



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ERLON RABELO CORDEIRO

BIOTINTAS PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM AÇO DE BAIXO CARBONO



SALVADOR
2016

ERLON RABELO CORDEIRO

**BIOTINTAS PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM AÇO DE BAIXO CARBONO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Industrial.

Orientadores:

Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - Universidade Federal do Vale do São Francisco (PPGCM - UNIVASF)

Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial – Universidade Federal da Bahia (PEI - UFBA)

SALVADOR - BA

2016

Rabelo Cordeiro, Erlon
BIOTINTAS PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM AÇO DE BAIXO CARBONO /
Erlon Rabelo Cordeiro. -- Salvador, 2016.
129 f. : il

Orientador: Marcio Luis Ferreira Nascimento.
Coorientador: Helinando Pequeno de Oliveira.
Tese (Doutorado - Engenharia Industrial) --
Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2016.

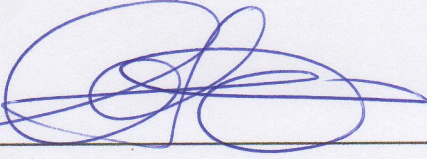
1. Revestimentos anticorrosivos. 2. Aço. 3.
Polipirrol. 4. Biofilmes de S. aureus. I. Luis Ferreira
Nascimento, Marcio. II. Pequeno de Oliveira, Helinando.
III. Título.

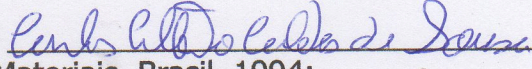
**“BIOTINTAS PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM AÇO DE BAIXO CARBONO”.**

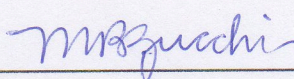
ERLON RABELO CORDEIRO

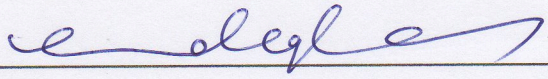
Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

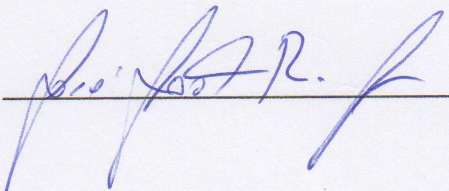
Examinada por:

Prof. Cristiano Hora de Oliveira Fontes 
Doutor em Engenharia Química, Brasil, 2001;

Prof. Carlos Alberto Caldas de Souza 
Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais, Brasil, 1994;

Profa. Maria do Rosário Zucchi 
Doutora em Física, Brasil, 2001;

Prof. Lindberg Lima Gonçalves 
Doutor em Física, Inglaterra, 1977;

Prof. José Joatan Rodrigues Júnior 
Doutor em Física, Brasil, 2003.

Salvador, BA - BRASIL
dezembro/2016

*A Danielle e Elisa.
A companhia de vocês torna bom
qualquer caminho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira, pela orientação e por compartilhar sonhos além da ciência e da pesquisa;

Ao Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento, pela orientação, sugestões, incentivo, e atenção sempre disponível para ajudar no desenvolvimento do meu doutoramento;

Aos professores do PEI-UFBA, pela dedicação ao curso e pela iniciativa do DSNE, que viabilizou o doutoramento de vários professores da Bahia;

Ao pessoal da secretaria do PEI-UFBA, em especial a Tatiane Reis Woytysiak, pela paciência em ajudar nos procedimentos burocráticos do curso;

Ao CNPq, FAPESB, FACEPE e CAPES, pelo suporte financeiro;

A UNIVASF, em especial aos colegas do Colegiado Acadêmico de Engenharia Mecânica, pelo apoio irrestrito ao meu afastamento para conclusão do doutorado;

Ao pessoal que forma o grupo LEIMO, onde o ambiente de trabalho cooperativo e o respeito dos colegas fazem a rotina de pesquisar menos árdua;

Ao Prof. Dr. Mateus Matiuzzi da Costa e ao pessoal do laboratório de Microbiologia e Imunologia Animal, por terem me apresentado ao mundo das bactérias;

Ao Prof. Dr. Nelson Cárdenas Olivier, por conceder-me um espaço no laboratório de Ensaios Mecânicos da UNIVASF para o ensaio de imersão salina, e pelas horas de boas conversas;

A Alessandra Félix e ao Antônio Wilton, companheiros de muitos dias nos experimentos de laboratório;

Ao Aníbal e ao Rogers, pelas conversas de recreio no período do doutorado;

A Giselle Ângela, uma grande irmã que o doutorado revelou;

Ao Evando e ao Gunther. O início incerto do curso trouxe a certeza dessas amizades;

Aos meus pais, Eliú e Socorro, que estão em todo lugar. Mas são as faltas que mais sinto aqui;

A família: Everton, Neuma, Lara, Pedro e Emanuelle. Vocês estão mais perto do que a distância disfarça;

E a Deus, inspiração de todos os meus desejos.

