José Soares Castelo Branco

Influência do pré-tratamento de superfícies de ligas de ferro na ancoragem de coberturas poliméricas para proteção contra a corrosão

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos

2016

Dedicatória

À minha família

Agradecimentos

A DEUS por me dar saúde, coragem e continuar em frente.

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pela orientação, apoio e acolhimento em seu laboratório.

Ao colega Lucas Henriques E. dos Santos pelo apoio e colaboração na redação de trabalhos e apresentações em congressos.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Eletroquímica Interfacial pelas valiosas discussões e sugestões.

A minha esposa, Aissa A. Latifo pelo amor, apoio e compreensão nos momentos de ausência e apoio nos mais difíceis.

A toda a família, especialmente o meu irmão Francelino Castelo Branco pelo apoio e incentivo.

Aos meus amigos, especialmente o Baptista por todo o apoio, amizade e incentivo.

A todos os funcionários do IQSC: técnicos do CAQI, seção de informática, oficina de vidro, oficina mecânica, secretárias de Pós-Graduação e de serviços sociais.

A equipe médica do Hospital Escola, Santa Casa, Centro de especialidades e Posto médico de J. S. Paula pela recuperação da minha saúde, sem eles não seria possível à realização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES PEC-PG pela bolsa de estudo.

Sumário

Resumo	v
Abstract	vi
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	xiii
Índice de abreviaturas e símbolos	xv
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Aço carbono	2
1.2 Fenômeno de corrosão	3
1.3 Meios corrosivos	3
1.4 Mecanismos de corrosão	4
1.5 Potencial de eletrodo	6
1.6 Técnicas de proteção contra a corrosão	8
1.7 Polímeros condutores	9
1.8 Ácido fítico	16
1.9 Camadas de conversão de ácido fítico	18
1.10 Camadas de conversão à base de óxidos de cério	23
1.11 Camada de conversão do compósito ácido fítico e óxidos de cério	26
Capítulo 2 - Objetivos	31
Capítulo 3 - Experimental	33
3.1 Reagentes	33
3.2 Preparação de soluções	34
3.3 Síntese química de PANi e POMA e preparação de blenda de PANi-POMA	34
3.4 Caracterizações de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA	35
3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	35

3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	35
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
3.5 Preparação das amostras	36
3.6 Condições de obtenção da camada de conversão de ácido fítico e à base de óxidos de cério	36
3.7 Formação de camadas de conversão do compósito ácido fítico – óxidos de cério	36
3.8 Caracterização das camadas de conversão de ácido fítico, óxidos de cério e compósito de ácido fítico – óxidos de cério	37
3.9 Deposição de filmes de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA	38
3.10 Ensaio eletroquímico	38
3.11 Teste de aderência	39
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	41
4.1 Caracterizações de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA	41
4.1.1 Caracterização por espectroscopia UV-Vis	41
4.1.2 Caracterização por espectroscopia FTIR	42
4.1.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	45
4.2 Aplicação de revestimentos poliméricos sobre aço carbono AISI 1020	47
4.2.1 Potencial de circuito aberto	47
4.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica	50
4.2.3 Teste de aderência	55
4.3 Pré-tratamento de conversão do aço carbono AISI 1020 com ácido fítico	55
4.3.1 Condições de pré-tratamento na obtenção de camadas de conversão de ácido fítico	55
4.3.2 Otimização das condições de obtenção das camadas de conversão de ácido fítico	55
4.3.3 Caracterização morfológica das camadas de conversão de ácido fítico	61

4.3.4 Caracterização eletroquímica das camadas de conversão de ácido fítico	61
4.4 Aplicação de revestimentos poliméricos sobre o substrato do aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de ácido fítico	65
4.4.1 Potencial de circuito aberto	66
4.4.2 Curvas de polarização potenciodinâmica	68
4.4.3 Teste de aderência	74
4.5 Pré-tratamento de conversão à base de óxidos de cério	74
4.5.1 Camadas de conversão à base de óxidos de cério e caracterização morfológica	76
4.5.2 Caracterização eletroquímica das camadas de conversão à base de óxidos de cério	76
4.6 Aplicação de revestimentos poliméricos sobre substrato de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão à base de óxidos de cério	80
4.6.1 Potencial de circuito aberto	81
4.6.2 Curvas de polarização potenciodinâmica	83
4.6.3 Teste de aderência	90
4.7 Camadas de conversão do compósito ácido fítico – óxidos de cério e caracterização morfológica	90
4.7.1 Caracterização eletroquímica das camadas de conversão do compósito de ácido fítico–óxidos de cério	92
4.8 Aplicação de revestimentos poliméricos sobre substrato com camada de conversão de compósito de ácido fítico – óxidos de cério	94
4.8.1 Potencial de circuito aberto	95
4.8.2 Curvas de polarização potenciodinâmica	98
4.8.3 Teste de aderência	104

Capítulo 5 - Conclusões	107
Referências bibliográficas	111

Resumo

O aço carbono vem sendo largamente utilizado na indústria de construção em geral, devido a sua resistência mecânica e baixo custo. Entretanto, devido a sua fraca resistência à corrosão são necessários estudos de diferentes métodos de proteção contra a corrosão. Sendo assim, no presente trabalho, o método de proteção contra a corrosão abordado foi o de aplicação de filmes poliméricos condutores mediante a utilização de pré-tratamentos de conversão com ácido fítico (HP), banho de sal de cério/peróxido de hidrogênio (Ce) e a combinação HP-Ce, para aumentar a resistência à corrosão e a aderência de filmes poliméricos. Essa aderência devido à importância frente os processos de corrosão foi quantificada com técnicas específicas de estudo de corrosão, nomeadamente, potencial de circuito aberto (PCA) e polarização potenciodinâmica (PP) em meio NaCl 0,6 mol/L aerado. Os revestimentos poliméricos usados foram a polianilina (PAni), poli-o-metoxianilina (POMA) e blenda de PAni-POMA sintetizados em meio de HP e de H₂SO₄. A caracterização feita por UV-Vis e FTIR mostrou que foi possível sintetizar os referidos polímeros, e SEM revelou morfologia compacta e granular. O comportamento eletroquímico das amostras foi investigado por OCP e PP em NaCl 0,6 mol/L antes e após 2 h de exposição no ambiente salino. Quando os revestimentos foram aplicados em substratos de aço carbono AISI 1020 sem pré-tratamentos, antes de exposição em solução salina, os resultados mostraram boa resistência e eficiência na proteção à corrosão devido a menor perda de adesão e maior efeito barreira. Após 2 h de exposição em solução salina, os resultados mostraram que a resistência e a eficiência na proteção à corrosão diminuiu de uma forma mais acentuada para PAni, POMA e menos para blenda de PAni-POMA sintetizados em meio de HP e de H₂SO₄, devido à perda de aderência provocada pela infiltração do eletrólito corrosivo através de poros dos filmes poliméricos. Com o intuito de aumentar a aderência dos revestimentos, pré-tratamentos do aço carbono AISI 1020 foram feitos com HP, Ce e HP-Ce e, constatou-se que a perda de aderência dos revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA aplicados sobre as amostras pré-tratadas com Ce e HP-Ce foi menor, e com HP foi maior comparada com a amostra sem pré-tratamento. Além disso, os revestimentos de blenda de PAni-POMA, apresentaram em todas amostras sem e com pré-tratamentos melhor desempenho em relação a PAni e POMA.

Abstract

Carbon steel has been widely used in the construction industry in general, due to its mechanical and low cost resistance. However, due to their low corrosion resistance are required studies of different methods of protection against corrosion. Therefore, in this study, the method of carbon steel AISI 1020 protection against corrosion was dealt with the application of polymeric film conductors using pre-treatments conversion with phytic acid (HP), cerium salt/hydrogen peroxide (Ce) bath and a combined HP-Ce, to increase the corrosion resistance and the adhesion of polymeric films. This adhesion is due to the importance forward corrosion processes, was quantified with specific corrosion study techniques in particular, open circuit potential (OCP) and potentiodynamic polarization (PP) in medium NaCl 0.6 mol/L aerated. Polymeric coatings used were the polyaniline (PAni), poly-o-anisidine (POMA), and blends of polyaniline-poly-o-anisidine (Pani-POMA) synthesized in phytic (HP) and sulfuric (H_2SO_4) acid means. The characterizations made by UV-Vis and FTIR showed that it was possible to synthesize said polymers, and SEM revealed compact and granular morphology. The electrochemical behaviors of the samples were investigated using OCP and PP in 0.6 mol/L NaCl solutions, before and after 2 h of exposure in saline environment. When polymers coatings were applied to carbon steel AISI 1020 without pretreatments, before of exposure in saline environment, results showed good resistance and high efficient corrosion protection due to less loss of adhesion coatings consequently, high barrier effect. After 2 hours of exposure in saline environment, the results showed that the resistance and efficient corrosion protection decreased largely for PAni, POMA and less for blends of Pani-POMA, due to loss of adhesion caused by the infiltration of corrosive electrolyte pores through the polymer matrix. In order to increase the adhesion of Pani, POMA and blends of Pani-POMA coatings, carbon steel pretreatments were made with HP, Ce and a combined HP-Ce, and found that the loss of adhesion of coatings applied to the pretreated samples with Ce and HP-Ce was lower, and with HP was higher compared to the sample without pretreatment. Moreover, blend of Pani-POMA coating showed in all samples, treated and untreated better performance than PAni and POMA.

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura da dupla camada elétrica.	6
Figura 2. Diagrama de Pourbaix para Fe-H ₂ O.	7
Figura 3. Estrutura da polianilina na forma base.	10
Figura 4. Estrutura da polianilina em três estados de oxidação (A) e formação da banda de condução polarônica (B).	11
Figura 5- Estrutura da poli-o-metoxianilina na forma base.	12
Figura 6. Estrutura básica de ácido fítico.	16
Figura 7. Conformações do ácido fítico.	17
Figura 8. Espectros UV-Vis de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA desdopadas em NMP obtidas pela síntese química em meios de (A) ácido fítico e (B) ácido sulfúrico.	42
Figura 9. Espectros FTIR de PANi desdopada obtida pela síntese química em meio de (A) ácido fítico e (B) ácido sulfúrico.	43
Figura 10. Espectros FTIR de POMA desdopada obtida pela síntese química em meio de (A) ácido fítico e (B) ácido sulfúrico.	43
Figura 11. Espectros FTIR de blenda de PANi-POMA desdopada obtida pela síntese química em meio de (A) ácido fítico e (B) ácido sulfúrico.	43
Figura 12. Imagens de MEV da morfologia de polímeros desdopados em pó obtidos pela síntese química em meio de ácido fítico e de ácido sulfúrico.	46
Figura 13. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos: (— —) M/PAni-HP (— —) M/POMA-HP, e (— . —) M/PAni-POMA-HP.	48
Figura 14. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI	48

1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos: (— —) M/PAni-H₂SO₄ (— —) M/POMA-H₂SO₄, (— . —) M/PAni-POMA-H₂SO₄.

Figura 15. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos: (— —) M/PAni-HP, (— —) M/POMA-HP e (— . —) M/PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Figura 16. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos: (—) M/PAni-H₂SO₄, (—) M/POMA-H₂SO₄ e (—) M/PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Figura 17. Imagens ópticas antes e após o ensaio de polarização de aço carbono AISI 1020 recoberta por filmes de polímeros sintetizados em HP e H₂SO₄.

Figura 18. Imagens obtidas no teste de aderência para o aço carbono AISI 1020 recobertos com PAni POMA e blenda de PAni-POMA sintetizados em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄).

Figura 19. Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície do (A) aço carbono (AISI 1020) revestidas com camadas de conversão de HP em diferentes concentrações de HP: (B) [HP] = 1.10^{-4} mol/L, (C) [HP] = 1.10^{-3} mol/L, (D) [HP] = 1.10^{-2} mol/L. pH = 3, temperatura = 25 °C, tempo de imersão = 5 min.

Figura 20. Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície do aço carbono (AISI 1020) revestidas com camada de conversão de HP em diferentes pH: (A) pH = 3, (B) pH = 4, (C) pH = 5, (D) pH = 6. [HP] = 1.10^{-3} mol/L, temperatura = 25 °C, tempo de imersão = 5 min.

Figura 21. Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície do aço carbono (AISI 1020) revestidas com camadas de conversão de HP em diferentes tempos de imersão: (A) 5 min, (B) 10 min, (C) 15 min, (D) 20 min. [HP] = 1.10^{-3} mol/L, pH = 3,

temperatura = 25 °C.

Figura 22. Imagens de MEV da superfície do aço carbono AISI 1020: (A) sem revestimento, (B) com revestimento de HP, (C) revestido com HP e óxidos de ferro, e os respectivos espectros de EDS. 62

Figura 23. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento (—) M-HP. 63

Figura 24. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento (—) M-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. 64

Figura 25. Imagens ópticas antes e após a polarização potenciodinâmica da superfície de aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de ácido fítico. 65

Figura 26. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre uma camada de conversão de HP: (—) M-HP/PAni-HP, (—) M-HP/POMA-HP, (—) M-HP/PAni-POMA-HP. 67

Figura 27. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre uma camada de conversão de HP: (—) M-HP/PAni-H₂SO₄, (—) M-HP/POMA-H₂SO₄, (—) M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄. 67

Figura 28. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre uma camada de conversão de HP: (—) M-HP/PAni-HP, (—) M-HP/POMA-HP e (—) M-HP/PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. 69

Figura 29. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre uma camada de conversão de HP: (—) M-HP/PAni-H₂SO₄, (—) M-HP/POMA-H₂SO₄ e (—) 70

) M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Figura 30. Imagens ópticas antes e após o ensaio de polarização de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de HP recobertos com filme de polímeros sintetizados em HP e H₂SO₄. 73

Figura 31. Imagens obtidas no teste de aderência para o aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de HP recobertos com PAni, POMA e blenda de PAni-POMA sintetizados em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄). 75

Figura 32. Imagens de MEV da superfície do aço carbono AISI 1020 (A) sem revestimento, e com revestimento de Ce: (B) 5 min e (C) 10 min de imersão e respectivos espectros de EDS. 77

Figura 33. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento: (....) M-Ce. 78

Figura 34. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento: (....) M-Ce em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. 79

Figura 35. Imagens ópticas antes e após a polarização potenciodinâmica da superfície de aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de Ce. 80

Figura 36. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de Ce: (— —) M-Ce/PAni-HP (— —) M-Ce/POMA-HP, (— . —) M-Ce/PAni-POMA-HP. 82

Figura 37. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de Ce: (— —) M/PAni-H₂SO₄ (— —) M-HP/POMA-H₂SO₄, (— . —) M-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄. 82

Figura 38. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço 84

carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de Ce: (— —) M-Ce/PAni-HP, (— —) M-Ce/POMA-HP e (— . —) M-Ce/PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Figura 39. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de Ce: (— —) M-Ce/PAni-H₂SO₄, (— —) M-Ce/POMA-H₂SO₄ e (— . —) M-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. 85

Figura 40. Imagens ópticas antes e após o ensaio de polarização de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de Ce recobertos com filme de polímeros sintetizados em HP e H₂SO₄. 89

Figura 41. Imagens obtidas no teste de aderência para o aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de Ce recobertos com PAni, POMA e blenda de PAni-POMA sintetizados em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄). 91

Figura 42. Imagens de MEV da superfície do aço carbono AISI 1020 revestido com camada de conversão do compósito de HP-Ce e o respectivo espectro de EDS. 92

Figura 43. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento: (— . —) M-HP-Ce. 93

Figura 44. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento (— . —) M-HP-Ce em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. 93

Figura 45. Imagens ópticas antes e após a polarização potenciodinâmica da superfície de aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP-Ce. 95

Figura 46. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camada de conversão de HP-Ce: (— —) M-HP- Ce/PAni-HP (— —) M-HP-Ce/POMA-HP, (— . —) M-Ce/PAni- 96

POMA-HP.

Figura 47. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camada de conversão de HP-Ce: (— · —) M-HP-Ce/ PAni-H₂SO₄, (— —) M-HP-Ce/POMA-H₂SO₄, (— · —) M-HP-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄. 96

Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de HP-Ce: (— —) M-HP-Ce/PAni-HP, (— · —) M-HP-Ce/POMA-HP e (— · —) M-HP-Ce/PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. 99

Figura 49. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de HP-Ce: (— —) M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄, (— · —) M-HP-Ce/POMA-H₂SO₄ e (— · —) M-HP-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. 100

Figura 50. Imagens ópticas de antes e após o ensaios de polarização de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de HP-Ce recobertos com filme de polímeros sintetizados em meio de HP e de H₂SO₄. 103

Figura 51. Imagens obtidas no teste de aderência para o aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de HP-Ce recobertos com PAni, POMA e blenda de PAni-POMA sintetizados em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄). 104

Índice de Tabelas

Tabela 1. Condições de obtenção da camada de conversão de ácido fítico e à base de óxidos de cério	37
Tabela 2. Principais atribuições de bandas no espectro FTIR de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA desdopado, sintetizados em meio de ácido fítico e de ácido sulfúrico	44
Tabela 3. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com recobrimentos de PANi-HP, POMA-HP e PANi-POMA-HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L	52
Tabela 4. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com recobrimentos de PANi-H ₂ SO ₄ , POMA-H ₂ SO ₄ e PANi-POMA-H ₂ SO ₄ em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L	53
Tabela 5. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camada de conversão de HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L	64
Tabela 6. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP recobertos com PANi-HP, POMA-HP e blenda de PANi-POMA-HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L	69
Tabela 7. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP recobertos com PANi-H ₂ SO ₄ , POMA-H ₂ SO ₄ e blenda de PANi-POMA-H ₂ SO ₄ em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L	70
Tabela 8. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de Ce em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L	79

Tabela 9. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de Ce recobertos com PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L 84

Tabela 10. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de Ce recobertos com PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L 85

Tabela 11. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP-Ce em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L 94

Tabela 12. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP-Ce recobertos com PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L 99

Tabela 13. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP-Ce recobertos com PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L 100

Índice de abreviaturas e símbolos

$C_6H_{18}O_{24}P_6$: Ácido fítico (HP)

H_2SO_4 : Ácido sulfúrico

HP-Ce: Compósito de ácido fítico e cério

CCHP: Camada de conversão de ácido fítico

CCCe: Camada de conversão de cério

CCCHP-Ce: Camada de conversão do compósito de ácido fítico e cério

PAni: Polianilina

POMA: Poli-o-metoxianilina

AISI: Instituto Americano de Ferro e Aço (*American Iron and Steel Institute*)

PPy: Polipirrol

E_{corr} : Potencial de corrosão

j_{corr} : Densidade de corrente de corrosão

PCA: Potencial de circuito aberto

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios –X

PP: Polarização Potenciodinâmica

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

UV-Vis: Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

FTIR: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

EIS: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

ERH: Eletrodo de referência de hidrogênio (*Reference Hydrogen Electrode*)

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

Capítulo 1

Introdução

Aço carbono é o aço mais utilizado na indústria de construção e de máquinas e de estruturas em geral, apesar de apresentar fraca resistência frente à corrosão. Devido a sua importância, sua superfície tem necessidade de proteção e para isso, são utilizadas diversas técnicas de proteção dentre as quais, os revestimentos orgânicos e inorgânicos. Atualmente os revestimentos anticorrosivos mais usados contém metais pesados como Pb/Cr e Ni, que criam problemas ao meio ambiente e a saúde pública. Nesse contexto, novas alternativas estão sendo pesquisadas no sentido de proteger o aço carbono de um modo ambientalmente amigável. Polímeros condutores (PC) constituem uma alternativa aos revestimentos anticorrosivos não ambientalmente amigáveis. Assim, a polianilina (PAni) e seus derivados, como a poli-o-metóxianilina (POMA), podem oferecer uma boa alternativa na proteção à corrosão por serem de baixo custo e fácil de processar. Para que a PAni e seus derivados tenham uma boa aderência ao substrato de aço carbono, são necessários pré-tratamentos de conversão.

Como os pré-tratamentos de conversão comumente usados para o aço carbono, nomeadamente, os processos de fosfatização e cromatização não são ambientalmente amigáveis, neste trabalho se estuda a possibilidade de uso de ácido fítico e sais de terras raras, por exemplo,

de cério, assim como a combinação entre eles na promoção de adesão e proteção aos revestimentos poliméricos. O ácido fítico (HP) é atóxico a sua estrutura oferece a possibilidade de formar complexos com vários íons metálicos e ligações com revestimentos orgânicos. Síntese de PC em diferentes meios, como em ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fítico (HP) são realizados com o intuito de diversificar a morfologia e propriedades dos revestimentos poliméricos. Técnicas eletroquímicas, nomeadamente, potencial de circuito aberto (PCA) e polarização potenciodinâmica (PP), assim como teste de aderência foram usadas para avaliar o desempenho dos revestimentos no que respeita a aderência e proteção contra a corrosão. Para melhor avaliar as propriedades protetivas dos revestimentos e a influência de diferentes pré-tratamentos na adesão e proteção contra a corrosão, as curvas de PP são obtidas antes e após 2 h de imersão em solução salina de NaCl 0,6 mol/L e comparações entre diferentes revestimentos (PAni, POMA e blenda de PAni-POMA) em diferentes tratamentos (HP, Ce e HP-Ce) são analisados.

De forma geral, a presente tese está organizada em Capítulo 1, no qual é abordado o levantamento bibliográfico sobre corrosão, polímeros condutores e camadas de conversão; Capítulo 2 com a apresentação dos objetivos do trabalho; Capítulo 3 onde são descritos os procedimentos experimentais; Capítulo 4 onde são apresentados os resultados experimentais e a discussão correspondente; Capítulo 5 com as conclusões.

1. 1 Aço carbono

O aço carbono é uma liga contendo ferro e carbono (Fe-C) produzida em alto-forno, contendo até 2% de carbono e outros elementos químicos residuais tais como o silício, manganês, fósforo, enxofre e oxigênio, resultantes do processo de fabricação e da matéria prima. O minério de ferro e coque são as principais matérias primas do referido processo, que após a redução do minério obtém-se o ferro-gusa que é processado e transformado em diversos tipos de aço [1]. De acordo com o teor de carbono, o aço carbono pode ser classificado [2] em:

Aço doce $0,008 < \% \text{ C} < 0,15$

Aço baixo carbono $0,15 < \% \text{ C} < 0,30$

Aço médio carbono $0,30 < \% \text{ C} < 0,50$

Aço alto carbono $0,50 < \% \text{ C} < 2,10$

Apesar da sua fraca resistência à corrosão, o aço carbono é o material mais usado para a construção de estruturas e equipamentos devido as suas propriedades mecânicas e ao baixo custo de obtenção e de processamento. Por esses fatos compreende-se a importância que se atribui a corrosão do aço carbono e a necessidade de sua proteção contra o ataque dos agentes corrosivos [3].

1. 2 Fenômeno de corrosão

A corrosão é a deterioração de um material metálico, por uma reação química ou eletroquímica com o meio ambiente. As reações de corrosão transformam os metais puros em compostos semelhantes aos encontrados na natureza, portanto, a corrosão corresponde ao inverso do processo siderúrgico. A deterioração de materiais causada pela corrosão faz com que o desempenho deixe de satisfazer os fins a que se destinam nas mais variadas atividades, como por exemplo, indústrias química, petroquímica, naval, construção civil etc. Cerca de metade das falhas dos materiais tem sido atribuídas ao fenômeno de corrosão, resultando em desperdícios de investimentos, perdas de vidas humanas devido falta de segurança dos equipamentos. Cerca de 20% do aço produzido no mundo destina-se a reposição de estruturas ou instalações corroídas e os custos de manutenção e reposição de peças danificadas atingem somas astronômicas [3-5].

1. 3 Meios corrosivos

As estruturas metálicas de modo geral estão expostas a diferentes meios corrosivos: a atmosfera, a água, o solo, os produtos químicos e muitos outros, ocorrendo diferentes mecanismos de corrosão nesses ambientes.

A atmosfera

O principal agente deste tipo de corrosão é o oxigênio e em menor extensão o dióxido de enxofre, o sulfeto de hidrogênio, vapor de água, os halogênios entre outros. O ferro e suas ligas não sofrem alterações significativas no ar seco, mas em atmosferas úmidas e com chuva, o ferro se enferruja e a camada de ferrugem não é aderente, é porosa e não protege o metal. Portanto, o ferro e suas ligas devem ser protegidos por um revestimento adequado, receber adição de elementos de ligas ou fazer uma seleção de materiais mais adequada [4].

Águas naturais

As águas naturais incluem águas não salinas, salinas, poluídas ou não, encontradas em córregos, rios, lagos, lagoas e também água da chuva, de mar, da neve, do poço e águas tratadas. Os ambientes marinhos, com uma atmosfera rica em cloreto, constituem-se como um meio agressivo aos materiais de modo geral. Um material em contato permanente com este tipo de água sofrerá processo de corrosão, sendo que as quantidades de oxigênio e de cloreto no meio podem determinar o grau de ataque ao metal. Os aços, por exemplo, por serem muito utilizados em componentes para a indústria náutica poderão estar em contato contínuo com este meio [4]. Dessa maneira, uma vez que nada pode ser feito para alterar o processo de termodinâmica da corrosão, o que deve ser focado então é o controle da dinâmica (evidenciando a cinética e/ou alteração do mecanismo) do processo para minimizar os efeitos decorrentes deste processo [6].

O solo

As propriedades corrosivas do solo dependem da acidez, resistividade elétrica e a natureza da textura do solo. Em solos ácidos a velocidade de corrosão depende do pH do solo, dos sais dissolvidos e da presença de oxigênio que age como despolarizante catódico. A presença de bactérias e microrganismos no solo acelera a velocidade de corrosão subterrânea. As bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato atuam como despolarizadora da reação catódica, tornando o solo agressivo. As estruturas enterradas nos solos como: oleodutos, gasodutos, fundações metálicas de edifícios, tanques de petróleo, tubulações de distribuição de água das cidades, devem ser protegidas com o emprego de revestimento adequado por meio de proteção catódica [4].

