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ do aço carbono 1010 revestido com filmes contendo 5,10 e 15 % m de aditivo.	92
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos para a impedância em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em aço carbono 1010 revestido com filmes contendo resina epóxi pura, Epóxi-MMT e Epóxi-PPy.DBSA 5 e 10 % m, Epóxi/MMT-PPy.DBSA contendo 5,10 e 15 % m e misturas ternárias de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5 e 10%.	95
Tabela 9 – Parâmetros eletroquímicos para a polarização potenciodinâmica em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ para o substrato metálico aço 1010 sem e com revestimento de resina epóxi pura, Epóxi- MMT ou PPy.DBSA contendo 5 e 10 % m, Epóxi/MMT-PPy.DBSA contendo 5, 10 e 15% m e ternário de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5 e 10% m.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A – Ampère
AC – Ângulo de contato
ATR – Refletância total atenuada
C – Capacitância
 cm^3 – Centímetros cúbicos
CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
 $\text{CuK}\alpha$ – Feixe de radiação monocromática
DBSA – Ácido dodecil benzeno sulfônico
DGEBA – Diglicidil éter de bisfenol – A
DMA – Análise mecânica dinâmica
DRX – Difração de Raios X
E – Potencial
 E' – Módulo de armazenamento
 E'' – Módulo de perda
ECS – Eletrodo de calomelano saturado
 E_{corr} – Potencial de corrosão
 E_{F} – Potencial de Flade
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
 E_{pass} – Potencial de passivação
 E_{pp} – Potencial primário de passivação
Epóxi/MMT-PPy.DBSA – Nanocompósitos de resina
Epóxi/Montmorilonita-Polipirrol dopado com surfactante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA)
Epóxi/MMT/PPy.DBSA – Mistura ternária de resina
Epóxi/Montmorilonita-Polipirrol dopado com surfactante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA)
 F cm^{-2} – Faraday por centímetro quadrado
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de ferro III hexahidratado
 $f_{\text{máx}}$ – Frequência máxima
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
 g mol^{-1} – Grama por mol
 H_2SO_4 – Ácido sulfúrico
Hz – Hertz
I – Corrente elétrica
 i_{cc} – Corrente crítica
 I_{pass} – Corrente de passivação
 I_{corr} – Densidade de corrente de corrosão
KCl – Cloreto de potássio

m/m – Fração massa/massa
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MMT – Montmorilonita
MMT-PPy.DBSA – Aditivo nanoestruturado de montmorilonita-polipirrol sintetizado com DBSA
MMT/PPy.DBSA – Mistura física de montmorilonita-polipirrol com o polipirrol dopado com DBSA
mPa S – Milipascal – segundo
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
Meq – Miliequivalente
Mol L⁻¹ – Mol por litro
nm - Nanômetros
PCA – Potencial de circuito aberto
PICs – Polímeros intrinsecamente condutores
PPD – Polarização potenciodinâmica
PPy – Polipirrol
PPy.DBSA – Polipirrol dopado com DBSA
PVC – Concentração volumétrica de pigmentos
Py – Pirrol
R_a – Rugosidade aparente média
R_p – Resistência à polarização
R_s – Resistência ôhmica da solução
S₂O₄⁻² – Ânion sulfato
S cm⁻¹ – Siemens por centímetro
SD – Sessile drop
tan θ – Tangente de teta
TG – Análise termogravimétrica
Tan δ – Tangente delta (fator de perda)
T_g – Temperatura de transição vítrea
T_m – Temperatura de fusão
V – Volt/diferença de potencial
V_p – Volume do pigmento
V_v – Volume do veículo
W – Watt
-Z_i – Parte imaginária do gráfico de impedância eletroquímica
Z_R – Parte real do gráfico de impedância eletroquímica

LISTA DE SÍMBOLOS

- ρ – Resistividade elétrica
 σ – Condutividade elétrica
 $^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius
 $^{\circ}$ - Grau
 θ – Ângulo de contato
 $\theta_{\text{máx}}$ – Ângulo teta máximo
 θ_r – Ângulo de contato superfície rugosa
% - Porcentagem
% m – Fração em massa
 d_{001} – Espaçamento basal
 Ω – Ohm
 2θ – Ângulo de Bragg
 λ – Comprimento de onda
 μm – micrometro

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	31
1.1 OBJETIVOS	33
1.1.1 Objetivo Geral.....	33
1.1.2 Objetivos Específicos.....	33
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1. POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PICs)	35
2.1.1. Polipirrol (PPy).....	37
2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE	39
2.3 MONTMORILONITA	41
2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE MMT-PPy ..	42
2.5 RESINA EPOXÍDICA	44
2.6 CORROSÃO	47
2.6.1 Passivação.....	48
2.7 TINTAS	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.2 MATERIAIS	53
3.2.1 Reagentes e Solventes.....	53
3.2.1.1 Aditivo nanoestruturado de Montmorilonita-Polipirrol (MMT-PPy).....	53
3.2.1.2 Resina Epoxídica.....	54
3.3 MÉTODOS	54
3.3.1 Síntese dos Aditivos Condutores	54
3.3.2 Preparação do Revestimento.....	55
3.4 TESTES DE CORROSÃO	56
3.4.1 Soluções e Condições de Trabalho	56
3.4.2 Célula, Eletrodos e Corpos de Prova	57
3.4.3 Procedimento para a Obtenção dos Parâmetros Eletroquímicos	58
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	59

3.5.1	Condutividade Elétrica	59
3.5.1.1	Método Padrão Duas Pontas – Método do Eletrometro	59
3.5.1.2	Método Padrão Quatro Pontas	60
3.5.2	Análise Elementar (CHN)	61
3.5.3	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	61
3.5.4	Difração de Raios X (DRX)	61
3.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
3.5.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	62
3.5.7	Análise Termogravimétrica (TG).....	63
3.5.8	Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	64
3.5.9	Análise do Ângulo de Contato	64
3.5.10	Análise da Rugosidade da Superfície	65
3.5.11	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS CONDUTORES	67
4.1.1	Condutividade Elétrica	67
4.1.2	Análise Termogravimétrica (TG) e Elementar	67
4.1.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	69
4.1.4	Difração de Raios-X (DRX)	72
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (TEM)	73
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	76
4.2.1	Condutividade Elétrica	76
4.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	77
4.2.3	Difração de Raios-X (DRX)	79
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (TEM)	80
4.2.5	Análise Dinâmico-Mecânica.....	83
4.2.6	Análise Superficial: Rugosidade e Ângulo de Contato.....	86
4.3	TESTES DE CORROSÃO	89
4.3.1	Potencial de Circuito Aberto (PCA).....	89
4.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	92
4.3.3	Polarização Potenciodinâmica (PPD)	95
5	CONCLUSÃO	101
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102

REFERÊNCIAS	103
APÊNDICE A – Curvas de derivada primeira da variação de massa da MMT, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA.	113
APÊNDICE B – Espectros de FTIR da (A) resina epóxi curada, (B) Epóxi-PPy 5% e (C) Epóxi-MMT 5%.	114
APÊNDICE C – Curvas de módulo de armazenamento e tan δ em função da temperatura para a resina epóxi curada e nanocompósitos contendo 10 %m de aditivo.	114

INTRODUÇÃO

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) têm despertado grande interesse devido ao seu potencial em aplicações tecnológicas, como baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromicos, sensores, revestimentos anticorrosivos, entre outros (MAIA *et al*, 2000 e FAEZ *et al*, 2000). Entre os PICs, o polipirrol (PPy) é um material bastante promissor por apresentar estabilidade ambiental, condutividade elétrica que pode ser controlada a partir do processo de oxirredução, e facilidade de síntese. Porém, assim como outros PICs, o PPy é um material frágil e apresenta baixa processabilidade, insolúvel e infusível, (POJANAVARAPHAN, T.; MAGARAPHAN, R., 2010), o que limita a sua utilização em aplicações tecnológicas. Existem várias alternativas para contornar tais limitações, entre elas, a preparação de misturas físicas de PPy com materiais inorgânicos em camadas, tais como FeOCl, MoO₃, V₂O₅ e silicatos em camadas (montmorilonita - MMT) tem sido foco de vários grupos de pesquisa (MRAVČÁKOVÁ *et al*, 2006; RIZVI *et al*, 2009 e KASSIM *et al*, 2007). A montmorilonita (MMT) vem sendo utilizada frequentemente na obtenção de nanocompósitos condutores, por apresentar elevada resistência química e térmica, ser um material abundante, de baixo custo e de origem natural.

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 (SHAKOOR *et al*, 2012). Os nanocompósitos de MMT-PPy podem ser obtidos a partir da intercalação do polímero condutor nas galerias da MMT. 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 (SUDHA *et al*, 2010). Na literatura são relatados trabalhos a respeito da obtenção de nanocompósitos de MMT-PPy com resultados bastante promissores para aplicações em fluídos eletroreológicos e revestimentos anticorrosivos (HOSSEINI *et al*, 2009). Alguns estudos revelaram que nanocompósitos de MMT-PPy podem também ser utilizados como aditivos condutores para serem incorporados em matrizes de polímeros isolantes, resultando em compósitos poliméricos viáveis para serem utilizados como recobrimento anticorrosivo em superfícies e blindagem eletromagnética (MOUČKA *et al*, 2011).

Entre os vários tipos de polímeros comerciais utilizados como matrizes isolantes, as resinas epóxi constituem a classe mais importante de polímeros termorrígidos. Estes materiais apresentam excelentes propriedades mecânicas e térmicas como resultado da estrutura química dos monômeros iniciais e do alto grau de reticulação, após o processo de cura (CASSIGNOL, 1999). Devido à resistência química, resistência à abrasão, desempenho mecânico e propriedades anticorrosivas adequadas, bem como adesão em substratos metálicos, as resinas epóxi são usadas na formulação de tintas de alto desempenho para manutenção industrial (CASSIGNOL, 1999).

Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico no setor de tintas tem aumentado, não só no que diz respeito à obtenção de novos tipos de resina e de outras matérias-primas, mas também em relação a novos métodos de aplicação das mesmas. A pintura, como técnica de proteção anticorrosiva, apresenta uma série de características importantes, tais como a facilidade de aplicação, de manutenção e boa relação custo-benefício (LEITE, 2004). O mecanismo de atuação das tintas anticorrosivas ainda não está completamente elucidado. O filme atua como barreira entre o meio e o substrato metálico, mas não é totalmente impermeável à difusão de espécies químicas que podem causar o início do processo de corrosão ou perda da adesão (LEITE, 2004).

Vários estudos relacionados às propriedades elétricas e eletroquímicas de misturas de resina epóxi e polímeros condutores foram publicados na literatura (YANG *et al*, 2003; CASSIGNOL *et al*, 1999; FOURNIER *et al*, 1997; LEITE, 2004; MOSTAFAEI, A; NASIRPOURI, F, 2014; U. RIAZ *et al*, 2007; ARMELIN *et al*, 2008; MARTINS, 2004; JADHAV *et al*, 2013; OLAD *et al*, 2012), porém poucos trabalhos tem como foco a preparação e caracterização de filmes contendo resina epóxi e MMT-PPy.DBSA para proteção contra a corrosão de substratos metálicos (HOSSEINI *et al*, 2009). Baseado neste contexto, este trabalho apresenta uma proposta de preparação e caracterização de uma tinta à base de resina epóxi e MMT-PPy.DBSA para ser usada como revestimento contra a corrosão de substratos metálicos. Os aditivos constituídos de MMT-PPy.DBSA foram obtidos a partir da polimerização química oxidativa *in situ* do pirrol na presença de uma dispersão de MMT contendo surfactante. A tinta foi preparada a partir da mistura física entre MMT-PPy.DBSA e resina epóxi em tolueno. Foram avaliadas as propriedades físico-químicas do revestimento obtido neste trabalho a partir de diversas técnicas de caracterização.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a possibilidade de utilização de tintas poliméricas constituídas por nanocompósitos de Epóxi/MMT-PPy.DBSA em diferentes composições mássicas, como revestimento anticorrosivo do aço 1010.

1.1.2 Objetivos Específicos

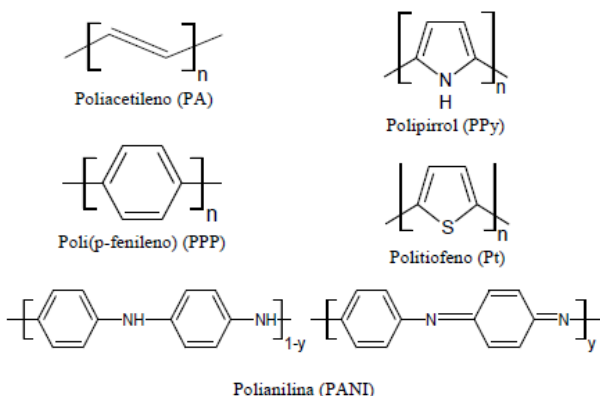
- Obter e caracterizar o aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol (Py) na presença de uma dispersão aquosa contendo MMT, com surfactante ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA), utilizando-se como agente oxidante o cloreto férrico hexahidratado.
- Obter e caracterizar a estrutura e propriedades dos filmes de resina Epóxi/MMT-PPy.DBSA em diferentes composições mássicas (5, 10 e 15%).
- Estudar a viabilidade de utilização dos nanocompósitos de resina Epóxi/MMT-PPy.DBSA para a proteção contra a corrosão de substratos metálicos a partir de ensaios eletroquímicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PICs)

Desde a década de 60, é conhecido que moléculas orgânicas que apresentam duplas ligações conjugadas podem apresentar propriedades eletrônicas de materiais semicondutores. Porém, somente em 1977 foi obtido o primeiro polímero intrinsecamente condutor (PIC), quando os pesquisadores Hideki Shirakawa, Alan McDiarmid e Alan Heeger oxidaram a cadeia do poliacetileno a partir do tratamento com vapores de halogênios (MAIA *et al*, 2000). A partir de então, outros polímeros com cadeias hidrocarbônicas com duplas ligações conjugadas, Figura 1, foram desenvolvidos, formando uma nova classe de materiais, denominada de “metais sintéticos”. Estes materiais podem apresentar propriedades elétricas, magnéticas e óticas semelhantes às dos metais e semicondutores inorgânicos, combinadas com as propriedades dos polímeros (FAEZ *et al*, 2000).

Figura 1 - Estrutura química da unidade de repetição de alguns polímeros intrinsecamente condutores (PICs).



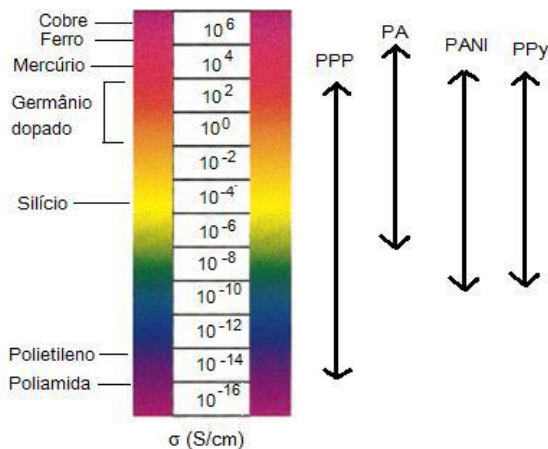
Fonte: DE PAOLI; ZOPPI (1993).

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. 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, (DE PAOLI; ZOPPI,1993). Em analogia a terminologia utilizada para os semicondutores inorgânicos, o processo de oxi-redução de polímeros intrinsecamente condutores é chamado de "dopagem" tipo p (oxidação) ou tipo n (redução) e, conseqüentemente, os portadores de carga são denominados de “dopantes”. Na maioria dos polímeros condutores, o processo de oxidação (retirada de elétrons) da cadeia polimérica ocorre simultaneamente com a dopagem (inserção de cátions) para neutralizar a carga (DE PAOLI; ZOPPI, 1993; FAEZ *et al*, 2000; VERNITSKAYA; EFIMOV, 1997). Porém, outros processos de dopagem podem ser empregados em polímeros conjugados, como por exemplo: foto-dopagem, dopagem por protonação e por injeção de cargas (MACDIARMID, 2001).

A condutividade elétrica dos PICs pode variar conforme o método de oxidação ou redução das cadeias poliméricas, da estrutura química do polímero conjugado, do potencial de oxidação do agente dopante e da concentração dos portadores de carga disponíveis para a condução; além de outras técnicas que facilitam a mobilidade dos elétrons ao longo da cadeia do polímero condutor (LU *et al*, 2008; YANG *et al*, 2005). A Figura 2 ilustra as condutividades elétricas de materiais isolantes, semicondutores inorgânicos, metais e PICs.

Figura 2 - Condutividade elétrica de materiais isolantes, semicondutores e condutores.



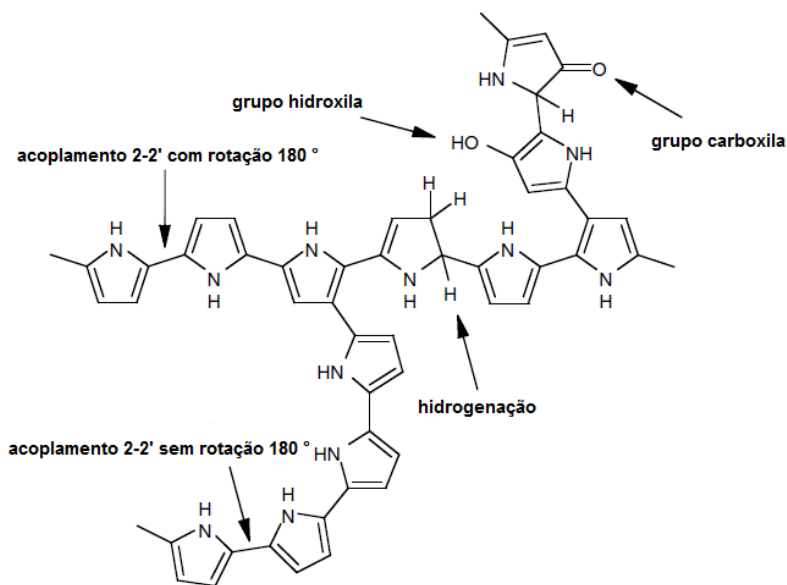
Fonte: MACDIARMID (2001).

2.1.1. Polipirrol (PPy)

O polipirrol (PPy) 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 (MEDEIROS *et al*, 2012). A partir de então, vários trabalhos a respeito da preparação do polipirrol foram desenvolvidos. O polipirrol, 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 (SLIMANE *et. al*, 2009; JAKAB *et al*, 2007). O PPy tem potencial para ser utilizado em aplicações tecnológicas, tais como: na fabricação de dispositivos eletrônicos moleculares, eletrodos para baterias de estado sólido, eletrólitos sólidos para capacitores, tintas anti-corrosivas, revestimentos para blindagem eletromagnética (OH *et al*, 2002; WAN *et al*, 2004; BURNS *et al*, 2007; LEE *et al*, 1995).