"Pergunta sempre a cada ideia: a quem serves?"

Berthold Brech

RESUMO

A continuidade da utilização do aço no século XXI só se tornou viável, entre outras coisas, pelo emprego de revestimentos de combate à corrosão eficazes, onde se destaca a pintura, que é um revestimento anticorrosivo normalmente orgânico, aplicado sobre superfície que se quer proteger. O recobrimento de metais com polímeros ou películas de base polimérica pode ser considerado um dos métodos mais práticos de proteção à corrosão. O polipirrol (PPy), polímero condutor amplamente difundido na literatura com aplicações diversas (supercapacitores, sensores e atuadores mecânicos) pode ser sintetizado tanto química quanto eletroquimicamente, apresentando boa condutividade eletrônica, permitindo por exemplo, que a síntese eletroquímica gere um revestimento superior e de melhor eficiência na proteção. Biofilmes de bactérias têm melhor aderência à superfície de contato com mecanismo de troca de nutrientes e eliminação de resíduos mais eficientes. Neste trabalho utilizamos o polipirrol como suporte para recobrimento com biofilme de *Staphylococcus aureus* em aço de baixo carbono, possibilitando a associação da alta condutividade e porosidade do polipirrol com a típica adsorção de biofilme na superfície polimérica, o que resultou em um revestimento com boa resistência à corrosão em ensaios de imersão em solução de 3,5% NaCl. Os revestimentos convencionais e não convencionais foram analisados por MEV, FTIR, EDS e espectroscopia de impedância elétrica de modo que a comparação no rendimento de proteção anticorrosiva entre os sistemas de revestimentos fosse realizada. Constatou-se que os substratos de aço revestidos com PPy, biofilme e resina poliéster (AÇO-PPy-BAC-RES) foram os menos afetados pelos efeitos da corrosão salina entre todos os sistemas analisados durante as quinze semanas do ensaio. Comparado ao sistema com amostras de aço sem revestimentos no mesmo período, houve reduções de 80% nas perdas de massa do aço e 90% na sua taxa de corrosão média provocado pelo revestimento não convencional proposto aqui. Além disso, os substratos do sistema AÇO-PPy-BAC-RES tiveram os menores valores de resistências *bulk* medidos quando comparados aos dos outros sistemas, indicando menor presença de camada de óxido de ferro, confirmando a boa propriedade de proteção anticorriva do revestimento.

Palavras-chave: Revestimentos anticorrosivos, aço, polipirrol, biofilme de *S. aureus*.

ABSTRACT

The continuous use of steel in XXI century has been possible, among others, due to the use of effective anti-corrosion coatings, which includes the painting based on organic anticorrosive coating on surface to be protected. The metal coating with polymers or polymeric-based films is considered one of the most practical methods for corrosion protection. The polypyrrole (PPy), conducting polymer widely spread in the literature with several applications (supercapacitors, sensors, mechanical actuators) is synthesized either chemically as electrochemically, with a good electronic conductivity, allowing the electrochemical synthesis in order to generate a topcoat and better efficiency in protection. Bacterial biofilms have better adhesion to the surface with nutrient exchange mechanism and elimination of waste. In this work we have used the polypyrrole as a support for coating with *Staphylococcus aureus* biofilms on low carbon steel, allowing high conductivity association and porosity of polypyrrole with typical adsorption biofilm on the polymer surface, resulting in a coating with good corrosion resistance in immersion testing in 3.5% NaCl solution. The conventional and unconventional coatings were analyzed by SEM, FTIR spectroscopy, EDS and electrical impedance so that the yield comparison between the corrosion protection coating systems were performed. It was found that the steel substrates coated with PPy, biofilm and polyester resin (AÇO-PPy-BAC-RES) were less affected by the effects of salt corrosion among all systems for fifteen weeks of the trial. Compared to the system with steel without coating samples under the same period, there was 80% reduction in the steel weight loss and 90% of their average corrosion rate caused by non-conventional coating here proposed. Furthermore, substrate systems AÇO-PPy-BAC-RES had the lowest values of measured bulk resistances when compared to the other systems, indicating lowest presence of iron oxide layer, confirming the good coating corrosion protection properties.