1. 4 Mecanismos de corrosão

Em função do tipo de material e do meio corrosivo, tem-se dois mecanismos básicos de corrosão: o químico e o eletroquímico. No mecanismo químico há reações químicas diretas entre o material que pode ser metálico ou não metálico e o meio corrosivo sem transferência de cargas ou elétrons. Tem-se como exemplos deste mecanismo: reação de ferro, alumínio e cobre, com cloro em altas temperaturas, com formação de cloretos [4]. No mecanismo eletroquímico ocorrem reações químicas que envolvem a transferência de elétrons através de uma interface em presença de eletrólitos. O mecanismo de corrosão eletroquímica se traduz no funcionamento de uma célula galvânica onde se requer uma área anódica, catódica e um eletrólito. A reação anódica

envolve a dissolução do metal ou transformação em outro composto como óxido, sal entre outra, tendo como consequência a corrosão. A reação catódica envolve a redução de espécies presentes no meio sem intervenção do metal com o consumo de elétrons. Conforme mostram os mecanismos apresentados a seguir [5].

Reação anódica – oxidação do metal ferro:

A reação catódica. Envolve vários tipos de redução, sendo as mais importantes:

Os íons metálicos, por exemplo, Fe^{2+} , e íons OH^- migram em direções opostas e encontram-se numa região intermediária formando hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

O $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formado transforma-se em outros produtos de corrosão. Em função do teor de oxigênio presente pode-se ter:

em meio com baixo teor em oxigênio temos formação de magnetita

em meio aerado tem-se a oxidação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$, formando $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

O produto final da corrosão, ou seja, a ferrugem é: Fe_3O_4 (preta) e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (castanho-avermelhado).

A concentração de H^+ e de oxigênio no meio tem uma grande influência na corrosão eletroquímica. Quanto maior a concentração dessas espécies químicas no meio mais intenso será a corrosão eletroquímica. O oxigênio pode agir como acelerador de corrosão em meio aerado ou até certo ponto como protetor de corrosão, reagindo com a superfície do metal formando óxidos protetores, por exemplo, Cr_2O_3 , Al_2O_3 e TiO_2 tornando o metal passivo [4].

Figura 1– Estrutura da dupla camada elétrica. Fonte: Wolyne, S. , 2013, p. 22.

1.5 Potencial de eletrodo

Foi dito anteriormente que o mecanismo de corrosão eletroquímica se traduz no funcionamento de uma célula galvânica. O seu funcionamento envolve uma grandeza que se denomina potencial de eletrodo. O seu aparecimento se baseia no fato de um metal em contato com um eletrólito desenvolver-se uma diferença de potencial. A diferença de potencial na interface solução-metal é o fator muito importante no controle dos produtos e da velocidade da reação do eletrodo.

A diferença de potencial é causada pela presença de camadas de cargas na superfície: elétrons no metal e excesso de cátions ou ânions no eletrólito, conforme ilustrado na Figura 1. Esse arranjo é conhecido como dupla camada elétrica que é formada pela presença da camada de Helmholtz (interna e externa), parecida a um condensador elétrico, e de uma camada difusa (camada de Gouy-Chapman). A magnitude desse potencial pode ser variada mediante a aplicação de um potencial externo ou por uma reação no eletrodo [7].

Figura 2 – Diagrama de Pourbaix para Fe-H₂O. Fonte: Townsend JR., H. E. *et al.*, 1970, p. 348.

Em eletroquímica os potenciais dos eletrodos reversíveis correspondem ao equilíbrio metal-solução de seus íons, cujos valores relativos de potenciais são determinados experimentalmente usando-se o eletrodo padrão de hidrogênio (eletrodo de referência), fixado como tendo potencial zero. O potencial medido em volt de um metal imerso em uma solução 1 M de seus íons a temperatura de 25°C chama-se potencial padrão. No campo prático de corrosão ocorre, mais frequentemente, o caso do metal estar em contato com vários íons diferentes dos seus. Essas condições não permitem estabelecer as condições de equilíbrio reversível, porque ocorrem, também, outras reações, por isso, os potenciais medidos nessas são chamados de potenciais de eletrodos irreversíveis.

Nas reações de corrosão o potencial real resultante de vários processos nos eletrodos é chamado de potencial de corrosão, que pode ser medido facilmente usando um eletrodo de referência, essa medida também é designada como medida de potencial de circuito aberto [4].

O papel do potencial do eletrodo na definição dos produtos de reação de corrosão pode ser facilmente observado no diagrama da Figura 2 conhecido como diagrama de Pourbaix [8]. Esse diagrama mostra as formas estáveis do ferro e os produtos de corrosão em função do potencial e pH do ferro, a temperatura ambiente, pressão de 1 atm e na presença de água como solvente.

Como mostra o diagrama, a região abaixo de -0,80 V o ferro metálico é a forma estável, nessa região não é possível haver a corrosão, essa é a região de imunidade do ferro. A potenciais elevados e a valores de pH ácidos formam-se íons ferrosos, e os íons férricos são produzidos a potenciais mais altos, essa é a região onde se produzirá a corrosão. Para um amplo intervalo de pH e altos potenciais localiza-se a região de passividade caracterizada pela formação de óxidos estáveis na superfície do metal, Fe_3O_4 para potenciais menores e Fe_2O_3 para potenciais maiores, a velocidade de corrosão é muito baixa nessa região. A formação de filmes de óxidos aderentes e compactos na superfície de metais tem como consequência a diminuição de taxa de corrosão, esse é o caso do filme de Fe_2O_3 que se forma à temperatura ambiente. Entretanto, a proteção por passivação se for imperfeita a corrosão ocorrerá e haverá um ataque localizado, e ainda, pode ser perigosa em meios contendo íons agressivos como Cl^- [4].

Diagramas de Pourbaix são largamente usados na tecnologia de corrosão para prever as condições de formação dos produtos de corrosão, porém, tem limitações pelo fato de ser termodinâmico e não dar-nos informações referentes à velocidade de corrosão de um sistema eletroquímico que tem uma grande importância numa situação prática.

1. 6 Técnicas de proteção contra a corrosão

Com o conhecimento dos meios corrosivos e suas características responsáveis pela deterioração dos materiais foram desenvolvidos métodos eficazes para combater a corrosão. Atualmente várias técnicas anticorrosivas têm sido utilizadas, sendo as mais importantes: proteção catódica, proteção anódica e de revestimentos protetores metálicos e não metálicos (inorgânicos e orgânicos). Como exemplo de proteção catódica pode-se citar o uso de ânodos de sacrifício, onde o metal protegido comporta-se como cátodo (sujeito a processos de redução) e o

metal de sacrifício como ânodo e sofrerá corrosão. Na proteção anódica o metal a ser protegido comporta-se como ânodo, essa técnica de proteção baseia-se na formação de um filme passivador. Além das técnicas de proteção mencionadas, temos também diferentes tipos de revestimentos anticorrosivos inorgânicos que podem ser aplicados na superfície metálica pelos processos de: cromatização, fosfatização, cerâmico e de siloxanos e de revestimentos anticorrosivos orgânicos. O principal mecanismo destas técnicas de proteção é baseado por barreira física, podendo atuar como inibidor anódico ou catódico. A barreira física conferida por um revestimento à superfície de um metal deve ser resistente, contínuo sem rachaduras e trincas, aderente à superfície metálica e deve apresentar espessura conveniente [3, 4].

Geralmente um sistema de cobertura aplicado em estruturas metálicas industriais é constituído por três camadas sobrepostas. A primeira é a camada de conversão constituída por uma camada inorgânica (óxidos, hidróxido ou sal do metal) que tem objetivo de promover a resistência à corrosão e/ou aderência entre o substrato e o primário (*primer*). Os mais utilizados são as camadas de fosfatos (aplicados sobre o metal ou liga metálica) e a de cromatos (aplicado sobre metal, camada de óxido ou fosfato). O primário (*primer*) é um revestimento orgânico anticorrosivo, contém pigmentos responsáveis pela proteção contra a corrosão, geralmente metais pesados, constitui a segunda camada de um sistema de cobertura. A terceira camada serve como barreira física principal contra a influência dos agentes corrosivos do meio, é a camada de topo, geralmente é constituída por resinas orgânicas [4].

Os primários mais usados nas indústrias são à base de metais pesados, como por exemplo, crómio em forma de fosfatos de crómio, chumbo, em forma de óxidos de chumbo entre outros, que apresentam ação tóxica sobre os seres humanos e não são ambientalmente amigáveis. Portanto, estudos alternativos têm sido realizados no sentido de substituir esses processos por outros menos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente [1]. Os polímeros condutores (PC) constituem uma boa alternativa aos revestimentos anticorrosivos a base de metais pesados como agente protetor contra a corrosão em ligas de ferro.

1. 7 Polímeros condutores

Os polímeros condutores (PC) são polímeros orgânicos que combinam propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes a dos metais e semicondutores inorgânicos. O primeiro

Figura 3- Estrutura da polianilina na forma base. Fonte: Pud, A. *et al.* , 2003, p. 1704.

polímero condutor foi obtido em 1977 pela dopagem do poliacetileno por agente dopante oxidante ou redutor, é o polímero que tem maior condutividade elétrica entre os polímeros [9] e, é comparável com o metal cobre. O efeito condutor ocorre devido a ligações duplas conjugadas que, quando exposta a agentes dopantes (oxidantes ou redutores) permitem a mobilidade dos elétrons ao longo da cadeia polimérica tornando-a um condutor. A esta classe de polímeros dá-se o nome de polímeros condutores intrínsecos. Os elétrons π podem ser facilmente removidos (ou adicionados) sem destruir as ligações σ , fundamentais para a estabilidade da molécula [9]. Outra classe de polímeros condutores que conduzem corrente elétricas através do fluxo de partículas carregadas (íons) em seu interior ou ao longo da cadeia são os chamados polímeros condutores iônicos.

Com relação ao poliacetileno dopado, a sua elevada instabilidade térmica, ambiental e dificuldades relativas à sua processabilidade inviabilizaram aplicações tecnológicas do polímero o que estimulou a procura de outros polímeros condutores como polifenilacetileno, polifenilenos, politiofenos, polipirrol e polianilinas [10]. Dentre os polímeros pesquisados a polianilina e seus derivados tiveram maior destaque pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade e facilidade de polimerização e dopagem, e baixo custo [11, 12].

A polianilina na sua forma de base apresenta a estrutura representada na Figura 3, constituída por y unidades alternadas repetitivas na forma reduzida (benzenóides) e $(1-y)$ na forma oxidada (quinoides). PANi pode existir em três estados de oxidação, leucoesmeraldina (forma reduzida, $y = 1$), pernigranilina (forma oxidada, $y = 0$) e base esmeraldina (parcialmente oxidada, $y = 0,5$), essas são as formas isolantes de polianilina (Figura 4(A)). A base esmeraldina pode ser dopada para se obter o polímero na forma de sal esmeraldina que é a forma condutora da PANi (Figura 4(B)). Essa dopagem é feita por protonação na presença de um doador de prótons (ácidos fortes em geral) [12,13], sendo que o grau de protonação da base depende do grau de oxidação do polímero e a acidez da solução dopante. A polianilina dopada é formada por cátions

(A)

(B)

Dopagem por protonação

Figura 4. Estrutura da polianilina em três estados de oxidação (A) e formação da banda de condução polarônica (B). Fonte: Pud, *et al.*, 2003, p. 1704.

Figura 5- Estrutura da poli-o-metoxianilina na forma base. Fonte: Hasik, M. *et al.* , 2004, p342.

radicais de poli(semiquinona), que originam uma banda de condução polarônica (Figura 4(B) que é responsável pela condução elétrica. Sal de esmeraldina (forma dopada) pode ser sintetizado facilmente por polimerização oxidativa química ou eletroquímica de anilina, e pode ser desdopado por solução de hidróxido de amônio formando base de esmeraldina.

Polímeros solúveis podem ser obtidos com a introdução de grupos característicos polares e de grupos alquila à cadeia principal do polímero. Assim, as polianilinas substituídas no anel benzênico ou no nitrogênio podem ser polimerizadas pela rota química e eletroquímica, por exemplo, as orto-substituídas no anel por grupos alcóxila (Figura 5) e alquila [12,14-16].

A PANi pode formar blendas com qualquer outro tipo de polímero; as principais vantagens dessas blendas são: boas propriedades mecânicas, boa processabilidade e controle de condutividade [12].

Dependendo das condições de síntese e de dopante utilizados, PANi e seus derivados podem apresentar características diversas, pelo que, uma variedade de estruturas amorfas e cristalinas de PANi podem ser obtidas [12]. Uma das estratégias para obter polímeros com características morfológicas diferenciadas é o uso de diferentes meios ácidos de síntese.

Vários estudos já foram realizados nesse sentido e estão reportados na literatura [15,16,19-23]. Dhaoui *et al.* [23] prepararam PANi em meios ácidos dicloroacético (DCA) e tricloroacético (TCA) por oxidação química de anilina. Os autores observaram estrutura granular de PANi preparada em meio TCA e uma estrutura esponjosa derivado de pequenos grânulos para PANi preparada em meio DCA. Os autores concluíram sugerindo, que as diferenças observadas na morfologia são devidas as diferenças nas condições ácidas durante a polimerização, que por sua vez depende da capacidade de dissociação dos respectivos ácidos.

Apesar de haver vários estudos descritos na literatura sobre a polimerização química de PANi e seus derivados em diferentes ácidos (orgânicos e inorgânicos), estudos sobre a

polimerização química em meio de HP são raros, assim como, sobre os seus efeitos anticorrosivos em metais e ligas de ferro pelo filme polimerizados quimicamente. Contudo, são encontrados estudos sobre síntese eletroquímica de filmes de polipirrol sobre superfícies de cobre em meio HP para proteção contra corrosão [24], e recentemente foi publicado um trabalho sobre a síntese química de PANi em meio de HP e estudos dos seus efeitos anticorrosivos em aço carbono AISI 1020 [25] relacionado com este projeto.

A polianilina e seus derivados têm sido usados em inúmeras aplicações tecnológicas, dentre as quais se menciona o seu uso como agente protetor contra a corrosão em ligas de ferro [12].

Pela primeira vez De Berry em 1985 [26] observou que a polianilina eletrodepositada sobre superfície do aço inoxidável ferrítico reduz consideravelmente a taxa de corrosão em solução de ácido sulfúrico através de proteção anódica, ele verificou que a PANi mantém o metal no estado passivado pela formação de óxidos de ferro. Wessling [27] estudou aço inoxidável, cobre e ferro revestidos com PANi e observou que o potencial de corrosão é deslocado para valores mais positivos e a densidade de corrente diminui comparados com o substrato sem recobrimento, e mostrou que o revestimento de PANi induz a formação de um óxido na superfície do metal e repara qualquer degradação química na interface metal/óxido. A partir desses trabalhos, vários outros autores começaram a investigar a aplicação dos PC, sobretudo a PANi e os seus derivados, como revestimentos anticorrosivos [28-33].

Kraljić *et al.* [28] eletropolimerizaram a anilina sobre o aço inoxidável AISI 420 e aço de baixa liga em meios H_2SO_4 e H_3PO_4 usando voltametria cíclica. Os autores observaram que PANi no estado de sal de esmeraldina protege o aço AISI 420 contra a corrosão em meios de solução H_2SO_4 e H_3PO_4 pela estabilização da camada de óxido formada na superfície do aço durante a polimerização e previne o processo de dissolução do metal. Observaram também, que a camada de PANiPO₄ oferece melhor proteção contra a corrosão comparada com a de PANiSO₄ e que em aços de baixa liga, PANi protege durante pouco tempo.

Ganash *et al.* [29] depositaram filmes de PANi sobre o aço inoxidável 304 em meios de H_2SO_4 e H_3PO_4 usando voltametria cíclica. Os autores observaram que a morfologia dos filmes obtidos é diferente: o filme PANiSO₄ é esponjoso e o filme PANiPO₄ apresenta-se em forma de estrelas rígidas e que ambos os filmes protegem o aço 304 em ácido sulfúrico concentrado e quente, deslocando o potencial de eletrodo para valores positivos. O filme de óxido formado na interface de filme de PANiSO₄ e aço é espesso e enriquecido com Fe, Cr e Ni, enquanto que o

filme de óxido formado na interface de PANiPO₄ e aço é muito fino e deficiente em Cr, mas tem excelente efeito de barreira física, o que justifica a sua elevada resistência à corrosão.

Vera *et al.* [30] sintetizaram polianilina (PANi) e poli-o-metoxianilina (POMA) por oxidação química dos referidos monômeros com (NH₄)₂S₂O₈ em meio ácido nítrico, os polímeros obtidos foram convertidos em base de esmeraldina por uma solução de NH₄OH 0,1 M. A resistência contra a corrosão desses revestimentos em substratos de aço carbono e cobre foram avaliados em solução de NaCl 3,5%, por técnicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica. Os autores demonstraram que os filmes de PANi e POMA protegem aço carbono e o cobre contra a corrosão e que o comportamento anticorrosivo dos polímeros deve-se a formação de um filme de óxido homogêneo na interface metal-polímero devido a redução do polímero, sobretudo de PANi. Para o filme de POMA nenhuma evidência foi observada na formação de filme de óxido, o que explica a baixa eficiência na proteção em relação à PANi.

Schauer *et al.* [31] investigaram a proteção contra a corrosão do ferro com PANi como primário (PANi-P) usando resina epóxi como acabamento de topo. Para o efeito foram usadas técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e potencial de circuito aberto e teste de aderência. Os autores constataram resistência muito elevada para resinas epóxis e para PANi-P uma diminuição rápida de valores de resistência de polarização (R_p), acompanhado de formação de bolhas e manchas de corrosão, evidenciando degradação acentuada sem a camada de topo. A eficiência na proteção de PANi-P melhorou com a camada de topo. Os resultados de medidas de potencial mostraram potenciais mais positivos para PANi-P/EP1 e diminuição de potencial no sentido catódico para PANi-P e PANi-P/EP2.

Lu *et al.* [32] depositaram PANi obtida pela rota química sobre aço carbono e recobriram posteriormente, com resina epóxi, formando camada de topo e foi feito um corte com o intuito de observar os efeitos de corrosão. Foram usadas três tipos de amostras e estas foram testadas em soluções de NaCl 3,5% e HCl 0,1 N. Testes realizados por meio de polarização potenciodinâmica, e espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a PANi apresenta uma boa proteção à corrosão do aço carbono exposto a um ambiente corrosivo de solução de HCl diluído e NaCl. Os autores mostraram que a proteção resultou da formação de óxidos de ferro (γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄) e que os resultados até então obtidos com filmes de PANi apresentou baixa aderência com o substrato do aço carbono.

Ahmad *et al.* [33] aplicaram PANi desdopada dissolvida em dimetilsulfóxido (DMSO) em aços inoxidáveis (304 (austenítico), 410 (ferrítico) e 430 (ferrítico)) e em aço carbono SAE 1018 pelo método “*casting*” e fizeram um corte sobre o filme. O comportamento de corrosão foi avaliado pela técnica de potencial de circuito aberto (PCA) em solução de H_2SO_4 diluído e em solução contendo 0,2 N H_2SO_4 + 0,1 M NaCl e 0,15 M Na_2SO_4 . Os autores constataram que PANi em solução de H_2SO_4 protege substratos de aço inoxidável; o PCA no início diminuiu e, em poucos segundos voltou a subir com algumas flutuações, esse comportamento deveu-se a passivação da superfície do aço por PANi. Entretanto, ensaios com a solução contendo 0,2 N H_2SO_4 + 0,1 M NaCl e 0,15 M Na_2SO_4 o PCA diminuiu consideravelmente, devido a infiltração de eletrólito através de poros existentes na PANi o que permitiu a entrada de íon cloreto e o surgimento de pites e desprendimento do filme do substrato. Os autores concluíram que o problema era da falta de aderência entre o filme e o substrato. Para melhorar a aderência os autores fizeram diversos pré-tratamentos sobre o substrato do aço com agentes quelantes, ácido fosfórico e sulfonato de alizarina; essas substâncias formam camadas de conversão que promovem a aderência do polímero.

Estes e outros trabalhos [34-37] mostram que as propriedades de proteção contra a corrosão apresentada pelas polianilinas e seus derivados já são bem conhecidas. Contudo, a atenção principal deve ser voltada para a aderência do filme no substrato metálico como mostram alguns trabalhos citados. Para que o uso de PANi e seus derivados seja eficiente na proteção contra corrosão, é necessário que o substrato metálico possua aderência com o polímero, o que vai determinar a eficiência da barreira protetora. Em superfícies que contêm óxidos ou forma facilmente óxidos, esta aderência é desfavorecida. Segundo Seré *et al* [38] adesão é um fenômeno interfacial que ocorre entre duas superfícies próximas, pela ação de forças físicas e químicas. Existem dois tipos de adesão: (i) mecânica – obtida pela penetração de revestimentos nos poros ou rugosidades de superfícies metálica e (i) química – resulta de interações químicas entre o revestimento e o substrato que podem ser primárias (ligações covalentes ou iônicas, com energias entre 40 a 400 kJ) e ligações secundárias (ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações de dipolos etc.). Neste contexto, uma solução é fazer pré-tratamentos de conversão de superfícies metálicas para promover a aderência e/ou resistência à corrosão às coberturas

Figura 6. Estrutura básica de ácido fítico. Fonte: Oatway, L. *et al.*, 2001, p. 420.

poliméricas [39]. Os pré-tratamentos bastante usados na indústria são de fosfatização e cromatização por suas vantagens funcionais de proteção. Entretanto, esses pré-tratamentos produzem resíduos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana [1,40-42]. Assim, pré-tratamentos de conversão de superfícies metálicas com ácido fítico (HP), a base de sais de cério ou combinados podem ser alternativas menos agressivas à fosfatização e a cromatização na promoção a aderência e proteção contra a corrosão aos revestimentos poliméricos.

1. 8 Ácido fítico

Ácido fítico é uma substância atóxica e encontra-se em elevados teores nos cereais, sementes oleaginosas e legumes de plantas naturais e constitui cerca de 60-85% de reserva primária de fósforo (P) nos cereais e legumes [43-47]. Foi pela primeira vez identificada em 1855 e tem uma estrutura única (Figura 6) que é responsável pelas suas propriedades características [30].

Devido a sua larga ocorrência na natureza, sua importância na atividade biológica e vasta aplicação, o ácido fítico tem sido objeto de estudo em diferentes campos de ciência resultando em inúmeras publicações nas últimas décadas. Novas propriedades e aplicações do HP têm sido descobertas e relatadas na literatura [47,48].

O ácido fítico pode existir em duas conformações diferentes em solução aquosa dependendo de acidez, força iônica e natureza do cátion no eletrólito de suporte. A pH menor que 10 temos a conformação equatorial, na qual cinco grupos fosfatos são orientados na posição

Figura 7. Conformações do ácido fólico. Fonte: Quirrenbach, H. R. *et al.*, 2009, p. 25.

equatorial e um na posição axial (1-ax/5-eq), e a pH superior a 11, 3, a conformação axial, na qual cinco grupos fosfatos são orientados na posição axial e apenas um na posição equatorial (5-ax/1-eq) [46], como mostra a Figura 7.

O ácido fólico possui 12 prótons ionizáveis e tem uma grande capacidade de formar complexos com íons metálicos em toda a faixa de pH. Essa capacidade de formar complexos depende do número de grupos fosfatos desprotonados na molécula [44,45]. Assim, ácido fólico, forma complexos com os seguintes íons metálicos na ordem de estabilidade decrescente: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Em concentrações elevadas de HP o ferro é solubilizado na forma de Fe(III)1-fitato , enquanto que a baixas concentrações complexos de ferro precipitam como Fe(III)3-fitato e Fe(III)4-fitato [48], o que dá a possibilidade de formar camada de conversão quando em contato com superfícies metálicas de acordo com o mecanismo [49] apresentado a seguir:

- 1) A formação de camada de conversão de HP inicia com a ionização de HP (RH_{12}) que depende do valor de pH da solução

sendo $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{PO}_3)_6$

- 2) Simultaneamente ocorre reação anódica, dissolução de metal (M) na solução e formação de íons M^{2+}

- 3) Nas regiões catódicas ocorrem reações de íons H_3O^+ na formação de H_2

- 4) Os íons M^{2+} reagem com grupos fitatos na formação de fitatos de metal

Quando a concentração do composto insolúvel MRH_{10} atinge o produto de solubilidade, este gradualmente se deposita na superfície do substrato formando uma camada de conversão rica em hidróxidos e fosfatos, que pode beneficiar a combinação entre o substrato e o revestimento orgânico. Tintas anticorrosivas que contém ácido fítico produzem filmes que aumentam a flexibilidade, adesão e resistência à corrosão. [48].

1. 9 Camadas de conversão de ácido fítico

Uma revisão na literatura sobre o pré-tratamento de conversão de superfícies de aço carbono 1020 com HP na promoção de adesão e proteção à corrosão de revestimentos poliméricos como a PANi e POMA às superfícies metálicas, é quase inexistente. Contudo, vários trabalhos científicos foram encontrados relativos à pré-tratamento de conversão com ácido fítico, à maioria se refere ao ferro [50,51], cobre [52], ligas de alumínio [53,54], metal magnésio e ligas de magnésio [55-65], metal níquel [66] e aços galvanizados [67,68] cuja revisão permitiu desenvolver uma base de estudo para a otimização de parâmetros de pré-tratamento e pós-tratamento de superfícies para o aço carbono AISI 1020 com ácido fítico e sais de cério e posterior aplicação de coberturas poliméricas e avaliação contra a corrosão.

Ma *et al.* [50] investigaram o efeito inibidor de HP, Na_2SiO_3 , e mistura de HP + Na_2SiO_3 em aço carbono Q235, em solução de NaCl 5%. Os resultados indicaram que a eficiência de inibição de corrosão máxima da mistura HP + Na_2SiO_3 foi maior que a de HP e Na_2SiO_3 isoladamente, e que existe um efeito sinérgico dos dois inibidores de corrosão causado pelos elementos P e Si no HP e Na_2SiO_3 , respectivamente. Os resultados mostraram que o HP por si só não é um eficiente inibidor de corrosão para o referido substrato.