O mecanismo de polimerização oxidativa do pirrol mais aceito é o do acoplamento entre cátions radicais, nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel pirrólico, situação na qual, a conjugação entre as ligações duplas e simples é maximizada. Contudo, na polimerização do pirrol, podem ocorrer reações de acoplamentos dos átomos de carbono de forma aleatória, resultando em grande número de defeitos e reticulações que diminuem a mobilidade dos portadores de carga (MAIA *et al*, 2000). Uma representação esquemática dos defeitos possíveis de serem encontrados na cadeia do PPy é apresentado na Figura 3.

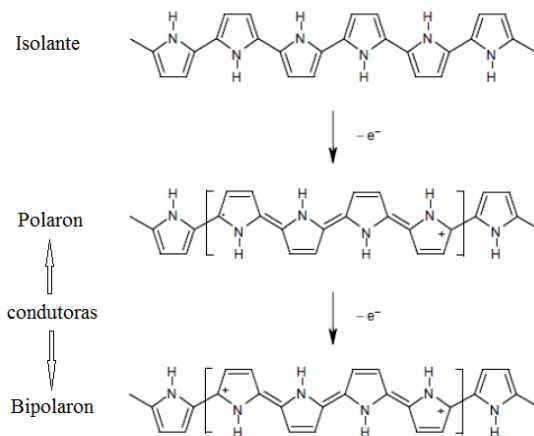
Figura 3 - Ilustração dos possíveis defeitos estruturais apresentados pelo polipirrol.



Fonte: CHO (1998).

No estado neutro (não dopado) o polipirrol é isolante com estrutura benzóide. O processo de oxidação envolve a retirada do elétron da ligação π , formando um polaron (cátion radical) com estrutura quinóide, conforme ilustrado na Figura 4. Neste processo ocorre a redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance. Quando um segundo elétron é removido da cadeia polimérica, pode-se formar outro polaron ou um bipolaron. A formação do bipolaron é energeticamente mais favorável do que de dois polarons. O bipolaron formado estende-se por cerca de três ou quatro anéis de pirrol (SAXENA *et al*, 2009).

Figura 4 - Estruturas eletrônicas da unidade de repetição do polipirrol neutro, polipirrol parcialmente dopado (polaron) e polipirrol totalmente dopado (bipolaron).



Fonte: MEDEIROS (2012).

O PPy pode ser dopado a partir de ânions sulfato ($S_2O_4^{2-}$) 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 (HAKANSSON *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 inserção de contra-íons (dopantes) para balancear a carga.

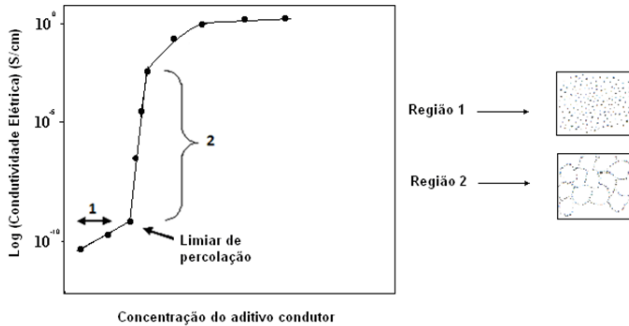
2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE

A preparação de misturas entre polímeros isolantes e condutores tem como objetivo associar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros isolantes com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos polímeros condutores (MOREIRA, 2005).

A variação da condutividade elétrica de misturas físicas entre polímeros isolantes e condutores pode ser explicada pela teoria da percolação. A Figura 5 ilustra a curva da variação da condutividade elétrica da mistura em função da concentração do polímero condutor.

Para baixas concentrações de aditivo condutor, a condutividade da mistura é essencialmente àquela do meio dielétrico, e a região pode ser chamada de *não percolativa* (região 1). Acima de uma concentração crítica do polímero condutor, denominada de limiar de percolação, ocorre um aumento pronunciado da condutividade elétrica da mistura devido a formação de uma rede condutora na matriz do polímero isolante. A região contínua de aumento de condutividade (região 2) é denominada *região percolativa* (NASR *et al*, 1999).

Figura 5 - Curva de percolação: variação da condutividade elétrica em função do aumento da adição do polímero condutor em uma matriz de polímero isolante.



Fonte: MARTINS (2008).

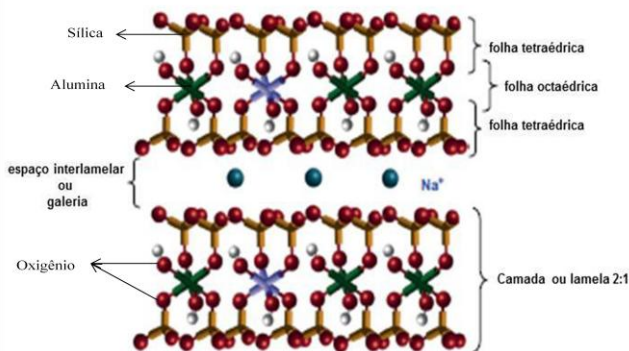
O limiar de percolação depende, fundamentalmente, da concentração do aditivo, da viscosidade do meio e da natureza da matriz polimérica e deve ser o mais baixo possível de forma a preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, minimizar problemas de processamento e reduzir os custos (NASR *et al*, 1999). Desta forma, muitos estudos vêm sendo conduzidos com o objetivo de reduzir o limiar de percolação de misturas físicas de polímeros isolante e condutor. Trabalhos reportados na literatura mostram que a incorporação de nanopartículas de PPy ou aditivos nanoestruturados de Montmorilonita (MMT) contendo PPy (MMT-PPy) podem reduzir o limiar de percolação de misturas com polímeros isolantes devido à elevada área de superfície do aditivo condutor, facilitando sua dispersão e distribuição na matriz do polímero isolante (MRAVČÁKOVÁ *et al*, 2006; BOUKERMA *et al*, 2006).

2.3 MONTMORILONITA

As argilas são rochas encontradas na natureza constituídas predominantemente de argilominerais, outros constituintes podem ser encontrados, como minerais não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos e sais solúveis. A formação dessas rochas, constituídas por argilomineral montmorilonítico, ocorre pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos com pouca circulação de água (RAMOA *et al*, 2014; SANTOS, 2011).

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral cuja fórmula química geral é $[(\text{Na},\text{Ca})_{0,33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}]$ e 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 6). Cada camada possui cerca de um nanômetro de espessura e as suas dimensões laterais podem variar de trinta nanômetros a vários micrometros (DE PAIVA *et al*, 2008).

Figura 6 - Representação da estrutura da montmorilonita (MMT).



Fonte: DE PAIVA (2008).

O empilhamento das folhas da MMT 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

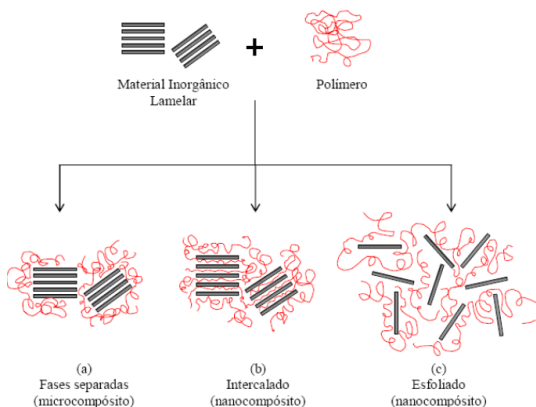
Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . A MMT possui moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g, elevada área específica (área de superfície externa das partículas), em torno de 800 m²/g, elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial, capacidade de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (DE PAIVA *et al*, 2008).

2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE MMT-PPy

Os pioneiros no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos utilizando argilominerais foi o Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Toyota em Magakupe, Japão, há mais de 20 anos (BOTAN *et al*, 2011). Desde então, inúmeras pesquisas têm sido feitas na busca de novos nanocompósitos visando aplicações em diversas áreas.

Diferentes metodologias vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas visando a melhoria das propriedades do nanocompósito final. Dependendo da composição química e da interação entre os componentes utilizados (argila e matriz polimérica) e do método de preparação, podem ser obtidos materiais com morfologia e propriedades diferentes. A Figura 7 ilustra três situações distintas: i) quando as macromoléculas do material polimérico não são capazes de se difundirem entre as galerias da MMT, formando um compósito com duas fases distintas (Figura 7a) e com propriedades semelhantes às dos compósitos poliméricos constituídos por fase dispersa com dimensões micrométricas; ii) quando as cadeias do material polimérico são capazes de difundirem-se por entre as lamelas da argila é formado um nanocompósito com estrutura intercalada (Figura 7b) e; iii) quando as lamelas da argila estão totalmente dispersas na matriz obtêm-se um nanocompósito esfoliado (Figura 7c) (ALEXANDRE *et al*, 2000).

Figura 7 - Diferentes tipos de estruturas obtidas a partir da dispersão da MMT na matriz polimérica: (a) Fase separada (microcompósito), (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado.



Fonte: Adaptada de TRONTO (2006).

Os nanocompósitos esfoliados apresentam melhores propriedades físico-químicas do que os nanocompósitos intercalados e microcompósitos devido a maior interação entre as camadas da argila e polímero. Assim, vários estudos na literatura têm como foco a obtenção de nanocompósitos esfoliados de MMT-PPy. Os nanocompósitos de MMT-PPy podem ser obtidos a partir da: i) mistura de uma dispersão contendo PPy e MMT em um solvente apropriado, ii) polimerização oxidativa "in situ" do pirrol na presença da argila e iii) método eletroquímico (PEIGHAMBARDOUST *et al*, 2007; KASSIM *et al*, 2007; SHAKOOR *et al*, 2012; KARIM; YEUM, 2008). Entre estes métodos, a polimerização oxidativa "in situ" do pirrol na presença da MMT contendo ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), como surfactante, é a mais referenciada na literatura devido a possibilidade de obtenção de nanocompósitos esfoliados (PEIGHAMBARDOUST *et al*, 2007; KASSIM *et al*, 2007; SHAKOOR *et al*, 2012; KARIM; YEUM, 2008). O surfactante contribui para aumentar a compatibilidade e dispersão entre a argila e o pirrol.

Segundo PONTES, as dimensões nanométricas da MMT e o seu ambiente restrito (lamelas) favorecem a formação de cadeias orientadas de PPy com baixa densidade de defeitos, resultando em um efeito sinérgico entre os componentes inorgânico e orgânico em nível molecular (PONTES *et al*, 2012). Os nanocompósitos esfoliados de

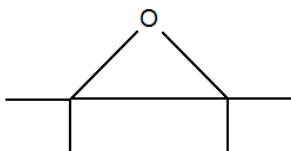
MMT-PPy apresentam propriedades que não poderiam ser atingidas a partir da mistura física entre os componentes individuais, tais como: o controle da condutividade elétrica e estabilidade térmica, propriedades barreira aos gases, propriedades mecânicas e anticorrosivas, além de melhorar o processamento do PPy. 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 (HOSSEINI *et al*, 2009). Os valores de condutividade elétrica de MMT-PPy variam em uma ampla faixa (10^{-7} a 6 S cm^{-1}) e são dependentes de vários fatores, que são os seguintes: (a) concentração de PIC, (b) estrutura química da MMT, (c) potencial de oxidação do oxidante, (d) razão molar entre monômero/oxidante, (e) composição e concentração de surfactante, (f) confinamento do PPy nos espaços interlamelares da MMT, (g) interações entre as moléculas de PPy e MMT, (h) massa molar e quantidade de ramificações das cadeias de PPy (MOUČKA *et al*, 2011).

A incorporação de aditivos nanoestruturados de MMT-PPy em matriz termorrígida, como a resina epóxi, tem despertado interesse no desenvolvimento de materiais com propriedades condutoras para serem utilizados como revestimentos para proteção de substratos metálicos (HOSSEINI *et al*, 2009). As resinas epóxi constituem a classe mais importante de polímeros termorrígidos utilizados em adesivos, matrizes para compósitos reforçados e revestimentos. Estes materiais apresentam excelentes propriedades mecânicas e térmicas como resultado da natureza química dos monômeros iniciais e do alto grau de reticulação (CASSIGNOL *et al*, 1999). A resina epóxi é bastante utilizada na formulação de tintas protetoras para manutenção industrial devido à sua resistência química, aderência em substratos metálicos e resistência à abrasão (CASSIGNOL *et al*, 1999).

2.5 RESINA EPOXÍDICA

O termo resina epóxi é referente tanto ao pré-polímero quanto ao sistema resina curada/endurecedor, sendo que o primeiro consiste em oligômeros de baixa massa molecular que possuem um ou mais grupos epóxi por molécula. Em geral, possuem um anel triangular, onde existem ligações muito tensionadas entre dois átomos de carbono e um de oxigênio (SANTOS, 2011). A Figura 8 representa o grupamento epóxi.

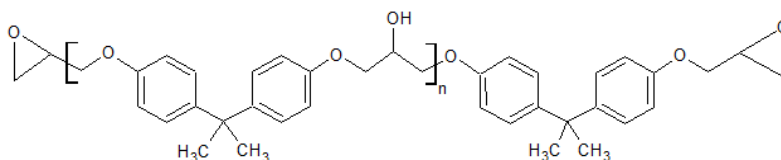
Figura 8 - Representação do grupamento epóxi.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Aproximadamente 90% das resinas epóxi comerciais são preparadas a partir da reação do bisfenol – A [2,2-di(4-hidroxifenil)propano] com a epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxiopropano) (ALMEIDA, 2005). Essa reação produz a resina diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA), cuja estrutura química está representada na Figura 9.

Figura 9 – Representação da estrutura química da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA).



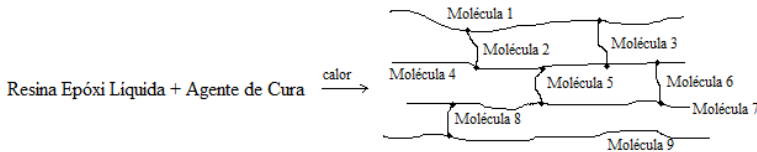
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Dependendo da massa molar, a DGEBA pode apresentar viscosidade na faixa de 4000 a 15000 mPa s à 25 °C, e baixa contração durante a cura. O produto curado tem boa resistência física, porém apresenta estabilidade térmica e resistência à flamabilidade relativamente baixas (SUAVE, 2008).

Estas resinas são utilizadas em uma gama de aplicações industriais, como na indústria eletrônica, automotiva, construção civil, aeroespaciais e adesivos, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas, além da facilidade de processamento (QI *et al*, 2006; CHEN *et al*, 2007). As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos por um processo chamado de reação de cura, em que a resina de baixa massa molar é transformada em um polímero de massa molar “infinita”, com uma estrutura em rede tridimensional

(Figura 10), formada por segmentos de resina e do agente de cura (RIEGEL *et al*, 1999). A reação de cura pode ser realizada tanto à temperatura ambiente como em altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais (agentes de cura e resina) ou das propriedades desejadas do produto final (ALMEIDA, 2005).

Figura 10 - Estrutura da rede tridimensional da resina sólida após a cura.



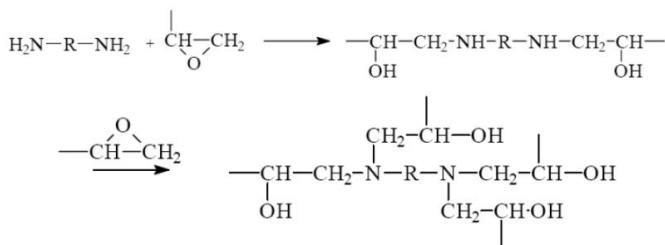
Fonte: Adaptado de MALLICK (2007).

Um fator determinante das propriedades da resina é a densidade de ligações cruzadas. O aumento do grau de reticulação, geralmente, provoca uma melhora no módulo de elasticidade, na estabilidade térmica, aumento da temperatura de transição vítrea e na resistência química, porém, a tenacidade e a deformação à fratura são reduzidas. (LEVY NETO e PARDINI, 2006).

Vários agentes de cura podem ser empregados no processamento de resinas epóxi, os quais são divididos em duas principais classes: i) aminas alifáticas e ii) aminas aromáticas. As aminas alifáticas são mais reativas e apresentam um tempo de gel relativamente curto à temperatura ambiente. Por outro lado, as aminas aromáticas têm menor reatividade que as aminas alifáticas necessitando de altas temperaturas de cura (150 – 180 °C). A Figura 11 mostra um esquema da resina epóxi curada com grupos amina.

Outro agente de cura muito utilizado é o anidrido de ácido, tais como: anidrido ftálico, anidrido tetrahidroftálico, anidrido hexahidroftálico, anidrido trimetílico, anidrido pirometílico, anidrido metilnádico, anidrido tetrabromoftálico e anidrido dicloromaleico. O mecanismo de reticulação de resina epóxi a partir do uso de anidrido ácido envolve basicamente uma alternância entre as reações da hidroxila-anidrido e do epóxi-carboxila para gerar a rede do poliéster. As resinas epoxídicas podem ser utilizadas na formulação de tintas como constituinte conhecido como veículo para a proteção anticorrosiva de metais (ALMEIDA, 2005).

Figura 11 - Esquema ilustrativo da reação de cura entre grupos epóxi e grupos amina.



Fonte: ALMEIDA (2005).

2.6 CORROSÃO

O principal motivo do contínuo estudo da corrosão refere-se à prevenção dos problemas causados nas mais diversas áreas e atividades, seja de ordem econômica, como é o caso da corrosão em veículos, eletrodomésticos e também como acidentes devido a falhas imprevisíveis de componentes e equipamentos industriais como caldeiras, vasos de pressão, e de estruturas como pontes e edifícios (ARAÚJO, 1999).

A corrosão pode ser definida como a reação de um material com o meio em que se encontra. Reações químicas e eletroquímicas são a origem do problema, aliada ou não a esforços mecânicos. A corrosão pode ocorrer não só em materiais metálicos, mas também em plásticos, cerâmicas e até pinturas, porém os mais comuns são os observados em materiais metálicos (GENTIL, 2011; SOUZA, 2011).

Nos processos de corrosão metálica estão envolvidas reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que ocorrem na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Ao sofrer corrosão o material metálico passa a atuar como um ânodo perdendo elétrons. Quando isso acontece, o material metálico volta a sua forma mais estável (cátion), assim pode-se chegar à conclusão de que o processo de corrosão possui natureza destrutiva e irreversível, visto a diferença de energia favorável para que isto ocorra (GENTIL, 2011; SOUZA, 2011).

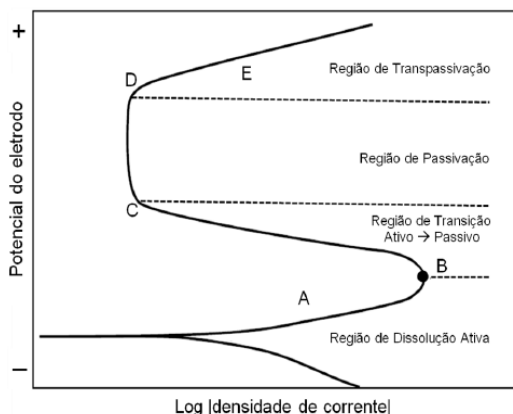
2.6.1 Passivação

Algumas ligas metálicas como Fe, Ni, Co, Cr, Ti, podem apresentar uma propriedade que, em condições oxidantes altas, adquirem maior resistência à corrosão devido a formação de filmes na superfície metálica, que é atribuída como passividade ou passivação eletroquímica. Esta propriedade acontece apenas com alguns metais ou ligas que apresentam comportamento ativo-passivo. Na Figura 12 é apresentado um esquema do comportamento ativo-passivo que alguns materiais metálicos apresentam (SOUZA, 2011; Princeton Applied Research CORR-4, 1987).