Keywords: Anti-corrosion coatings, steel, polypyrrole, biofilm *S. aureus*.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – PROCESSOS OXIDATIVOS EM AÇOS.....	9
2.1 – Corrosão em Metais.....	9
2.2 – Corrosão Uniforme	13
2.3 – Métodos de Combate à Corrosão nos Metais	16
2.4 – Polímeros Condutores – Polipirrol	20
2.5 – Revestimentos Poliméricos para Corrosão	23
2.6 – Biofilmes para Proteção Anticorrosiva	28
2.7 – Ensaios de Corrosão Associados a Meios Salinos.....	33
2.8 – Análise de Corrosão dos Metais por Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE).....	35
2.9 – Abordagem Experimental para Melhoria no Desempenho do Revestimento Anticorrosivo.....	45
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 – Reagentes	49
3.2 – Materiais, Técnicas e Equipamentos	50
3.2.1 – Materiais	50
3.2.2 – Técnicas e Equipamentos.....	51
3.3 – Métodos de síntese do polipirrol	54
3.3.1 – Síntese Química do Polipirrol para Suporte do Biofilme de <i>S. aureus</i>	54
3.3.2 – Incorporação de Biofilmes de <i>S. aureus</i> sobre PPy	56
3.3.3 – Síntese do PPy Solúvel.....	56
3.4 – Eletrofiação de Fibras de Polipirrol.....	56
3.5 – Detalhamento dos Procedimentos para Revestimentos dos Substratos de Aço Carbono	59
3.5.1 – Amostras AÇO.....	60
3.5.2 – Amostras AÇO-RES	61
3.5.3 – Amostras AÇO-PPy.....	61
3.5.4 – Amostras AÇO-BAC-RES e AÇO-PPy-BAC-RES	62
3.6 – Ensaios de Corrosão por Imersão das Amostras de Aço ao Carbono	63
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1 – Interação Polímero Condutor-Bactéria.....	67
4.2 – Corrosão em Substrato sem Revestimento	70

4.3 – FTIR dos Revestimentos PPy e PPy+Biofilme	80
4.4 – Taxas de corrosão e perdas de massa nos substratos revestidos ou não.	81
4.4.1 – Amostras do Sistema AÇO	81
4.4.2 – Amostras do sistema AÇO-RES	85
4.4.3 – Amostras do Sistema AÇO-PPy	87
4.4.4 – Amostras do Sistema AÇO-PPy-RES	88
4.4.5 – Amostras do Sistema AÇO-PPyE-RES	90
4.4.6 – Amostras do Sistema AÇO-BAC-RES	91
4.4.7 – Amostras do Sistema AÇO-PPy-BAC-RES	93
4.4.8 – Análise Comparativa dos Sistemas de Revestimentos	94
4.5 – Caracterização Elétrica dos Revestimentos	98
4.5.1 – Análise de Impedância do PPy-Biofilme	98
4.5.2 – Análise de Impedância do Sistema AÇO	103
4.5.3 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-RES	107
4.5.4 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-PPy	108
4.5.5 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-PPy-RES	109
4.5.6 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-PPyE-RES	110
4.5.7 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-BAC-RES	111
4.5.8 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-PPy-BAC-RES	113
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DO DOUTORADO	129

PREFÁCIO

A corrosão nos aços desafia a indústria e a academia a impor a busca por métodos com capacidade de retardar os efeitos nocivos causados por meios oxidativos que geram perdas de grande valor financeiro, danos ambientais e riscos à vida humana, principalmente nos países que utilizam intensamente o aço em sua rotina.

Revestimentos à base de polímeros, sejam eles tintas ou películas convencionais, compõem uma das formas mais abrangentes de proteção do aço contra a corrosão em ambientes salinos. Aliado a essas investidas, encontram-se em estudo crescente a utilização de filmes biológicos juntamente com os revestimentos tradicionais visando a sinergia dos componentes na proteção anticorrosiva em aços.

O objetivo norteador deste trabalho é a produção de tintas anticorrosivas biológicas/orgânicas para revestimento de aços de baixo carbono de modo que sua capacidade de proteção seja testado sob condições do ensaio de imersão em solução salina e comparados com revestimentos convencionais. Este método inovador alia a capacidade dos polímeros condutores nanoestruturados (camadas de polipirrol sintetizadas eletroquimicamente) com a adesão de biofilmes de bactérias como a *Staphylococcus aureus*, que viabiliza não apenas o recobrimento de peças metálicas mas também a limitação no transporte de água e oxigênio, interferindo na reação oxidativa no sentido de inibi-la e, em acontecendo, limitando a sua difusão.