Gao *et al.* [51] usaram os métodos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica para investigar a influência de HP na corrosão de Fe nas condições ácidas e neutra. Os autores observaram que as moléculas de HP são adsorvidas na superfície do metal ferro em solução H_2SO_4 inibindo a corrosão, e o HP tende a reagir com íons dissolvidos de Fe (II) formando um complexo metálico com forte inibição anódica na superfície de ferro em solução de Na_2SO_4 .

Peca *et al.* [52] usaram o HP como inibidor de corrosão de metal Cu em solução NaCl 3%. Para estimular a adsorção de HP, três tratamentos diferentes de rugosidade foram usados: (i) oxidação-redução cíclica (ORC) em solução KCl 0,1 mol/L (ii) oxidação-redução cíclica (ORC) em solução H_2SO_4 2 mol/L e (iii) tratamento por imersão na solução HNO_3 por 30 s. No primeiro conjunto de experimentos, as medidas eletroquímicas foram feitas diretamente na solução NaCl 3% contendo diferentes concentrações de HP. No segundo conjunto de experimento, a amostra, primeiro foi imersa na solução de HP, e em seguida as medidas eletroquímicas foram feitas na solução NaCl 3%. Os resultados mostram que, quando o HP é adicionado diretamente na solução NaCl 3%, a amostra sem tratamento de superfície apresenta redução na taxa de corrosão na ordem de 65%, nas condições ótimas de 6h de imersão e de concentração de HP 0,1 mmol/L, comparada a amostra sem adição de HP. Quando a solução é previamente pré-tratada com a solução de HP antes de exposição na solução de NaCl 3%, os resultados indicam que a amostra tratada por ORC em solução H_2SO_4 2 mol/L, nas condições ótimas de 6h de imersão e concentração de HP 0,1 mmol/L, apresenta redução na taxa de corrosão na ordem de 77%. Os autores concluíram que o tratamento de rugosidade é necessário para que haja uma ligação entre a superfície de metal Cu e o HP na formação de uma camada homogênea e que o HP liga-se ao óxido de cobre existente na superfície do metal Cu.

Lin *et al.* [53] investigaram o efeito de pH, tempo de imersão e concentração do HP na resistência à corrosão da camada de conversão de HP na liga de alumínio 6063-Al. Os autores observaram que, para as condições otimizadas: concentração de HP 10,0 g/L, pH = 3,0 e o tempo de imersão 30 min, a densidade de corrente diminui de $3,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ para $0,019 \mu\text{A cm}^{-2}$ e que a resistência de polarização aumenta consideravelmente, e a camada de HP apresenta efeito inibidor nos processos de corrosão anódico e catódico.

Shi *et al.* [54] prepararam um filme de conversão de HP na superfície da liga de alumínio 2024-T3 nas condições ácidas, pH entre 1,37 a 6,5. O filme obtido entre pH 3,5 a 5,5 mostrou boas propriedades anticorrosivas. Os autores observaram que a pH abaixo de 3,0 devido a evolução rápida de hidrogênio, o filme apresenta-se com trincas e pequenos orifícios, enquanto a pH acima de 5,5, concentrações baixas de íons Al^{3+} resulta na má formação do filme de conversão, com limitação na proteção contra corrosão.

Jianrui *et al.* [49] usaram o ácido fítico como reagente principal na formação de camada de conversão sobre a superfície de liga de magnésio AZ91D. Essa camada foi posteriormente caracterizada por MEV e EDS e avaliada por métodos de evolução de hidrogênio, potencial de circuito aberto (PCA) e polarização potenciodinâmica (PP) em solução NaCl 3,5%. Os parâmetros de tratamento de superfície foram otimizados, tais como concentração do HP, pH, tempo de imersão e temperatura. Os autores concluíram que as condições ótimas para a obtenção de uma camada de conversão resistente à corrosão são: 0,5% ou 1% HP a 25 ou 60°C, pH = 3 ou 5 e 30 ou 60 min. Os autores verificaram que a camada de conversão obtida pelo tratamento de HP é semelhante a tratada com a solução de cromato, e que o filme obtido na superfície da liga é compacto e com algumas fissuras, e que os valores obtidos de potencial de circuito aberto, potencial de corrosão e de densidade de corrente de corrosão da amostra tratada com HP são próximos a amostra que contém camada de conversão de cromato, mas maiores em relação a amostra sem recobrimento. Com esses resultados os autores concluíram que a liga de magnésio AZ91D pré-tratada com HP pode aumentar a resistência à corrosão.

Cui *et al.* [55] estudaram a influência de concentração de HP no desempenho de formação da camada de conversão de HP sobre a liga de magnésio AZ91D, e concluíram que a camada de conversão formada entre 1 – 5 g/L HP é uniforme, e aquelas formada entre 20 – 50 g/L HP apresentam algumas fissuras na fase α , e que a camada formada por 5 g/L tem maior resistência à corrosão e densidade de corrente de circuito aberto (DCCA) diminui em seis ordens de grandeza em relação à amostra sem tratamento. Entretanto, os autores observaram que a camada formada por 1 g/L é muito fina para proteger o substrato durante longo tempo, ao contrário da camada formada por 5 g/L. Em outro trabalho [56] fixaram a concentração de HP a 5 g/L e temperatura a 20°C, variando o tempo de imersão para 15 min, 1 h e 3 h, e observaram que a camada de conversão da liga de magnésio para o tempo de imersão de 15 min apresenta-se compacta, sem trincas e homogênea comparadas com as do tempo longo de imersão. A análise da composição de

elementos na camada de conversão por XPS revelou a presença de elementos O, Mg, C, P e Al, a presença de P, C e parcialmente, de O na camada provém do HP durante o processo de formação da camada de conversão. Esses resultados foram posteriormente validados por análise de FTIR. Os autores notaram também, que a DCCA diminuí nos primeiros 15 minutos de imersão e vai aumentando gradualmente, o que mostra que a camada de conversão formada durante os 15 minutos apresenta melhor resistência à corrosão. A DCCA da amostra tratada diminui em dez ordens de grandeza comparada com a amostra sem recobrimento e a densidade de corrente anódica é menor para a amostra tratada com HP comparada com a amostra da liga de magnésio sem recobrimento, o que mostra elevada resistência à corrosão.

Gao *et al.* [57] trabalharam com a liga Mg-Li e otimizaram os parâmetros de tratamento para a formação de camada de conversão de HP por método ortogonal, tendo obtido as seguintes condições: concentração do HP 20 g/L, pH = 6, tempo de 10 min e temperatura 35 °C. Eles verificaram que o pH constitui fator importante para a formação da camada de conversão do HP. A análise de MEV mostrou morfologia uniforme com depósitos tipo “couve flor” na superfície da liga. Os ensaios eletroquímicos mostraram que o revestimento desloca o potencial de corrosão no sentido positivo e reduz a densidade de corrente em relação ao substrato sem tratamento, o que significa que a camada de conversão do HP aumenta a resistência à corrosão da liga Mg – Li.

Liang *et al.* [58] aplicaram um tratamento à liga de magnésio AZ31 com HP 20,0 g/L, pH: 8,0 – 10,0 (ajustado com NaOH), temperatura 298 K; tempo: 0,5 – 3 min; secagem a ar quente, precedidos por tratamentos com lixas, com álcalis e com mistura de ácido e sais. Os autores observaram por imagens de MEV uma camada de conversão transparente e compacta e o espectro IR obtido e comparado com o espectro do HP mostrou que a camada de conversão era composta por fitatos e óxidos ou hidróxidos. As curvas de polarização obtidas mostraram um aumento de 88 mV no potencial de corrosão da amostra tratada pelo HP em relação a amostra tratada com cromatos e a densidade de corrente diminuiu marcadamente em relação a amostra sem recobrimento, o que indica que o tratamento de conversão com HP melhora a resistência à corrosão da liga AZ31.

Liu *et al.* [59] estudaram o mecanismo de formação de camada de conversão de HP e a influência de parâmetros de processamento (tempo de imersão, temperatura, pH e concentração HP) na microestrutura e na resistência à corrosão de camada de conversão química de magnésio.

O potencial de circuito aberto de metal Mg imerso na solução de HP 0,5%, pH = 3 a 25 °C foi usado para monitorar o tempo de formação da camada de conversão de HP, e concluíram que o mesmo se forma durante 30 minutos. Os resultados obtidos de IR confirmaram que a camada de conversão é formada predominantemente de fitato de magnésio. O grupo hidróxido e o grupo fosfato carbóxico no fitato têm propriedades semelhantes de tintas de revestimentos orgânicos, o que beneficia a combinação entre o substrato e tintas de revestimentos.

Lin *et al.* [60] estudaram a influência de tempo de imersão no pré-tratamento da liga AZ91D-Mg com HP e usaram as técnicas polarização potenciodinâmica (PP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliar a resistência à corrosão da camada de conversão de HP formada na referida liga. Os autores concluíram que os processos anódicos e catódicos de corrosão da liga AZ91D-Mg em solução NaCl 3,5 % são inibidos com a camada de conversão de HP e a densidade de corrente diminui de 15,09 a 0,33 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ e a eficiência na proteção à corrosão foi de 97,8%, e ainda, a camada de conversão de HP na liga AZ91D-Mg torna-se mais compacta com o aumento de tempo de imersão acima de 30 min, a resistência e a impedância também aumentam com o tempo de imersão.

No sentido de reduzir ou eliminar fissuras em camadas de conversão de HP depositadas em metais e ligas de magnésio [59], Gupta *et al.* [61] investigaram o efeito de pós-tratamento térmico em camadas de conversão de HP depositado no metal magnésio feito a vácuo a 95°C por uma hora. Os resultados de MEV mostram que as amostras ficaram livres de microfissuras existentes antes de tratamento térmico, e que o mesmo tem como consequência um aumento na resistência à corrosão de metal magnésio. Em o outro trabalho, Gupta *et al.* [62] revestiram metal Mg com uma camada de conversão de HP (3h), seguido de um pós-tratamento com ácido esteárico por imersão (2 h). Foi observado que as fissuras existentes no revestimento de conversão de HP no metal Mg foram cobertas por impregnação da amostra na solução do ácido esteárico, e reduziu a infiltração de íons agressivos da solução para a superfície do metal Mg, reduzindo assim, a corrosão.

Zhang *et al.* [63] observaram que o efeito de pós-tratamento térmico na camada de conversão de HP no metal magnésio tem efeito não só na morfologia de superfície mas também, na composição química de camada de conversão de HP quando tratada a temperatura entre 300 e 400 °C. Os autores observaram à temperatura de 300 °C, variações morfológicas na camada de

conversão de HP, de fitato de magnésio amorfo a $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristalino. Como consequência, a resistência à corrosão aumentou consideravelmente.

Cui *et al.* [64] investigaram um novo sistema de proteção para a liga de Mg: liga AZ91D-Mg / filme de conversão de HP / revestimento orgânico como alternativa ao sistema AZ91D-Mg / filme de conversão de cromato / revestimento orgânico, a resina epóxi (sem pigmento anticorrosivo) foi depositada na superfície da liga com e sem pré-tratamento com HP e testaram o seu desempenho anticorrosivo por meio de ensaios eletroquímicos em solução NaCl 3%. Os autores concluíram que o sistema cuja superfície da liga foi pré-tratada com HP apresentou desempenho superior. No outro trabalho [65] os autores usaram três substratos diferentes, nomeadamente Mg, Al e a liga AZ91D-Mg e estudaram a influência da camada de conversão de HP como uma camada intermedia nas propriedades do revestimento orgânico nos referidos substratos. Os resultados mostraram que o processo de formação da camada de conversão é influenciado pela composição do substrato. Os autores constataram que a camada de conversão de HP no Al é mais fina e compacta comparada com a de Mg, e a de fase α da liga AZ91D-Mg é fina mas, mais densa do que a fase β , devido ao grau de ionização do elemento alumínio ser menor do que a do magnésio em solução. A superfície da camada de conversão de HP é rica em hidróxidos e fosfatos que melhoram a adesão entre o substrato da liga de Mg e o revestimento orgânico, aumentando a resistência à corrosão do revestimento orgânico.

1. 10 Camadas de conversão à base de óxidos de cério

As camadas de conversão de cromato baseado no Cr^{6+} têm sido usadas para reduzir a taxa de corrosão de aços galvanizados, assim como para a selagem de poros no processo de fosfatização devido formação de fosfato de crômio. Devido à toxicidade do crômio hexavalente e o fato de serem cancerígenos, muitos pesquisadores têm estudado como alternativa aos cromatos, as camadas de molibdatos, tungstatos, vanadatos e terras raras [69-79]. Tem sido reportado que camadas de conversão de metais de terras raras são uma das alternativas a camadas de cromatos, especialmente, cério que é ambientalmente aceitável e um inibidor eficaz contra a corrosão de metais como ligas de alumínio [72,73], aço galvanizado [67], ligas de magnésio [80,81] e ultimamente pesquisas mostram a sua eficácia em aços carbono [74-79].

O óxido $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ depositado na superfície de um metal oxidável pode apresentar propriedades auto reparadoras quando ocorrem danos na superfície de metal causados pela

corrosão, esse comportamento deve-se a interconversão de íons Ce^{3+} e $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ na solução aquosa [78], é suposto que o revestimento do referido óxido tenha um comportamento semelhante ao de revestimento de conversão de cromatos. A deposição do revestimento de conversão a base de óxidos de cério sobre superfície de um metal pode ocorrer por simples imersão numa solução de sal de cério durante alguns dias a pH próximo ao neutro [71,79], ou numa solução de sal de cério que contém H_2O_2 [78] a uma velocidade maior, ou ainda por eletrodeposição.

Onofre-Bustamante *et al.* [78] investigaram a influência de H_2O_2 na deposição de filmes de óxidos de cério por imersão de aço carbono comercial AISI 1010 na solução de várias concentrações de CeCl_3 (0,1, 1 e 10 g/L). Os autores verificaram que a adição de H_2O_2 no banho favorece a precipitação de óxidos e hidróxidos de cério na superfície do metal e aumenta a rugosidade com o aumento de concentração de sal de cério. Segundo os autores, a deposição de revestimento de conversão de cério foi eficiente à concentração de 0,1 g/L na presença de H_2O_2 0,3 mL/L. O mecanismo de formação de camadas de conversão de cério pode ser explicado do seguinte modo: quando o aço carbono entra em contato com a solução de cério, ocorre a dissolução espontânea de Fe na região anódica e redução de oxigênio na região catódica. O pH aumenta devido a redução de oxigênio molecular dissolvido na região catódica de acordo com as seguintes reações:

Superfície anódica

Superfície catódica

ou

Os resultados também demonstram que H_2O_2 tem um papel importante no banho de conversão na inibição de cristalização CeO_2 na ausência de H_2O_2 ; o passo para a formação de CeO_2 é via desidratação de $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

Por outro lado, quando o H_2O_2 é adicionado à solução, ele catalisa a produção de íons OH^- , permitindo uma precipitação rápida de cério ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) na área catódica por reação química, seguido pela formação da camada protetiva de CeO_2 .

Um segundo caminho para o CeO_2 pode ser também por via oxidação de íons Ce^{3+} para $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ e a subsequente desprotonação, oxidação, e reação de precipitação.

ou,

Os autores constataram que a aderência entre o polímero e o aço carbono AISI-1010 foi maior para a concentração mais baixa de banho de cério, 0,1 g/L, na presença de H_2O_2 0,3 mL/L. A diminuição na aderência do polímero para 1 e 10 g/L de solução de CeCl_3 pode estar associada ao processo de pré-tratamento com o banho de cério que afeta o desempenho entre diferentes interfaces.

Estudos feitos no uso de sal de cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para o controle de corrosão e evolução de hidrogênio em aço carbono 1018 em meios de HCl 0,5 mol/L e H_2SO_4 0,25 mol/L por Heakal *et al.* [79] mostram que a densidade de corrente diminui com o aumento da concentração de Ce^{3+} acima de 0,1 mmol/L, comparado com o branco. O potencial de corrosão desloca para valores negativos, indicando que o sal de cério atua como inibidor catódico, suprimindo redução de íons H^+ no aço carbono em ambos ácidos. Os resultados dos ensaios indicam que o desempenho de $\text{Ce}(\text{III})$ na proteção contra a corrosão do aço carbono é superior em HCl 0,5 mol/L do que em H_2SO_4 0, 25 mol/L.

Vakili *et al.* [77] fizeram pré-tratamento no aço com banho de cério nas seguintes condições: pH = 2,5, T = 25 °C e t = 10 min e posteriormente imersas num banho de tratamento com $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, nas seguintes condições: pH = 3,1, T = 25 °C e t = 30 min. A camada de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ foi utilizada para selar os poros provavelmente existentes na superfície da camada de conversão do aço. A resina epóxi foi posteriormente aplicada como revestimento de topo sobre a superfície do aço sem e com tratamento químico de Ce, Zn e Ce-Zn. Segundo os autores a análise de MEV mostrou que a camada de Ce composta por partículas aglomeradas e alguma porosidade foi modificada após o pós-tratamento da amostra com o banho de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, a porosidade diminuiu e a rugosidade aumentou com a formação de cristais de fosfatos na superfície da camada de Ce. Assim, a adesão de revestimento epóxi aumentou após o tratamento de superfície com camadas de conversão de Ce e Ce-Zn e foi maior no caso da camada de conversão Ce-Zn. Os autores concluíram também que o tratamento Ce-Zn promoveu a proteção contra a corrosão do revestimento epóxi para o aço, reduzindo as reações catódicas na interface revestimento/metal.

1. 11 Camada de conversão do compósito ácido fítico e óxidos de cério

Para melhorar o desempenho na proteção contra a corrosão de metais são feitos primeiramente pré-tratamentos e posteriormente pós-tratamento de conversão. Liu *et al.* [67] investigaram camadas de conversão de HP, Ce e Ce/HP formadas no substrato aço galvanizado. As soluções de ácido fítico (HP), sal de Ce e Ce/HP foram mantidas no intervalo de pH entre 2 e 4, intervalo de temperatura 34 – 47 °C tempo de imersão 80 s. Após a imersão das amostras, estas foram lavadas e secas com ar quente. Foram usadas técnicas eletroquímicas, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica em solução NaCl 0,5 mol/L para avaliar a resistência à corrosão. Os resultados mostraram que a camada de conversão de Ce/HP apresenta maior resistência à corrosão devido ao efeito sinérgico entre o cério e o ácido fítico. Íons de cério e ácido fítico podem formar quelatos que conduz a passivação ao aço galvanizado. Em outro trabalho, Liu *et al.* [68] investigaram camadas de conversão de HP, molibdato e Mo/HP formadas também no substrato do aço galvânico. Os autores concluíram que a camada de conversão de Mo/HP é mais compacta e oferece maior resistência à corrosão comparada a dos aços tratados com molibdato e HP isoladamente.

Zhang *et al.* [80] usaram a liga de terras raras Mg-11Li-3Al-0,5, e trataram o substrato inicialmente com sal de cério e ácido fítico e aplicaram no topo um revestimento híbrido

epóxi/SiO₂ a diferentes teores de sílica sendo que o teor de sílica ótimo de 3%. Os autores concluíram que o sistema HP/epóxi/SiO₂ é mais resistente à corrosão do que o sistema Ce/epóxi/SiO₂, devido a reação entre os grupos funcionais hidróxido e fosfato de HP com o revestimento híbrido epóxi/SiO₂, que aumenta a adesão entre os revestimentos.

Para o metal magnésio Jianrui *et al.* [81] estudaram a influência de pós-tratamento com cério na morfologia e resistência à corrosão da camada de conversão de HP (CCHP). Nesse estudo o HP foi usado como solução de conversão química para o metal Mg e a solução de CeCl₃ foi utilizada como solução de pós-tratamento. Primeiro a amostra foi imersa numa solução HP 0,5%, pH = 3, 25 °C por 30 min para se obter uma camada de conversão de HP na superfície de Mg e após a lavagem com água destilada e secagem a temperatura ambiente, a amostra foi imersa em solução de CeCl₃ 50 mmol/L, pH = 5, 40 °C por 5 min para a formação da camada de conversão do compósito (CCCHP), contendo HP e cério na superfície do metal Mg. Em relação à morfologia de CCHP e CCCHP, os autores observaram rachaduras em toda a superfície dessas camadas, e notaram que o tamanho das rachaduras de CCCHP são menores comparados com a de CCHP, e a distribuição de cério na superfície de CCCHP não é homogênea. Os ensaios de corrosão realizados em solução NaCl 3,5% por polarização potenciodinâmica e testes de evolução de hidrogênio mostram que a taxa de corrosão de CCCHP foi reduzida em pelo menos 50% comparada com a de CCHP devido ao fato da CCCHP ser mais compacta do que a CCHP, e inibir satisfatoriamente, o contato entre o meio corrosivo e o substrato. O seguinte mecanismo foi proposto para explicar a formação de CCCHP [15] na superfície de Mg: (i) dissolução do filme de óxido natural de Mg na sua superfície; (ii) transferência dos íons fitato e Mg²⁺ na interface da fase sólido-líquido e a reação entre eles com a formação de hidrogênio; (3) deposição de fitato de magnésio na superfície do substrato, e devido a ocorrência de uma atividade galvânica na superfície de CCCHP que resulta no aumento de pH tem-se o (4) crescimento das camadas compostas de hidróxido de cério e óxidos de cério e ainda, o complexo de ácido fítico e cério.

Gao *et al.* [82] formaram uma camada de conversão de HP por imersão na liga de magnésio AZ31D a partir de uma solução de HP contendo 4 g L⁻¹ de ácido fítico a 60 °C e pH igual a 2 durante 40 min e em seguida depositaram uma camada de conversão de cério por imersão na solução Ce(NO₃)₃ 0,06 mol/L, tempo de imersão 30 min, temperatura de 50 °C e solução H₂O₂ 4 mL L⁻¹ sob a camada de conversão de HP da liga. Segundo os autores, as imagens de MEV mostram uma camada de conversão de HP homogênea e algumas fissuras devido a evolução de

hidrogênio e estresse [15,16], e o resultado do espectro de EDS demonstra que a camada é composta por O, C, P, Mg, Al e Zn, e que a presença de elementos P, C e parcialmente O, provém de HP e Mg, Al e Zn da liga de magnésio AZ31D. Por outro lado, a camada de conversão do compósito formado entre HP e sal de cério é mais compacta do que a da camada formada somente por HP, e é composta de O, C, P, Mg, Al e Ce, os elementos P, C, Mg, Al e parcialmente O no compósito, provém da camada intermediária que é a camada de conversão de HP, e os elementos Ce e parcialmente O provém de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Os autores concluíram que a camada de cério foi formada sobre a camada de conversão HP, e que a mesma pode reparar fissuras na superfície da camada de conversão de HP. A polarização potenciodinâmica e a taxa de evolução de hidrogênio indicam que a amostra de compósito apresenta maior resistência à corrosão em relação às amostras sem recobrimento, com camadas de conversão de cromatos e conversão de HP em solução NaCl 3%.

O mecanismo proposto pelos autores de processo de formação da camada de conversão de cério sobre a camada de conversão de HP se resume como se segue: quando a amostra com a camada de conversão de HP é imersa na solução de conversão de cério com $\text{pH} = 3,0$, a camada de conversão de HP se dissolve e as seguintes reações ocorrem:

O íon RH_{10}^{2-} se ioniza na solução de conversão de cério como se segue:

Simultaneamente, o substrato de Mg abaixo da camada de conversão de HP com algumas fissuras se dissolve e o hidrogênio é libertado.

O grupo ativo de HP reage com íons de Ce^{3+} da solução de conversão de cério formando compostos quelatos que se depositam na superfície da camada de conversão de HP da amostra

Os íons OH^- formados na reação (30), provocam um aumento de pH na interface entre o substrato e a solução, e o hidróxido de cério precipita, depositando-se nas fissuras da camada de conversão da amostra

O $\text{Ce}(\text{OH})_4\downarrow$ se decompõe quando a camada de conversão do compósito é exposto ao ar.

Devido ao efeito reparador de camada de conversão de cério na camada de conversão de HP, a amostra com o compósito é compacta e apresenta boa resistência à corrosão.

Esses trabalhos mostram que o pós-tratamento de substratos com camada de conversão de HP com soluções de sais de cério reduz as imperfeições da camada inferior aumentando a resistência à corrosão.

No presente trabalho, PANi e POMA e blenda de PANi-POMA sintetizada em meios HP e sulfúrico (H_2SO_4) são usados como revestimentos anticorrosivo. O propósito do presente estudo é o de aplicar pré-tratamentos a superfície de aço carbono AISI 1020 para aumentar a resistência à corrosão e a adesão dos revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA. A otimização de condições de pré-tratamento é feita para a obtenção de melhor camada de conversão. A avaliação dos revestimentos poliméricos aplicados sob os substratos são realizadas por técnicas eletroquímicas. Os resultados obtidos por diferentes tratamentos são analisados e comparados.

Capítulo 2

Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral verificar o efeito de diferentes camadas de conversão na aderência e proteção contra a corrosão de revestimento de polianilinas. Esta aderência devido à importância frente os processos de corrosão, será quantificada com técnicas específicas de corrosão.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Sintetizar PANi, POMA e preparar blenda de PANi-POMA em meios HP e H_2SO_4 ;
- b) Otimizar as condições de pré-tratamento de conversão de superfície de aço carbono AISI 1020 com ácido fítico, sal de cério;
- c) Caracterizar morfológica, espectroscópica e eletroquimicamente os diferentes revestimentos poliméricos e camadas de conversão;
- d) Avaliar as propriedades anticorrosivas dos diferentes revestimentos poliméricos e camadas de conversão depositadas sobre aço carbono AISI 1020 por técnicas electroquímicas;
- e) Determinar a aderência de revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sobre o aço carbono AISI 1020 sem e com diferentes camadas de conversão.

Capítulo 3

Experimental

Neste capítulo serão descritos os reagentes, preparação de soluções e equipamentos, assim como os parâmetros utilizados para camadas de conversão síntese e caracterização dos polímeros e ensaios de corrosão.