Na região de dissolução ativa ou ativação (região A), a corrosão ocorre naturalmente por toda a superfície metálica. Se a polarização anódica continuar, ou seja, ocorrer um aumento do potencial aplicado para valores mais positivos, a densidade de corrente resultante aumentará até atingir um valor de corrente crítica (i_{cc} – ponto B). O início da passivação ocorre quando é atingida a corrente crítica de corrosão (a corrente pode diminuir algumas ordens de grandeza), correspondendo ao potencial primário de passivação (E_{pp} – ponto B). Na região de transição ativo-passivo, a densidade de corrente diminui até atingir o chamado potencial de Flade (E_F – ponto C). No ponto C o metal atinge a corrente de passivação (i_{pass}). A partir deste potencial a polarização anódica segue na direção positiva e a corrente resultante se mantém baixa, pois se encontra na região de passivação. O metal fica protegido pela formação de filmes delgados de óxido insolúveis ao meio que se estabiliza na superfície do metal, constituindo uma barreira protetora garantindo uma baixa velocidade de corrosão, que persiste durante uma faixa de potencial aplicado (SOUZA, 2011; Princeton Applied Research CORR-4, 1987).

No ponto D as condições oxidantes são mais agressivas, ocorrendo um aumento acentuado na densidade de corrente, pois o filme passivante se rompe passando para a região de transpassivação (região – E) (SOUZA, 2011; Princeton Applied Research CORR-4, 1987).

Figura 12 - Curva de polarização típica de ligas metálicas que apresentam comportamento ativo-passivo.



Fonte: SOUZA (2011).

2.7 TINTAS

Uma tinta é um material compósito, resultado da mistura de vários componentes, entre eles os constituintes básicos são: o solvente, o pigmento e uma resina polimérica, também denominada de veículo (FAZENDA, 1993). Um dos aspectos mais importantes a ser observado na formulação de tintas é a influência do teor de pigmentos nas características da tinta (LEITE, 2004). Neste aspecto define-se uma relação denominada PVC (concentração volumétrica de pigmentos) que é definida matematicamente na Equação 1.

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_v} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

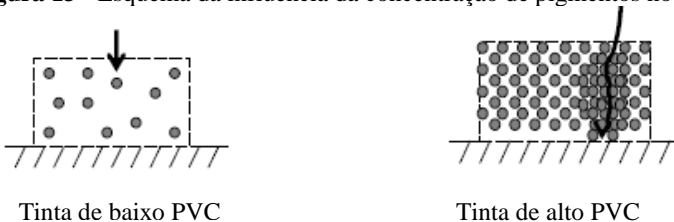
V_p = volume do pigmento, cm^3

V_v = volume do veículo, cm^3

A influência da concentração volumétrica de pigmento (PVC) na tinta esta exemplificada no esquema apresentado na Figura 13. Quando a tinta possui alto PVC é comum ocorrer a segregação de fases, induzindo a formação de aglomerados do pigmento e poros ou falhas na resina. Por outro lado, a tinta com baixo PVC, normalmente apresentará

maior facilidade de dispersão do pigmento na resina, com pouca formação de aglomerados, poros ou falhas no filme (LEITE, 2004).

Figura 13 - Esquema da influência da concentração de pigmentos no veículo.



Fonte: FAZENDA (1993).

As tintas podem proteger a superfície de um substrato metálico contra a corrosão a partir de três mecanismos básicos: proteção por barreira, proteção anódica e proteção catódica.

Proteção por Barreira – é a forma mais comum de se evitar a corrosão. Consiste em diminuir a área disponível de reação do substrato metálico (efeito de bloqueio geométrico) impedindo a migração dos íons entre o ânodo e o cátodo (MARTINEZ *et al*, 2003).

Proteção Anódica – a proteção anódica pode ser alcançada a partir da deposição de uma tinta na superfície do metal. Estes revestimentos possuem determinados pigmentos inibidores que dão origem a formação de uma camada passiva sobre a superfície do metal, induzindo um deslocamento para potenciais mais positivos. Os pigmentos mais comumente utilizados são o zarcão, os cromatos de zinco e os fosfatos de zinco (ARAÚJO, 1999).

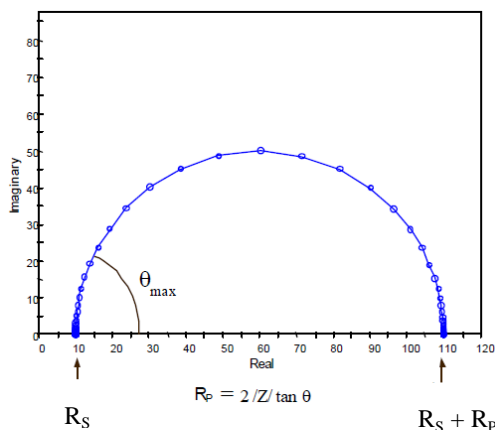
Proteção Catódica – para proteger catodicamente um metal, é necessário combiná-lo com materiais que possuem comportamento anódico em relação a este. Também pode-se usar a proteção catódica por ânodos de sacrifício, chamada de proteção catódica galvânica, que consiste em, conectar um ânodo externo ao substrato metálico, fazendo com que a superfície metálica torna-se catódica, evitando a corrosão do metal e deslocando para potenciais mais negativos (ARAÚJO, 1999).

Uma tinta é aplicada com o objetivo de atuar como uma barreira entre o substrato metálico e o meio exterior e pode ser vista como uma combinação de uma barreira física, um inibidor químico e uma resistência elétrica (ARAÚJO, 1999).

A viabilidade do uso de revestimentos contra a corrosão de metais pode ser avaliada a partir de ensaios eletroquímicos que

permitem a obtenção de medidas de potencial, curvas de polarização e medidas de impedância. A técnica de impedância eletroquímica é utilizada como uma ferramenta para comparar o processo de deterioração das tintas (SPENGLER *et al*, 1997). A Figura 14 ilustra um diagrama de Nyquist típico para um processo de corrosão simples dependente da reação de transferência de elétrons, onde o formato da curva em semicírculo fornece diretamente informações relevantes ao processo de corrosão. A interseção da curva com o eixo x (Z_{real}) em frequências maiores 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 nas frequências menores, o intercepto da curva com o eixo fornece a resistência ôhmica da solução mais a resistência à transferência de carga, assim o diâmetro do semicírculo fornece a resistência à polarização (R_p) na interface eletrodo/solução (KENDIG e SCULLY, 1990; Princeton Applied Research CORR-4, 1987).

Figura 14 - Diagrama de impedância de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.



Fonte: Princeton Applied Research CORR-4 (1987).

O método descrito pode ser utilizado para avaliar propriedades protetoras de revestimentos orgânicos. O processo de degradação do revestimento é complexo e envolve vários fatores. Entre estes fatores está a absorção de água. A medida de capacitância é considerada uma técnica sensível para a monitoração do processo de penetração de água.

A presença de água no revestimento implica em um aumento da capacitância do mesmo (KENDIG e SCULLY, 1990). A capacitância é representada na Equação 2.

$$C = \frac{1}{2 \pi f R_p} \quad (2)$$

Onde f é a frequência máxima e R_p é a resistência à polarização. A resistência esta associada com as falhas no revestimento dentro das quais estaria ocorrendo corrosão do metal. Quando a água atinge o substrato, acontece um aumento na capacitância e a resistência tende a diminuir pelo aumento de falhas. Isso ocorre, 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 (KENDIG e SCULLY, 1990; Princeton Applied Research CORR-4, 1987).

Com isso, a impedância eletroquímica é uma importante ferramenta para se caracterizar sistemas revestidos (KENDIG e SCULLY, 1990; Princeton Applied Research CORR-4, 1987).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados na síntese do polipirrol (PPy) e aditivos nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol (MMT-PPy) com surfactante foram: o monômero Pirrol (Aldrich; 98%), com fórmula química, C_4H_5N e massa molar $67,09 \text{ g mol}^{-1}$, que foi destilado sob vácuo e armazenado na geladeira, a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, antes de ser utilizado; o agente oxidante cloreto de ferro (III) hexahidratado (Vetec, P.A), com estrutura química $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e massa molar $270,33 \text{ g mol}^{-1}$. Foi utilizado também, o surfactante, ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), (Aldrich) com estrutura química $C_{18}H_{30}SO_3$. O $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e o surfactante foram utilizados sem purificação prévia.

3.2.1.1 Aditivo nanoestruturado de Montmorilonita-Polipirrol (MMT-PPy)

Na preparação dos aditivos nanoestruturados de MMT-PPy foi utilizada a argila, Bentonita Sódica Natural, (MMT^-Na^+), produzida por Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda (VULGEL CN 45), de alta pureza, com pH 5,5 e condutividade elétrica de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Esta foi gentilmente cedida pela IOTO INTERNACIONAL. Os resultados da análise química da argila seca encontram-se sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da análise química realizada sobre a argila seca.

Análise Química	% em massa
Anidrido Silício (SiO_2)	64,75
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	3,55
Óxido de Cálcio (CaO)	0,60
Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	17,90
Óxido de Magnésio (MgO)	3,00
Óxido de Potássio (K_2O)	0,15
Óxido de Sódio (Na_2O)	2,35
Óxido de Titânio (TiO_2)	0,40

Fonte: Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda.

3.2.1.2 Resina Epoxídica

A resina termofixa utilizada como matriz isolante para a obtenção de compósitos poliméricos foi a resina diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), de nome comercial TCR 550 (CENTRAL FIBER GLASS). Foi utilizado tolueno (F.MAIA indústria e comércio Ltda; 99,5%) como solvente, cuja estrutura química é $C_6H_5CH_3$ e massa molar de $92,14 \text{ g mol}^{-1}$. A mesma foi reticulada com o agente de cura XR – 435 (CENTRAL FIBER GLASS).

3.3 MÉTODOS

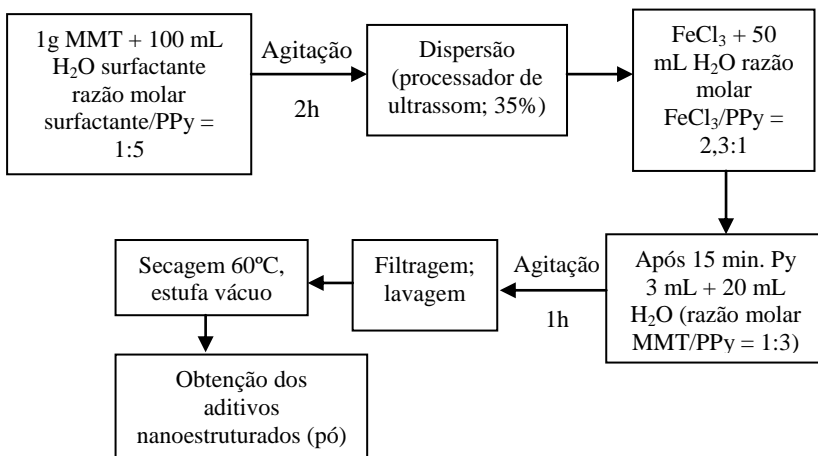
3.3.1 Síntese dos Aditivos Condutores

Os aditivos nanoestruturados de MMT-PPy.DBSA foram obtidos a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol em solução aquosa contendo o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) em presença da argila MMT. O procedimento utilizado para preparar os aditivos nanoestruturados de MMT-PPy.DBSA foi baseado no trabalho de Mravčáková et al, 2006. Primeiramente, 1 g de argila foi misturado em 100 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, 50 mL de solução aquosa contendo $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ foram adicionados (razão molar oxidante/pirrol = 2,3:1) à dispersão de MMT, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Após 15 minutos, foram gotejados na dispersão, 20 mL de solução aquosa contendo pirrol (razão molar dispersão MMT/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 MMT-PPy.DBSA foram filtrados e lavados diversas vezes com água destilada e seco em estufa a vácuo, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, até massa constante, obtendo-se um rendimento igual a 98%.

Para verificar o desempenho do aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA nas propriedades dos compósitos com matriz de resina epóxi, foram também obtidos compósitos contendo PPy.DBSA ou mistura de MMT/PPy.DBSA. Desta forma, o polipirrol com surfactante (PPy.DBSA) foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém sem a presença da MMT.

A mistura contendo MMT/PPy.DBSA foi preparada segundo o seguinte procedimento: primeiramente a argila foi dispersa em água e deixada sob agitação magnética por 1 h. O PPy.DBSA foi então adicionado à dispersão aquosa de MMT e disperso em um processador de ultrassom por 20 min. A mistura de MMT/PPy.DBSA foi deixada sob agitação magnética por 1 h. Após 24 h de repouso a mistura física foi filtrada e lavada com água destilada diversas vezes e seca em estufa à vácuo a 60°C até massa constante, obtendo-se um rendimento de 85%. A Figura 15 apresenta o fluxograma da síntese do aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA.

Figura 15 - Fluxograma da síntese do aditivo condutores nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

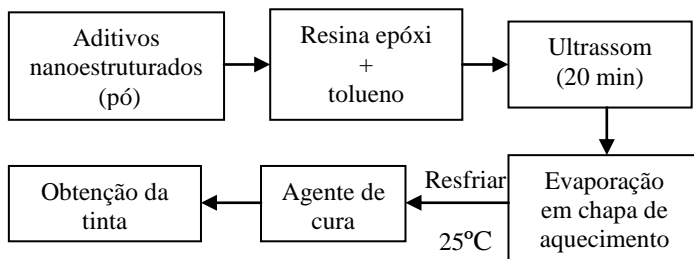
3.3.2 Preparação do Revestimento

Em um procedimento típico, o revestimento foi obtido a partir da mistura de resina epóxi (1,67 g), 1 g de tolueno e 0,15 g de MMT-PPy.DBSA, correspondendo a 5% m de aditivo condutor. Em seguida a mistura foi dispersa em processador ultrassom Sonics modelo VCX 750, por 20 minutos, com potência de 35% (263 W). Após esse procedimento, o solvente foi parcialmente evaporado em chapa de aquecimento até a mistura atingir uma massa constante de 2,14 g. A

mistura foi resfriada até temperatura ambiente para então ser adicionado o último componente, 0,834 g do agente de cura, totalizando 2,5 g de resina epóxi e agente de cura. Os mesmos procedimentos foram utilizados para a obtenção das tintas com diferentes concentrações de MMT-PPy.DBSA (10 e 15%*m*). Para avaliar o desempenho do aditivo condutor nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA nas propriedades finais dos compósitos de Epóxi/MMT-PPy.DBSA foram também preparadas misturas contendo Epóxi/MMT, Epóxi/PPy.DBSA e mistura ternária de Epóxi/MMT/PPy.DBSA.

Os compostos ternários foram obtidos a partir da mistura física dos componentes individuais (MMT e PPy.DBSA) e resina epóxi. Os eletrodos foram revestidos e o restante da tinta vertida em molde de silicone para posteriores testes. A cura foi realizada em temperatura ambiente por 24 h. Os revestimentos foram aplicados por trincha e os filmes obtidos apresentaram espessura média de $0,248 \pm 0,044$ mm. A Figura 16 apresenta o fluxograma da preparação da tinta.

Figura 16 – Fluxograma da obtenção da tinta para revestimento anticorrosivo.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

3.4 TESTES DE CORROSÃO

3.4.1 Soluções e Condições de Trabalho

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados com as amostras de aço carbono 1010 e moldados em um tubo de vidro preso com resina epóxi Araldite®, sem tratamento térmico. Para o preparo das soluções foi utilizada água destilada e desionizada. Foi utilizada solução estoque de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para a realização dos ensaios de corrosão com as amostras de aço carbono 1010. Para todos os experimentos, 80 mL de solução estoque de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados à célula

eletroquímica. Todos os ensaios foram realizados com a solução não desaerada e em temperatura ambiente (20 °C).

3.4.2 Célula, Eletrodos e Corpos de Prova

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula para três eletrodos com parede dupla de vidro, apresentada na Figura 17.

Figura 17 - Ilustração da célula eletroquímica.

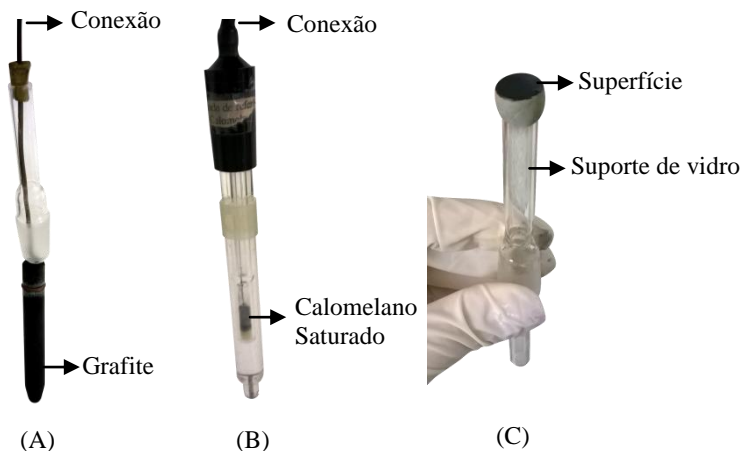


Fonte: Desenvolvido pela autora.

As amostras de aço carbono 1010 com área exposta de $0,66 \text{ cm}^2$ e de aço carbono 1010 revestido com área total de $0,66 \text{ cm}^2$ foram utilizadas como eletrodos de trabalho (Figura 18). A limpeza da superfície dos eletrodos foi realizada antes de cada ensaio. Para os ensaios designados brancos (com placas de aço sem tratamento de superfície) o eletrodo de trabalho foi polido com uma lixa d'água de granulometria 1200, limpo em banho de ultrassom e lavado com água destilada. Para as amostras submetidas ao tratamento de superfície, o eletrodo de trabalho era apenas limpo com água destilada.

Utilizou-se um bastão de grafite e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo auxiliar e de referência, Figura 18, respectivamente, os quais foram conectados à célula por uma ponte salina constituída de KCl saturado com capilar de Luggin-Haber. Todos os potenciais associados aos ensaios de corrosão no texto são medidos em relação ao potencial do ECS.

Figura 18 - Ilustração do eletrodo auxiliar de grafite (A), do eletrodo de referência de calomelano saturado (B) e eletrodo de trabalho revestido (C).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

3.4.3 Procedimento para a Obtenção dos Parâmetros Eletroquímicos

As curvas de potencial de circuito aberto (PCA) *versus* tempo foram obtidas de acordo com as normas ASTM G5. O potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho foi medido por 60 minutos antes da realização dos experimentos de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados com o mesmo padrão para todas as amostras. A varredura de potenciais começou sempre a partir de valores mais negativos em relação ao PCA medido anteriormente, e seguia na direção de potenciais positivos até atingir uma densidade de corrente máxima de $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada em circuito aberto, para as amostras de aço carbono 1010 sem e com revestimento polimérico. Foi utilizada uma onda senoidal de 10 mV de amplitude, em frequências na faixa de 100 kHz a 10 mHz.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

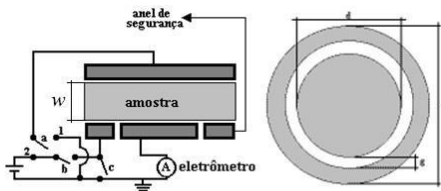
3.5.1 Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas à temperatura ambiente, a partir do método padrão duas pontas, para amostras com condutividade até $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, e método padrão quatro pontas, para amostras com condutividade acima de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$.

3.5.1.1 Método Padrão Duas Pontas – Método do Eletrômetro

A condutividade elétrica foi determinada pelo método do eletrômetro (Figura 19), utilizando um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, e um sistema de medida da Keithley, modelo 8009. O método do eletrômetro foi utilizado para avaliar a condutividade do polipirrol, e misturas de MMT/PPy com condutividade elétrica menor do que $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$.

Figura 19 - Ilustração do método eletrômetro para medição da condutividade elétrica.



Fonte: GIROTTO (2002).

A resistividade foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\rho = \frac{(d+g)^2 \pi}{4w} \frac{V}{I} \quad (3)$$

Onde: ρ é a Resistividade elétrica ($\Omega \text{ cm}$); w é a espessura da amostra (cm); V é a diferença de potencial (V); e I a corrente elétrica (A); d é o diâmetro do suporte da amostra (cm) e g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (cm).

A condutividade elétrica é definida como sendo o inverso da resistividade elétrica do material.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

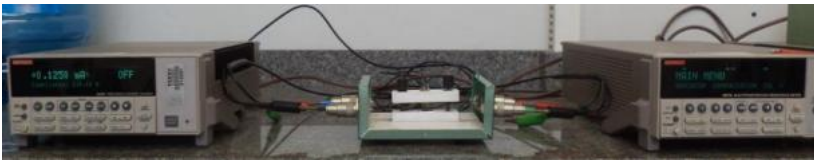
Onde: é σ a condutividade elétrica do material e ρ a resistividade elétrica do material.

3.5.1.2 Método Padrão Quatro Pontas

Neste método a corrente é aplicada entre os terminais externos, com uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220, a diferença de potencial é medida entre os terminais internos, com um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, como mostrado na Figura 20.

O método padrão quatro pontas foi utilizado para avaliar a condutividade elétrica dos compósitos de Epóxi/MMT-PPy.DBSA com condutividade acima $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Para cada amostra serão realizadas 5 medidas de condutividade.

Figura 20 - Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

A condutividade elétrica foi calculada a partir da Equação 5, substituindo-se os valores de corrente e diferença de potencial.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (5)$$

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.

3.5.2 Análise Elementar (CHN)

A análise da composição das amostras (C, H, N) foi determinada a partir da análise elementar, em um equipamento Perkin-Elmer, modelo CHN 2400, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). O processo de combustão foi realizado a 925 °C, utilizando oxigênio com pureza de 99,995%. As amostras analisadas foram a MMT, PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.

3.5.3 Espectroscopia na região do Infravermelho por 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, Figura 21. Os espectros foram obtidos diretamente do pó, para as amostras de MMT e aditivos e do filme para a resina epóxi e misturas de resina epóxi moldadas. A análise de FTIR permitiu identificar bandas de absorção características dos materiais descritos acima, além de deslocamentos nessas bandas que poderão indicar a ocorrência de possíveis interações e misturas.

Figura 21 – Ilustração do espectrofotômetro de FTIR – Bruker , modelo TENSOR 27.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

3.5.4 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas à temperatura ambiente em um equipamento PHILIPS modelo X'PERT, localizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A análise foi realizada

utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As amostras foram analisadas no intervalo de 2θ entre 2° e 10° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de passo de 1s. As amostras analisadas são a MMT, PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA, todas na forma de pó.

3.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da MMT, aditivos (PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA) e filmes (Epóxi-MMT, Epóxi-PPy.DBSA e Epóxi/MMT-PPy.DBSA), bem como a dispersão e distribuição dos aditivos na matriz da resina epóxi foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol modelo JSM – 6390LV 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 MMT e aditivos, sob a forma de pó, e para as misturas, na forma de filmes. Antes da análise as amostras na forma de pó foram metalizadas com uma fina camada de ouro e os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido, e também metalizados com uma fina camada de ouro.

Figura 22 – Ilustração do microscópio eletrônico Jeol modelo JSM – 6390LV.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para avaliar o grau de intercalação e esfoliação da argila nos aditivos (MMT-PPy.DBSA) e o grau de intercalação e esfoliação da argila na resina

epoxídica, bem como a dispersão dos aditivos nessa matriz. As análises de TEM foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol modelo JFM 1011 e as amostras foram preparadas por solução, gotejadas no porta amostras e secas por 24h. Figura 23, operando a uma voltagem de aceleração de 80 kV.

Figura 23 – Ilustração do microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol, modelo JFM 1011.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

3.5.7 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica da MMT, aditivos (PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA) foi avaliada a partir da análise termogravimétrica realizada em um STA 449 F1 Jupiter (Netzsch). As análises foram realizadas em atmosfera de ar com fluxo de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 24 – Ilustração do equipamento Netzsch , modelo 449 F1 Jupiter.

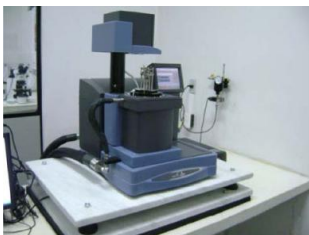


Fonte: Desenvolvido pela autora.

3.5.8 Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A análise mecânica dinâmica (DMA) foi realizada no equipamento DMA Q800 da TA Instruments, Figura 25, em dois pontos, com frequência de 1 Hz, a $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 30 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta análise permite observar o efeito das cargas condutoras na variação de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E''), fator de perda ($\tan \delta$), temperatura de transição vítrea (T_g). Através, da análise de DMA os valores de E' , E'' e $\tan \delta$ são obtidos. A partir do pico da curva de $\tan \delta$ é possível obter o valor de T_g , que também pode ser obtido através da curva de E'' . A temperatura de transição vítrea é um parâmetro importante para a caracterização dos compósitos, pois esta está relacionada com as propriedades mecânicas.

Figura 25 – Ilustração do equipamento DMA Q800 da TA Instruments.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

3.5.9 Análise do Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato foi realizada no equipamento Drop Shape Analyzer DSA25 da KRÜSS conectado a um micro computador para a aquisição de dados. Foram feitas quinze medidas de ângulo de contato (θ) para cada amostra e uma média aritmética com os resultados obtidos. As medidas foram realizadas com água desionizada. O método utilizado foi o da gota séssil (sessile drop – SD).

Figura 26 - Imagem do Drop Shape Analyzer DSA25 da KRÜSS.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

3.5.10 Análise da Rugosidade da Superfície

A análise da rugosidade da superfície dos filmes foi realizada no equipamento Interferômetro Zygo modelo New View 7300, conectado a um microcomputador para a aquisição de dados. O equipamento permite realizar o mapeamento de perfil da rugosidade superficial, medidas de espessura de filme fino semitransparente e viabilizará caracterizações de superfícies, análise da influência de padrões de rugosidade em componentes mecânicos, agilidade na medição de filmes finos, redução de 7,5 vezes do tempo gasto através da metalografia, validação de peças e protótipos para aplicação.

Figura 27 - Imagem do Interferômetro Zygo modelo New View 7300.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

3.5.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos, incluindo impedância, foram realizados em um potenciostato Voltalab 10, modelo PGZ 100 da Radiometer Copenhagen, conectado a um microcomputador usando o programa VoltaMaster 4.0 para aquisição e análise dos dados, ilustrado na Figura 28.

Figura 28 - Ilustração do potenciostato utilizado para a aquisição de dados.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS CONDUTORES

4.1.1 Condutividade Elétrica

Primeiramente foi realizada a caracterização da MMT, PPy.DBSA, mistura física de MMT/PPy.DBSA e do aditivo condutor nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA preparado a partir da polimerização *in situ* de pirrol na presença de uma dispersão aquosa contendo ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e MMT. Os valores de condutividade elétrica para a argila pura (MMT), polipirrol sintetizado com surfactante (PPy.DBSA), aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA e da mistura física de MMT/PPy.DBSA estão dispostos na Tabela 2. O aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA apresentaram aumento na condutividade elétrica de 6 e 5 ordens de grandeza em relação à MMT pura ($1,74 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$), respectivamente, devido a presença de polipirrol na argila.

Tabela 2 - Valores de condutividade elétrica para a MMT, PPy.DBSA, aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA.

Amostra	$\sigma \text{ (S cm}^{-1}\text{)}$
MMT	$(1,74 \pm 0,32) \times 10^{-6}$
PPy.DBSA	$(1,32 \pm 0,07) \times 10^0$
MMT-PPy.DBSA	$(6,08 \pm 0,04) \times 10^0$
Mistura física MMT/PPy.DBSA	$(2,26 \pm 0,06) \times 10^{-1}$

Fonte: Desenvolvido pela autora.

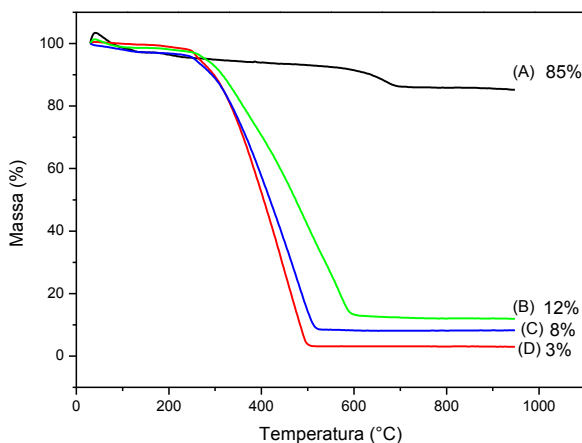
4.1.2 Análise Termogravimétrica (TG) e Elementar

As curvas de TG da MMT, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e mistura física de MMT/PPy.DBSA encontram-se na Figura 29. A MMT apresenta dois estágios de variação de massa: o primeiro inicia-se abaixo de 100 °C, sendo atribuído à evaporação de moléculas de água que são adsorvidas nos cátions interlamelares (~2,5%), o segundo acima de 600 °C correspondente à desidroxilação do aluminossilicato do retículo cristalino (~12,5%) (MERLINI *et al*, 2012), totalizando a perda de massa de 15%. O PPy.DBSA apresenta apenas uma etapa de variação de massa com uma perda de massa total 97%.

O aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA obtido a partir da polimerização *in situ* apresenta comportamento similar ao do

PPy.DBSA, porém com temperatura de início de degradação maior e perda de massa de 88%. Para a mistura física MMT/PPy.DBSA nota-se um primeiro estágio de perda de massa abaixo de 100 °C, atribuído à evaporação de moléculas de água (~2,5%), e um segundo estágio de perda de massa que inicia-se acima de 200 °C semelhante ao aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA com perda de massa de 92%. Observa-se para o aditivo condutor MMT-PPy.DBSA que a taxa de decomposição é mais lenta do que a observada para o PPy.DBSA e para a mistura física de MMT/PPy.DBSA, este fato pode ser atribuído ao aumento da estabilidade térmica devido ao efeito de barreira de proteção da argila no polímero e às interações interfaciais entre a argila/polímero (KASSIM *et al*, 2007; KARIM *et al*, 2008). Com base nos resíduos gerados, tanto para os compósitos quanto para os componentes puros, foi possível estimar a concentração de PPy.DBSA incorporada na argila, conforme descrito por MELINI *et al*. O aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA apresenta concentração de 90%*m* de PPy.DBSA e 10%*m* de MMT, a mistura física MMT/PPy.DBSA apresenta concentração de 94%*m* de PPy.DBSA e 6%*m* de MMT, esses valores são similares aos encontrados na análise elementar mostrada na Tabela 3.

Figura 29 - Curvas de TG da (A) MMT, (B) MMT-PPy.DBSA, (C) mistura física MMT/PPy.DBSA e (D) PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

A composição elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) das amostras de argila (MMT), polipirrol sintetizado com DBSA (PPy.DBSA) e MMT-PPy.DBSA e o teor de PPy calculado encontram-se na Tabela 3. O teor de PPy encontrado na amostra de MMT-PPy.DBSA foi de 90,10% corroborando com os cálculos com base nos resíduos gerados no TGA.

Tabela 3 - Composição elementar (% massa) das amostras de MMT, PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA e teor de PPy.

Amostras	Composição			Teor de PPy Calculado* (%m)
	C	H	N	
MMT	0,08	1,93	0,00	0,00
PPy.DBSA	66,20	6,35	9,90	100
MMT-PPy.DBSA	56,75	5,81	8,92	90,10

(*Calculado a partir do conteúdo de N).

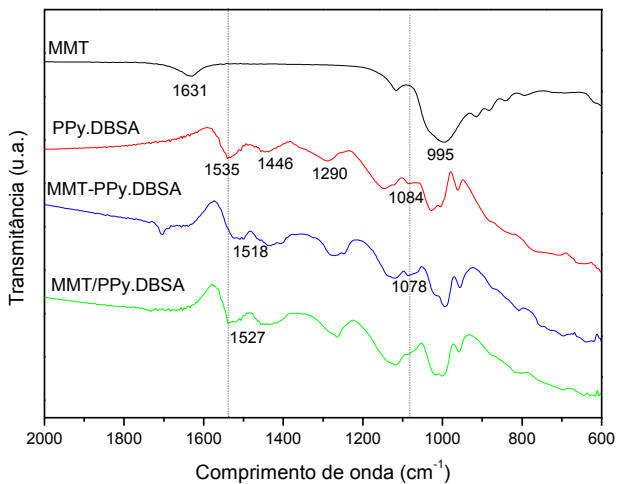
Fonte: Desenvolvido pela Autora.

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho para a argila (MMT), polipirrol (PPy.DBSA), MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA na região de 2000 a 600 cm^{-1} estão apresentados na Figura 30. As bandas de absorção observadas no espectro de infravermelho da argila (MMT) em 1631 cm^{-1} e 995 cm^{-1} podem ser atribuídas à formação dos grupos OH, relacionadas com a presença de água adsorvida, e ao estiramento dos grupos Si-O-Si, respectivamente (KIM *et al*, 2000). O espectro de PPy.DBSA exibe bandas de absorção relacionadas à vibração do anel de pirrol em 1535 cm^{-1} (combinação do estiramento C=C e C-C); 1446 cm^{-1} (estiramento C-N); 1290 cm^{-1} (deformação no plano C-H ou C-N) e 1144 cm^{-1} (deformação no plano C-H). As bandas de absorção correspondentes à deformação no plano dos grupos N-H e C-H encontram-se situadas em 1084 cm^{-1} e 1028 cm^{-1} , respectivamente. A banda de absorção em 962 cm^{-1} é atribuída à deformação do anel de pirrol fora do plano (C-C). Estes resultados estão de acordo com os reportados na literatura (OMASTOVÁ *et al*, 2003; REUNG-U-RAY *et al*, 2008 e HÅKANSSON *et al*, 2006) e revelam que o PPy se encontra no estado dopado, caracterizado pela banda de absorção em 1084 cm^{-1} . O espectro da amostra MMT-PPy.DBSA exibe bandas características de ambos os componentes puros da mistura (MMT e PPy); observa-se um

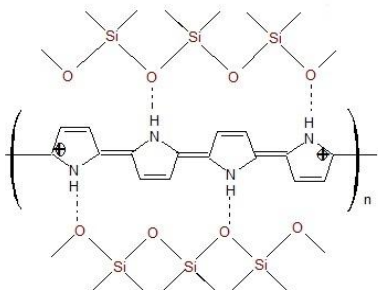
ombro na região de 1636 cm^{-1} relacionado à presença de moléculas de água adsorvidas na argila (ÇELIK *et al*, 2011). A banda de absorção atribuída à combinação do estiramento das ligações dos grupos C=C e C-C do anel de pirrol (1535 cm^{-1}) do aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA foi deslocada para valores menores de número de onda (1518 cm^{-1}) em relação aos mesmos grupos associados ao PPy.DBSA. Este fato sugere, que ocorre a interação entre os grupos amina do PPy.DBSA e Si-O-Si da MMT (KARIM *et al*, 2008), Figura 31, que pode induzir o aumento no grau de dopagem do PPy.DBSA, e consequentemente, induzindo um aumento da condutividade elétrica do material. O deslocamento da banda de absorção 1084 cm^{-1} do PPy.DBSA para menores números de onda (1078 cm^{-1}) confirma a interação entre o PPy protonado com os grupos Si-O-Si da MMT (POJANAVARAPHAN *et al*, 2010). Para a mistura física MMT/PPy.DBSA, a banda de absorção do anel de pirrol (1535 cm^{-1}) foi deslocada para valores menores de número de onda (1527 cm^{-1}), um deslocamento menor em comparação ao aditivo de MMT-PPy.DBSA (1518 cm^{-1}). Este fato sugere que ocorre maior interação entre os grupos amina do PPy.DBSA e Si-O-Si da MMT (KARIM *et al*, 2008) na amostra MMT-PPy.DBSA, uma vez que a mesma é obtida a partir da polimerização do pirrol nas galerias de MMT, induzindo maior grau de compatibilidade do que a mistura física de MMT e PPy.DBSA. O desaparecimento da banda de absorção 1084 cm^{-1} do PPy.DBSA indica pouca interação entre o PPy protonado com os grupos Si-O-Si da argila (POJANAVARAPHAN *et al*, 2010).

Figura 30 - Espectros de FTIR da argila pura MMT, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e da mistura física MMT/PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

Figura 31 - Representação da interação entre os grupamentos amina do PPy.DBSA com os grupos Si-O-Si da MMT.



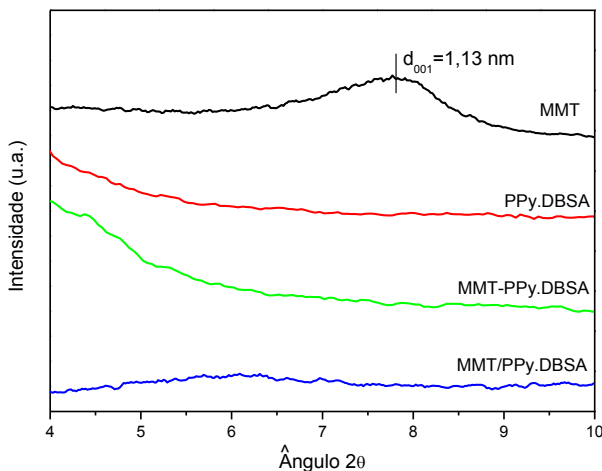
Fonte: Desenvolvido pela Autora.

4.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

A avaliação dos difratogramas foi baseada no estudo realizado por PONTES *et al* (2012) que utiliza a técnica de DRX para verificar a formação de microcompósitos, nanocompósitos esfoliados ou ainda nanocompósitos intercalados. As argilas naturais apresentam arranjos cristalinos ordenados com espaço interlamelar entre as galerias d_{001} na ordem de 10 a 40 Å, podendo ser analisados por DRX em ângulos rasantes ($2^\circ < 2\theta < 10^\circ$) (CALCAGNO, 2007). Quando uma molécula orgânica é intercalada e/ou esfoliada entre as galerias das camadas de argila, a medida do espaçamento basal aumenta, sendo deslocada para ângulos 2θ menores. Desta forma, foram feitas varreduras de $2\theta = 4$ a 10° para as avaliações da argila pura (MMT), do PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA.