3. 1 Reagentes

- Anilina, $C_6H_5NH_2$, (Mallinckrodt – 99, 5 %)
- O-metoxianilina, (Aldrich, 99, 7%)
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (J. T. Baker – 98 %)
- Persulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, (J. T. Baker – 98 %)
- N-metil-2-pirrolidona, NMP, (Mallinckrodt);
- Sulfato de cério (III) hidratado, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$, (Sigma-Aldrich);
- Peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , (Synth – 30 %);
- Hidróxido de amônio, NH_4OH , (Synth – 28-30%);
- Cloreto de sódio, $NaCl$, (Synth – P. A.);

- Solução de ácido fítico, $C_6H_{18}O_{24}P_6$, (Aldrich – 50 % (w/w) in H_2O);

Os reagentes empregados no preparo das soluções são de alto grau de pureza e foram utilizados como recebidos, com exceção de anilina e o-metoxianilina que foram bidestilados sob pressão reduzida em presença de óxido de zinco em pó e mantido a temperatura entre 0 e 5 °C.

A água deionizada para a preparação de soluções foi obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore).

3. 2 Preparação de soluções

1. A solução de NaCl 0, 6 mol/L foi preparada pesando uma quantidade requerida de NaCl sólido e dissolvendo-o em água deionizada num balão volumétrico de 1000 mL. A solução de NaCl 0, 6 mol/L foi usada para o ensaio de corrosão.
2. A solução de H_2SO_4 0, 5 mol/L foi preparada por diluição em etanol e outra em água deionizada de um volume apropriado de H_2SO_4 a 98% num balão volumétrico de 1000 mL. A solução de H_2SO_4 0, 5 mol/L em etanol e em água foi usada para a síntese química de PANi, e na preparação de eletrodo de hidrogênio.
3. A solução de ácido fítico 0, 5 mol/L foi preparada por diluição em água deionizada de um volume apropriado de HP a 50% num balão volumétrico de 1000 mL. A solução de HP 0, 5 mol/L foi usada para a síntese de PANi.
4. A solução de HP 0, 05 mol/L foi preparada por diluição em água deionizada de um volume apropriado de HP a 50% num balão volumétrico de 1000 mL. A solução de HP 0, 05 mol/L foi usada para preparar por diluição soluções de HP $1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$ e $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L para pré-tratamento de superfície de aço carbono AISI 1020.
5. A solução de $Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ 0, 5 g/L foi preparada pesando uma quantidade requerida de $Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ sólido e dissolvendo-o em água deionizada num balão volumétrico de 250 mL. A solução de $Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ foi usada para tratamento de superfície de aço carbono AISI 1020.

3. 3 Síntese química de PANi e POMA e preparação de blenda de PANi-POMA

Para a obtenção de PANi foi utilizada uma metodologia adaptada por Guimarães *et al.* [83], com algumas modificações. A síntese química foi realizada em meio de HP e de H_2SO_4 .

Inicialmente, duas soluções foram preparadas:

- Solução A: 11,5 g de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) foram dissolvidos em 20 mL de água deionizada.
- Solução B: 20 mL de anilina foram dissolvidos em 500 mL de solução alcóolica H_2SO_4 0,5 mol/L.

As soluções A e B foram mantidas em um banho de gelo a uma temperatura média de 5°C até atingir uma estabilidade. A solução B foi mantida em agitação constante, enquanto a solução A era adicionada lentamente a solução B do monômero. Após três horas de reação o polímero obtido foi filtrado e lavado com acetona em um funil de *Buchner* com papel de filtro *Whatman* número 5 com auxílio de um sistema a vácuo até o filtrado tornar-se incolor. Foi obtido um pó verde escuro referente à PANi no seu estado dopado. Em seguida o polímero dopado foi colocado em 1 L de solução de NH_4OH 0,1 mol/L e mantido sob agitação por 24 horas para a desdopagem. Novamente, o polímero foi filtrado, lavado com água e espalhado sobre placas de Petri para a secagem a vácuo a 50°C por 48 horas.

O mesmo procedimento foi utilizado para a síntese de POMA em solução aquosa de ácido sulfúrico e também de ácido fítico.

A blenda de PANi-POMA foi preparada em meios de HP e sulfúrico (H_2SO_4) misturando quantidades de PANi e POMA na proporção de 1:1 em um volume apropriado de NMP e agitou-se durante 6 horas e em seguida foi colocada em banho de ultrassom durante 2 h.

3. 4 Caracterizações de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA

3. 4. 1 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis)

A PANi, POMA e blenda de PANi-POMA desdopada foi dissolvida em NMP e posteriormente, os espectros de UV-Vis foram obtidos em um equipamento da Varian Cary modelo 2315 na faixa de 400 – 800 nm.

3. 4. 2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Foram confeccionadas pastilhas de KBr com a PANi, POMA e blenda de PANi-POMA desdopada e os espectros na região de infravermelho foram obtidos na faixa de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. em um equipamento da Bomem, modelo MB – 102 com a transformada de Fourier, com auxílio do programa Spectra Calc.

3. 4. 3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA foi investigada pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um microscópio eletrônico de varredura ZEISS – LEICA modelo DSM 440, operado com feixes de elétrons de 15 – 20 KV e diferentes ampliações.

3. 5 Preparação das amostras

As amostras utilizadas consistiram de discos de aço carbono AISI 1020 de 2, 0 cm de diâmetro e 0, 5 cm de espessura, com a seguinte composição nominal em peso: % (0, 18-0, 23) C, (0, 3-0, 6) Mn, (0, 040) P, (0, 05) S sendo o restante Fe [84].

As amostras foram lixadas mecanicamente usando lixas com diferentes granulometrias (100 a 1200 granas) e foram desengraxadas em etanol, em banho ultrassom por 5 minutos e em seguida polidas com uma dispersão de alumina 1, 0 μ m e finalmente, desengraxadas em etanol, em banho ultrassom por 10 minutos e secas a temperatura ambiente.

3. 6 Condições de obtenção da camada de conversão de ácido fítico e à base de óxidos de cério

As melhores condições de obtenção da camada de conversão de HP e de óxidos de cério (Ce) foram avaliadas com relação às suas influências no grau de cobertura superficial [85]. Os parâmetros testados são apresentados na Tabela 1.

A primeira variável avaliada para a obtenção da camada de conversão de ácido fítico sobre a superfície do aço carbono foi a concentração do ácido fítico. E seguiram-se outras variáveis do processo como pH e o tempo de imersão. Para a obtenção da camada de conversão à base de óxidos de cério, só a variável tempo de imersão foi testada, as restantes variáveis foram fixadas (concentração, pH e temperatura).

3. 7 Formação de camadas de conversão do compósito ácido fítico – óxidos de cério

As amostras previamente lixadas e polidas foram imersas em um banho de tratamento de conversão química de ácido fítico cuja composição foi otimizada para 1 mmol/L HP, pH = 3, 0

Tabela 1- Condições de obtenção da camada de conversão de ácido fítico e à base de óxidos de cério

Parâmetros	Camada de conversão	
	Ácido fítico	Óxidos de cério
Temperatura (°C)	25	25
pH	3, 4, 5, 6	4
Tempo de imersão (min)	5, 10, 15, 20	5, 10
HP (mol/L)	$1. 10^{-4}$, $1. 10^{-3}$, $1. 10^{-2}$	-
Ce ₂ (SO ₄) ₃ (mol/L)	-	$8, 799. 10^{-4}$
H ₂ O ₂ (30%) (mL/L)	-	3

(ajustado com NaOH), tempo de imersão 10 min e temperatura 25 ± 2 °C. As amostras pré-tratadas com ácido fítico foram enxaguadas com água destilada e secas a ar quente. Em seguida, foram imersas em um banho de tratamento de conversão química $8, 799. 10^{-4}$ mol/L Ce₂(SO₄)₃ e H₂O₂ (30%) 3 mL/L. O pós-tratamento foi feito a pH = 4, 0, tempo de imersão 5 min (previamente otimizado) e temperatura 25 ± 2 °C. Finalmente, as amostras foram enxaguadas com água destilada e secas a temperatura ambiente.

3. 8 Caracterização das camadas de conversão de ácido fítico, óxidos de cério e compósito de ácido fítico – óxidos de cério

A morfologia da superfície de aço carbono AISI 1020 sem e com camadas de conversão de HP, Ce e HP-Ce foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em microscópio ZEISS – LEICA modelo DSM 440 com detector OXFORD (modelo 7060), operado com feixes de elétrons de 15 – 20 KV e diferentes ampliações. A composição química semi-quantitativa das referidas camadas de conversão foi determinada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5, 9 KeV, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. A superfície das amostras foi analisada por microscopia óptica. As imagens ópticas antes e após os ensaios de corrosão foram obtidas em um microscópio

óptico (MO) invertido Leica, modelo DFC – 208 acoplado a um sistema de aquisição e de tratamento de imagem QWinV3.

3. 9 Deposição de filmes de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA

A PANi, POMA e blenda de PANi-POMA obtida pela síntese química em meio de HP e de H_2SO_4 e desdopada foi dissolvida em N-metil-2-pirrolidona (NMP) formando uma dispersão correspondente a 3% (m/V).

As amostras de aço carbono AISI 1020 modificadas por camadas de conversão de HP (CCHP), de Ce (CCCe) e de compósito de HP-Ce (CCCHP-Ce) e sem modificação foram recobertas por um filme de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA por gotejamento, e secas em estufa a vácuo a 60 °C durante 24 horas.

3. 10 Ensaios eletroquímicos

As amostras de aço carbono AISI 1020 sem e com revestimento foram submetidas a ensaios de potencial de circuito aberto (PCA) e curva de polarização potenciodinâmica (PP) em solução de 0, 6 mol/L, aerada a 25 ± 2 °C.

Foi utilizada uma célula eletroquímica de um único compartimento, composta de três eletrodos: eletrodo de trabalho 0, 5 cm² área exposta constituído de aço carbono com e sem revestimento, um contra eletrodo de chapa de platina, um eletrodo de hidrogênio (ERH) como referência com um capilar de Luggin em sua extremidade inferior.

As medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo de imersão tiveram duração de 3 horas. A técnica de polarização consistiu em submeter a interface eletrodo / solução valores mais positivos de potencial, a partir de um determinado potencial da região catódica, até certo valor determinado, para obtenção de curvas de densidade de corrente (j) vs potencial (E) em condições de equilíbrio estacionário. O potencial em que as correntes anódicas e catódicas são iguais denomina-se potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente obtida no E_{corr} chama-se corrente de corrosão (i_{corr}), que dividido pela área do eletrodo obtém-se densidade de corrente de corrosão (j_{corr}). As curvas de PP das amostras (2 amostras) foram obtidas antes e depois de 2 h de exposição em solução corrosiva NaCl 0, 6 mol/L, após a estabilização do E_{ca} a uma velocidade de

varredura de potencial de 1mV/s. Taxa de corrosão foi determinada com o *software* do equipamento.

Os ensaios de potencial de circuito aberto (E_{ca}) e de polarização potenciodinâmica (PP) foram realizados com o auxílio de um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20, controlado pelo *software* GPES.

3. 11 Teste de aderência

Os testes de aderência foram realizados de acordo com a norma ABNT 11003 (Tintas – determinação de aderência), método A – corte em X [86]. Para a realização de teste escolheu-se uma área livre de imperfeições, limpa e seca, e fez-se o corte em X com auxílio de um estilete, de modo que os cortes alcançassem o substrato em único movimento uniforme e contínuo. Removeu-se 10 cm de fita adesiva (fita filamentosa Scotch 880 da 3M) e aplicou-se no centro da interseção, na direção dos ângulos menores (entre 35° e 45°). A fita foi alisada com o dedo na área das incisões e em seguida esta foi removida puxando-a firme e continuamente num ângulo próximo de 180°. A área ensaiada foi examinada, quanto ao destacamento, logo após a remoção da fita, e a aderência foi classificada de acordo com a norma técnica.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

No presente capítulo são apresentados os resultados e discutida a caracterização dos polímeros de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meios HP e H_2SO_4 pelas técnicas de espectroscopia UV-Vis, FTIR e MEV, assim como, de pré-tratamentos e otimização de amostras de aço carbono AISI 1020 com ácido fítico (HP), sal de cério/peróxido de hidrogênio e combinação HP/Ce. São discutidos a eficiência de recobrimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA na proteção à corrosão de aço carbono AISI 1020 sem e com pré-tratamentos e posterior avaliação pelas técnicas de potencial de circuito aberto (PCA) e polarização potenciodinâmica (PP) e testes de aderência.

4. 1 Caracterizações de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA

4. 1. 1 Caracterização por espectroscopia UV-Vis

Os polímeros PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meio de HP e H_2SO_4 e depois desdopados foram dissolvidos em NMP e os espectros UV-Vis foram registrados entre 350 – 800 nm. Na Figura 8 são apresentados os espectros de absorção UV-Vis dos materiais

Figura 8. Espectros UV-Vis de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA desdopados em NMP obtidos pela síntese química em meios de (A) ácido fítico e (B) ácido sulfúrico.

poliméricos, e em todos eles observa-se uma banda larga de absorção entre 450 e 750 nm, característica dos polímeros desdopados (ausência de contra-íon) que possuem conjugações na cadeia [22], com os seguintes comprimentos de onda máximo (λ_{max}): PANi-HP (638 nm), POMA-HP (622 nm), PANi-POMA-HP (628 nm) e PANi- H_2SO_4 (632 nm), POMA- H_2SO_4 (617 nm), PANi-POMA (620 nm) que são atribuídos a transferência de carga entre os anéis benzenóides e quinóides [87]. Os máximos de absorção de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meio HP apresentam ligeiro deslocamento para comprimento de onda maior.

4. 1. 2 Caracterização por espectroscopia FTIR

Os espectros FTIR fornecem informações relativas à estrutura química do material. Ela é baseada nas transições de níveis de energia vibracionais de grupos característicos existentes na molécula. Foram obtidos os espectros FTIR na região de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Nas Figuras 9, 10 e 11 são apresentados os espectros de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA desdopados e sintetizados em meio de HP e H_2SO_4 , respectivamente, enquanto que na Tabela 2 são apresentadas as atribuições de bandas principais às referidas amostras. No espectro de PANi, sintetizadas em meios de ácido fítico e H_2SO_4 , foram observadas várias bandas entre $3587 - 3545 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas a vibrações do estiramento simétrico N-H de amins primárias [88-90] e uma banda larga constituída por alguns picos entre $3383 - 3022 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a formação de ligações de hidrogênio [88,89]. A presença de bandas a 1585 e 1489 cm^{-1} são atribuídas aos

Figura 9. Espectros FTIR de PANi dedopados obtidos pela síntese química em meio de (A) ácido fítico e (B) ácido sulfúrico.

Figura 10. Espectros FTIR de POMA dedopado obtidos pela síntese química em meio de (A) ácido fítico e (B) ácido sulfúrico.

Figura 11. Espectros FTIR de blenda de PANi-POMA dedopado obtidos pela síntese química em meio de (A) ácido fítico e (B) ácido sulfúrico.

Tabela 2. Principais atribuições de bandas no espectro FTIR de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA desdopado, sintetizados em meio de ácido fítico e de ácido sulfúrico

PANi		POMA		PANi-POMA		Atribuições
HP (cm ⁻¹)	H ₂ SO ₄ (cm ⁻¹)	HP (cm ⁻¹)	H ₂ SO ₄ (cm ⁻¹)	HP (cm ⁻¹)	H ₂ SO ₄ (cm ⁻¹)	
3545 3587	3568 3630	3522 3560	3662 3705	3485 3624	3502 3624	Vibração do estiramento N—H de aminas primárias
3022 3383	3026 3263	2831 2931	2833 2933	2831 2931	2833 2933	Formação de ligações de hidrogênio
1585	1589	1581	1587	1579	1581	Estiramentos vibracionais C—N dos anéis quinóides
1489	1496	1485	1489	1487	1490	Estiramentos vibracionais C—N dos anéis benzenóides
-	-	1409 1369	1409 1369	1408 1369	1409 1369	Deformação no plano de ligações C—H do grupo metil
1375	1379	-	-	-	-	Estiramentos C—N na vizinhança dos anéis quinóides e benzenóides
1303	1301	1327	1330	1327	1340	Estiramentos vibracionais C—N das aminas secundarias aromáticas
-	-	1259	1259	1257	1259	Associado a vibração do grupo C—O
1161	1165	1168	1172	1168	1168	Estiramentos simétricos C—N
- - -	- - -	1118 1026 952	1122 1028 950	1118 1026 954	1122 1024 948	Estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C—O—C ligados ao anel
829	829	848	850	848	833	Deformação fora do plano das ligações C—H do anel aromático di-substituídos
669 648 501 443	746 669 503 445	746 599 541 453	756 599 541 453	754 669 540 455	758 669 538 455	Deformação C—H do anel aromático

estiramentos vibracionais das ligações C—N dos anéis quinóides e benzenóides, respectivamente [89,90]; essas bandas mostram que os polímeros são compostos de unidades iminas e aminas característica dos PCs.

As bandas ao redor de 1375 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos C—N na vizinhança dos anéis quinóides e benzenóides [89, 90]. Bandas ao redor de 1303 e 1165 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramentos vibracionais C—N das aminas secundárias aromáticas e simétricos das ligações C—N, respectivamente [88-90]. As bandas ao redor de 829 cm^{-1} são atribuídas à vibração de deformação C—H fora do plano do anel aromático [89, 90]. Essas bandas caracterizam a substituição na posição 1,4 do anel aromático. São observadas bandas ao redor de 746 e 445 cm^{-1} , atribuídas às deformações das ligações C—H do anel aromático [89, 90].

Entretanto, POMA e blenda de PANi-POMA apresentam espectros semelhantes, mas com cinco bandas adicionais a 1409 , 1369 , 1257 , 1118 , 1026 e 952 cm^{-1} . As bandas 1409 e 1369 podem estar associadas a vibrações de ligações C—O e as restantes ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C—O—C do grupo metóxi [18,87,88,91]. Pode-se notar de um modo geral que os espectros de filmes poliméricos sintetizados em meio de HP e de H_2SO_4 são bastante semelhantes, podendo diferir na intensidade de alguns picos, como por exemplo, para o filme de PANi-POMA-HP (Figura 11(A)) a maioria dos picos de absorção apresentam intensidades relativamente maiores em relação aos picos do filme de PANi-POMA- H_2SO_4 (Figura 11(B)). Para os filmes de PANi-HP (Figura 9(A)) os picos 669 e 648 cm^{-1} e, de POMA-HP (Figura 10(A)) os picos 952 e 746 cm^{-1} são de maior intensidade comparados a de PANi- H_2SO_4 (Figura 9B) e POMA- H_2SO_4 (Figura 10(B)), respectivamente. Na região de absorção de ligações de hidrogênio entre 3062 e 2831 cm^{-1} a maior intensidade dos picos observa-se para os filmes de PANi- H_2SO_4 (Figura 9(B)) e POMA- H_2SO_4 (Figura 10B). Isso mostra provavelmente, maior extensão de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas para os filmes de PANi e POMA sintetizados em meio de H_2SO_4 . E ainda pode-se notar pequenos deslocamentos de bandas de absorção para maiores números de onda de bandas de absorção de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizadas em meio de H_2SO_4 .

4. 1. 3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de MEV foram obtidas para examinar a morfologia das amostras em pó de polímeros desdopados obtidos pela síntese química em meio de HP e de H_2SO_4 . Observa-se, na

Figura 12. Imagens de MEV da morfologia de polímeros desdopados em pó obtidos pela síntese química em meio de ácido fítico e de ácido sulfúrico.

Figura 12 que a morfologia desses polímeros é granular e compacta em ambos os meios e são bastante semelhantes, entretanto, para a blenda de PANi-POMA-HP a granulometria é mais fina. Pequenas diferenças podem existir devido ao meio de síntese ser diferente, as quais não ressaltam

nas imagens de MEV provavelmente, devido a ampliação ser relativamente menor. Santos *et al.* [25] observaram para PANi desdopada em meio de HP e de H_2SO_4 morfologia filamentosa e alveolar compacta, usando ampliações maiores. A morfologia granular para esses polímeros é característica quando se obtém polímeros em meios de ácidos fortes, pH abaixo de dois, já em meios ácidos fracos são características morfologias do tipo nanotubos [23].

4. 2 Aplicação de revestimentos poliméricos sobre substratos de aço carbono AISI 1020

Os revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meios ácido fítico (HP) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram aplicados sobre substratos de aço carbono AISI 1020 previamente lixado e polido e para a sua avaliação foram feitos PCA e PP e teste de aderência.

4. 2. 1 Potencial de circuito aberto

As Figuras 13 e 14 mostram as curvas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo de imersão do aço carbono AISI 1020 em solução aerada NaCl 0,6 mol/L, sem e com recobrimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA, sintetizadas em meio de HP e de H_2SO_4 , respectivamente.

Observa-se que, de início, o potencial de circuito aberto (E_{ca}) de todas as amostras recobertas com PANi, POMA e blenda de PANi-POMA (Figuras. 13 e 14) é mais elevado (ao redor de 0,364 V) comparado com a amostra M (-0,124 V) e vai diminuindo ao longo do tempo permanecendo mais nobre até o final de 3 h de imersão em relação à amostra M. Mobin *et al.* [92] e Tanveer *et al.* [93] observaram a mesma tendência em substrato de aço carbono recobertos com polianilina (PANi), polipirrol (PPy) e seus copolímeros.

No caso da amostra M, o E_{ca} no início é de -0,124 V (Figura 13 e 14) e vai diminuindo com o tempo, e após 6000 s se estabiliza no valor de -0,376 V e permanece constante até ao final de 3h de imersão. A diminuição do E_{ca} no sentido negativo deve-se ao processo de dissolução do aço carbono 1020 e posterior formação de hidróxido de ferro que provoca um leve acréscimo no E_{ca} a cerca de 2500 s.

O E_{ca} da amostra M/PANi-HP (Figura 13) mantém-se quase constante até 2000 s e durante esse período permanece mais positivo em relação as amostras M/POMA-HP e M/PANi-POMA-HP, e depois, cai bruscamente até 2500 s e continua a decair suavemente até se estabilizar aos

Figura 13. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos: (— —) M/PAni-HP (— · —) M/POMA-HP, e (— · —) M/PAni-POMA-HP.

Figura 14. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos: (— —) M/PAni-H₂SO₄ (— · —) M/POMA-H₂SO₄, (— · —) M/PAni-POMA-H₂SO₄.

8000 s a um potencial menos nobre (-0,316 V) comparado com as amostras M/POMA-HP e M/PAni-POMA-HP e mais nobre em relação a amostra M. Para a amostra M/PAni-H₂SO₄ (Figura 14) o comportamento é quase similar a M/PAni-HP, apresentando no início um

decaimento de E_{ca} brusco durante 1000 s. Entre os tempos de 1000 e 4000 s a amostra M/PAni-H₂SO₄ apresenta-se mais nobre em relação a M/POMA-H₂SO₄ e M/PAni-POMA-H₂SO₄ e o potencial continua a decair de uma forma ligeira até se estabilizar a 5000 s (-0,261 V) a um potencial menos nobre em relação a M/POMA-H₂SO₄ e M/PAni-POMA-H₂SO₄ e mais nobre em relação a amostra sem revestimento M.

Para a amostra M/POMA-HP (Figura 13) o potencial de circuito aberto (E_{ca}) decai bruscamente logo no início de tempo de imersão para -0,046 V, provavelmente devido à existência de uma falha no revestimento que possibilitou a infiltração do eletrólito e posterior dissolução do metal, e logo depois desloca para valor mais positivo até 0,086 V, para depois ir decaindo ao longo de tempo sem atingir a estabilidade a um potencial ligeiramente abaixo da amostra M/PAni-POMA-HP e mais nobre em relação a amostra M. O mesmo sucede com a amostra M/POMA-H₂SO₄ (Figura 14), atinge a estabilidade ao fim de três horas a potenciais mais nobres em relação às amostras M/PAni-H₂SO₄ e M/PAni-POMA-H₂SO₄. O aumento de E_{ca} nas amostras recobertas de POMA pode ser devido à formação de produtos de corrosão (hidróxidos ou óxidos) [30] na interface metal/polímero devido a quebra do filme de POMA, o que o tornou relativamente mais nobre ao longo de três horas de imersão.

O decaimento do E_{ca} da amostra M/PAni-POMA-HP (Figura 13) é gradual ao longo dos 10800 s e estabiliza aos 6000 s a um E_{ca} mais nobre em relação a amostra M/PAni-HP, e no final de tempo de imersão o potencial passa a ser superior a da amostra M/POMA-HP. Para a amostra M/PAni-POMA-H₂SO₄ (Figura 14) o E_{corr} decai gradualmente e permanece menos nobre em relação as amostras M/PAni-H₂SO₄ e M/POMA-H₂SO₄ até 5000 s e após, torna-se mais nobre em relação a amostra M/PAni-H₂SO₄ e menos do que M/POMA-H₂SO₄ e torna-se estável a E_{ca} igual a M/PAni-H₂SO₄ e mais nobre a amostra M.

De um modo geral esses resultados mostram que as amostras revestidas de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA sintetizadas em meio de HP e de H₂SO₄ apresentam potenciais mais nobres no início de imersão em comparação a amostra M, o que indica que esses revestimentos conferem resistência à corrosão quando aplicados diretamente sobre o aço carbono AISI 1020 [92]. A proteção oferecida pelos revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA ao substrato de aço carbono é devido ao efeito barreira [92] que continua a operar enquanto o revestimento polimérico impedir a permeação de eletrólito e agentes agressivos do meio, e à medida que o eletrólito vai penetrando e aumentando através dos poros dos revestimentos, a

mobilidade de agentes corrosivos através do filme aumenta [92,93]. Durante esse período a eficiência do efeito barreira conferida pelos revestimentos poliméricos vai diminuindo e quando o eletrólito atinge a superfície do metal, provoca a sua dissolução, o que justifica a queda de potencial ao longo de tempo de imersão dessas amostras. Daí a importância da porosidade e permeação dos revestimentos na iniciação e progressão de fenômenos de corrosão na interface metal/revestimento [92,94]. Entretanto, fazendo uma comparação em relação ao comportamento protetor dos revestimentos depositados diretamente sobre o substrato do aço carbono, pode-se dizer que os valores mais alto do E_{ca} encontrados para as amostras M/PAni-POMA-HP (Figura 13) e M/POMA-H₂SO₄ (Figura 14) mostram que os revestimentos de blenda de PAni-POMA-HP e POMA-H₂SO₄ fornecem uma melhor proteção em termos de corrosão, provavelmente devido a porosidade reduzida dos revestimentos de POMA e PAni-POMA em relação a de PAni, o que oferece maior resistência à infiltração da água e consequentemente, melhor efeito barreira.