Na Figura 32 são apresentados os difratogramas da MMT, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e da mistura física MMT/PPy.DBSA. O pico de difração d_{001} da MMT em 2θ igual 7,81 corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,13 nm calculado de acordo com a Equação de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), confirmando que a argila possui pouca água adsorvida. As amostras de MMT-PPy.DBSA e da mistura física MMT/PPy.DBSA não apresentaram pico de difração (001) significativos dentro da faixa de varredura utilizada, indicando que ocorreu a esfoliação e/ou intercalação do PPy.DBSA na MMT para ambos os sistemas.

Figura 32 - Difratoograma de raios X da argila pura (MMT), polipirrol (PPy.DBSA), nanocompósito (MMT-PPy.DBSA) e da mistura física (MMT/PPy.DBSA).

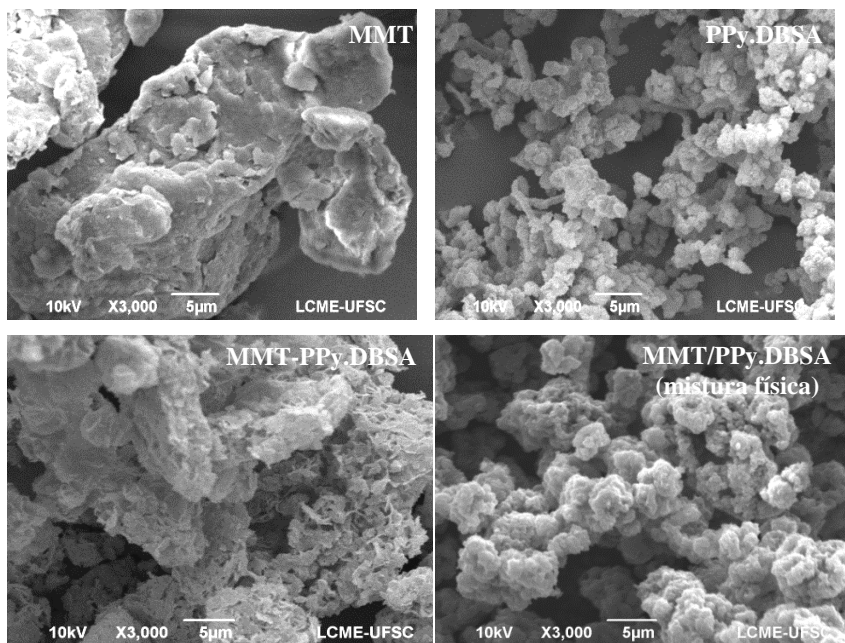


Fonte: Desenvolvido pela Autora.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (TEM)

A Figura 33 apresenta as imagens de MEV da argila MMT, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e da mistura física MMT/PPy.DBSA. A micrografia da MMT mostra agregados que se associam formando aglomerados maiores, enquanto que o PPy.DBSA é constituído por partículas aglomeradas com diferentes tamanhos e formatos irregulares. Pode-se observar a partir das micrografias da amostra de MMT-PPy.DBSA aglomerados porosos com morfologia lamelar em vez de globular, imagens semelhantes foram obtidas por KARIM e YEUM. A micrografia da mistura física MMT/PPy.DBSA revela uma morfologia aglomerada e globular com partículas de PPy.DBSA na superfície da argila.

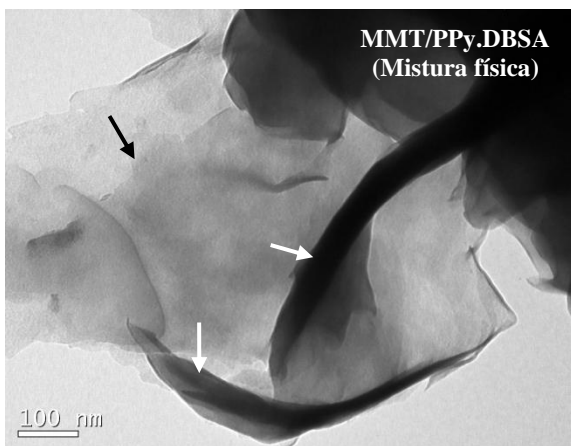
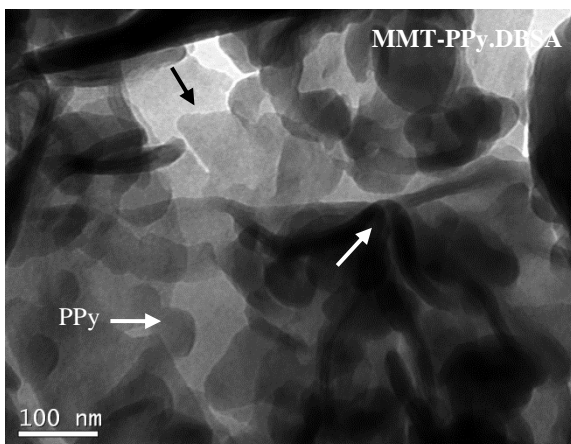
Figura 33 - Imagens de MEV da MMT, PPy.DBSA, nanocompósito de MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA com aumento de 3.000X.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

A Figura 34 apresenta as imagens de MET para as amostras contendo MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA. A MMT-PPy.DBSA possui, em escala nano, uma estrutura intercalada (seta branca) e esfoliada (seta preta). Observa-se partículas de PPy.DBSA, indicando que a polimerização ocorreu na superfície das camadas de argila. A mistura física MMT/PPy.DBSA apresenta estrutura esfoliada (seta preta) e intercalada (seta branca). Não foi possível observar partículas de polipirrol. Estas informações corroboram com os resultados observados na análise de difração de raios X e MEV. Também confirmam os resultados do FTIR, onde os resultados indicavam a ocorrência de interações entre os grupos amina do PPy.DBSA e Si-O-Si da MMT para o aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA e pouca interação para a mistura física MMT/PPy.DBSA.

Figura 34 - Imagens de MET do nanocompósito de MMT-PPy.DBSA e da mistura física MMT/PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Com o intuito de avaliar a viabilidade de utilização de tintas poliméricas constituídas por Epóxi/MMT-PPy.DBSA contra a corrosão de metais foi realizado um estudo comparativo da estrutura e propriedades físico-químicas das mesmas com revestimentos formados por resina Epóxi-MMT ou Epóxi-PPy.DBSA ou ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA.

4.2.1 Condutividade Elétrica

Os valores calculados de condutividade elétrica da resina epóxi e amostras de Epóxi/MMT-PPy.DBSA ou ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA com diferentes composições mássicas estão apresentados na Tabela 4. Observa-se um aumento na condutividade elétrica das misturas com o aumento da concentração mássica de aditivo condutor incorporado na matriz do polímero isolante. As misturas de Epóxi/MMT-PPy.DBSA contendo 5% m e 15% m de aditivo condutor apresentaram valores de condutividade elétrica de $1,2 \times 10^{-11}$ e $1,8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente, representando um aumento de até 13 ordens de grandeza na condutividade quando comparada com a resina epóxi pura. Por outro lado, as misturas ternárias de Epóxi/MMT/PPy.DBSA, estudadas neste trabalho, apresentaram um aumento no valor de condutividade elétrica de até duas ordens de grandeza. Estes resultados sugerem que a incorporação da MMT-PPy.DBSA induz a formação de uma rede percolada na matriz da resina epóxi, a qual pode ser evidenciada posteriormente na análise de MEV e TEM, favorecendo o aumento da condutividade elétrica dos nanocompósitos. Porém, este fato não foi observado para a mistura ternária de Epóxi/MMT/PPy.DBSA, provavelmente devido a dificuldade de formar caminhos condutores do aditivo condutor na matriz de polímero isolante.

Tabela 4 - Valores de condutividade elétrica para a resina epóxi e para os nanocompósitos de Epóxi/MMT-PPy.DBSA e ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA em diferentes composições mássicas.

Amostra	σ (S cm ⁻¹)
Resina Epóxi	$(3,65 \pm 0,34) \times 10^{-15}$
Epóxi-PPy.DBSA 5%	$(1,34 \pm 0,36) \times 10^{-15}$
Epóxi-PPy.DBSA 10%	$(5,96 \pm 0,45) \times 10^{-13}$
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%	$(1,21 \pm 0,18) \times 10^{-11}$
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 10%	$(1,22 \pm 0,16) \times 10^{-3}$
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 12,5%	$(3,43 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 15%	$(1,79 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
Ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5%	$(3,03 \pm 0,41) \times 10^{-14}$
Ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 10%	$(2,95 \pm 0,31) \times 10^{-13}$

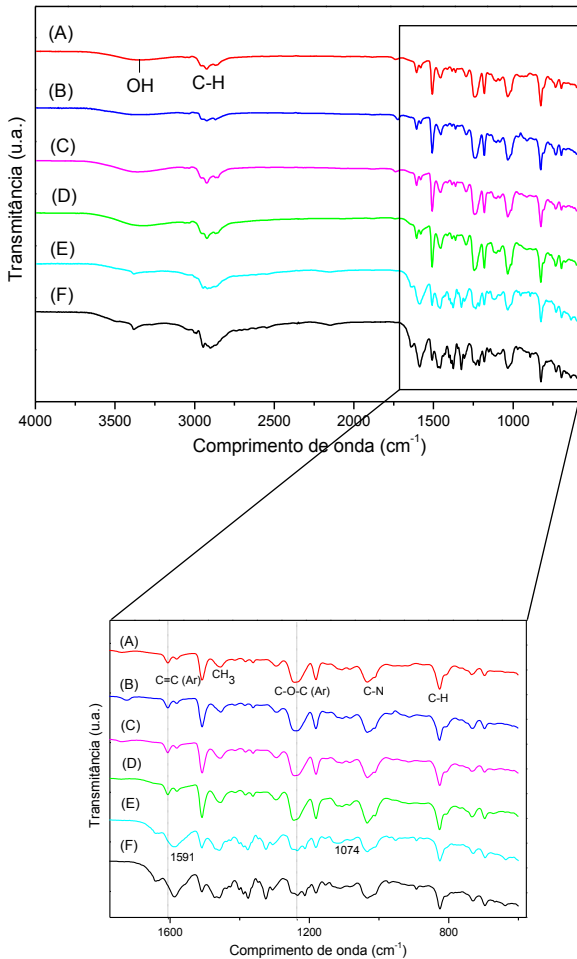
Fonte: Desenvolvido pela autora.

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho da resina epóxi curada, nanocompósitos de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5, 10 e 15% m e mistura ternária de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5 e 10% m estão apresentados na Figura 35. A resina epóxi curada apresentou em 3356 cm⁻¹ a banda de absorção da vibração da hidroxila (-O-H), a banda de absorção do estiramento da ligação C-H de anel aromático em 3027 cm⁻¹, e as bandas de absorção da vibração de deformação de C-H alifático em 2957, 2925 e 2862 cm⁻¹. Em 1604 e 1505 cm⁻¹ observaram-se o estiramento da ligação C=C de anel aromático e em 1458 cm⁻¹, a absorção do grupo metila (-CH₃). A presença do grupo éter pode ser observada pelas absorções em 1241 cm⁻¹, (O-C₆H₅ e C-O). A absorção em 1030 cm⁻¹ refere-se ao estiramento C-N de amina alifática. A absorção em 825 cm⁻¹ é referente à flexão das ligações C-H para fora do plano do anel (ARMELIN *et al*, 2008). Comparando os espectros de resina epóxi curada e filmes de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5, 10 e 15%, não apresentaram mudanças significativas nas bandas de absorção, evidenciando que a superfície dos filmes está recoberta pela matriz de resina epóxi. A mistura ternária de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5 e 10% apresentou banda de absorção em 1591 cm⁻¹ atribuída ao estiramento das ligações C=C do anel de pirrol, já que a mistura física (MMT/PPy.DBSA) utilizada para a obtenção dos filmes ternários possui maior quantidade de PPy.DBSA (94 %), de acordo com o cálculo com base nos resíduos gerados na análise termogravimétrica. A banda de

absorção em 1074 cm^{-1} , sugere a interação entre o PPy protonado com os grupos Si-O-Si da MMT (POJANAVARAPHAN *et al*, 2010).

Figura 35 - Espectros de FTIR da (A) resina epóxi curada, (B) Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5% m, (C) Epóxi/MMT-PPy.DBSA 10% m, (D) Epóxi/MMT-PPy.DBSA 15% m, (E) ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5% m e (F) ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 10% m.



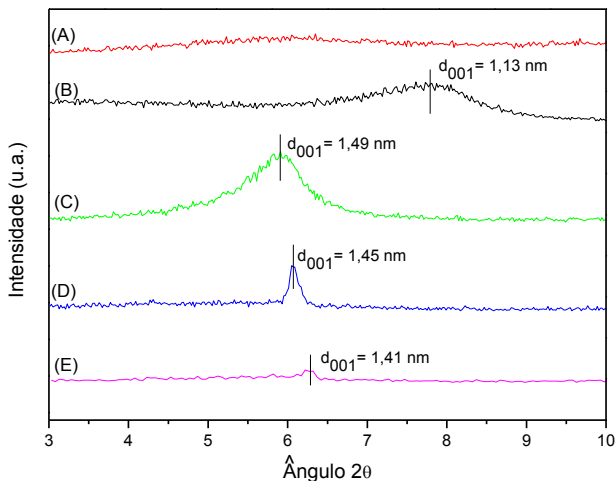
Fonte: Desenvolvido pela Autora.

4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 36 apresenta os difratogramas de raios X da (A) resina epóxi curada, (B) argila pura (MMT), (C) Epóxi-MMT 5%*m*, (D) Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%*m* e (E) ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5%*m*. A resina epóxi não apresenta picos dentro da faixa de varredura utilizada, enquanto que a argila MMT possui espaçamento basal de 1,13 nm.

O nanocompósito Epóxi-MMT com 5%*m* de MMT apresentou espaçamento basal (d_{001}) de 1,49 nm, calculado a partir da Equação de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), sendo essa distância interplanar (d) maior do que a da MMT pura, sugerindo a incorporação das macromoléculas da resina epóxi na superfície da MMT, as quais são responsáveis pelo afastamento das lamelas da argila. O nanocompósito de Epóxi/MMT-PPy.DBSA contendo 5%*m* de aditivo nanoestruturado apresentou um pico de difração mais estreito com espaçamento basal (d_{001}) de 1,45 nm, inferior ao nanocompósito Epóxi-MMT 5%*m*. WANG *et al*, verificaram que um pico de difração relativamente mais estreito significa que a estrutura ordenada da MMT não foi totalmente destruída, ou seja, há uma mistura de partículas parcialmente intercaladas com partículas parcialmente esfoliadas. Além disso, a distância interplanar da MMT no nanocompósito de Epóxi/MMT-PPy.DBSA diminuiu em relação ao nanocompósito de Epóxi-MMT, possivelmente devido à contração que ocorre entre as galerias da argila durante o processo de cura da matriz de resina epóxi. O mesmo acontece com o nanocompósito ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 5%*m* de mistura física de MMT/PPy.DBSA, o qual apresentou um pico de difração menor do que para o nanocompósito Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%*m* com espaçamento basal (d_{001}) de 1,41 nm. Isto sugere que ocorreu uma maior contração das lamelas de argila durante a cura da matriz de resina epóxi.

Figura 36 - Difratogramas de raios X da (A) resina epóxi curada, (B) MMT, (C) Epóxi-MMT 5% m, (D) Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5% m e (E) Ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5% m.

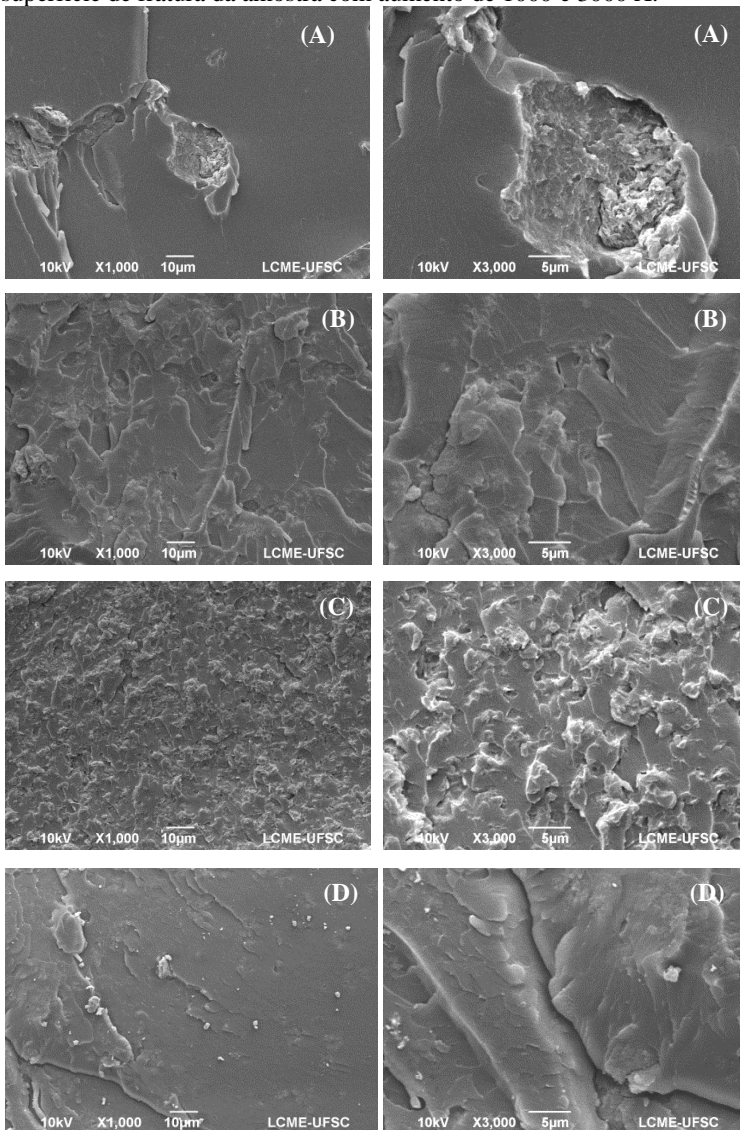


Fonte: Desenvolvido pela Autora.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (TEM)

A Figura 37 apresenta as imagens de MEV dos nanocompósitos de Epóxi-MMT, Epóxi-PPy.DBSA, Epóxi/MMT-PPy.DBSA e da mistura ternária Epóxi/MMT/PPy.DBSA, contendo 5% m de aditivo. Pode-se observar que a mistura de Epóxi-MMT exibe aglomerados de MMT, os quais encontram-se dispersos na matriz de resina epóxi. Este tipo de morfologia é característica de estruturas intercaladas corroborando com o DRX (SANTOS, 2011). Para aumentos de 3000 X, não é possível notar vazios na interface da matriz e MMT, indicando boa adesão interfacial. Por outro lado, o PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA encontram-se bem distribuídos na matriz de resina epóxi, caracterizando uma boa interação entre a matriz e os domínios de PPy.DBSA. No caso da mistura ternária Epóxi/MMT/PPy.DBSA observam-se fragmentos de argila e PPy.DBSA isoladamente na matriz.