4. 2. 2 Curvas de polarização potenciodinâmica

As Figuras 15(A)(B) e 16(A)(B) apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica (PP) em meio aerado de NaCl 0,6 mol/L para as amostras de aço carbono AISI 1020, sem e com recobrimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA sintetizadas em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄), respectivamente, obtidas antes (Figuras 15(A) e 16(A)) e após 2 h (Figs. 15(B) e 16(B)) de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e da taxa de corrosão obtidos a partir dessas curvas estão nas Tabelas 3 e 4.

As curvas de PP (Figura 15(A)) das amostras M/PAni-HP (0,232 V), M/POMA-HP (0,198 V) e M/PAni-POMA-HP (0,278 V) obtidas antes de exposição no ambiente salino (NaCl 0,6 mol/L) apresentam E_{corr} mais nobre em relação à amostra M (0,303 V). As densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) diminuem e consequentemente, as taxas de corrosão, assim como densidades de corrente catódica e anódica em relação à amostra M. Igualmente ocorre para as amostras M/PAni-H₂SO₄ (0,274 V), M/POMA-H₂SO₄ (0,266 V) e M/PAni-POMA-H₂SO₄ (0,290 V) (Figura 16(A)). Esses resultados mostram que os revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA depositados diretamente sobre substrato de aço carbono 1020 apresentam boa resistência e eficiência contra a corrosão nos estágios iniciais de imersão, que é atribuída a boa

Figura 15. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos: (— —) M/PAni-HP, (— · —) M/POMA-HP e (— · —) M/PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

adesão e maior efeito barreira dos revestimentos poliméricos ao substrato metálico; o efeito barreira prevalece desde que o revestimento polimérico mantenha-se intacto e isole o substrato do ambiente corrosivo [93].

Após 2 h de imersão das amostras em solução salina, os E_{corr} deslocam para valores negativos (Figuras 15B e 16B). Adicionalmente, as j_{corr} aumentaram e consequentemente, as taxas de corrosão, o que indica alguma deterioração nos revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA. De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 a deterioração foi maior para as amostras revestidas com PAni (M/PAni-HP (-0,305 V) e M/PAni-H₂SO₄ (-0,259 V)) e POMA (M/POMA-HP (-0,319 V) e M/POMA-H₂SO₄ (-0,283 V)), e menor para as amostras revestidas com blendas de PAni-POMA (M/PAni-POMA-HP (-0,165 V) e M/PAni-POMA-H₂SO₄ (-0,192 V)).

Isto se explica devido à infiltração do eletrólito através dos capilares ou poros existentes nos referidos revestimentos poliméricos, que com o maior tempo de imersão alcança a interface metal/polímero e inicia a reação catódica ($2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) que resulta no aumento de concentração de OH^- causando a quebra de ligações que mantém o polímero aderente ao substrato metálico diminuindo a eficiência de barreira física dando lugar a corrosão [77]. Para a blenda de PAni-POMA a perda de adesão foi menor comparativamente a PAni e POMA, devido

Figura 16. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos: (---) M/PAni-H₂SO₄, (····) M/POMA-H₂SO₄ e (-.-.-) M/PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Tabela 3. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com recobrimentos de PAni-HP, POMA-HP e PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	E_{corr}		j_{corr}		T. C.	
	(V vs. ERH)		(A cm ⁻²)		(mm ano ⁻¹)	
	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)
M	-0,303	-0,393	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
M/PAni-HP	0,232	-0,305	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
M/POMA-HP	0,198	-0,319	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
M/PAni-POMA-HP	0,278	-0,165	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol/L

Tabela 4. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020(M) sem e com recobrimentos de PANi-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e PANi-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	E_{corr} (V vs. ERH)		j_{corr} (A cm ⁻²)		T. C. (mm ano ⁻¹)	
	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)
M	-0,303	-0,393	7,5. 10 ⁻⁶	1,5. 10 ⁻⁵	8,8. 10 ⁻²	1,8. 10 ⁻¹
M/PAni-H ₂ SO ₄	0,274	-0,259	2,7. 10 ⁻⁷	9,2. 10 ⁻⁷	3,2. 10 ⁻³	1,1. 10 ⁻²
M/POMA-H ₂ SO ₄	0,266	-0,283	2,7.10 ⁻⁸	1,2. 10 ⁻⁶	3,1. 10 ⁻⁴	1,5. 10 ⁻²
M/PAni-POMA-H ₂ SO ₄	0,290	-0,192	1,3.10 ⁻⁷	6,0. 10 ⁻⁷	1,6. 10 ⁻³	6,9. 10 ⁻³

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol L⁻¹

provavelmente, o fato desse revestimento ser relativamente mais compacto e menos poroso (mistura PANi e POMA). Esses resultados mostram que a adesão dos revestimentos poliméricos depende não só do sistema metal/polímero, mas também do meio corrosivo onde o sistema está exposto [38].

Para aumentar a aderência e proteção à corrosão desses revestimentos poliméricos ao substrato de aço carbono 1020 são necessários pré-tratamentos de conversão específicos, capazes de reduzir a taxa de reação catódica, o que diminui a concentração de íons OH⁻ responsáveis pela perda de adesão dos revestimentos poliméricos. Ahmad *et al* [33] observou a deterioração do revestimento de PANi-EB em substrato de aço SS-430 imersas em soluções que contém cloretos por longo tempo em PCA, e atribuiu o problema à falta de aderência da PANi ao aço SS-430. Para melhorar a adesão de PANi ao substrato de aço SS-430, os autores fizeram diversos pré-tratamentos sobre a superfície do aço e testaram em vários meios corrosivos.

Na Figura 17 estão apresentadas imagens obtidas através de microscopia óptica (MO) da superfície de amostras de aço carbono AISI 1020 recobertas com PANi, POMA e PANi-POMA sintetizadas em meio de HP e de H₂SO₄ antes e após o ensaio de polarização. As amostras antes de ensaio de polarização foram imersas durante 2 h em solução NaCl 0,6 mol/L. Os filmes de PANi, POMA e PANi-POMA depositados diretamente na superfície das amostras de aço carbono 1020 apresentam de um modo geral a mesma aparência, com pequenos glóbulos na superfície

Figura 17. Imagens ópticas antes e após o ensaio de polarização de aço carbono AISI 1020 recoberta por filmes de polímeros sintetizados em HP e H₂SO₄.

antes da PP. Após a PP praticamente nenhum defeito foi observado nos filmes de PAni-HP, PAni-POMA-HP, PAni-H₂SO₄ e PAni-POMA-H₂SO₄. Os filmes de POMA-HP e POMA-H₂SO₄, apresentam rachaduras após o ensaio PP, provavelmente devido ao desprendimento de gás com formação de bolhas.

4. 2. 3 Teste de aderência

Pode ser observado na Figura 18 que antes do teste de aderência os revestimentos recobrem a totalidade da superfície do substrato metálico. A adesão elevada foi observada em amostras M/PAni-HP e M/PAni-H₂SO₄, com o grau de destacamento insignificante. As amostras M/POMA-HP, M/PAni-POMA-HP, M/POMA-H₂SO₄ e M/PAni-POMA-H₂SO₄ exibem adesão intermediária, consideradas satisfatórias, com cerca de 12,5% de área do filme destacada.

4. 3 Pré-tratamento de conversão do aço carbono AISI 1020 com ácido fítico

Os resultados obtidos anteriormente de curvas de PP das amostras de aço carbono 1020 recobertas com PANi, POMA e blenda de PANi-POMA mostraram a necessidade de melhorar a aderência e proteção à corrosão desses revestimentos ao substrato metálico. Como alternativa aos pré-tratamentos de conversão ambientalmente não amigáveis (fosfatização e cromatização), aplicou-se o pré-tratamento de conversão com o HP devido as suas propriedades mencionadas anteriormente.

4. 3. 1 Condições de pré-tratamento na obtenção de camadas de conversão de ácido fítico

A formação de camadas de conversão de HP foi realizada por imersão de amostras de aço carbono AISI 1020 na solução de pré-tratamento após um tratamento mecânico de lixamento e polimento das amostras. Para determinar as melhores condições experimentais de concentração, pH e tempo de imersão, para a obtenção de camadas de conversão que proporcionem boa resistência à corrosão e aderência as coberturas poliméricas, os parâmetros acima citados foram avaliados em termos do grau de recobrimento superficial da camada de conversão por meio da análise da morfologia superficial utilizando a técnica de microscopia óptica (MO) e/ou de MEV. O comportamento eletroquímico das amostras foi avaliado por medidas de PCA e PP. As imagens de MO das amostras antes e após a PP foram registradas e a presença de camadas de conversão de HP na superfície do aço carbono 1020 foi confirmada por espectros de EDS.

4. 3. 2 Otimização das condições de obtenção das camadas de conversão de ácido fítico

Para a obtenção das camadas de conversão de HP foram avaliados para a otimização alguns parâmetros de processo, e os ensaios foram realizados de acordo com os dados apresentados na Tabela 1 da Sec. 3. 6. Os parâmetros testados foram concentração de HP, pH e tempo de imersão, a temperatura fixa de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Figura 18. Imagens obtidas no teste de aderência para o aço carbono AISI 1020 recobertos com PAni POMA e blenda de PAni-POMA sintetizados em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H_2SO_4).

Concentração de HP

A concentração de HP foi o primeiro parâmetro a ser avaliado para a formação da camada de conversão de HP. Os parâmetros pH = 3 (ajustado com NaOH 1 mol/L), tempo de imersão 5 minutos e temperatura 25 ± 2 °C foram mantidos constantes. Os complexos de Fe_xHP formados na superfície apresentam-se ao olho nu e ao MO cor azul-violeta. As micrografias das Figuras 19(B), 19(C) e 19(D) mostram que o grau de recobrimento superficial do aço carbono AISI 1020 são diferentes em função de concentração de HP. Pode-se observar que na concentração de 1.10^{-3} mol/L de HP (Figura 19(C)) a superfície do metal está mais recoberta que nas concentrações de 1.10^{-4} e 1.10^{-2} mol/L de HP (Figuras 19(B) e 19(D), respectivamente). O menor recobrimento superficial foi observado na concentração 1.10^{-4} mol/L de HP (Figura 19(B)).

A formação de complexos de Fe_xHP insolúveis ocorre a concentrações baixas de HP e pH igual ou maior que três [48]. O HP inicialmente dissolve o ferro formando íons de Fe^{2+} e o oxigênio dissolvido na solução é reduzido em regiões catódicas formando íons OH^- . Os íons fitatos reagem com íons Fe^{2+} formando complexos de Fe_xHP e em simultâneo os íons OH^- reagem com íons de Fe^{2+} formando $\text{Fe}(\text{OH})_2$ competindo assim com os íons fitatos. Quando se atinge o produto de solubilidade dos fitatos de ferro e hidróxidos de ferro, estes precipitam na superfície do aço carbono AISI 1020 [49]. Em baixas concentrações de HP a formação de íons de Fe^{2+} é lenta e a concentração do complexo de Fe_xHP é muito baixa e consequentemente, o grau de recobrimento é menor. À concentração alta de HP a dissolução do Fe é maior e a tendência na formação de complexos de Fe_xHP insolúveis diminui e consequentemente, a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aumenta assim como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolúvel, o que explica o menor grau de recobrimento na concentração 1.10^{-2} mol/L de HP (Figura 19(D)) e predominância de produtos de corrosão na superfície.

Através da análise feita com a variação da concentração do HP foi escolhida a concentração 1.10^{-3} mol/L de HP para o pré-tratamento do aço carbono AISI 1020. Entretanto, ainda podem-se observar na micrografia da Figura 19(C) algumas regiões da superfície metálica descobertas, por isso, outras variáveis devem ser testadas, como o pH e o tempo de imersão.

Figura 19. Imagens de microscopia óptica da superfície de (A) aço carbono (AISI 1020) revestidas com camadas de conversão de HP em diferentes concentrações de HP: (B) 1.10^{-4} mol/L; (C) 1.10^{-3} ; e (D) 1.10^{-2} mol/L. pH = 3, T = 25 °C, tempo de imersão = 5 min.

Efeito do pH

Na avaliação da concentração de HP no grau de cobertura superficial observou-se que algumas regiões ficaram descobertas. Assim, pH da solução de HP 1.10^{-3} mol/L foi variado de 3 para 4, 5 e 6 e o grau de cobertura superficial foi avaliado e os resultados são apresentados na Figura 20. As micrografias das Figuras. 20(B), 20(C) e 20(D) mostram que houve uma diminuição no recobrimento superficial com o aumento de pH da solução de HP. A explicação está no aumento na concentração de íons OH^- que promove a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e posteriormente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na superfície do aço carbono AISI 1020 a medida que o pH da solução aumenta, desfavorecendo o equilíbrio químico na formação de complexos insolúveis de Fe_xHP

Figura 20. Imagens de microscopia óptica da superfície de aço carbono (AISI 1020) revestidas com camadas de conversão de HP em diferentes valores de pH: (A) 3; (B) 4; (C) 5; (D) 6. [HP] = 1.10^{-3} mol/L, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo de imersão = 5 min.

e conseqüentemente, a sua deposição na superfície do aço carbono AISI 1020. Assim, foi mantida a concentração da solução de pré-tratamento de HP 1.10^{-3} mol/L e $\text{pH} = 3$, ainda pelo melhor recobrimento superficial e avaliou-se o parâmetro tempo de imersão para melhorar o recobrimento superficial.

Efeito do tempo de imersão

Observou-se que com o aumento de pH o grau de cobertura superficial diminui, como mostram as micrografias da Figura 20. O tempo de imersão na solução de pré-tratamento de HP foi variado de 5 para 10, 15 e 20 minutos e o grau de cobertura superficial foi avaliado, os resultados são apresentados nas micrografias da Figura 21.

Figura 21. Imagens de microscopia óptica da superfície de aço carbono (AISI 1020) revestidas com camadas de conversão de HP em diferentes tempos de imersão: (A) 5; (B) 10; (C) 15; (D) 20 min. $[HP] = 1.10^{-3}$ mol/L, $pH = 3$, $T = 25$ °C.

As micrografias da Figura 21 mostram que houve um aumento no grau de recobrimento superficial devido ao aumento no tempo de imersão na solução de pré-tratamento de HP, sendo os melhores recobrimentos obtidos para 10 minutos (Figura 21(B)) e 15 minutos (Figura 21(C)).

Pode-se observar que o aumento no tempo de imersão promove uma maior cobertura superficial e estabilização na formação da camada de conversão de HP. Com a variação do tempo de imersão na solução de tratamento pode-se escolher a melhor condição de pré-tratamento com a solução de HP, que foi de 10 minutos de imersão, $pH = 3$, concentração de HP 1.10^{-3} mol/L e temperatura (fixada) de $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$.

4. 3. 3 Caracterização morfológica das camadas de conversão de ácido fítico

A Figura 22 mostra as micrografias obtidas por MEV da superfície do aço carbono AISI 1020 sem revestimento e revestido com camadas de conversão de HP. A camada de conversão de HP é fina, amorfa e não homogênea, e é constituída por complexos de Fe_xHP misturada com óxidos de ferro como se observa na Figura 22 (C), ao contrário de camadas de conversão de HP em ligas de magnésio são mais espessas e com fissuras [56]. Comparando as micrografias da Figura 22 é possível observar os depósitos de complexos de HP e óxidos de ferro (Figura 22 (C)) na superfície metálica através da variação da cor e o tipo de cobertura. O revestimento do complexo de Fe_xHP não recobre de maneira eficiente a superfície do aço carbono AISI 1020 podendo-se observar algumas falhas no recobrimento em certas regiões de superfície do aço carbono.

Pode-se comprovar a presença de HP no substrato referente ao elemento P, parte integrante da molécula de HP, através do espectro de EDS dos elementos principais presentes na camada de conversão de HP como o Fe e o P (Figura 22 (B)). Para a amostra sem revestimento foi detectado o pico referente ao Fe, principal constituinte do aço carbono AISI 1020 (Figura 22 (A)). Pode-se observar também, que a quantidade de P na região onde predomina óxidos de ferro (Figura 22 (C)) é menor comparada com a região onde predomina a camada de conversão de HP. Falhas no recobrimento e presença de camadas de óxidos de ferro na superfície podem comprometer a aderência e proteção à corrosão dos revestimentos orgânicos.

4. 3. 4 Caracterização eletroquímica das camadas de conversão de ácido fítico

Potencial de circuito aberto

A Figura 23 mostra as curvas de E_{ca} em função do tempo de imersão das amostras de aço carbono AISI 1020, (M) sem e (M-HP) com camada de conversão HP, em solução aerada NaCl 0,6 mol/L. Inicialmente, o E_{ca} das duas amostras, M e M-HP, apresentam aproximadamente os mesmos valores de 0,13 V. Durante aproximadamente 20 min de imersão o E_{ca} das duas amostras decaem para valores negativos. O decaimento do potencial da amostra M foi gradual, um aumento no E_{ca} observou-se para a amostra M cerca de 2500 s, e foi diminuindo gradualmente até ao final de 3 h e se tornou estável a -0,376 V. Esse aumento no E_{ca} parece estar relacionado com a formação de óxidos na superfície metálica devido a dissolução do aço carbono, como

(A)

(B)

(C)

Figura 22. Imagens de MEV da superfície do aço carbono AISI 1020 (A) sem revestimento (B) com revestimento de HP, (C) revestido com HP e óxidos de ferro e os respectivos espectros de EDS.

Figura 23. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento (—) M-HP.

foi explicado anteriormente. O decaimento do potencial da amostra M-HP foi abrupto nos primeiros segundos de imersão, e estabilizou-se a -0,392 V, abaixo da amostra M. Em princípio, esse comportamento pode parecer estar associado a um comportamento catódico da superfície do aço modificado durante o pré-tratamento de conversão com HP.

Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de PP (Figuras 24 (A) e (B)) para as amostras de aço carbono AISI 1020, sem M e com camada de conversão de HP (CCHP), antes e após 2 h de exposição em solução salina foram obtidas em meio de NaCl 0,6 mol/L. Na Tabela 5 estão apresentados os dados referidos as medidas de PP.

A curva de PP (Figura 24) obtida antes de exposição em solução salina da amostra M-HP apresenta E_{corr} mais negativo e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) mais baixa e também as densidades de corrente catódicas baixas, em relação à amostra M, o que mostra que a camada de conversão de HP restringe reações catódicas [51,58]. Após 2 h de imersão em NaCl 0,6 mol/L o E_{corr} da amostra M-HP (Tabela 5) praticamente não variou mantendo-se abaixo da amostra M e a

Figura 24. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento (---) M-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Tabela 5. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camada de conversão de HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	$E_{\text{corr}} / \text{V vs. ERH}$		$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$		$\text{T. C.} / \text{mm ano}^{-1}$	
	0 h	2 h	0 h	2 h	0 h	2 h
M	-0,303	-0,393	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
M-HP	-0,532	-0,527	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$

(0 h) e (2 h) – refere, -se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol/L

densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) aumentou ligeiramente. Pode ser observado ainda que a proteção promovida por filme de conversão de HP não é muito efetiva uma vez que os valores de densidade de corrente anódica para os sistemas sem e com filme de conversão de HP são semelhantes no final da polarização. Pode-se constatar que a CCHP apresentou resistência à corrosão baixa, pelo valor de potencial de corrosão baixo que apresentou.

As imagens ópticas das superfícies das amostras M, e M-HP são apresentadas na Figura 25. Antes da PP as amostras apresentam morfologias diferentes, a deposição das camadas de conversão de HP modificou em certa extensão a superfície do aço carbono (M), como se constata na Figura 25. A camada de conversão de HP apresenta-se de cor azul e homogênea, após

Figura 25. Imagens ópticas antes e após a polarização potenciodinâmica da superfície de aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de ácido fítico.

a PP pode-se notar um escurecimento, denotando efeitos de corrosão na superfície das camadas, formação de óxidos de ferro nas amostras M e M-HP distribuída de uma forma homogênea.

4. 4 Aplicação de revestimentos poliméricos sobre substrato do aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de ácido fítico

Os revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meio de HP e de H_2SO_4 foram aplicados em superfícies de aço carbono 1020 pré-tratados com HP (Figura 3). O HP contém grupos fosfatos e hidróxidos que podem combinar com o revestimento polimérico através de ligações químicas (ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações de dipolos etc.) que mantêm aderente o polímero ao substrato de aço carbono AISI 1020. Na interface CCHP/polímero pode ocorrer a dopagem do polímero [33]. Técnicas de potencial de circuito aberto (PCA) e curvas de PP foram usadas para avaliar o comportamento eletroquímico de corrosão desses revestimentos poliméricos depositados sobre substratos de CCHP, assim como testes de aderência.

4. 4. 1 Potencial de circuito aberto

As Figuras 26 e 27 apresentam as curvas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) para as amostras sem revestimento e pré-tratada com HP e recobertas por filme de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meios de HP e ácido sulfúrico (H_2SO_4), respectivamente.

Inicialmente, os E_{ca} de todas as amostras com CCHP recobertas com PANi, POMA e blenda de PANi-POMA são mais positivos (entre 0,200 e 0,300 V) comparados com a amostra M (-0,124 V). Com o aumento do tempo de imersão, o E_{ca} das amostras tende para valores mais negativos até atingir a estabilidade. Essa queda de potencial para valores mais baixos é um indicativo de susceptibilidade de ocorrência de corrosão na interface metal/CCHP/polímero causada por infiltração de água e espécies agressivas através de poros existentes nos revestimentos poliméricos.

Observa-se que, de início, até cerca 2000 s, o potencial da amostra M-HP/PAni-HP (Figura 26) apresenta-se mais nobre em relação as amostras M-HP/POMA-HP e M-HP/POMA-PAni-HP, e logo em seguida ocorre um decréscimo abrupto, estabilizando-se a 3000 s a um potencial igual à da amostra M. Já para a amostra M-HP/PAni- H_2SO_4 (Figura 27), no início, o potencial cai bruscamente após 2000 s, estabilizando a um valor relativamente abaixo a da amostra sem revestimento M. A semelhança no comportamento à corrosão dos dois revestimentos (PAni-HP e PAni- H_2SO_4) depositados no mesmo substrato (CCHP) leva a constatação de que a diferença do meio de síntese desses revestimentos não exerce muita influência no comportamento de resistência à corrosão do revestimento de PANi. A perda rápida de eficiência de PANi na proteção à corrosão deve-se a modificação da superfície do aço carbono AISI 1020 durante o pré-tratamento de conversão com ácido fítico (HP), o que diminuiu o efeito barreira de PANi tornando-o mais vulnerável a infiltração de eletrólito e espécies agressivas para a interface metal/polímero, dando o início ao processo de corrosão. Esse comportamento não se verificou com PANi depositada diretamente sobre o substrato de aço carbono 1020 (Figurass. 13 e 14).

Para a amostra M-HP/POMA-HP (Figura 26), inicialmente, o E_{ca} decai bruscamente até o potencial 0,0 V, e após, ocorre um decaimento mais ligeiro até se estabilizar a 6000 s no potencial de estabilização da amostra sem revestimento M. Entre 3000 – 6000 s a amostra M-HP/POMA-HP apresenta-se relativamente nobre em relação a M-HP/PAni-HP. A deterioração do revestimento de POMA-HP é relativamente menor em relação à de PANi-HP em substrato de CCHP. Para a amostra M-HP/POMA- H_2SO_4 (Figura 27) o decréscimo do E_{ca} é menos acentuado

Figura 26. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre uma camada de conversão de HP: (— —) M-HP/PAni-HP, (— · —) M-HP/POMA-HP, (— · —) M-HP/PAni-POMA-HP.

Figura 27. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre uma camada de conversão de HP: (— —) M-HP/PAni-H₂SO₄ (— · —) M-HP/POMA-H₂SO₄, (— · —) M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄.

e não se mantém estável ao longo de 10800 s de imersão, permanece mais nobre em relação as restantes amostras recobertas e ao aço carbono sem revestimento M.

O comportamento superior de POMA em relação à PAni na proteção à corrosão se deve provavelmente a diferença estrutural; POMA contém grupo metóxi (—OCH_3) que aumenta a interação na interface CCHP/POMA e é menos porosa, o que lhe confere maior propriedade de

barreira física, apesar da superfície do aço carbono AISI 1020 ter sido modificada durante o tratamento de conversão com HP.

Para as amostras M-HP/PAni-POMA-HP (Figura 26) e M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄ (Figura 27) de início ao final de imersão o E_{ca} cai gradualmente e se mantém estável após 8000 s em torno de -0,330 V e -0,325 V, respectivamente, portanto, mais nobre em relação às amostras recobertas de PAni e a do aço carbono sem revestimento M, pelo fato do filme de blenda de PAni-POMA ser menos porosa e mais denso (mistura de PAni e POMA) do que a dos homopolímeros respectivos, e ter maior interação com o substrato (contém POMA) e daí maior resistência à difusão do eletrólito e consequentemente maior efeito de barreira.

Os maiores valores de E_{ca} observados das amostras M-HP/POMA-H₂SO₄ e M-HP/PAni-POMA-HP mostram que os revestimentos de POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-HP conferem maior proteção à corrosão ao substrato de aço carbono 1020 pré-tratado com a camada de conversão de ácido fítico (CCHP).

4. 4. 2 Curvas de polarização potenciodinâmica

As Figuras 28(A)(B) e 29(A)(B) apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica (PP) em meio aerado de NaCl 0,6 mol/L para as amostras de aço carbono AISI 1020, sem pré-tratamento e pré-tratados com HP e recobertas com PAni, POMA e blenda de PAni-POMA sintetizadas em meios ácido fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄), respectivamente, obtidas antes (Figuras 28(A) e 29(A)) e após 2 h (Figuras 28(B) 29(B)) de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e da taxa de corrosão obtidos a partir dessas curvas estão nas Tabelas 6 e 7.