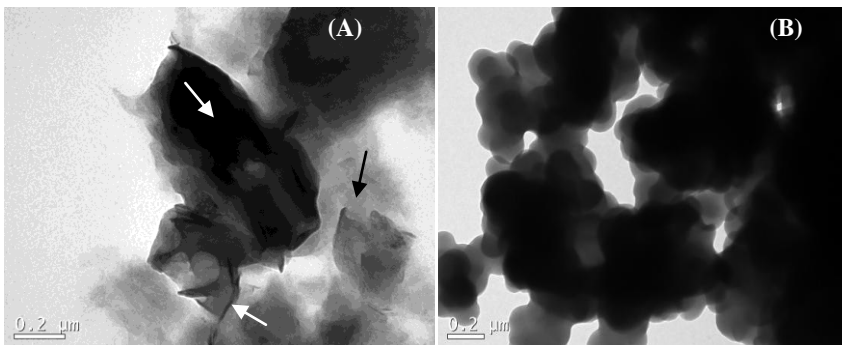
Figura 37 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos (A) Epóxi-MMT, (B) Epóxi-PPy.DBSA, (C) Epóxi/MMT-PPy.DBSA e (D) ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA, contendo 5% m de aditivo, correspondentes à superfície de fratura da amostra com aumento de 1000 e 3000 X.

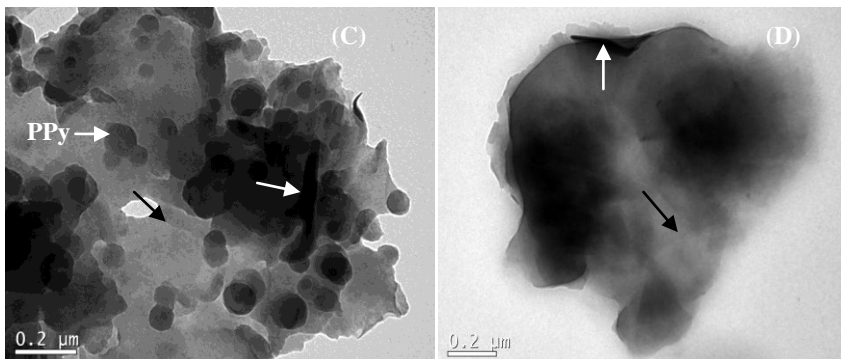


Fonte: Desenvolvido pela Autora.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma importante ferramenta para estudar a distribuição dos nanocompósitos na matriz de epóxi. A Figura 38 apresenta as imagens de MET dos filmes de Epóxi-MMT, Epóxi-PPy.DBSA, Epóxi/MMT-PPy.DBSA e da mistura de Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 5% m de aditivo que foram preparadas em solução e gotejadas em um gride de cobre. As análises dão suporte aos resultados obtidos a partir da análise de DRX. A microscopia do filme Epóxi-MMT 5% m, revela pouca estrutura esfoliada (seta preta) e apresenta aglomerados de lamelas (tactóides) e estrutura intercalada (seta branca). No filme Epóxi-PPy.DBSA apresenta partículas de PPy.DBSA aglomeradas na matriz de resina epóxi. O nanocompósito de Epóxi/MMT-PPy.DBSA apresenta estruturas esfoliadas e intercaladas. Observa-se partículas de PPy.DBSA indicando que a polimerização ocorreu na superfície das lamelas da argila. A mistura ternária Epóxi/MMT/PPy.DBSA apresenta estrutura intercalada e esfoliada, corroborando com os resultados de DRX. Não foi possível observar partículas de polipirrol na mistura ternária.

Figura 38 - Micrografias de transmissão eletrônica com aumento de $0,2 \mu\text{m}$, dos nanocompósitos de (A) Epóxi-MMT, (B) Epóxi-PPy.DBSA, (C) Epóxi/MMT-PPy.DBSA e (D) ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 5% m de aditivo.





Fonte: Desenvolvido pela Autora.

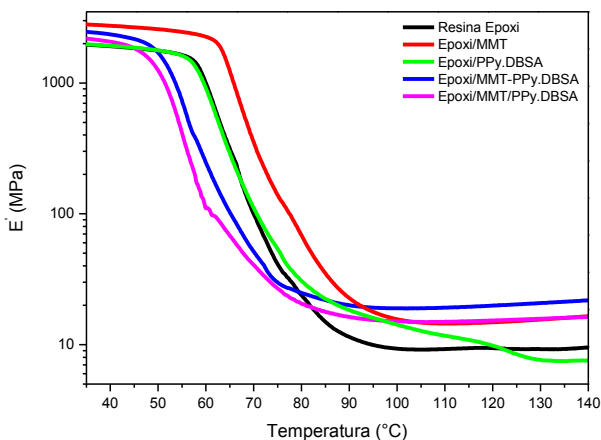
4.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica

A influência da adição de argila, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA no módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para a resina epóxi foi avaliada a partir do ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA), conforme curvas apresentadas na Figura 39. Nota-se que a energia estocada por ciclo para a mistura de resina epóxi e MMT é maior do que a resina epóxi pura em toda faixa de temperatura. LESZCZYNSKA e colaboradores afirmam que o aumento do E' , isto é aumento da rigidez dos nanocompósitos, pode ser explicado em termos da restrição na movimentação das cadeias poliméricas envolvidas pelas lamelas da argila. Além disso, a orientação dessas nanopartículas e as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da argila e grupos éter da resina epóxi, conforme ilustradas na Figura 40, podem também influenciar o aumento do módulo de armazenamento do nanocompósito supracitado.

Por outro lado, as misturas de Epóxi-PPy.DBSA apresentaram valores similares aos encontrados para resina epóxi pura, exceto para temperaturas superiores à 80 °C. Este fato pode ser atribuído à baixa concentração de partículas de PPy.DBSA que provavelmente estão encapsuladas pela resina epóxi, ou seja, bem dispersas e bem distribuídas na matriz polimérica, conforme evidenciado na análise morfológica. Além disso, os nanocompósitos contendo MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA possuem menor módulo de armazenamento na faixa de temperatura de 50 à 80 °C do que a resina epóxi pura. Este comportamento pode estar relacionado à interação entre o grupo epóxi e amina do PPy e/ou à abertura do anel epóxi devido a

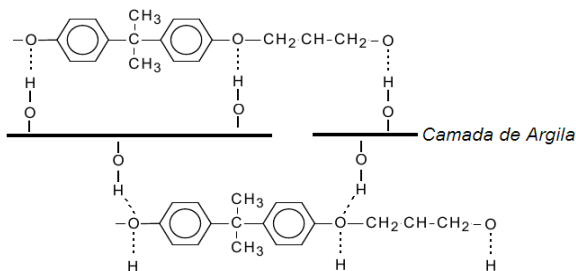
presença de água adsorvida no aditivo, induzindo a redução do grau de cura da matriz isolante. Acima de 80 °C o valor de E' dos nanocompósitos torna-se superior ao da resina epóxi devido a presença das partículas de aditivo condutor que restringem a movimentação das cadeias da matriz polimérica.

Figura 39 - Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura para a resina epóxi e nanocompósitos contendo 5% m de aditivo.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

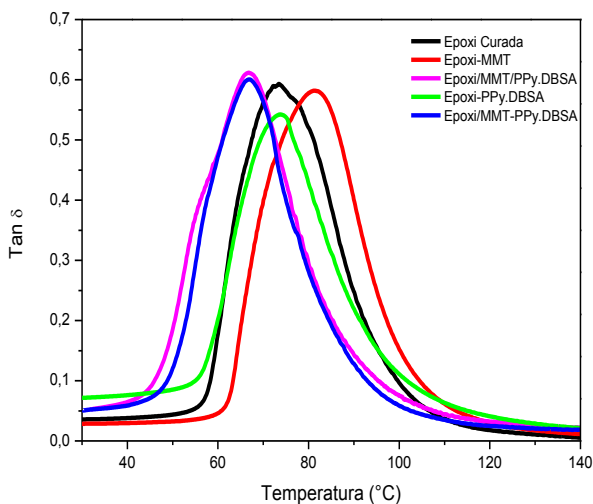
Figura 40 - Interações entre os grupos éter da resina epóxi e grupos hidroxila da argila.



Fonte: LEAL (2011).

A Figura 41 ilustra as curvas da tangente de perda em função da temperatura para a resina epóxi pura e nanocompósitos poliméricos. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada a partir da intensidade máxima da curva de $\tan \delta$ em função da temperatura, conforme apresentada na Tabela 5. Observa-se que o valor da T_g para a mistura de Epóxi-PPy.DBSA é similar ao encontrado na resina epóxi pura, enquanto que para a Epóxi-MMT ocorre um aumento da T_g , sugerindo que a argila reduz a mobilidade das cadeias da matriz polimérica. Por outro lado, a T_g dos nanocompósitos contendo aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA e mistura física de MMT/PPy.DBSA é menor do que a resina epóxi pura, provavelmente devido à diminuição do grau de cura da resina epóxi, o que resulta em maior mobilidade das moléculas da matriz polimérica.

Figura 41 - Curvas de tangente de perda em função da temperatura para a resina epóxi e nanocompósitos contendo 5% m de aditivo.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

Tabela 5 - Temperatura de transição vítrea da resina epóxi e nanocompósitos.

Amostra (m/m)	T _g
Resina Epóxi	73,5
Epóxi-MMT 5%	81,2
Epóxi-PPy.DBSA 5%	73,8
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%	66,9
Ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5%	66,9

Fonte: Desenvolvido pela Autora.

4.2.6 Análise Superficial: Rugosidade e Ângulo de Contato

As imagens da topografia das superfícies e ângulos de contato das amostras e os parâmetros de rugosidade calculados na superfície do aço 1010 e revestimentos depositados estão apresentados na Figura 42 e Tabela 6. Nota-se que o aço possui menor rugosidade e ângulo de contato em comparação à resina epóxi depositada na superfície do aço, uma vez que o mesmo foi polido antes da análise de superfície. O aumento da rugosidade dos aços revestidos com a tinta de resina epóxi está relacionado à dificuldade de controlar o processo de evaporação do solvente e; conseqüentemente, distribuição homogênea do revestimento na superfície do metal. O aumento do ângulo de contato do aço revestido com a resina epóxi pode ser atribuído ao caráter hidrofóbico da resina.

Observa-se também, a partir da Figura 42 e Tabela 6 que a adição de MMT e PPy.DBSA na mistura de solvente e resina epóxi reduz o ângulo de contato em relação à resina epóxi pura, provavelmente devido às interações de hidrogênio do oxigênio da superfície da argila (O-Si-O) e grupos ácidos do DBSA (SO₃⁻H⁺), respectivamente, com os hidrogênios da água. Além disso, o aumento da rugosidade das tintas contendo epóxi e aditivos pode estar contribuindo para a redução do ângulo de contato. Conforme descrito por WANG *et al* a topografia da superfície, levando-se em conta a rugosidade (r) da superfície, pode ser definida pelo modelo de Wenzel, apresentado na Equação 6.

$$r = \frac{\cos \theta_r}{\cos \theta} \quad (6)$$

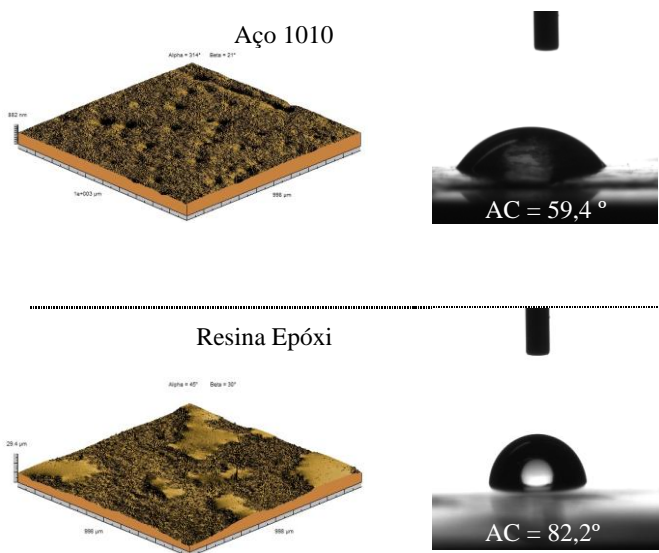
Sendo θ e θ_r os ângulos de contato para as superfícies lisa e rugosa, respectivamente. De acordo com a Equação 6, o ângulo de contato de uma superfície sólida hidrofílica diminuirá com o aumento da rugosidade. Este fato pode ser observado para os filmes de Epóxi-MMT e ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA.

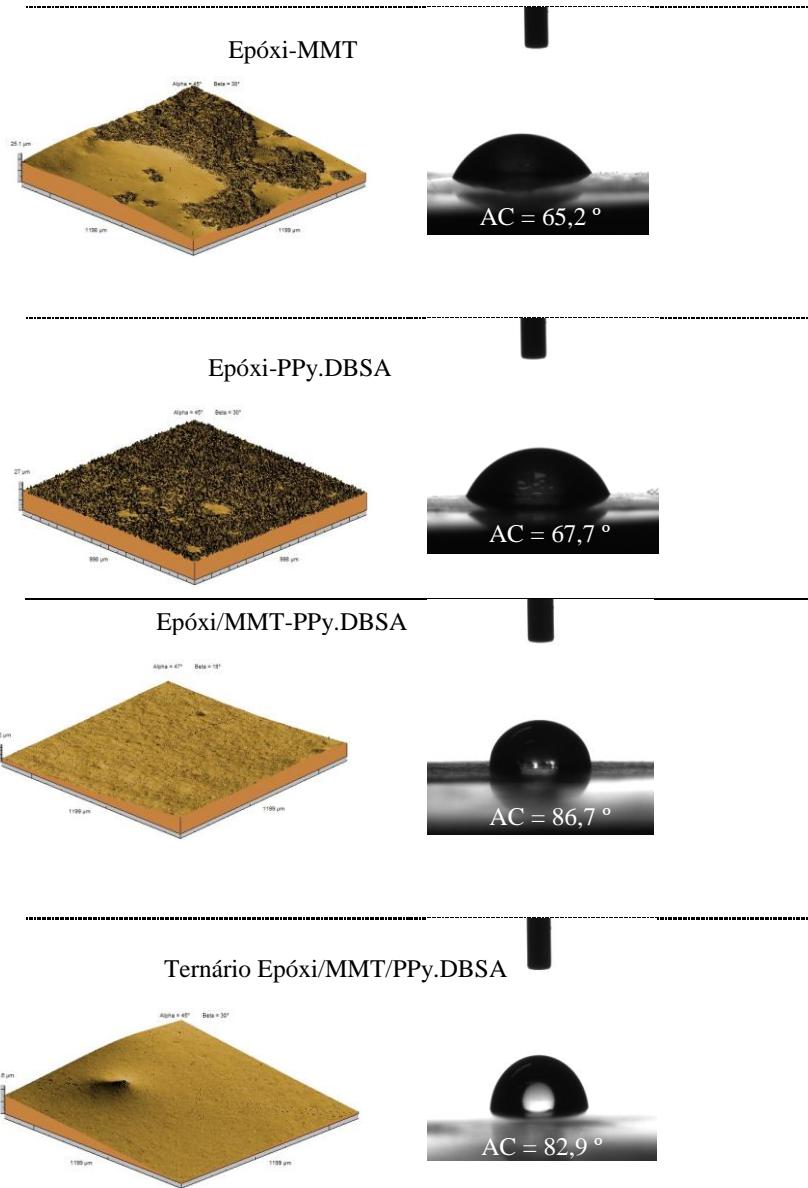
Tabela 6 - Parâmetros de rugosidade calculados na superfície do aço 1010 e dos filmes de resina epóxi e nanocompósitos 5% m.

Amostra (%m)	R_a (nm)	R_q (nm)	Ângulo de contato θ (°)
Aço 1010	0,032	0,052	59,4±0,3
Resina Epóxi	0,739	1,79	82,2±0,2
Epóxi-MMT 5%	2,59	6,05	65,2±0,3
Epóxi-PPy.DBSA 5%	0,379	1,17	67,7±0,7
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%	0,229	0,842	86,7±0,5
Ternário	2,8	9,49	82,9±0,6
Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5%			

Fonte: Desenvolvido pela Autora.

Figura 42 - Imagens da topografia das superfícies e ângulos de contato do aço 1010 e filmes de resina epóxi pura e nanocompósitos contendo 5% m de aditivo.





Fonte: Desenvolvido pela Autora.

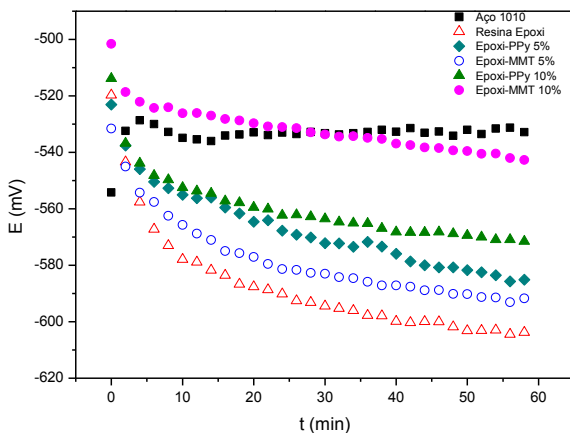
4.3 TESTES DE CORROSÃO

4.3.1 Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Os testes de corrosão foram realizados em uma solução eletrolítica de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a temperatura ambiente de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As curvas de potencial de circuito aberto (PCA) para amostras de aço carbono 1010 sem e com revestimentos contendo MMT ou PPy.DBSA 5 e 10%*m*, estão apresentadas na Figura 43. O decaimento do potencial indica a estabilização da interface eletrodo/solução. Os valores de PCA para amostras de aço carbono 1010 com e sem revestimentos, imersas durante 60 min em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, estão apresentados na Tabela 7. Pode-se observar na Figura 43, que as curvas de PCA possuem tempos de estabilização diferentes. A curva do revestimento de Epóxi-MMT 10%*m* é mais estável do que as apresentadas pelos outros revestimentos, uma vez que a partir de -501 mV inicia-se um decaimento brusco, o qual permanece constante em -530 mV até o final do ensaio. Os demais revestimentos, exceto o aço, começam o ensaio em potenciais a partir de -520 mV , decaindo bruscamente até aproximadamente 20 min de ensaio, tempo no qual, permanecem constantes, entre -560 à -600 mV .