As curvas de PP (Figura 28A) das amostras M-HP/PAni-HP (-0,225 V), M-HP/POMA-HP (0,014 V) e M-HP/PAni-POMA-HP (-0,029 V) obtidas antes de exposição no ambiente salino apresentam E_{corr} mais nobre em relação a amostra M (-0,303 V). As j_{corr} diminuem e consequentemente, as taxas de corrosão, assim como, densidades de corrente catódica e anódicas em relação à amostra M (Tabela 4). A diminuição da densidade de corrente mostra a eficiência dos revestimentos poliméricos em proteger o aço carbono. Esses resultados mostram que os revestimentos de PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP depositados sobre substrato de CCHP apresentam resistência e eficiência contra a corrosão atribuído ao efeito de barreira física. O efeito de barreira prevalece desde que os revestimentos poliméricos mantêm-se intato e

Figura 28. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre uma camada de conversão de HP: (- -) M-HP/PAni-HP, (. .) M-HP/POMA-HP e (- . -) M-HP/PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Tabela 6. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP recobertos com PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	$E_{\text{corr}} / \text{V vs. ERH}$		$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$		$\text{T. C.} / \text{mm ano}^{-1}$	
	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)
M	-0,303	-0,393	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
M-HP/PAni-HP	-0,225	-0,437	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
M-HP/POMA-HP	0,014	-0,394	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
MHP/PAni-POMA-HP	-0,029	-0,365	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol/L

Figura 29. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre uma camada de conversão de HP: (— —) M-HP/PAni-H₂SO₄, (····) M-HP/POMA-H₂SO₄ e (- . - .) M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Tabela 7. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP recobertos com PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	E _{corr} / V vs. ERH		j _{corr} / A cm ⁻²		T. C. / mm ano ⁻¹	
	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)
M	-0,303	-0,393	7,5. 10 ⁻⁶	1,5. 10 ⁻⁵	8,8. 10 ⁻²	1,8. 10 ⁻¹
M/HP/PAni-H ₂ SO ₄	-0,105	-0,461	5,3. 10 ⁻⁷	4,9. 10 ⁻⁶	6,1. 10 ⁻³	5,7. 10 ⁻²
M-HP/POMA-H ₂ SO ₄	0,143	-0,412	1,6. 10 ⁻⁸	1,0. 10 ⁻⁶	1, 8. 10 ⁻⁴	1,1. 10 ⁻²
MHP/PAni-POMA-H ₂ SO ₄	-0,042	-0,365	3,0. 10 ⁻⁷	8,3. 10 ⁻⁷	3,6. 10 ⁻³	9,7. 10 ⁻³

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol/L

isole o substrato do meio corrosivo [93]. Observa-se que a amostra M-HP/PAni-HP apresenta desempenho inferior seguido de M-HP/PAni-POMA-HP e finalmente de M-HP/POMA-HP. A amostra M-HP/POMA-HP apresenta E_{corr} mais nobre e j_{corr} mais baixo, assim como a taxa de corrosão comparada com as amostras M-HP/PAni-HP e M-HP/PAni-POMA-HP. Provavelmente, isso se deve a diferença na estrutura dos polímeros, POMA contém o grupo metóxi que tem influência nas forças de ligações entre o substrato CCHP e o polímero. Portanto, os revestimentos de POMA-HP e de blenda PAni-POMA-HP em substrato do aço carbono AISI 1020 pré-tratado com HP promovem maior efeito barreira em relação a PAni nos estágios iniciais de imersão. Os resultados das curvas de PP (Figura 29) para as amostras M-HP/PAni-H₂SO₄ (-0,105 V), M-HP/POMA-H₂SO₄ (0,143 V) e M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄ (0,042 V) mostram a mesma tendência as apresentadas anteriormente. Observa-se que a amostra M-HP/PAni-H₂SO₄ apresenta desempenho inferior seguido de M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄ e finalmente de M-HP/POMA-H₂SO₄. A amostra M-HP/POMA-H₂SO₄ apresenta E_{corr} mais nobre e j_{corr} mais baixo, assim como a taxa de corrosão comparada com as amostras M-HP/PAni-H₂SO₄ e M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄ (Tabela 7).

Após 2 h de exposição em solução salina (Figuras 28(B) e 29(B)) de todas as amostras recobertas de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA em solução NaCl 0,6 mol/L, os valores de E_{corr} deslocam bastante no sentido catódico. As j_{corr} aumentam bastante e consequentemente, as taxas de corrosão, e as densidades de corrente catódicas e anódicas também aumentam (Tabelas 6 e 7), o que indica um elevado grau de deterioração e perda de aderência dos revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA. O deslocamento de E_{corr} , o aumento na j_{corr} e consequentemente, na taxa de corrosão foi maior quando comparado com o das amostras recobertas diretamente com PAni, POMA e blenda de PAni-POMA (ver Tabela 3 e 4) e consequentemente, a deterioração e perda de aderência dos filmes ao substrato. Os dados da Tabela 6 indicam que o deslocamento de E_{corr} foi muito maior para a amostra M-HP/PAni-HP (-0,437 V), seguida de M-HP/POMA-HP (-0,394 V) e finalmente de M-HP/PAni-POMA-HP (-0,365 V), o que sugere a seguinte sequência na resistência e eficiência à corrosão promovida pelos revestimentos poliméricos: M-HP/PAni-HP < M-HP/POMA-HP < M-HP/PAni-POMA-HP. O mesmo sucede com as amostras recobertas de PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄ (Tabela 7), nomeadamente, M-HP/PAni-H₂SO₄ (-0,461 V), M-HP/POMA-H₂SO₄ (-0,412 V) e M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄ (-0,365 V).

O deslocamento de E_{corr} foi muito maior para a amostra M-HP/PAni-H₂SO₄ (-0,461 V), e seguida de M-HP/POMA-HP (-0,412 V) e finalmente de M-HP/PAni-POMA-HP (-0,365 V), o que sugere a seguinte sequência na resistência e eficiência à corrosão promovida pelos revestimentos poliméricos: M-HP/PAni-H₂SO₄ < M-HP/POMA-H₂SO₄ < M-HP/PAni-POMA-H₂SO₄. Esses resultados mostram que os revestimentos de blenda de PAni-POMA aplicados sobre substratos pré-tratados com HP apresentam menor deterioração e perda de adesão, seguidas de POMA e PAni. O tratamento com HP tem maior influência na proteção contra a corrosão do aço carbono 1020 por filmes de blenda de PAni-POMA seguido por POMA e finalmente a PAni. O comportamento superior de PAni-POMA e POMA em relação à PAni na proteção à corrosão se deve provavelmente a diferença estrutural e efeito barreira como foi explicado anteriormente.

A explicação da deterioração dos revestimentos está no fato da superfície do aço carbono AISI 1020 ter sido modificada durante o pré-tratamento com o ácido fítico e ter comprometido a afinidade química entre CCHP/polímero. Após 2 h de imersão das amostras em solução salina, o eletrólito infiltrou-se através de poros dos revestimentos e alcançou a interface CCHP/polímero quebrando as ligações químicas que mantém o polímero aderido a CCHP, e como a CCHP é constituída por uma camada fina, porosa, com óxidos de ferro e com imperfeições, o eletrólito atingiu facilmente a interface metal/CCHP iniciando com o processo de corrosão (dissolução do metal M), e conseqüentemente, a perda de aderência dos revestimentos poliméricos ao substrato metálico. A ausência de uma fase cristalina [95] e presença de camadas de óxidos no filme de conversão de HP reduz a aderência desses revestimentos poliméricos ao substrato.

Com base nos resultados pode-se constatar que o tratamento de conversão de aço carbono AISI 1020 com ácido fítico não promove com eficácia a aderência e proteção à corrosão de revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA ao substrato de aço carbono AISI 1020. Assim, para aumentar o desempenho desses revestimentos poliméricos na proteção à corrosão do aço carbono AISI 1020, uma combinação de pré-tratamentos, pode melhorar a aderência e proteção contra a corrosão desses revestimentos ao substrato do aço carbono AISI 1020.

Na Figura 30 estão apresentadas imagens de microscopia óptica (MO) da superfície de amostras de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de conversão de HP (CCHP) recobertas com PAni, POMA e PAni-POMA sintetizadas em meio de HP e de H₂SO₄, antes e após o ensaio de polarização. As amostras antes de ensaio de polarização foram imersas durante 2

Figura 30. Imagens ópticas antes e após o ensaio de polarização de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de HP recobertos com filme de polímeros sintetizados em HP e H₂SO₄.

h em solução NaCl 0,6 mol/L. Os filmes de PANi, POMA e PANi-POMA depositados na superfície das amostras com CCHP apresentam-se de um modo geral com cores diferentes, com pequenos glóbulos na superfície, e o filme de POMA aparenta-se mais liso. Praticamente pouco defeito foi observado nos filmes de PANi-HP e PANi-POMA-H₂SO₄ depositados nas superfícies das amostras após o ensaio de polarização. Já para os filmes de PANi-H₂SO₄, POMA-HP e POMA-H₂SO₄ ocorreu um intumescimento dos filmes, provavelmente devido a infiltração de solução eletrolítica e formação de produtos de corrosão após a PP. Para o filme de PANi-POMA-HP após ao PP notam-se fissuras finas no filme. Esses resultados mostram que a CCHP tem influência no desempenho dos filmes poliméricos no que respeita ao efeito protetor.

4. 4. 3 Teste de aderência

Na Figura 31 são apresentadas as imagens das superfícies de aço carbono AISI 1020 com CCHP revestidas com PANi, POMA e PANi-POMA sintetizadas em meio de HP e de H₂SO₄. Pode-se observar que antes do teste de aderência os revestimentos de PANi, POMA e PANi-POMA recobrem na totalidade toda a superfície do substrato metálico. Entretanto, após o teste de aderência pode ser observado a influência de pré-tratamento de superfície do aço carbono 1020 na adesão de revestimentos de PANi, POMA e PANi-POMA. Pelas imagens obtidas pode-se observar que a perda total de adesão foi observada nas amostras M-HP/PANi-HP e M-HP/PANi-H₂SO₄, M-HP/PANi-POMA-HP e M-HP/PANi-POMA-H₂SO₄, provavelmente devido a formação de camadas de óxidos de ferro na camada de conversão de HP ou incompatibilidade entre os revestimentos de PANi e blenda de PANi-POMA e CCHP. As amostras M-HP/POMA-HP e M-HP/POMA-H₂SO₄ exibem adesão intermediária, pode-se considerar quase satisfatórias. Essa diferença no comportamento dos revestimentos de PANi e POMA pode ser devido a diferenças na estrutura química dos mesmos.

4. 5 Pré-tratamento de conversão à base de óxidos de cério

Os resultados obtidos anteriormente de curvas de PP das amostras recobertas com PANi, POMA e blenda de PANi-POMA mostraram a necessidade de melhorar a proteção à corrosão e aderência desses revestimentos ao substrato metálico. Como alternativa aos pré-tratamentos de conversão ambientalmente não amigáveis (fosfatização e cromatização), utilizou-se o pré-tratamento de conversão com o HP devido as suas propriedades já mencionadas anteriormente.

Figura 31. Imagens obtidas no teste de aderência para o aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de HP recobertos com PA_{ni}, POMA e blenda de PA_{ni}-POMA sintetizados em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄).

Entretanto, os resultados obtidos mostraram que esse tratamento não foi eficaz, devido a imperfeições morfológicas das camadas de conversão de HP que resultaram no péssimo desempenho dos filmes de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA na adesão e proteção contra corrosão do aço carbono AISI 1020. Assim, optou-se por uma combinação de tratamentos, primeiramente com HP e posteriormente com Ce. Antes de prosseguir com esse procedimento, primeiro fez-se pré-tratamento de conversão à base de óxidos de cério.

4. 5. 1 Camadas de conversão à base de óxidos de cério e caracterização morfológica

Para a formação da camada de conversão de cério (CCCe) usou-se um banho de cério cuja composição química é $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,5 g/L+ H_2O_2 (30%) 3 mL/L, adaptada de Onofre-Bustamante *et. al.* com modificação. O efeito de tempo de imersão na cobertura superficial com o banho de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em pH = 4 foi avaliado para 5 e 10 minutos de imersão e os resultados são apresentados por micrografias obtidas por MEV mostradas na Figura 32. Pode-se observar que a superfície metálica está completamente coberta de camadas de óxidos de cério em forma de ilhas e com fendas ou rachaduras originadas durante o processo de secagem.

Para 5 minutos de imersão (Figura 32(B)) a camada de óxidos de cério é formada por pequenas ilhas de óxidos de cério não homogêneas, menos espessas e com rachaduras menos profundas, comparada com 10 minutos de imersão (Figura 32(C)), onde se tem maior tamanho das fendas e ilhas mais espessas. E ainda, os espectros de EDS indicam a presença de cério na camada de conversão e a sua quantidade aumenta com o tempo de imersão. Essas fendas podem comprometer a adesão e a proteção contra a corrosão dos revestimentos poliméricos ao substrato de aço carbono AISI 1020. De acordo com os resultados obtidos, a melhor cobertura superficial com o banho de cério verificou-se com o tempo de imersão de 5 minutos.

4. 5. 2 Caracterização eletroquímica das camadas de conversão à base de óxidos de cério

Potencial de circuito aberto

Curvas de E_{ca} em função do tempo de imersão apresentadas na Figura 33 foram obtidas em solução aerada NaCl 0,6 mol/L, para amostras de aço carbono AISI 1020, sem e com camadas de conversão de Ce. Inicialmente, o E_{ca} das amostras M e M-Ce apresenta aproximadamente o mesmo valor, 0,130 V, e decai bruscamente para valores negativos. Para a amostra M-Ce o E_{ca} decai bruscamente até ao potencial em torno de -0,300 V, e continua a decair gradualmente e

(A)

(B)

(C)

Figura 32. Imagens de MEV da superfície do aço carbono AISI 1020 (A) sem revestimento, com revestimento de Ce: (B) 5 min e (C) 10 min de imersão e respectivos espectros de EDS.

Figura 33. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento: (....) M-Ce.

torna-se estável após 8000 s no E_{ca} -0,352 V, mais nobre em relação a amostra M, o que mostra que a camada de conversão de Ce (CCCe) apresenta um efeito protetor atribuído a barreira física muito maior comparado com a CCHP (Fig. 23).

Curvas de polarização potenciodinâmica

Curvas de PP, apresentadas na Figura 34(A)(B) para as amostras de aço carbono AISI 1020, sem (M) e com camada de conversão de Ce (CCCe), antes (Figura 34(A)) e após 2 h ((Fig. 34(B)) de exposição em solução salina, foram obtidas em meio de NaCl 0,6 mol/L. Na Tabela 8 estão apresentados os dados referidos as medidas de PP.

O E_{corr} da amostra M-Ce (-0,247 V) antes de imersão em solução salina apresenta-se mais positivo em relação à amostra M (-0,303 V) e j_{corr} relativamente baixa, evidenciando resistência à corrosão (Tabela 4).

Porém, essa resistência é pouco efetiva, uma vez que os valores de densidade de corrente anódica para as amostras M e M-Ce assemelham-se a partir do potencial 0,0 V. Após 2 h de imersão em solução salina o E_{corr} da amostra M-Ce (-0,469 V) desloca-se para valor mais negativo em relação à amostra M, evidenciando diminuição na resistência à corrosão, e j_{corr} diminui, assim como densidades de corrente catódica e anódicas. Os resultados obtidos mostram

Figura 34. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento: (....) M-Ce em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Tabela 8. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de Ce em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	$E_{\text{corr}} / \text{V vs. ERH}$		$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$		$\text{T. C.} / \text{mm ano}^{-1}$	
	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)
M	-0,303	-0,393	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
M-Ce	-0,247	-0,469	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0, 6 mol/L.

que a CCCe (Tabela 8) oferece maior resistência à corrosão e eficiência na proteção contra à corrosão comparada com a CCHP (Tabela 5), pois a amostra M-Ce (-0,469 V) apresenta E_{corr} mais positivo e taxa de corrosão relativamente baixa em relação à amostra M-HP (-0,527 V). A explicação está no fato da CCCe ser mais espessa e recobrir de uma forma mais efetiva o substrato da superfície do aço carbono AISI 1020, apresentando melhor efeito de barreira física e um efeito adicional como inibidor de corrosão [71,78].

Figura 35. Imagens ópticas antes e após a polarização potenciodinâmica da superfície de aço-carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de Ce.

As imagens ópticas das superfícies das amostras M e M-Ce antes e após a PP são apresentadas na Figura 35. Antes da PP as amostras apresentam morfologias diferentes, a deposição das camadas de conversão modificou em certa extensão a superfície do aço carbono (M), como se constata na Figura 35. A camada de conversão de Ce é constituída de aglomerados de óxidos de cério finos e espessos, distribuídos de uma forma não homogênea. Após a PP pode-se notar um escurecimento, denotando efeitos de corrosão na superfície das camadas, formação de óxidos de ferro nas amostras de M e uma mistura de óxidos de ferro e cério na amostra de M-Ce distribuída de uma forma homogênea.

4. 6 Aplicação de revestimentos poliméricos sobre substrato de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão à base de óxidos de cério

Os revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meio de HP e de H_2SO_4) foram aplicados em superfícies de aço carbono AISI 1020 sem e com camadas de conversão de Ce (CCCe). Para a avaliação do comportamento eletroquímico foram usadas

técnicas de potencial de circuito aberto (PCA), polarização potenciodinâmica (PP) e fez-se o teste de aderência.

4. 6. 1 Potencial de circuito aberto

As Figuras 36 e 37 apresentam as curvas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) para as amostras do aço carbono AISI 1020 em função do tempo de imersão em solução aerada NaCl 0,6 mol/L, sem (M) e com camadas de conversão de cério (CCCe) e recobertas por filme de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meios de HP e ácido sulfúrico (H_2SO_4), respectivamente.

Dos gráficos apresentados nas Figuras 36 e 37 observa-se que, de início, o E_{ca} das amostras revestidas correspondem ao valor mais elevado de 0,450 V, comparados com a amostra M (-0,124 V) e, após certo tempo decaem para valores mais baixos até estabilizar. Entretanto, o decaimento do E_{ca} não ocorre do mesmo modo para todas as amostras. Assim, para a amostra M-Ce/PAni-HP (Figura 36) observa-se que inicialmente o E_{ca} se mantém estável em torno de 0,356 V e após 6000 s de imersão cai bruscamente para cerca de -0,022 V e se mantém estável ao longo de tempo de imersão, mais nobre em relação as restantes amostras e a da amostra M. A queda brusca de potencial observada deve-se provavelmente a uma fissura no revestimento de PANi-HP devido a permeação do eletrólito até ao substrato CCCe, que posteriormente impediu por efeito barreira que o eletrólito alcançasse rapidamente o substrato de aço carbono AISI 1020, mantendo assim, o E_{ca} estável ao longo de 10800 s. Ao contrário ocorre com a amostra M-Ce/PAni- H_2SO_4 (Figura 37) cujo E_{ca} decai de início de imersão de uma forma mais suave e torna-se estável após 7000 s ao E_{ca} igual à da amostra M.

Para a amostra M-Ce/POMA-HP (Figura 36) logo no início, o E_{ca} cai bruscamente até -0,105 V e vai decrescendo muito lentamente até -0,137 V, e após 9000 s, tem uma queda brusca para -0,215 V e mantém-se estável ao fim de 10800 s no potencial menos nobre em relação às amostras M-Ce/PAni-HP e M-Ce/PAni-POMA-HP e mais nobre em relação a amostra M. Enquanto para a amostra M-Ce/POMA- H_2SO_4 (Figura 37) o E_{ca} decai ligeiramente durante 1680 s para 0,380 V e em seguida cai bruscamente para -0,048 V para depois decrescer suavemente e manter-se estável a -0,215 V, mais nobre em relação às amostras M-Ce/PAni- H_2SO_4 e M-Ce/PAni-POMA- H_2SO_4 . A queda de potencial que se observa nos revestimentos de POMA pode

Figura 36. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de Ce: (— —) M-Ce/PAni-HP (— · —) M-Ce/POMA-HP, (· · ·) M-Ce/PAni-POMA-HP.

Figura 37. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de Ce: (— —) M/PAni-H₂SO₄ (— · —) M-HP/POMA-H₂SO₄, (· · ·) M-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄.

ser atribuída a uma falha, ou seja, uma quebra no revestimento de POMA, devido a infiltração do eletrólito corrosivo que alcançou o substrato da camada de conversão de cério (CCCe) constituída por óxidos de cério, que por efeito barreira impediu que alcançasse a superfície do metal, mantendo assim, o aço protegido.

A amostra M-Ce/PAni-POMA-HP (Figura 36) apresenta um decaimento gradual no E_{ca} e se mantém estável em torno de -0,137 V após 7000 s e relativamente mais positivo em relação a amostra M-Ce/POMA-HP e também a do aço carbono AISI 1020 sem revestimento M. Para a amostra M-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ (Figura 37) a variação de E_{ca} no início de imersão foi mais acentuada e com um decréscimo gradual após 1000 s, mantendo-se estável após 8000 s no E_{ca} de -0,285 V e mais nobre em relação a amostra M-Ce/PAni-H₂SO₄ e a do aço carbono sem revestimento M, evidenciando elevada resistência à corrosão. Pode-se constatar que as amostras M-Ce/PAni-HP, M-Ce/POMA-H₂SO₄, M-Ce/PAni-POMA-HP e M-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ apresentam maior resistência à corrosão. Isto significa que a CCCe promove proteção contra a corrosão de uma forma eficiente a revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA.

4. 6. 2 Curvas de polarização potenciodinâmica

As Figuras 38 e 39 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica (PP) em meio de NaCl 0,6 mol/L para as amostras de aço carbono AISI 1020 sem (M) e com camadas de conversão de cério (CCCe) com recobrimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA sintetizadas em meios ácido fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄), respectivamente, obtidas antes (Figuras 38(A) e 39(A)) e após 2 h (Figuras 38(B) e 39(B)) de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e da taxa de corrosão obtidos a partir dessas curvas estão apresentados nas Tabelas 9 e 10.

As curvas de PP (Figura 38(A)) das amostras M-Ce/PAni-HP (0,067 V), M-Ce/POMA-HP (0,152 V) e M-Ce/PAni-POMA-HP (0,227 V) obtidas antes de exposição no ambiente salino apresentam E_{corr} mais nobre em relação a amostra M (-0,303 V). As j_{corr} diminuem e consequentemente, as taxas de corrosão assim como densidades de corrente catódica e anódica, em relação a amostra M (Tabela 9). De igual modo, ocorre com as amostras (Figura 39(A)) M-Ce/PAni-H₂SO₄ (0,165 V), M-Ce/POMA-H₂SO₄ (-0,217 V) e M-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ (0,223 V). Esses resultados mostram que os revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA depositados sobre substrato de CCCe apresentam boa resistência à corrosão que é atribuído ao efeito de barreira física e, também a influência da camada de conversão de cério (CCCe) que atua como barreira física e inibidor catódico e anódico de corrosão [78]. O efeito de barreira prevalece desde que os revestimentos poliméricos mantêm-se intato e isole o substrato do meio corrosivo

Figura 38. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de Ce: (— —) M-Ce/PAni-HP, (— · —) M-Ce/POMA-HP e (— · —) M-Ce/PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Tabela 9. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de Ce recobertos com PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	$E_{\text{corr}} / \text{V vs. ERH}$		$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$		$T. C. / \text{mm ano}^{-1}$	
	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)
M	-0,303	-0,393	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
M-Ce/PAni-HP	0,067	-0,045	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
M-Ce/POMA-HP	0,152	-0,252	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
M-Ce/PAni-POMA-HP	0,227	-0,146	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol/L

Figura 39. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de Ce: (— —) M-Ce/PAni-H₂SO₄, (····) M-Ce/POMA-H₂SO₄ e (- . -) M-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Tabela 10. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de Ce recobertos com PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	E _{corr} / V vs. ERH		j _{corr} / A cm ⁻²		T. C. / mm ano ⁻¹	
	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)
M	-0,303	-0,393	7,5. 10 ⁻⁶	1,5. 10 ⁻⁵	8,8. 10 ⁻²	1,8. 10 ⁻¹
M-Ce/PAni-H ₂ SO ₄	0,165	-0,374	2,1. 10 ⁻⁸	5,0. 10 ⁻⁸	2,5. 10 ⁻⁴	5,9. 10 ⁻⁴
M-Ce/POMA-H ₂ SO ₄	-0,217	-0,318	3,8. 10 ⁻⁶	3,2. 10 ⁻⁶	4,4. 10 ⁻²	3,7. 10 ⁻²
MCe/PAni-POMA-H ₂ SO ₄	0,223	-0,311	2,3. 10 ⁻⁸	7,9. 10 ⁻⁷	2,7. 10 ⁻⁴	9,2. 10 ⁻³

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol/L

[93]. Pode-se observar que o deslocamento de E_{corr} das amostras depende do tipo de revestimento e diminui na seguinte ordem para os revestimentos sintetizados em meio HP, M-Ce/PAni-POMA-HP > M-Ce/POMA-HP > M-Ce/PAni-HP (Tabela 9) e, em meio H_2SO_4 , M-Ce/PAni-POMA- H_2SO_4 > M-Ce/PAni- H_2SO_4 > M-Ce/POMA- H_2SO_4 (Tabelas 10). Isso mostra que o revestimento de blenda de PAni-POMA tem o melhor desempenho na proteção à corrosão em substratos de aço carbono 1020 pré-tratado com CCCe comparado com PAni e POMA; isto explica-se por ser provavelmente menos porosa e mais compacta (mistura de PAni e POMA) e consequentemente apresentar maior efeito de barreira física. Entretanto, as amostras M-Ce/PAni-HP, M-Ce/POMA-HP, M-Ce/PAni-POMA-HP (Figura 38A) e M-Ce/POMA- H_2SO_4 , M-Ce/PAni-POMA- H_2SO_4 (Figura 39A) apresentam pites no potencial 0,634, 0,236, 0,318, 0,584 e 0,399 V, respectivamente, o que significa ocorrência de ruptura de revestimentos nesses pontos. E ainda, a amostra M-Ce/POMA- H_2SO_4 (-0,217 V), apresenta E_{corr} mais negativo, assim como j_{corr} e densidades de corrente catódica e anódica elevadas, o que mostra baixa eficiência na proteção à corrosão provocada provavelmente, por rompimento do filme de POMA- H_2SO_4 e da CCCe o que permitiu a infiltração do eletrólito na interface metal/CCCe e consequentemente, a sua deterioração.