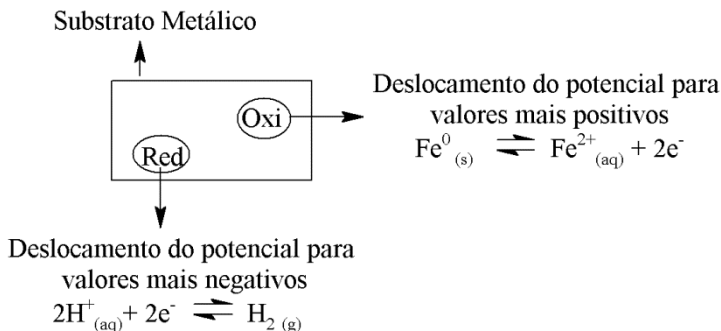
A resina epóxi apresentou maior recobrimento das áreas eletroativas do substrato metálico do que os outros revestimentos contendo aditivos, uma vez que a mesma apresentou deslocamento para potenciais mais negativos, favorecendo a proteção dos sítios catódicos, impedindo a redução dos prótons, que conseqüentemente, se não há redução não ocorre oxidação do metal e vice e versa. (PRINCETON APPLIED RESEARCH CORR-4, 1987). Conforme ilustrado na Figura 44, os potenciais de circuito aberto se deslocam para valores mais positivos em situações que o recobrimento protege os sítios de oxidação (anódicos). Caso os sítios de redução (catódicos) forem protegidos, os potenciais serão deslocados para valores mais negativos, como é o caso dos revestimentos apresentados. (PRINCETON APPLIED RESEARCH CORR-4, 1987).

Figura 43 - Gráfico de potencial de circuito aberto, para a corrosão em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do aço carbono 1010 revestido com MMT ou PPy.DBSA 5 e 10% m.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

Figura 44 - Esquema explicativo para o deslocamento do potencial de circuito aberto (PCA) em diferentes sítios de proteção.



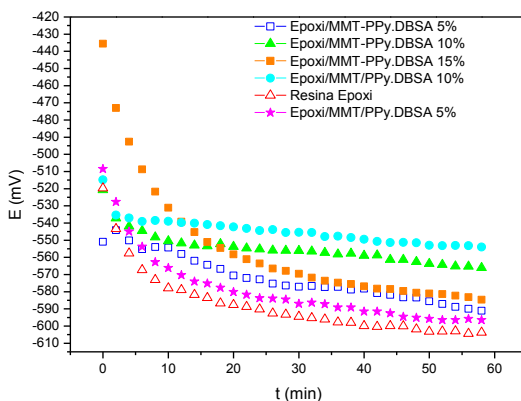
Fonte: Desenvolvido pela Autora.

As curvas de PCA para o aço carbono 1010 revestido com filmes contendo 5, 10 e 15% m de aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA e mistura ternária de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5 e 10% m estão apresentadas na Figura 45. As curvas de PCA encontram-se em tempos de estabilização diferentes. A curva do revestimento

Epóxi/MMT/PPy.DBSA 10%*m* é mais estável que os demais revestimentos, pois a mesma começa em -514 mV com decaimento brusco, permanecendo constante até o final do ensaio. O revestimento Epóxi/MMT-PPy.DBSA 10%*m* também apresenta comportamento semelhante ao nanocompósito de Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 10%*m* de aditivo. O revestimento Epóxi/MMT-PPy.DBSA 15%*m* inicia o ensaio em -434 mV e decai bruscamente, sendo que o tempo necessário para estabilizar o PCA não é constante. A mistura ternária Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5%*m* inicia o ensaio em -506 mV e cai bruscamente até o final do ensaio. O revestimento de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%*m* inicia o ensaio em -551 mV e permanece instável durante todo o ensaio. A resina epóxi foi o revestimento que apresentou maior deslocamento de PCA para potenciais mais negativos em comparação com os demais revestimentos, favorecendo a proteção nos sítios de redução dos prótons sobre o substrato metálico (PRINCETON APPLIED RESEARCH CORR-4, 1987).

É importante ressaltar que o PCA não controla a velocidade das reações, sendo assim, o potencial indica apenas a direção da reação, por isso é necessário a realização do ensaio de impedância eletroquímica para elucidar qual revestimento possui melhores propriedades anticorrosivas.

Figura 45 - Gráfico de potencial de circuito aberto, para a corrosão em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do aço carbono 1010 revestido com filmes contendo 5,10 e 15%*m*.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

Tabela 7 - Potenciais de circuito aberto (PCA), para a corrosão em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} do aço carbono 1010 revestido com filmes contendo 5,10 e 15% m de aditivo.

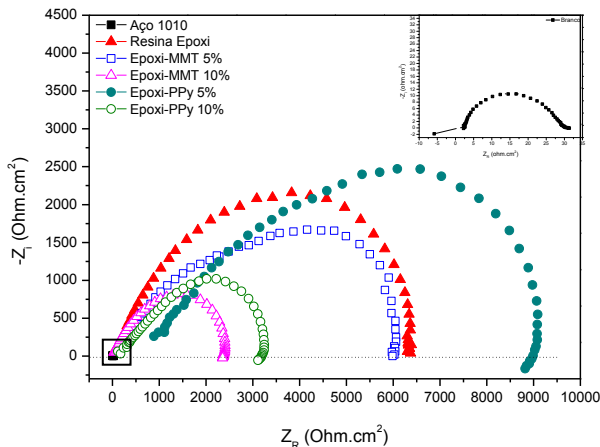
Amostra	E_{PCA} (mV)
Aço 1010	-530
Resina Epóxi	-603
Epóxi-MMT 5%	-594
Epóxi-MMT 10%	-542
Epóxi-PPy 5%	-588
Epóxi-PPy 10%	-574
Epóxi/MMT-PPy 5%	-591
Epóxi/MMT-PPy 10%	-567
Epóxi/MMT-PPy 15%	-585
Epóxi/MMT/PPy 5%	-596
Epóxi/MMT/PPy 10%	-554

Fonte: Desenvolvido pela Autora.

4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 46 mostra o diagrama de Nyquist do aço carbono 1010 sem revestimento. Observa-se para o aço 1010, um comportamento característico de um sistema em que a reação de transferência de carga é a etapa determinante do mecanismo. Nota-se que o semicírculo intercepta o eixo real em frequências menores, tal fato ocorre com as demais amostras revestidas com resina epóxi pura e resina epóxi contendo MMT ou PPy.DBSA. O aumento do semicírculo nos diagramas de Nyquist indica menor fluxo de elétrons através da interface filme/substrato. Os revestimentos contendo 10% m de MMT ou PPy.DBSA apresentaram menor resistência à polarização (R_p) e maior capacitância (C), resultando menor proteção contra a corrosão. Esse fato ocorre, pois quando exposta a um eletrólito, a capacitância da tinta aumenta devido à absorção de água, enquanto que, a resistência é reduzida devido à penetração do eletrólito nas falhas mais acessíveis da tinta.

Figura 46 - Gráfico de impedância, para a corrosão em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do aço carbono 1010 revestido com filmes contendo resina epóxi pura, Epóxi-MMT e Epóxi-PPy.DBSA 5 e 10% m.



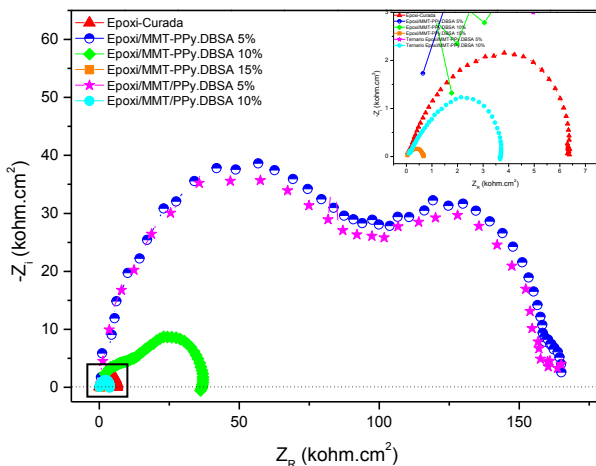
Fonte: Desenvolvido pela Autora.

Os parâmetros eletroquímicos para a impedância se encontram na Tabela 8. Os valores de capacitância foram calculados de acordo com a Equação 2. O revestimento contendo resina epóxi e PPy 5% m apresentou maior R_p ($8,559 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) que os demais revestimentos resultando em maior proteção contra corrosão, corroborando com os resultados da análise de rugosidade em que o mesmo apresentou menor R_a ($0,379 \text{ nm}$) em comparação com o filme de resina epóxi R_a ($0,739 \text{ nm}$).

O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 47, para o revestimento de resina Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5% m e ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5% m são constituídos por dois semicírculos, sendo o primeiro, em altas frequências, atribuído à propriedade do revestimento, e o segundo, em baixas frequências, refere-se às reações na interface do revestimento/substrato metálico. Por outro lado, o revestimento de resina Epóxi/MMT-PPy.DBSA 10% m possui um semicírculo em altas frequências, mas não chega ao seu término, pois outro processo eletroquímico toma lugar e sobrepõe ao primeiro. Os revestimentos de resina Epóxi/MMT-PPy.DBSA 15% m e ternário

Epóxi/MMT/PPy.DBSA 10% apresentam diagramas com apenas um semicírculo.

Figura 47 - Gráfico de impedância, para a corrosão em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do aço carbono 1010 revestido com filmes de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5, 10 e 15% e ternários Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 5 e 10%.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

Os valores de resistência e capacitância do revestimento são indicativos das propriedades protetoras de uma tinta, pois quanto maior for a resistência do filme, menor será sua capacitância proporcionando maior proteção contra a corrosão. Os parâmetros eletroquímicos para a impedância estão apresentados na Tabela 8. O mau desempenho do revestimento ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 10% explica-se pelo fato de ser um sistema híbrido, obtido a partir da mistura dos componentes separados, ao contrário dos demais revestimentos em que o polipirrol é sintetizado *in situ* em presença da argila montmorilonita. Para o filme de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 15% obteve-se uma menor proteção anticorrosiva, fato que pode ser explicado pela grande quantidade de pigmento. Este comportamento não era esperado, pois na literatura é relatado que a adição de pigmentos tende a aumentar as propriedades de barreira de uma tinta. Entretanto, segundo BASTOS, a adição de pigmentos é favorável até atingir uma concentração

volumétrica de pigmentos crítica (PVC), a partir da qual, a tinta torna-se rugosa e porosa perdendo suas características de barreira.

Observa-se na Tabela 8 que os revestimentos de resina Epóxi/MMT-PPy.DBSA e ternário de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5% apresentam parâmetros de impedância semelhantes. Entretanto, um estudo mais detalhado a respeito do desempenho desses filmes para a proteção contra a corrosão do aço 1010 pode ser elucidado no ensaio de polarização potenciodinâmica.

Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos para a impedância em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em aço carbono 1010 revestido com filmes contendo resina epóxi pura, Epóxi-MMT e Epóxi-PPy.DBSA 5 e 10% m, Epóxi/MMT-PPy.DBSA contendo 5,10 e 15% m e misturas ternárias de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5 e 10%.

Amostra	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	$f_{\text{máx.}}$ (Hz)	C (F cm^{-2})
Aço 1010	0,030	79,360	66,498
Resina Epóxi	6,408	15,820	1,569
Epóxi-MMT 5%	6,031	17,860	1,477
Epóxi-MMT 10%	2,401	25	2,653
Epóxi-PPy.DBSA 5%	8,559	28,091	0,619
Epóxi-PPy.DBSA 10%	3,202	15,801	3,147
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%	109,201	1000	0,0014
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 10%	37,280	14	0,3049
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 15%	0,690	40	5,7664
Ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5%	108,401	793,650	0,0018
Ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 10%	2,981	17,801	3,001

Fonte: Desenvolvido pela autora.

4.3.3 Polarização Potenciodinâmica (PPD)

As curvas de polarização potenciodinâmica para o substrato metálico aço 1010 e com revestimento de resina epóxi pura e Epóxi-MMT ou PPy.DBSA 5 e 10% m estão apresentados na Figura 48. Os potenciais abaixo de -0,5 V são referentes aos potenciais de redução dos íons H^+ , enquanto que os acima de -0,5 V são referentes aos potenciais de oxidação do Fe^0 para Fe^{+2} . Fixando um valor de potencial, em 0,0 V pode-se observar a variação da corrente para cada revestimento. Observa-se na Figura 48, para todos os revestimentos, que o potencial está deslocado para valores mais negativos em comparação com o aço sem revestimento, sugerindo que os sítios de redução dos prótons sobre

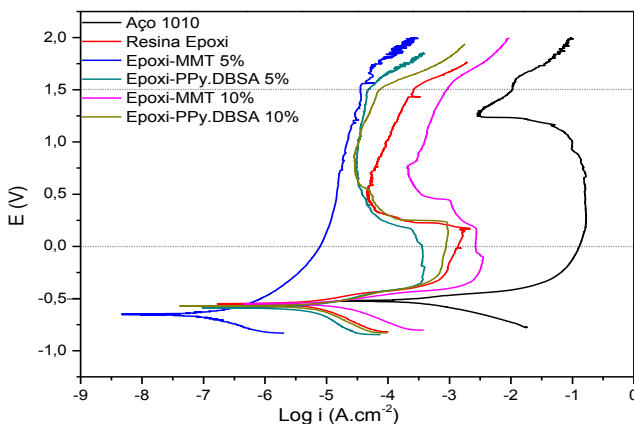
o substrato metálico estão sendo bloqueados, resultando em uma proteção catódica.

Os parâmetros eletroquímicos para a polarização potenciodinâmica estão apresentados na Tabela 9. Comparando o revestimento de resina epóxi pura ($I_{\text{corr}} = 3,98 \mu\text{A cm}^{-2}$) com o revestimento contendo Epóxi-MMT 5%*m* ($I_{\text{corr}} = 0,23 \mu\text{A cm}^{-2}$), houve uma redução de 3,75 microampéres no valor da corrente de corrosão. Essa diminuição da corrente é resultado de um filme mais protetor, pois a corrente é considerada como velocidade de corrosão (Gentil, 2011), ou seja, quanto maior a corrente na superfície do filme, maior será a velocidade de corrosão. Outro fato que evidencia a maior proteção do revestimento Epóxi-MMT 5%*m* em comparação aos demais é ser suficiente para passivar a superfície do aço, pois a curva de polarização anódica inicia-se já na região de passivação.

A faixa de passivação do aço 1010 é menor do que para o aço revestido. O aço sem revestimento passiva em potenciais muito positivos ($E_{\text{pass}} = 1,27 \text{ V}$), enquanto que os eletrodos revestidos, a faixa de passivação é bem maior e o potencial de passivação é menos positivo.

O revestimento de resina epóxi contendo 5%*m* de MMT passou para a região de transpassivação em potenciais maiores (1,73 V) que os demais revestimentos (~1,5 V), indicando ser mais resistente contra a corrosão, pois os processos corrosivos necessitam de um potencial mais elevado para ocorrer.

Figura 48 - Gráfico da polarização potenciodinâmica, para a corrosão do aço carbono 1010 em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, revestido com filmes de resina epóxi pura e Epóxi-MMT ou PPy.DBSA 5 e 10% m.



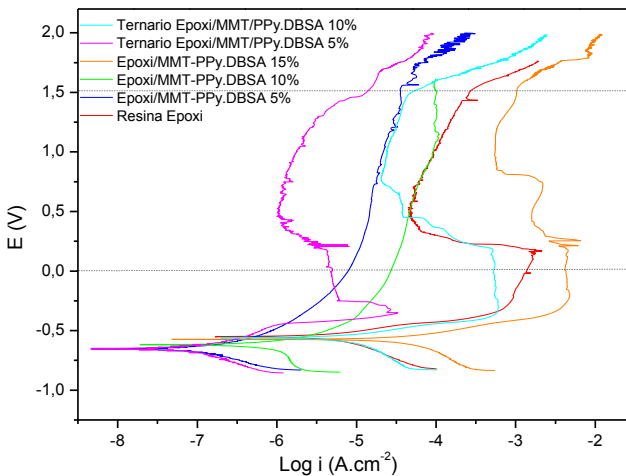
Fonte: Desenvolvido pela autora.

As curvas de polarização potenciodinâmica para o substrato metálico aço 1010 revestido com resina epóxi pura e nanocompósitos de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5, 10 e 15% m e ternário de Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 5 e 10% m estão apresentadas na Figura 49. Pode-se observar que os potenciais dos filmes foram deslocados para valores mais negativos, em relação à resina epóxi pura e ao ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 10% m, resultando em uma proteção catódica.

Comparando o valor de corrente de corrosão no revestimento de resina epóxi pura ($3,98 \mu\text{A cm}^{-2}$) com o revestimento de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5% m ($0,12 \mu\text{A cm}^{-2}$), houve uma redução de 3,86 microampéres na corrente, resultando em um filme mais protetor. A mistura ternária de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5% m apresentou corrente de corrosão igual a ($0,93 \mu\text{A cm}^{-2}$), um valor de I_{corr} maior do que para o filme de resina epóxi contendo 5% m de aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA ($0,12 \mu\text{A cm}^{-2}$), indicando que o revestimento de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5% m apresenta menor proteção contra a corrosão do aço do que o filme de Epóxi/MMT-PPy.DBSA, contendo a mesma concentração do aditivo nanoestruturado.

Os revestimentos contendo Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5 e 10% apresentaram curvas de polarização anódica iniciando já na região de passivação, capaz de inibir os processos corrosivos na superfície do aço, resultando em um filme mais protetor. Enquanto que os demais revestimentos apresentaram potenciais de passivação (E_{pass}) e corrente de passivação (I_{pass}) que estão apresentados na Tabela 9. O ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5% apresentou $I_{pass} = 1,44 \mu A cm^{-2}$, valor mais baixo que para os demais revestimentos, resultando em menor taxa de corrosão do filme passivo e conseqüentemente maior o seu poder protetor. Entretanto, nota-se que o filme de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5% passou para a região de transpassivação em valores de potenciais mais elevados (1,79 V) em comparação aos demais revestimentos (~1,5 V), resultando em um recobrimento mais resistente aos processos de corrosão.

Figura 49 - Gráfico da polarização potenciodinâmica, para a corrosão do aço carbono 1010 em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , revestido com filmes contendo resina epóxi pura, nanocompósitos de Epóxi/MMT-PPy 5, 10 e 15% e ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 5 e 10%.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 9 – Parâmetros eletroquímicos para a polarização potenciodinâmica em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o substrato metálico aço 1010 sem e com revestimento de resina epóxi pura, Epóxi-MMT ou PPy.DBSA contendo 5 e 10% m, Epóxi/MMT-PPy.DBSA contendo 5, 10 e 15% m e ternário de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5 e 10% m.

Amostra (m/m)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV)	E_{pass} (V)	I_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Aço 1010	316,20	-522,7	1,27	2951
Resina Epóxi	3,98	-551,7	0,15	61,66
Epóxi-MMT 5%	0,23	-650,3	-	-
Epóxi-MMT 10%	5,02	-547,7	0,45	234
Epóxi-PPy.DBSA 5%	2,52	-588,2	0,16	85,11
Epóxi-PPy.DBSA 10%	2,0	-570,9	0,23	128
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%	0,12	-653,7	-	-
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 10%	1,0	-615,9	-	-
Epóxi/MMT-PPy.DBSA 15%	31,60	-572,6	0,72	692
Ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5%	0,93	-653,7	-0,35	1,44
Ternário Epóxi/MMT/PPy.DBSA 10%	6,30	-560,8	0,17	38,02

Fonte: Desenvolvido pela Autora.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o aditivo nanoestruturado sintetizado *in situ* MMT-PPy.DBSA e a mistura física MMT/PPy.DBSA apresentaram aumento na condutividade elétrica de 6 e 5 ordens de grandeza em comparação à MMT pura, resultando em diferentes morfologias. A argila (MMT) proporcionou efeito de barreira aumentando a estabilidade térmica do aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA e da mistura física MMT/PPy.DBSA.

A incorporação de 5 e 15% em massa de MMT-PPy.DBSA na matriz de resina epóxi resultou no aumento da condutividade elétrica da resina epóxi em até 13 ordens de grandeza, enquanto que as misturas de Epóxi/MMT/PPy.DBSA contendo 5 e 10%*m* de MMT/PPy.DBSA apresentaram aumento da condutividade elétrica de até 2 ordens de grandeza. Esses resultados sugerem que o aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA induz a formação de uma rede percolativa na matriz de resina epóxi. A análise morfológica dos filmes indicou que o aditivo nanoestruturado de MMT-PPy.DBSA encontra-se bem distribuído na matriz de resina epóxi. Por outro lado, a mistura ternária de Epóxi/MMT/PPy.DBSA 5%*m* apresentou fragmentos de argila e PPy.DBSA isoladamente na matriz.

A partir dos resultados de DMA conclui-se que a adição PPy.DBSA e MMT/PPy.DBSA reduz o grau de cura da resina epóxi induzindo o aumento da mobilidade das moléculas da matriz polimérica.

A análise de superfície revelou que a rugosidade influencia no ângulo de contato. O filme de Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%*m* apresentou menor rugosidade e maior ângulo de contato (86,7°) em comparação com a resina epóxi curada (82,2°).

Os ensaios de corrosão, para o PCA, os filmes deslocaram para potenciais com valores mais negativos, que sugere a proteção nos sítios catódicos, impedindo a redução dos prótons sobre o substrato metálico. Tanto na espectroscopia de impedância eletroquímica como na polarização potenciodinâmica, o revestimento que apresentou melhor proteção contra a corrosão foi o Epóxi/MMT-PPy.DBSA 5%*m*, uma vez que sua curva de polarização anódica inicia-se na região de passivação, capaz de bloquear os processos corrosivos na superfície do aço e passa para a região de transpassivação em valores mais elevados (1,79 V) que os demais recobrimentos. Esses resultados demonstram que o revestimento de resina epóxi contendo 5% em massa do aditivo

nanoestruturado MMT-PPy.DBSA, possui potencial uso para proteção contra a corrosão do aço 1010.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar o aditivo nanoestruturado MMT-PPy na presença de outros surfactantes e avaliar a morfologia e a resposta anticorrosiva quando incorporado em matriz polimérica isolante.
- Medir o grau de reticulação da resina epóxi.
- Fazer um estudo reológico, de aderência e permeabilidade ao vapor D'água da tinta.
- Utilizar outros substratos metálicos para ensaios de corrosão.
- Utilizar uma matriz polimérica hidrossolúvel para obtenção de um material com menor toxicidade ao meio ambiente e viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. N.; **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamida modificados com nanoplataformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres**, Dissertação para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual, 2005.

ARMELIN, E.; PLA, R.; LIESA, F.; RAMIS, X.; IRIBARREN, J. I.; ALEMÁN, C. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for paint. **Corrosion Science**, v. 50, p. 721-728, 2008.

ARAÚJO, C. R. **Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3,5% e FeCl₃.6H₂O 6% p/v**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

BASTOS, A. A. C. **Comportamento anticorrosivo de tintas de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos. Estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica**. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade do Porto, Portugal, 1999.

BOTAN, R.; NOGUEIRA, T. R.; LONA, L. M. F.; WYPYCH, F.; Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestirenos – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização *in situ*. **Polímeros**, v. 21, p. 34-38, 2011.

BOUKERMA, K.; PIQUEMAL, J.; CHEHIMI, M. M.; MRAVČA KOVA', M.; OMASTOVA', M.; BEAUNIER, P. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 569–576, 2006.

BURNS, R. S. M.; HENDRICKS J. L.; MARTIN; D. C. Electrochemical polymerization of conducting polymers in living neural tissue. **Journal of Neural Engineering**, v. 4, p. 6–13, 2007.

CASSIGNOL, C.; CAVARERO, M.; BOUDET, A & RICARD, A.; Microestrutura – conductivity relationship in conducting polypyrrole/epoxy composites, **Polymer**, v. 40, p. 1307-1151, 1999.

CALCAGNO, C. I. W. **Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/ PET com montmorilonita**. Tese de Doutorado, PGCIMAT/UFRGS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2007.

ÇELIK, M.; ÖNAL, M. Synthesis, characterization, and properties of conducting polypyrrole/Na-montmorillonite nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 25, p. 505-520, 2011.

CHEN, H.; JACOBS, O.; WU.; RUDIGER, G.; SCHADEL, B. Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. **Polymer Testing**, 26, 351-360, 2007.

CHO, S.H.; SONG, K.T.; LEE, J.Y. **Recent Advances in Polypyrrole**. Em Skotheim, T.A.; Reynolds, J. R. *Conjugated Polymers: Theory, Properties, and Characterization*. Rev. ed. of: *Handbook of conducting polymers*. Taylor & Francis Group, 2nd ed., New York, cap.8 p.260-347, 1998.

DE PAIVA, L.B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**. v. 54, p. 213-226, 2008.

DE PAOLI, M-A.; ZOPPI R. A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**. v.16, p. 560-569, 1993.

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

FAZENDA, J. M. R, **Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia**, v. 2, 1 ed. Texto Novo Editora, 1993.

FOURNIER, J.; BOITEUX, G.; SEYTRE, G.; MARICHY, G. – **Synthetic Metals**, v. 84, p. 839, 1997.

GENTIL, VICENTE. **Corrosão**. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, Cap. 1, 2011.

HÅKANSSON, E.; 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.

HOSSEINI, M. G.; RAGHIBI-BOROJENI, M.; AHADZADEH, I.; NAJJAR, R.; DORRAJI, M. S. S. Effect of Polypyrrole-montmorillonite nanocomposites poder adition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, p. 321-327, 2009.

JADHAV, N.; VETTER, C. A.; GELLING, V. J. The effect of polymer on the performance of a corrosion inhibiting polypyrrole/aluminum flake composite pigment. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 28-43, 2013.

JAKAB, E.; MÉSZÁROS, E.; OMASTOVÁ, M. Thermal decomposition of polypyrroles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.88, p. 515-521, 2007.

KASSIM, A.; MAHMUD, H. N. M. E.; ADZMI, F. Polypyrrole-montmorillonite clay composites: Na organic semiconductor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 10, p. 246-251, 2007.

KARIM, M. R.; YEUM, J. H. In Situ Intercalative Polymerization of Conducting Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 46, p. 2279-2285, 2008.

KENDIG, M.; SCULLY, J., Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals, **Corrosion**, v. 46, 1990.

KIM, J.; JUNG, J. H.; HONG, S. H.; KIM, J. W.; CHOI, H. J.; JOO, J. Physical characterization of emulsion intercalated polyaniline–clay nanocomposite. **Current Applied. Physics**, v. 1, p. 112-115, 2001.

LEAL, A. S. C.; DE ARAÚJO, C. J.; SILVA, S. M. L. Preparação, estrutura e propriedades termomecânicas de nanocompósitos epóxi/argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.2, p. 97-102, 2011.

LEE, J. Y.; KIM, D. Y.; KIM, C. Y. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. **Synthetic Metals**, v. 74, p. 103-106, 1995.

LEITE, A. O. S, **Desenvolvimento e Estudos de Tintas Anticorrosivas Ecologicamente corretas**. Tese de Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

LESZCZYNSKA, A., PIELICHOWSKI, K. Application of thermal analysis methods for characterization of polymer/ montmorillonite composites, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.93, p. 677–687, 2008.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C.; **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**, 1. Ed. – São Paulo, Ed. Edgar Blucher, 2006.

LU, Y.; PICH, A.; ADLER, H- J. P.; WANG, G.; RAIS, D.; NESPUREK, S. Composite polypyrrole-containing particles and electrical properties of thin films prepared therefrom. **Polymer**, v. 49, p. 5002–5012, 2008.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES. O. L.; Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, 2000.

MACDIARMID, A. G.; A Novel Role for Organic Polymers (Nobel lecture). **Synthetic Metals**, Angew. Chem. Int. Ed., 2001.

MALLICK, P. K. **Fiber-Reinforced Composites**. 3rd ed., USA, CRC Press, 2007.

MARTINS, J. I.; REIS, T. C.; BAZZAOU, M.; BAZZAOU, E. A.; MARTINS, L. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel

surfaces against corrosion. **Corrosion Science**, v.46, p. 2361-2381, 2004.

MARTINS, R. R. **Blendas de elastômero termoplástico SEBS e polianilina: Preparação e avaliação das propriedades eletromecânicas**. Dissertação de Mestrado, Florianópolis, UFSC, 2008.

MARTINEZ, S.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M. A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1137 – 1142, 2003.

MRAVČÁKOVÁ, M.; BOUKERMA, K.; OMASTOVÁ, M. & CHEHIMI, M. M. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 26, p. 306-313, 2006.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, L. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; 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.7.2, 2012.

MERLINI, C.; ROSA, B.S.; MÜLLER, D.; ECCO, L. G.; RAMÔA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O. Polypyrrole nanoparticles coated amorphous short silica fibers: Synthesis and characterization. **Polymer Testing**, v. 31, p. 971-977, 2012.

MOUČKA, R.; MRAVČÁKOVÁ, M.; VILČÁKOVÁ, J.; OMASTOVÁ, M.; SÁHA, P. Electromagnetic absorption efficiency of polypropylene/montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Materials and Design**, v. 32, p. 2006-2011, 2011.

MOREIRA, V. X.; **Desenvolvimento de misturas condutoras de resina epoxídica e polianilina**; Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

MOSTAFAEI, A.; NASIRPOURI, F. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and

corrosion protection performance of conducting paints. **Progress in Organic Coatings**, v.77, p. 146-159, 2014.

NASR, G. M.; OSMAN, H. M.; ABE-ABDUN, M. & ABOUD, A. I.; On the perolative behavior of carbon Black-ruber interlinked systems, **Polymer Testing**, v.18, p. 483-493, 1999.

OH, E. J.; JANG, K. S.; MACDIARMID, A. G. High molecular weight soluble pyrrole. **Synthetic Metals**, v. 125, p.267-272, 2002.

OLAD, A.; BARATI, M.; BEHBOUDI, S. Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocompósito using Zn nanoparticles and apoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 221-227, 2012.

OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; KORÁVOVÁ, J.; STJSKAL, J. Synthesis And Structural Study of Polypyrrolesa Prepared in the Presence Of Surfactants. **Synthetic Metals**, v.138, p. 447-455, 2003.

PEIGHAMBARDOUST, S. P.; POURABBAS, B. Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites via One-pot Emulsion Polimerization. **Macromolecular Symposia**, v. 247, p. 99-109, 2007.

POJANAVARAPHAN, T.; MAGARAPHAN, R. Fabrication and characterizationof new semiconducting nanomaterials composed of natural layered silicates (Na⁺ -MMT), natural rubber (NR), and polypyrrole (PPy). **Polymer**, v. 51, p. 1111-1123, 2010.

PONTES, L. F. B. L.; DE SOUZA, J. E. G.; GALEMBECK, A.; DE MELLO, C. P. Gas sensor based on montmorillonite/polypyrrole composites prepared by in situ polymerization in aqueous médium. **Sensor and Actuators B: Chemical**. v.177, p.1115– 1121, 2012.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Electrochemistry and corrosion: overview and techniques**. Application note CORR-4, 1987.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Application note AC-1, 1987.

QI, B.; ZHANG, Q. X.; BANNITER, M.; MAI, Y. – W.; Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives. **Composites Structures**, v. 75, p. 514-519, 2006.

RAMOA, S. D. A. S.; MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; SOARES, B. G. Obtenção de nanocompósitos condutores de montmorilonita/polipirrol: Efeito da incorporação do surfactante na estrutura e propriedades. **Polímeros**, v. 24, número especial, 2014.

REUNG-U-RAY, A.; PROM-JUN, A.; PRISSANOROON-OUAJAI, W. E. & OUAJAI, S. Synthesis of Highly Conductive Polypyrrole Nanoparticles via Microemulsion Polymerization. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 18, p. 27-31, 2008.

RIEGEL, I. C.; FREITAS, L. L.; SAMIOS, D. Envelhecimento físico de sistemas DGRBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, p. 58-64, 1999.

RIZVI, T. Z.; SHAKOOR, A. Electrical conductivity and dielectric properties of polypyrrole/Na⁺ -montmorillonite (PPy/Na⁺-MMT) clay nanocomposites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p.1-6, 2009.

SANTOS, S.M. **Influência da adição de montmorilonita nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos com matriz de epóxi**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SAXENA, R.; SHARMA, K.; SAXENA, N. S.; SHARMA, T. P. Effect of Annealing on Structural and Optical Properties of Polypyrrole Doped With Different Acids. **Polymer Composites**, v. 30, p. 820-826, 2009.

SOUZA, F. S. **Tratamento de superfície e resistência à corrosão por pites dos aços-ferramenta AISI H12 e H13**. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

SUAVE, J.; **Nanocompósitos de epóxi com nanotubos de carbono de simples carboxilados: Influência da adição de solvente e das**

condições de sonificação no processamento e nas propriedades, Dissertação de Mestrado, UDESC, 2008.

SUDHA, J. D.; SIVAKALA, S.; PATEL, K.; NAIR, P. R. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polystyrene polyaniline-clay nanocomposite. **Composites: Part A**, v. 41, p.1647-1652, 2010.

SHAKOOR, A.; RIZVI, T. Z.; HINA, M. Charge Transport Mechanism in Intercalated Polypyrrole Aluminum-Pillared Montmorillonite Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 3434-3439, 2012.

SLIMANE, A. B.; CONNAN, C.; VAULAY, M. J.; CHEHIMI, M. M. Preparation and surface analysis of pigment polypyrrole composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 332, p. 157-163, 2009.

SPENGLER, E, FRAGATA, F. L, MARGARIT, I. C. P *et al*, Corrosion Protection of Low Toxicity Paints, **Progress in Organic Coatings**, v. 30, p. 51-57, 1997.

TRONTO, J.; **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Campus de Ribeirão Preto, 2006.

UFFANA RIAZ, S. M.; ASHRAF, S. A. High performance corrosion protective DGEBA/polypyrrole composite coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 138-145, 2007.

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

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.

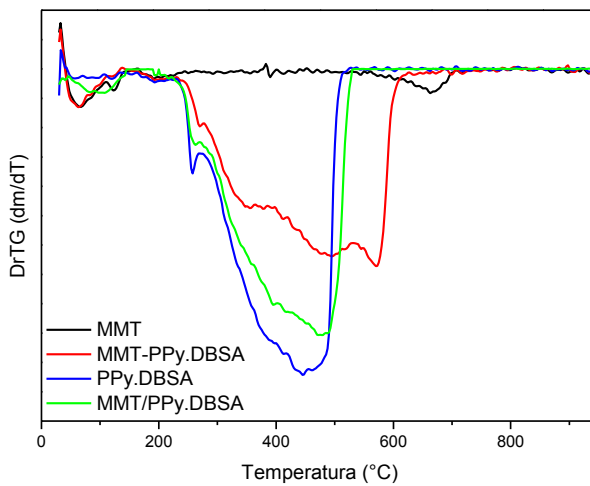
YANG, X.; ZHAO, T.; YU, Y.; WEI, Y. Synthesis of conductive polyaniline/epoxy resin composites: doping of the interpenetrating network. **Synthetic Metals**, 142, p. 57-61, 2003.

WAN, Y.; WU, H.; WEN, D. Porous-Conductive Chitosan Scaffolds for Tissue Engineering, 1. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 882–890, 2004.

WANG, B., QIA, N., GONG, W., LI, X. W., ZHENG, Y. P. Study on the microstructure and mechanical properties for epoxy resin/montmorillonite nanocomposites by positron, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, pp. 146–149, 2007.

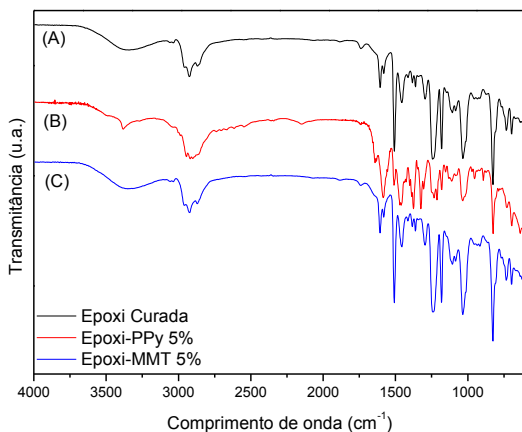
WANG, C., XIAO, J., ZENG, J., JIANG, D., YUAN, Z. A novel method to prepare a microflower-like superhydrophobic epoxy resin surface, **Materials Chemistry and Physics**, V. 135, p.10-15, 2012.

APÊNDICE A – Curvas de derivada primeira da variação de massa da MMT, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e mistura física MMT/PPy.DBSA.



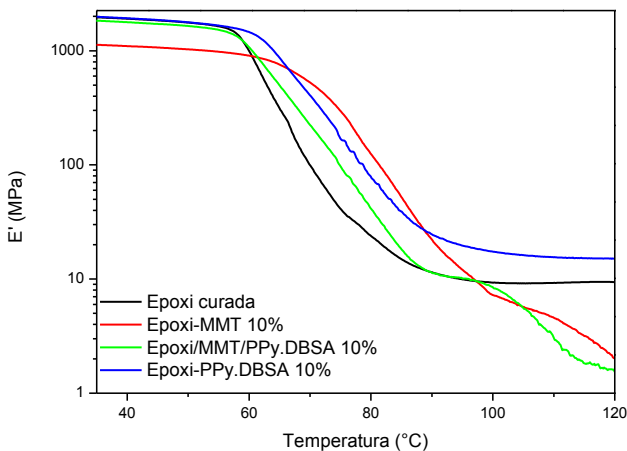
Fonte: Desenvolvido pela Autora.

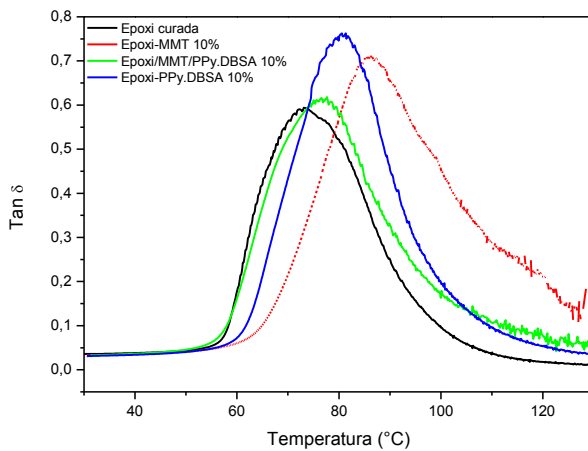
APÊNDICE B – Espectros de FTIR da (A) resina epóxi curada, (B) Epóxi-PPy 5% e (C) Epóxi-MMT 5%.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

APÊNDICE C – Curvas de módulo de armazenamento e tan δ em função da temperatura para a resina epóxi curada e nanocompósitos contendo 10 %m de aditivo.





Fonte: Desenvolvido pela Autora.