Após 2 h de exposição em solução salina das amostras M-Ce/PAni-HP (-0,045 V), M-Ce/POMA-HP (-0,252 V) e M-Ce/PAni-POMA-HP (-0,146 V) (Figura 38(B)) o deslocamento de E_{corr} foi menor no sentido catódico. A j_{corr} e consequentemente, as taxas de corrosão praticamente não aumentaram (Tabela 9), o que indica menor deterioração e perda de aderência dos revestimentos de PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP. Com base nos resultados observa-se que a deterioração de PAni-HP, POMA-HP e de blenda de PAni-POMA-HP foi menor comparado quando aplicados sobre substrato de aço carbono AISI 1020 sem (Tabela 3), e com pré-tratamento de HP (Tabela 6). Entretanto, os resultados apresentados na Tabela 9 mostram que a j_{corr} e a taxa de corrosão para a amostra M-Ce/PAni-HP mantém-se na mesma ordem de grandeza e para as amostras M-Ce/POMA-HP e M-Ce/PAni-POMA-HP aumentaram em duas e uma ordem de grandeza, respectivamente, em relação à condição anterior. A amostra M-Ce/POMA-HP apresenta pites e densidades de corrente catódica e anódicas mais elevadas e o seu desempenho foi relativamente baixo em relação às amostras M-Ce/PAni-HP e M-Ce/PAni-POMA-HP.

De um modo geral esses resultados mostram que os revestimentos de PANi-HP, POMA-HP e blenda de PANi-POMA-HP aplicados sobre substratos pré-tratados com Ce apresentam resistência e eficiência contra a corrosão elevada, por isso menor deterioração nas propriedades protetivas. A explicação está no fato dos revestimentos de PANi-HP, POMA-HP e blenda de PANi-POMA-HP apresentarem grande compatibilidade com a CCCe, este restringe a infiltração do eletrólito para a interface metal/CCCe e reduz as reações catódicas e consequentemente, diminui a perda de aderência dos revestimentos ao substrato. Quanto maior a afinidade físico-química entre metal/CCCe e CCCe/polímero em relação a do metal/polímero menor a perda de aderência. A difusão de oxigênio através de revestimentos possibilita à reação de redução, aumentando deste modo a concentração de OH^- o que diminui a aderência dos revestimentos ao metal [77]. A camada de conversão de Ce é espessa e é constituída de óxidos de cério distribuídos na superfície do metal formando aglomerados em forma de pequenas ilhas próximas umas das outras (ver Figura 32(B)), tem propriedades eletroquímicas de reduzir a taxa de reação de oxigênio e também de bloquear espécies corrosivas do meio para a superfície do metal inibindo a corrosão [71,78], assim como facilita a ancoragem dos revestimentos poliméricos, pois a CCCe apresenta uma certa rugosidade comparada com a superfície do metal sem tratamento, como mostra a Figura 32(B), o que aumenta deste modo à eficiência de barreira física.

Para os revestimentos sintetizados em meio de H_2SO_4 , M-Ce/PAni- H_2SO_4 (-0,374 V), M-Ce/POMA- H_2SO_4 (-0,318 V) e M-Ce/PAni-POMA- H_2SO_4 (-0,311 V) (Figura 39B), o deslocamento de E_{corr} foi relativamente maior no sentido catódico. As j_{corr} foram relativamente elevadas e consequentemente, as taxas de corrosão (Tabela 10), o que indica alguma deterioração dos revestimentos de PANi- H_2SO_4 , POMA- H_2SO_4 e blenda de PANi-POMA- H_2SO_4 quando depositados sobre substratos da CCCe. Os resultados mostram ainda, que a deterioração de PANi- H_2SO_4 , POMA- H_2SO_4 e de blenda de PANi-POMA- H_2SO_4 foi maior comparado quando aplicados sobre substrato de aço carbono 1020 sem pré-tratamento (Tabela 4), e menor comparado quando aplicados sobre o substrato pré-tratado com HP (Tabela 7). Da análise dos dados da Tabela 10 observa-se que as j_{corr} e as taxas de corrosão para as amostras M-Ce/PAni- H_2SO_4 e M-Ce/POMA- H_2SO_4 mantém-se na mesma ordem de grandeza e para a amostra M-Ce/PAni-POMA- H_2SO_4 aumenta em uma ordem de grandeza, em relação às condições anteriores. A amostra M-Ce/POMA- H_2SO_4 apresenta pite e densidades de corrente catódica e

anódica elevada e, embora apresente E_{corr} mais positivo em relação à amostra M-Ce/PAni-H₂SO₄ o desempenho foi baixo devido a elevada taxa de corrosão.

De um modo geral esses resultados mostram que os revestimentos de PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄ aplicados sobre substratos pré-tratados com Ce apresentam resistência e eficiência baixa na proteção contra a corrosão. A explicação está provavelmente, na falta de compatibilidade dos revestimentos de PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄ com a CCCe, o que permitiu a infiltração do eletrólito na interface CCCe/polímero e metal/CCCe seguido de reações catódicas e consequentemente, a perda de aderência dos revestimentos ao substrato. Portanto, pode-se constatar que a CCCe tem maior efeito na adesão dos filmes de PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP sobre o substrato de aço carbono 1020 e menor para PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄. Face aos resultados obtidos com o pré-tratamento de conversão de Ce e as suas propriedades na proteção à corrosão do aço carbono AISI 1020, o pós-tratamento de CCHP com Ce pode ser uma alternativa para aumentar a aderência dos revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA ao substrato de aço carbono AISI 1020.

Na Figura 40 estão apresentadas imagens de microscopia óptica (MO) da superfície de amostras de aço carbono AISI 1020 sem e com CCCe recobertas com PAni, POMA e blenda de PAni-POMA antes e após o ensaio de polarização. As amostras antes de ensaio de polarização foram imersas durante 2 h em solução NaCl 0,6 mol/L. Os filmes de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA depositados na superfície das amostras com CCCe apresentam de um modo geral a mesma aparência, com pequenos glóbulos na superfície. Praticamente nenhuns defeitos foram observados nas amostras M-Ce/PAni-HP, M-Ce/PAni-POMA-HP e M-Ce/PAni-H₂SO₄ após o ensaio de polarização. Foram observadas rachaduras nos filmes de POMA nas amostras M-Ce/POMA-HP e M-Ce/POMA-H₂SO₄, assim como, pequenas fissuras no filme de blenda de PAni-POMA na amostra M-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄. Geralmente os filmes de POMA não apresentam uma boa resistência mecânica quando expostos a um ambiente agressivo provavelmente, devido ao estresse provocado por produtos de corrosão e falta de flexibilidade.

Figura 40. Imagens ópticas antes e após o ensaio de polarização de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de Ce recobertos com filme de polímeros sintetizados em HP e H₂SO₄.

4. 6. 3 Teste de aderência

Na Figura 41 são apresentadas as imagens das superfícies de aço carbono AISI 1020 com CCCe revestidas com PANi, POMA e blenda de PANi-POMA. Antes do teste de aderência os revestimentos de PANi-HP e PANi-H₂SO₄ recobrem na totalidade toda a superfície do substrato metálico. Entretanto, após o teste de aderência pode ser observado a influência de CCCe na adesão de revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA. Pelas imagens obtidas pode-se observar que nas amostras M-Ce/PANi-HP e M-Ce/POMA-HP 10% de filme foi destacado, o que mostra uma adesão elevada desses filmes ao substrato CCCe. As amostras M-Ce/POMA-H₂SO₄ e M-Ce/PANi-POMA-H₂SO₄ exibem adesão intermediária, cerca de 25 a 30% de filme se destacou e pode-se considerar satisfatórias. Para as amostras M-Ce/PANi-POMA-HP, M-Ce/PANi-H₂SO₄ praticamente 50% de filme se destacou da superfície com CCCe o que pode-se considerar uma adesão quase intermediária. Isto mostra que a CCCe promove de uma forma satisfatória a aderência dos filmes de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA, comparada com a CCHP.

4. 7 Camadas de conversão do compósito ácido fítico – óxidos de cério e caracterização morfológica

Observou-se que a camada de conversão de HP (CCHP) formada na superfície de aço carbono AISI 1020 apresentava-se não homogênea, regiões descobertas e camadas de óxidos de ferro na superfície metálica (Figura 22(C)). As regiões descobertas e camadas de óxidos de ferro presentes na CCHP comprometeram a adesão e proteção contra a corrosão de revestimentos orgânicos ao substrato metálico como foi constatado anteriormente.

Para restringir esses efeitos, pós-tratamento a base de óxidos de cério foi feito com banho de cério previamente otimizado (Sec. 4. 2). A Figura 42 mostra a micrografia do revestimento compósito de HP-Ce obtido por pós-tratamento por imersão durante 5 minutos no banho de Ce₂(SO₄)₃/H₂O₂ de amostras revestidas com camadas de conversão de HP. A imagem revela que a camada obtida apresenta-se mais compacta com aglomerados de óxidos de cério distribuídos de uma forma não homogênea e com pequenas rachaduras. O espectro de EDS mostra picos de P e Ce, o que revela a presença de HP e óxidos de cério no compósito de HP-Ce. A presença desses elementos mostra que a camada de conversão de cério foi formada sobre a camada de conversão

Figura 41. Imagens obtidas no teste de aderência para o aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de Ce recobertos com PAni, POMA e blenda de PAni-POMA sintetizados em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄).

Figura 42. Imagens de MEV da superfície do aço carbono AISI 1020 revestido com camada de conversão do compósito de HP-Ce e o respectivo espectro de EDS.

de HP e que o mesmo recobre as regiões descobertas e óxidos de ferro que surgiram na camada de conversão de HP, podendo promover assim, a aderência e proteção contra a corrosão aos revestimentos poliméricos. Jianrui *et. al.* [81] e Gao *et al.* [82] obtiveram camadas de compósito HP-Ce mais compacta e uniforme do que a de HP em liga de magnésio AZ31B e metal Mg após pós-tratamento da CCHP com Ce.

4. 7. 1 Caracterização eletroquímica das camadas de conversão do compósito de ácido fítico – óxidos de cério

Potencial de circuito aberto

A Figura 43 mostra as curvas de E_{ca} em função do tempo de imersão do aço carbono AISI 1020 em solução aerada NaCl 0,6 mol/L sem (M) e com camadas de conversão HP-Ce.

Inicialmente os E_{ca} das duas amostras, M e M-HP-Ce, apresentam aproximadamente o mesmo valor, 0,13 V, e no início decaem bruscamente e logo depois o E_{ca} da amostra M-HP-Ce apresenta um decaimento mais suave ao longo de 3 h de imersão e torna-se estável em torno de -0,340 V, mais positivo em relação à amostra M, e a amostra revestida com HP (M-HP) (Figura 23).

Curvas de polarização potenciodinâmica

Na Figura 44 (A e B) são apresentadas as curvas de PP para as amostras de aço carbono AISI 1020 M sem recobrimento e recobertas M-HP-Ce antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L, respectivamente, e na Tabela 11 apresentam-se os dados referidos às medidas de PP.

Figura 43. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento: (— . —) M-HP-Ce.

Figura 44. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com recobrimento (— . —) M-HP-Ce em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Antes de imersão em solução salina, o E_{corr} da amostra M-HP-Ce é comparável ao da amostra M, mas mais nobre em relação à amostra M-HP (Tabela 5). A densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) é mais baixa e também a densidade de corrente catódica, o que mostra que a camada de conversão de HP-Ce restringe reações catódicas. Após 2 h de imersão em NaCl 0,6 mol/L, o E_{corr} da amostra M-HP-Ce desloca cerca de 0,080 V para potencial mais negativo (Tabela 11), a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) aumenta ligeiramente e a densidade de corrente catódica e anódica diminui, o que mostra que a camada de conversão de HP-Ce reduz a

Tabela 11. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP-Ce em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	$E_{corr} / V \text{ vs. ERH}$		$j_{corr} / A \text{ cm}^{-2}$		$T. C. / mm \text{ ano}^{-1}$	
	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)
M	-0,303	-0,393	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
M-HP-Ce	-0,322	-0,412	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol/L

taxa de corrosão, diminuindo as reações catódicas e anódicas. A eficácia na proteção à corrosão é relativamente baixa pelo fato da densidade de corrente anódica da amostra pré-tratada com CCCHP-Ce e sem pré-tratamento assemelharem-se no final de polarização. É de notar que a resistência à corrosão apresentada pela CCCHP-Ce é maior comparada a da CCHP e CCCe, pois a amostra M-HP-Ce (-0,412 V) apresenta E_{corr} maior em relação as amostras M-Ce (-0,469 V) e M-HP (-0,527 V). A explicação está no fato da CCCHP-Ce ser mais compacta e apresentar maior efeito barreira ao eletrólito agressivo.

Imagens ópticas das superfícies de amostras M e M-HP-Ce antes e após a PP são apresentadas na Figura 45. A deposição das camadas de conversão do compósito HP-Ce modificou em certa extensão a superfície do aço carbono (M); a camada apresenta-se com aglomerados finos e algumas ilhas de óxidos de cério. Antes da PP as amostras apresentam morfologias diferentes e após a PP pode-se notar um escurecimento, denotando efeitos de corrosão na superfície das camadas, formação de óxidos de ferro na amostra M e uma mistura de óxidos de ferro e de cério na amostra M-HP-Ce distribuída de uma forma homogênea.

4. 8 Aplicação de revestimentos poliméricos sobre substrato com camada de conversão de compósito de ácido fítico – óxidos de cério

Os revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meio de HP e de H_2SO_4 foram aplicados em superfícies de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de compósito de HP-Ce (CCCHP-Ce). Uma vez os polímeros depositados sobre o substrato de aço carbono com CCCHP-Ce o polímero fica unido ao substrato por forças químicas e físicas,

Figura 45. Imagens ópticas antes e após a polarização potenciodinâmica da superfície de aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP-Ce.

isto é, o polímero forma ligações químicas (ligações de hidrogênio, ligações de Van der Waals, interação dipolo-dipolo etc) com o compósito de HP-Ce e ligações mecânicas com a camada do compósito, o polímero penetra nos sulcos ou rugosidades da CCCHP-Ce [38].

Para a avaliação do comportamento eletroquímico de corrosão foram usadas técnicas de potencial de circuito aberto (PCA), curvas de polarização potenciodinâmica (PP) e fez-se o teste de aderência.

4. 8. 1 Potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) para as amostras de aço carbono AISI 1020 sem recobrimento e com camadas de conversão de compósito de ácido fítico e cério (CCCHP-Ce) recobertas por filme de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meios de HP e ácido sulfúrico (H_2SO_4) e imersas durante 3 h em solução aerada NaCl 0,6 mol/L são apresentadas nas Figuras 46 e 47, respectivamente.

Figura 46. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camada de conversão de HP-Ce: (---) M-HP-Ce/PAni-HP (---) M-HP-Ce/POMA-HP, (-.-.-) M-Ce/PAni-POMA-HP.

Figura 47. Potencial de circuito aberto em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camada de conversão de HP-Ce: (---) M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄, (---) M-HP-Ce/POMA-H₂SO₄, (-.-.-) M-HP-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄.

No início, o potencial de circuito aberto (E_{ca}) de todas as amostras revestidas é mais elevado comparado com o do aço carbono AISI 1020 sem revestimento (-0,124 V) (Figuras 46 e 47) e, após certo tempo decaem para valores mais baixos até se estabilizar. Para as amostras M-HP-Ce/PAni-HP e M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄ observa-se que, no início, o E_{ca} é cerca de 0,290 V, e cai gradualmente ao longo de tempo. Entretanto, para amostra M-HP-Ce/PAni-HP (Figura 46), o

E_{ca} entre 1000 e 5000 s apresenta-se mais nobre e após 5000 s se mantém estável em torno de -0,299 V, mais nobre em relação a amostra M-HP-Ce/POMA-HP e a amostra M, e menos nobre do que a amostra M-HP-Ce/PAni-POMA-HP. Ao passo que, para a amostra M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄ (Fig. 47) o E_{ca} decai gradualmente durante 10800 s de imersão, permanece mais nobre comparada com as restantes amostras e não se mantém estável no final de imersão.

Para a amostra M-HP-Ce/POMA-HP (Figura 46), inicialmente, o E_{ca} cai bruscamente de 0,019 V para -0,073 V, e num intervalo de tempo muito curto mantém-se quase constante e, após cerca de 1240 s decresce suavemente alcançando o substrato de aço carbono AISI 1020 sem revestimento após 4000 s e se estabiliza. Um comportamento semelhante ocorre com a amostra M-HP-Ce/POMA-H₂SO₄ (Figura 47), o E_{ca} cai abruptamente de 0,295 V para -0,080 V e mantém-se quase constante até cerca de 2000 s e decai gradualmente e se mantém estável ao E_{ca} em torno de -0,418 V, abaixo do potencial de estabilização do aço carbono AISI 1020 sem revestimento M. A queda brusca de potencial observada no início de imersão de amostras recobertas por POMA deve-se provavelmente à ruptura do revestimento, o que provoca a penetração do eletrólito até ao substrato de CCCHP-Ce e, posteriormente, devido a imperfeições desta, gradualmente o eletrólito foi alcançando o substrato de aço carbono AISI 1020 dissolvendo-o. O que explica o decrescimento gradual do potencial e, após 4000 a 6000 s, devido à perda de aderência dos revestimentos ao substrato do aço carbono provocada pela infiltração de eletrólitos, a barreira protetora ficou comprometida.

O E_{ca} da amostra M-HP-Ce/PAni-POMA-HP (Figura 46) apresenta-se baixo entre 1000 e 5000 s em relação a da amostra M-HP-Ce/PAni-HP, e após 5000 s torna-se mais nobre em relação a todas amostras e torna-se estável ao potencial -0,242 V. Já para a amostra M-HP-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ (Figura 47), o E_{ca} decai gradualmente ao longo de todo tempo de imersão apresentando-se menos positivo em relação a amostra M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄ e mais positivo do que a amostra M-HP-Ce/POMA-H₂SO₄ e a de aço carbono AISI 1020 sem revestimento M, e torna-se estável após 9000 s em torno de -0,320 V.

Para as amostras M-HP-Ce/PAni-POMA-HP e M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄ (Figuras 46 e 47, respectivamente), a resistência à corrosão é atribuída a barreira física, imposta pelos revestimentos de PAni e PAni-POMA depositados sobre substratos de CCCHP-Ce.

4. 8. 2 Curvas de polarização potenciodinâmica

As Figuras 48(A)(B) e 49(A)(B) apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica (PP) em meio de NaCl 0,6 mol/L para as amostras de aço carbono AISI 1020 (M), sem e com camadas de conversão de compósito de ácido fítico e cério (CCCHP-Ce), com recobrimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA sintetizadas em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H_2SO_4), respectivamente, obtidas antes (Figuras 48(A) e 49(A)) e após 2 h (Figuras 48(B) e 49(B)) de imersão em solução NaCl 0, 6 mol/L. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e da taxa de corrosão obtidos a partir dessas curvas estão nas Tabelas 12 e 13.

As curvas de PP (Figura 48(A)) das amostras M-HP-Ce/PAni-HP (-0,041 V), M-HP-Ce/POMA-HP (0,061 V) e blenda de M-HP-Ce/PAni-POMA-HP (0,044 V) obtidas antes de exposição no ambiente salino apresentam E_{corr} mais nobre, em relação a amostra sem revestimento M. As densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) diminuem e consequentemente, as taxas de corrosão assim como densidades de corrente catódica e anódica em relação à amostra M. E de igual modo, ocorre com as amostras, M-HP-Ce/PAni- H_2SO_4 (0,012 V), M-HP-Ce/POMA- H_2SO_4 (-0,004 V) e M-HP-Ce/PAni-POMA- H_2SO_4 (0,009 V) (Figura 49(A)). Os resultados mostram que os revestimentos de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA depositados sobre substratos de aço carbono 1020 com camada de conversão de compósito de HP-Ce (CCCHP-Ce) apresentam maior resistência e eficiência na proteção contra a corrosão nos estágios iniciais de imersão devido ao maior efeito barreira dos revestimentos poliméricos e da CCCHP-Ce face a infiltração do eletrólito e também ao efeito inibidor de CCCHP-Ce às reações catódicas. Pode-se observar que o deslocamento de E_{corr} das amostras depende do tipo de revestimento e diminui na seguinte ordem para os revestimentos sintetizados em meio HP: M-HP-Ce/POMA-HP > M-HP-Ce/PAni-POMA-HP > M-HP-Ce/PAni-HP (Tabela 12); e, em meio H_2SO_4 : M-HP-Ce/PAni- H_2SO_4 > M-HP-Ce/PAni-POMA- H_2SO_4 > M-HP-Ce/POMA- H_2SO_4 (Tabela 13). Isso mostra que o revestimento de PAni-HP e POMA- H_2SO_4 apresentam um desempenho relativamente baixo na proteção à corrosão em substratos de aço carbono AISI 1020 com CCCHP-Ce comparado com as restantes amostras; isto explica-se por apresentar-se mais porosa e menos compacta e consequentemente menor efeito barreira. Entretanto, as amostras M-HP-Ce/POMA-HP, M-HP-Ce/PAni-POMA-HP e M-HP-Ce/POMA- H_2SO_4 apresentam pites no potencial 0,391, 0,557 e 0,117 V, respectivamente, o que significa ocorrência de ruptura de revestimentos nesses pontos.

Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de HP-Ce: (- -) M-HP-Ce/PAni-HP, (. .) M-HP-Ce/POMA-HP e (- . -) M-HP-Ce/PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Tabela 12. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP-Ce recobertos com PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	$E_{\text{corr}} / \text{V vs. ERH}$		$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$		$T. C. / \text{mm ano}^{-1}$	
	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)	(0 h)	(2 h)
M	-0,303	-0,393	$7,5. 10^6$	$1,5. 10^{-5}$	$8,8. 10^{-2}$	$1,8. 10^{-1}$
M-HP-Ce/PAni-HP	-0,041	-0,334	$4,4. 10^{-7}$	$6,2. 10^{-7}$	$5,1. 10^{-3}$	$7,2. 10^{-3}$
M-HP-Ce/POMA-HP	0,061	-0,416	$1,9. 10^{-8}$	$3,5. 10^{-6}$	$2,2. 10^{-4}$	$4,1. 10^{-2}$
M-HP-Ce/PAni-POMA-HP	0,044	-0,287	$1,4. 10^{-7}$	$3,6. 10^{-7}$	$1,6. 10^{-3}$	$4,2. 10^{-3}$

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol/L

Figura 49. Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6 mol/L para o aço carbono AISI 1020 (—) M sem e com revestimentos poliméricos sobre camadas de conversão de HP-Ce: (— —) M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄, (— . —) M-HP-Ce/POMA-H₂SO₄ e (— . . —) M-HP-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: (A) antes e (B) após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L.

Tabela 13. Resultados de medidas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 (M) sem e com camadas de conversão de HP-Ce recobertos com PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄ em duas condições diferentes: antes e após 2 h de imersão em solução NaCl 0,6 mol/L

Amostras	$E_{\text{corr}} / \text{V vs. ERH}$		$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$		$T. C. / \text{mm ano}^{-1}$	
	0 h	2 h	0 h	2 h	0 h	2 h
M	-0,303	-0,393	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
M-HP-Ce/PAni-H ₂ SO ₄	0,012	-0,145	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
M-HP-Ce/POMA-H ₂ SO ₄	-0,004	-0,157	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
MHP-Ce/PAni-POMA-H ₂ SO ₄	0,009	-0,166	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$

(0 h) e (2 h) – refere-se ao tempo de imersão das amostras em solução NaCl 0,6 mol/L

As curvas de PP (Figura 48(A)) obtidas após 2 h de imersão em solução salina das amostras M-HP-Ce/PAni-HP (-0,334 V), M-HP-Ce/POMA-HP (-0,416 V) e M-HP-Ce/PAni-POMA-HP (-0,287 V) mostram deslocamentos de E_{corr} maiores no sentido catódico, o que indica alguma deterioração. As j_{corr} e consequentemente, as taxas de corrosão praticamente mantêm-se na mesma ordem de grandeza (Tabela 12).

Entretanto, os resultados apresentados na Tabela 12 mostram que a j_{corr} e as taxas de corrosão para as amostras M-HP-Ce/PAni-HP e M-HP-Ce/PAni-POMA-HP mantêm-se na mesma ordem de grandeza e para a amostra M-HP-Ce/POMA-HP aumentou em duas ordens de grandeza e as densidades de corrente catódica e anódica são elevadas, em relação às condições anteriores. A amostra M-HP-Ce/POMA-HP apresenta desempenho baixo em relação às restantes amostras. De um modo geral os resultados mostram que embora os revestimentos de PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP aplicados sobre substratos CCCHP-Ce apresentem alguma deterioração nas propriedades protetivas, as taxas de corrosão ainda são relativamente baixas quando comparadas com os mesmos tipos de revestimentos aplicados diretamente sobre substrato de aço carbono AISI 1020 e aço carbono sem revestimento M, nas mesmas condições (Tabela 3), o que significa que a eficiência na proteção contra a corrosão dos revestimentos de PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP ainda se mantém. Pode-se observar também, que a deterioração e consequente perda de aderência de revestimentos de PAni-HP, POMA-HP e blenda de PAni-POMA-HP em amostras com camada de conversão do compósito HP-Ce foi muito menor comparado em amostras pré-tratadas só com HP (Tabela 6), mas maior em relação em amostras pré-tratadas com Ce (Tabela 9) e relativamente maior em amostras sem pré-tratamento M (Tabela 3).

E para os revestimentos sintetizados em meio de H_2SO_4 , M-HP-Ce/PAni- H_2SO_4 (-0,145 V), M-HP-Ce/POMA- H_2SO_4 (-0,157 V) e M-HP-Ce/PAni-POMA- H_2SO_4 (-0,166 V) (Figura 49 (B)), o deslocamento de E_{corr} foi relativamente menor no sentido catódico, o que indica menor deterioração e perda de aderência ao substrato CCCHP-Ce, e as j_{corr} aumentaram muito pouco e consequentemente, as taxas de corrosão (Tabela 13). Com base nos resultados pode-se observar que a deterioração de PAni- H_2SO_4 , POMA- H_2SO_4 e de blenda de PAni-POMA- H_2SO_4 foi menor comparado quando aplicados sobre substrato de aço carbono AISI 1020 sem (Tabela 4) e com pré-tratamento com HP (Tabela 7).

Analisando os dados da Tabela 13 observa-se que as j_{corr} e as taxas de corrosão para a amostra M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄ mantém-se na mesma ordem de grandeza e para as amostras M-HP-Ce/POMA-H₂SO₄ e M-HP-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ aumentaram em uma ordem de grandeza, mas mantêm-se mais baixas em relação à amostra M nas mesmas condições. A amostra M-HP-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ apresenta pite no potencial 0,372 V. De um modo geral os resultados mostram que os revestimentos de PAni-H₂SO₄, POMA-H₂SO₄ e blenda de PAni-POMA-H₂SO₄ aplicados sobre substratos com CCCHP-Ce apresentam resistência e eficiência contra a corrosão elevada, por isso, menor deterioração e menor perda de aderência e consequentemente, maior efeito de barreira física.

A explicação da resistência e eficiência na proteção contra a corrosão de PAni, POMA e blenda de PAni-POMA depositados sobre CCCHP-Ce está no fato desta camada reduzir as imperfeições surgidas durante o pré-tratamento com HP, reduzir a porosidade e limitar a entrada de eletrólito para a superfície do metal, e ainda reduzir reações catódicas e consequentemente, a perda de aderência dos filmes poliméricos ao substrato. Por outro lado, a CCCHP-Ce facilita a ancoragem dos revestimentos poliméricos, porque a superfície apresenta-se mais rugosa [38], o que aumenta deste modo a eficiência de barreira física.

Na Figura 50 estão apresentadas imagens de microscopia óptica (MO) da superfície de amostras de aço carbono AISI 1020 com CCCHP-Ce recobertas com PAni, POMA e blenda PAni-POMA sintetizadas em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H₂SO₄) antes e após o ensaio de polarização.

As amostras antes de ensaio de polarização foram imersas durante 2 h em solução NaCl 0,6 mol/L. Os filmes de PAni e blends de PAni-POMA depositados na superfície das amostras com CCCHP-Ce apresentam de um modo geral a mesma aparência, com pequenos glóbulos na superfície, enquanto que os filmes de POMA são mais lisos. Praticamente nenhuns defeitos foram observados nos filmes depositados nas amostras M-HP-Ce/PAni-HP, M-HP-Ce/PAni-POMA-HP, M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄, M-HP-Ce/POMA-H₂SO₄ e M-HP-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ após o ensaio de polarização. Com exceção do filme de POMA-HP depositado na amostra M-HP-Ce/POMA-HP que rachou após a PP, devido provavelmente ao estresse provocado por produtos de corrosão e falta de flexibilidade.

Figura 50. Imagens ópticas de antes e após o ensaios de polarização de aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de HP-Ce recobertos com filme de polímeros sintetizados em meio de HP e de H₂SO₄.

Figura 51. Imagens obtidas no teste de aderência para o aço carbono AISI 1020 com camadas de conversão de HP-Ce recobertos com PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meios ácidos fítico (HP) e sulfúrico (H_2SO_4).

4. 8. 3 Teste de aderência

Na Figura 51 são apresentadas as imagens das superfícies do aço carbono AISI 1020 com CCCHP-Ce revestidas com PANi, POMA e blenda de PANi-POMA. Antes do teste de aderência os revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA recobrem na totalidade toda a superfície do substrato metálico. Entretanto, após o teste de aderência pode ser observado a influência de CCCHP-Ce na adesão de revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA ao substrato de aço carbono.

Pelas imagens obtidas pode-se observar que nas amostras M-HP-Ce/PAni-HP e M-HP-Ce/PAni-POMA-HP cerca de 75% de filme foi destacado, o que mostra uma adesão baixa desses filmes no substrato CCCHP-Ce. Nas amostras M-HP-Ce/POMA-HP e M-HP-Ce/PAni-POMA-H₂SO₄ a adesão dos filmes é elevada, nenhum filme foi destacado. Para as amostras M-HP-Ce/PAni-H₂SO₄ e M-HP-Ce/POMA-H₂SO₄, praticamente 25% de filme se destacou da superfície com CCHP-Ce o que pode-se considerar uma adesão intermediária.

Capítulo 5

Conclusões

- Os resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis e FTIR mostram que foi possível obter PANi e POMA e blenda de PANi-POMA em meios HP e H_2SO_4 e a caracterização morfológica por MEV mostra morfologia granular e compacta;
- A aplicação direta dos revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meios ácido fítico (HP) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre aço carbono AISI 1020 antes de exposição no ambiente salino deslocam os valores de potencial de corrosão para valores mais positivos e diminuem a densidade de corrente e consequentemente, taxa de corrosão. Após 2 h de exposição no ambiente salino, os valores de potencial de corrosão deslocam para valores mais negativos e a densidade de corrente de corrosão diminui e consequentemente, taxa de corrosão, de uma forma mais acentuada para PANi e POMA e menos para blenda de PANi-POMA, evidenciando baixa resistência e eficiência na proteção contra a corrosão, o que indica alguma deterioração devido a perda de aderência dos referidos revestimentos

provocada pela infiltração do eletrólito através dos poros dos filmes poliméricos para a interface metal / polímero;

- Foi possível obter camadas de conversão (i) de ácido fítico (HP), constituída por complexos de Fe_xHP e óxidos de ferro, (ii) camada de conversão à base de óxidos de cério e (iii) camada combinada ácido fítico e óxidos de cério (HP-Ce) sobre o aço carbono AISI 1020. A aplicação como revestimento anticorrosivo dessas camadas sobre aço carbono atua como inibidor de reação de redução de oxigênio;
- A aplicação dos revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meios ácido fítico (HP) e sulfúrico (H_2SO_4) sobre o aço carbono AISI 1020 pré-tratado com ácido fítico (HP) após 2 h de exposição em solução salina, deslocam os valores do potenciais de corrosão para valores mais negativos, aumentam a densidade de corrente de corrosão e consequentemente, taxa de corrosão, evidenciando uma baixa resistência e eficiência na proteção contra a corrosão, indicando deterioração mais acentuada comparado com o sistema sem pré-tratamento;
- O pré-tratamento de conversão com ácido fítico (HP) tem menor influência na promoção de adesão e proteção contra a corrosão de revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meios ácido fítico (HP) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), sobre o aço carbono AISI 1020;
- Quando os revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA são aplicados sobre o aço carbono AISI 1020 pré-tratado com camada de conversão à base de óxidos de cério (Ce) (revestimentos sintetizados em meio ácido fítico (HP)) e pré-tratado com camada combinada de ácido fítico e óxido de cério (HP-Ce) (revestimentos sintetizados em meio ácido fítico (HP) e ácido sulfúrico (H_2SO_4)), após 2 h de exposição no ambiente salino, o deslocamento de potencial de corrosão para valores negativos é menor e densidades de corrente é baixa e consequentemente, taxa de corrosão, evidenciando resistência e eficiência na proteção contra a corrosão, o que indica menor deterioração comparado com os sistemas sem e com pré-tratamento de conversão de ácido fítico (HP);
- O uso de camadas de conversão à base de óxidos de cério (Ce) e combinada de ácido fítico e óxidos de cério (HP-Ce), promovem melhor a aderência e proteção contra a corrosão de

revestimentos de PANi, POMA e blenda de PANi-POMA sintetizados em meio ácido fólico (HP) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre o aço carbono AISI 1020;

- Outros estudos futuros podem ser feitos com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) no sentido de se obter informações sobre as propriedades dos sistemas tais como a presença de defeitos, reatividade da interface, adesão, propriedades de barreira em relação à água entre outras. Os conhecimentos desses parâmetros são úteis na prevenção do comportamento anticorrosivo dos revestimentos em serviço.

Referências bibliográficas

1. OLIVEIRA, M. F.; SANTANA, H.; GRASSI, M.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Estudo comparativo da fosfatização inorgânica e orgânica do aço carbono 1008 quanto à resistência a corrosão. **Revista Matéria**, v. 18, n. 3, p. 1395-1409, 2013.
2. EL-MELIGI, A. A. Corrosion preventive strategies as a crucial need for decreasing environmental pollution and saving economics. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, p. 22-33, 2010.
3. FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293-309. 2014.
4. GENTIL, V. **Corrosão**. 5nd ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 353p.
5. MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAIRIER, F. B. Corrosão; Um exemplo usual de fenómeno químico. **Química Nova na Escola**, n. 19, p. 11-14, 2004.
6. TALLMAN, D. E.; GEOFF, S.; ANTON, D.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control Part 1 – General introduction and a review of non-ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p. 73, 2002.

7. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. 162p.
8. TOWNSEND JR., H. E. Potential-pH diagrams at elevated temperature for system Fe-H₂O. **Corrosion Science**, v. 10, p. 343-358, 1970.
9. CHIANG, C. K.; FINCHER JÚNIOR, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
10. MOTHEO, A. J.; SANTOS JÚNIOR, J. R.; VENÂNCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. **Polymer**, v. 39, p. 6977, 1998.
11. OKABAYASHI, K.; GOTO, F.; ABE, K.; YOSHIDA, T. Electrochemical studies of polyaniline and its applications. **Synthetic Metals**, v. 18, p. 365-370, 1987.
12. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
13. SATHIYANARAYANAN, S.; AZIM, S. S.; VENKATACHARI, G. Performance studies of phosphate-doped polyaniline containing paint coating for corrosion protection of aluminum alloy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 2224-2230, 2008.
14. MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Controlled synthesis of high-molecular-weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 68, n. 1, p. 1-11, 1994.
15. KOVAL'CHUK, E. P.; STRATAN, N. V.; RESHETNYAK, O. V.; BLAZEJOWSKI, J.; WHITTINGHAM, M. S. Synthesis and properties of the polyanisidines. **Solid State Ionics**, v. 141-142, p. 217-224, 2001.
16. OZYILMAZ, A. T.; OZYILMAZ, G.; YIGITOGU O. Synthesis and characterization of poly(aniline) and poly(o-anisidine) films in sulphamic acid solution and their anticorrosion properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 67, p. 28-37, 2010.
17. PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Progress Polymer Science**, v. 28, p. 1701-1753, 2003.

18. HASIK, M.; WENDA, E.; PALUSZKIEWICZ, C.; BERNASIK, A.; CAMRA, J. Poly(o-methoxyaniline)-palladium systems: effect of preparation conditions on physico-chemical properties. **Synthetic Metals**, v. 143, p. 341-350, 2004.
19. GMATI, F.; FATTOUM, A.; BOHLI, N.; DHAOUI, W.; MOHAMED, A. B. Comparative studies of the structure, morphology and electrical conductivity of polyaniline weakly doped with chlorocarboxylic acids. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 13, 2007.
20. DAN, A.; SENGUPTA, P. K. Synthesis and characterization of polyaniline prepared in formic acid medium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 991-999, 2004.
21. PALANIAPPAN, S. Chemical and electrochemical polymerization of aniline using tartaric acid. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 975-981, 2001.
22. KONYUSHENKO, E. N.; REYNAUD, S.; PELLERIN, V.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J.; SAPURINA I. Polyaniline prepared in ethylene glycol or glycerol. **Polymer**, v. 52, p. 1900-1907, 2011.
23. DHAOUI, W.; HBAIEB, S.; ZARROUK, H.; MOHAMED, A. B. Investigation of spectral properties, thermal stability, and morphology in polyaniline doped with chlorocarboxylic acids. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**. V. 11, p. 239-252, 2006.
24. LEI, Y. H.; SHENG N.; HYONO, A.; UEDA, M.; OHTSUKA, T. Influence of pH on the synthesis and properties of polypyrrole on copper from phytic acid solution for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 774-784, 2014.
25. SANTOS, L. H. E.; BRANCO, J. S. C.; GUIMARÃES, I. S.; MOTHEO, A. J. Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials. **Surface & Coatings Technology**, v. 275, p. 26-31, 2015.
26. DEBERRY, D. W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless-steels with an electroactive coating. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. 5, p. 1022-1026, 1985.
27. WESSLING, B. Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes. **Advanced Materials**, v. 6, n. 3, p. 226-228, 1994.

28. KRALJIĆ, M.; MANDIĆ, Z.; DUIĆ, L.J. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. **Corrosion Science**, v. 45, p. 181-198, 2003.
29. GANASH, A. A.; AL-NOWAISER, F. M.; AL-THABAITI, S. A.; HERMAS, A. A. Comparison study for passivation of stainless steel by coating with polyaniline from two different acids. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 480-485, 2011.
30. VERA, R.; SCHREBLER, R.; CURY, P.; DEL RÍO, R.; ROMERO, H. Corrosion protection of carbon steel and copper by polyaniline and poly(ortho-methoxyaniline) films in sodium chloride medium. Electrochemical and morphological study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 519-525, 2007.
31. SCHAUER, T.; JOOS, A.; DULOG, L.; EISENBACH, C. D. Protection of iron against corrosion with polyaniline primers. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, p. 20-27, 1998.
32. LU, W.; ELSENBAUMER, R. L.; WESSLING, B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 71, p. 2163-2166, 1995.
33. AHMAD, N.; MACDIARMID, A. G. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 78, p. 103-110, 1996.
34. CAMALET, J. L.; LACROIX, J. C.; NGUYEN, T. D.; AEIYACH, S.; PHAM, M. C.; PETITJEAN, J.; LACAZE, P. C. Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 485, p. 13-20, 2000.
35. TAN, C. K.; BLACKWOOD, D. J. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, v. 45, p. 545-557, 2003.
36. SAZOU, D.; GEORGOLIOS, C. Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 429, p. 81-93, 1997.
37. LI, P.; TAN, T. C.; LEE, J. Y. Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings. **Synthetic Metals**, v. 88, p. 237-242, 1997.
38. SERÉ, P. R.; ARMAS, A. R.; ELSNER, C. I.; DI SARLI, R. The surface condition effect on adhesion and corrosion resistance of carbon steel/chlorinated rubber/artificial sea water systems. **Corrosion Science**, v. 38, n. 6, p. 853-866, 1996.

39. MORAES, S. R.; HUERTA-VILCA, D.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, p. 28-33, 2003.
40. WENG, D.; WANG, R.; ZHANG, G. Environmental impact of zinc phosphating in surface treatment of metals. **Metal Finishing**, v. 96, n. 9, p. 56-57, 1998.
41. HUANG, X. Q.; LI, N.; CAO, L. X.; ZHENG, H. Electrodeposited lanthanum film as chromate replacement for tinplate. **Materials Letters**, v. 62, n. 3, p. 466-469, 2008.
42. HINTON, B. R. W. Corrosion inhibition with rare earth metals salts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 180, n. 1-2, p. 15-25, 1992.
43. OATWAY, L.; VASANTHAN, T.; HELM, J. H. Phytic acid. **Food Reviews International**, v. 17, n. 4, p. 419-431, 2001.
44. CREA, F.; STEFANO, C. D.; MILEA, D.; SAMMARTANO, S. Formation and stability of phytate complexes in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, p. 1108-1120, 2008.
45. CARLI, L. D.; ROSSO, N. D.; SCHNITZLER, E.; CARNEIRO, P. I. B. Estudo da estabilidade do complexo ácido fítico e o íon Ni(II), **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 19-26, 2006.
46. QUIRRENBACH, H. R.; KANUMFRE, F.; ROSSO, N. D.; CARVALHO FILHO, M. A. Comportamento do ácido fítico na presença de Fe(II) e Fe(III). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 24-32, 2009.
47. GRAF, E. Applications of phytic acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 11, p. 1861-1867, 1983.
48. GRAF, E.; EATON, J. W. Antioxidant functions of phytic acid. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 8, pp. 61-69, 1990.
49. JIANRUI, L.; YINA, G.; WEIDONG, H. Study on the corrosion resistance of phytic acid conversion coating for magnesium alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 201 p. 1536-1541, 2006.

50. MA, H.; YI, S.; ZHANG, Q. Synergistic Inhibition Effect of sodium silicate and phytic acid for carbon steel in neutral salt water. **Advanced Materials Research**, v. 194-196, p. 134-138, 2011.
51. GAO, X.; ZHAO, C.; LU, H.; GAO, F.; MA, H. Influence of phytic acid on the corrosion behavior of iron under acidic and neutral conditions. **Electrochimica Acta**, v. 150, p. 188–196, 2014.
52. PECA, D.; PIHLAR, B.; MILOSEV, I. Protection of copper surface with phytic acid against corrosion in chloride solution. **Acta Chimica Slovenica**, v. 61, p. 457–467, 2014.
53. LIN, B.; XU, Y.; YUAN, Z. Effect of Technological Parameters on Corrosion Resistance of Phytic Acid Coatings on 6063-Al Alloy. **Applied Mechanics and Materials**, v. 105-107, p. 1634-1637, 2012.
54. SHI, H.; HAN, E-H.; LIU, F.; KALLIP, S. Protection of 2024-T3 aluminium alloy by corrosion resistant phytic acid conversion coating. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 325–331, 2013.
55. CUI, X.; LI, Y.; LI, Q.; JIN, G.; DING, M.; WANG, F. Influence of phytic acid concentration on performance of phytic acid conversion coatings on the AZ91D magnesium alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, p. 503–507, 2008.
56. CUI, X.; LI, Q.; LI, Y.; WANG, F.; JIN, G.; DING, M. Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2098–2103, 2008.
57. GAO, L.; ZHANG, C.; ZHANG, M.; HUANG, X.; JIANG, X. Phytic acid conversion coating on Mg–Li alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, p. 789–793, 2009.
58. LIANG, C. H.; ZHENG, R. F.; HUANG, N. B.; XU, L. S. Conversion coating treatment for AZ31 magnesium alloys by a phytic acid bath. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, p. 1857–1862, 2009.
59. LIU, J-R; GUO, YN; HUANG, W-D. Formation process and properties of phytic acid conversion coatings on magnesium. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 1, p. 15-21, 2011.

60. LIN, B.; XU, Y.; SU, W. Effect of immersion time on corrosion resistance of phytic acid Coatings on AZ91D-Mg alloy. **Applied Mechanics and Materials**, v. 105-107, p. 1653-1656, 2012.
61. GUPTA, R. K.; MENSAH-DARKWA, K.; KUMAR, D. Effect of post heat treatment on corrosion resistance of phytic acid conversion coated magnesium. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 29, n. 2, p. 180-186, 2013.
62. GUPTA, R. K.; MENSAH-DARKWA, K.; SANKAR, J.; KUMAR, D. Enhanced corrosion resistance of phytic acid coated magnesium by stearic acid treatment. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, p. 1237–1244, 2013.
63. ZHANG, R.; CAI, S.; XU, G.; ZHAO, H.; LI, Y.; WANG, X.; HUANG, K.; REN, M.; WU, X. Crack self-healing of phytic acid conversion coating on AZ31magnesium alloy by heat treatment and the corrosion resistance. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 896–904, 2014.
64. CUI, X. F.; JIN, G.; LIU, E. B.; WANG, Z. Y.; LIU, Z.; LI, Q. F.; WANG, F. H. Corrosion resistance of organic coating pretreated by phytic acid. **Surface Engineering**, v. 28, n. 9, p. 657-661, 2012.
65. CUI, X.; JIN, G.; LIU, E.; DING, M.; LI, Q.; WANG, F. Influence of substrate composition on the formation of phytic acid conversion coatings. **Materials and Corrosion**, v. 63, n. 3, p. 215-222, 2012.
66. MENG, G.; SUN, F.; SHAO, Y.; ZHANG, T.; WANG, F.; DONG, C.; LI, X. Effect of phytic acid on the microstructure and corrosion resistance of Ni coating. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5990–5995, 2010.
67. LIU, G. M.; YANG, L.; YU, F.; TIAN, J. H.; DUO, S. W.; DU, N. Cerium-phytic acid passivation treatment on galvanized steel. **Key Engineering Materials**, v. 373-374, p. 228-231, 2008.
68. LIU, G. M.; YANG, L.; DU, N. Study of molybdate–phytic acid passivation on galvanised steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 542-546, 2011.
69. LIN, B.; LU, J.; KONG, G. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel. **Corrosion Science**, v. 50, p. 962-967, 2008.

70. VUKASOVICH, M. S.; ROBITAILLE, D. R. Corrosion inhibition by sodium molybdate. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 54, p. 437-448, 1977.
71. YANHUA, Z.; JIA, Z.; YONGSHENG, Y.; XIANGUANG, Z. Research on anti-corrosion property of rare earth inhibitor for X70 steel. **Journal of Rare Earth**, v. 31, n. 7, p. 734, 2013.
72. JEGDIC, B.; ZIVKOVIC, L. S.; POPIC, J. P.; BAJAT, J. B.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B. Electrochemical methods for corrosion testing of Ce-based coatings prepared on AA6060 alloy by the dip immersion method. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 78, n. 7, p. 997-1011, 2013.
73. YU, X.; YAN, C.; CAO, C. Study on the rare earth sealing procedure of the porous film of anodized 2024 aluminum alloy. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 19, n. 1, p. 51-53, 2003.
74. HAMLAOUI, Y.; PEDRAZA, F.; TIFOUTI, L. Investigation of electrodeposited cerium oxide based films on carbon steel and of the induced formation of carbonated green rusts. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2182-2188, 2008.
75. HAMLAOUI, Y.; PEDRAZA, F.; REMAZEILLES, C.; COHENDOZ, S.; RÉBÉRÉ, C.; TIFOUTI, L.; CREUS, J. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions Part I. Electrochemical and analytical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 650-657, 2009.
76. HAMLAOUI, Y.; TIFOUTI, L.; REMAZEILLES, C.; PEDRAZA, F. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate Part II: Influence of electrodeposition parameters and of the addition of PEG. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 172-180, 2010.
77. VAKILI, H.; RAMEZANZADEH, B.; AMINI, R. The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings. **Corrosion Science**, v. 94, p. 466-475, 2015.
78. ONOFRE-BUSTAMANTE, E.; DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A.; TORRES-HUERTA, A. M.; OIVERA-MARTÍNEZ, A.; GENESCÁ-LLONGUERAS, J.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, F. J. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of AISI-1010 commercial carbon steel. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, p. 1785-1799, 2009.

79. HEAKAL, E.; TANTAWY, N. S.; SHEHATA, O. S. Influence of cerium (III) ions on corrosion and hydrogen evolution of carbon steel in acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 19219-19230, 2012.
80. ZHANG, C. H.; LI, R. M.; GAO, L. L.; ZHANG, M. L. Corrosion protection of Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy using hybrid epoxy/silica conversion coatings. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 276-281, 2013.
81. JIANRUI, L.; YINA, G. WEIDONG, H. Phytic Acid Conversion Coatings on Magnesium Surface Treatment with Cerium Chloride Solution. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 48, n. 2, p. 233-237, 2012.
82. GAO, H. F.; TAN, H. Q.; LI, J.; WANG, Y. Q.; XUN, J. Q. Synergistic effect of cerium conversion coating and phytic acid conversion coating on AZ31B magnesium alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 212, p. 32-36, 2012.
83. GUIMARÃES, I. S.; HIDALGO, A. A.; CUNHA, H. N.; SANTOS, L. M.; SANTOS, J. A. V.; SANTOS JUNIOR, J. R. Thermal and morphological characterization of conducting, polyaniline/polystyrene blends. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 705-709, 2012.
84. SOUZA, S. A. **Composição química dos aços**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 134p.
85. ANNIES, V.; COSTA, I.; TERADA, M.; RODRIGUES, P. R. P.; BANCZEK, E. P. Study of Benzotriazole as Additive for Carbon Steel Phosphating. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 28, n. 5, p. 279-298, 2010.
86. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11003**: Tintas – Determinação da aderência. Rio de Janeiro, 2009. 9p
87. PANDEY, S. S.; ANNAPOORNI, S.; MALHOTRA, B. D. Synthesis and Characterization of Poly (aniline-co-o-anisidine). A Processable Conducting Copolymer. **Macromolecules**, v. 26, p. 3190-3193, 1993.
88. ÖZDEMİR, C.; KAPLAN, H. C.; ÇOLAK, N.; GÜNER, A. Synthesis, characterization, and comparison of self-doped, doped, and undoped forms of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)]. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 2182-2192, 2006.

89. TRCHOVÁ, M.; MORÁVKOVÁ, Z.; ŠEDĚNKOVÁ, I.; STEJSKAL, J. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline. **Chemical Papers**, v. 66, n. 5, p. 415-445, 2012.
90. DAN, A.; SENGUPTA, P. K. Synthesis and characterization of polyaniline prepared in formic acid medium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 991-999, 2004.
91. DAI, C.; WENG, C.; YEH, T.; LAI, B.; SUNG, C.; WEI, Y.; CHANG, K.; YEH, J. Preparation of electrospun electroactive POMA fiber mats. **Polymer International**, v. 61, p. 213-221, 2012.
92. MOBIN, M.; TANVEER, N. Corrosion behavior of chemically deposited single and bi-layered conducting polymer coatings on mild steel. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 29, n. 3, p. 139-154, 2011.
93. TANVEER, N. MOBIN, M. Corrosion protection of carbon steel by poly(aniline-co-o-toluidine) and poly(pyrrole-co-o-toluidine) copolymer coatings. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 10, n. 8, p. 735-753, 2011.
94. RAOTOLE, P. M.; KOINKAR, P.; JOSHI, B.; PATIL, S. R. Corrosion protective poly(aniline-co-o-anisidine) coatings on mild steel. **Journal of Coating Technology and Research**, v. 12, n. 4, p. 757-766, 2015.
95. NARAYANAN, T. S. N. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – a review. **Reviews on Advanced Materials Science**. v. 9, p. 130-177, 2005.