O Cap. 1 apresenta a importância do aço, considerando principalmente seu papel econômico, assim como as perdas financeiras provocadas pela sua corrosão.

Um levantamento de informações na literatura técnico-científica foi feito no Cap. 2, seguindo desde os fundamentos básicos do fenômeno da corrosão em metais até a relação entre os biofilmes bacterianos e sua relevância como proposição no combate anticorrosivo. Aspectos da vasta utilização de

polímeros condutores em revestimentos como um dos métodos mais promissores de proteção anticorrosiva foram também abordados nesse capítulo, além de considerar as principais formas de ensaios experimentais que se fazem para avaliar a eficiência anticorrosiva dos inibidores de corrosão.

O Cap. 3 mostra as metodologias, reagentes e equipamentos aplicados nas sínteses e técnicas utilizadas para desenvolver e testar os revestimentos em substratos de aço de baixo carbono considerados nesta tese.

No Cap. 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos testes feitos com revestimentos diversos usados neste trabalho. O comportamento de cada revestimento foi acompanhado semanalmente através de parâmetros morfológicos, de interação, quanto à perdas de massa, das taxas de corrosão e sobre as características elétricas, possibilitando assim a obtenção de um recobrimento com significativa capacidade em retardar os efeitos da corrosão salina em aço de baixo carbono.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Metais, na forma pura ou em ligas, são usados intensamente nos vários ramos da indústria moderna, tais como aeroespacial, biomédica, semicondutores, eletrônica, energia, construção civil e transportes (SMITH e HASHEMI, 2012). Callister e Rethwisch (2013) afirmam que os metais e suas ligas têm diversas propriedades de interesse tecnológico, e justamente por isso encontram vasta aplicação em projetos de engenharia. Os metais são mecanicamente resistentes e produzidos em quantidade e preço acessíveis, o que torna seu uso bastante difundido em aplicações estruturais.

Ligas à base de ferro ocupam lugar de destaque entre os materiais industriais há, pelo menos, dois séculos. Existem duas famílias principais de ligas à base de ferro: aços e ferros fundidos (COLPAERT, 2008). O ferro e suas ligas – principalmente o aço – contribuem com cerca de 90% da produção mundial de metais. A diferença mais significativa entre aço e ferro fundido é a capacidade que os aços têm de serem deformados plasticamente.

Segundo Colpaert (2008), vários fatores contribuem para a importância que o aço tem entre os materiais industriais: a abundância do ferro encontrado na forma de minérios na crosta terrestre, o custo relativamente baixo de produção atingido nas usinas modernas e as notáveis combinações de propriedades físicas e mecânicas possíveis, são alguns dos fatores classicamente importantes. Atualmente os aços são especialmente valorizados, também pela facilidade de serem reciclados e pelo consumo específico de energia relativamente baixo em sua produção, o que o faz ser considerado um material com baixo impacto ambiental.

Dados do Instituto Aço Brasil computados até 2014 atestam que o parque produtor de aço no país possui 29 usinas, onde 14 são integradas e 15 semi-integradas, com um faturamento líquido total de US\$ 31,1 bilhões. O Brasil é o nono produtor mundial de aço bruto. Na Tab. 1.1 é mostrado o *ranking* dos principais países do mundo em produção de aço.

Tabela 1.1 – Produção mundial de aço bruto nos anos de 2013 e 2014 (em 10⁶ t).

PAÍS	2013	2014
China	822,0	822,7
Japão	110,6	110,7
EUA	86,9	88,2
Índia	81,3	86,5
Rússia	69,0	71,5
Coréia do Sul	66,1	71,5
Rep. Fed. Alemanha	42,6	42,9
Turquia	34,7	34,0
Brasil	34,2	33,9
Ucrânia	32,8	27,2
Outros	268,8	276,0
Total Mundo	1.649,0	1.665,1

Fonte: INSTITUTO AÇO BRASIL, 2015. Acesso em: 18 mai. 2016.

Na América Latina, o Brasil lidera a produção do aço bruto, como mostrado na Tab. 1.2. Os dados parciais de 2016 (até março), se comparados ao mesmo período do ano anterior apresentam uma diminuição na produção, mas ainda mantém o Brasil na liderança do *ranking*.

A maioria das ligas ferrosas é de aços carbono (ou aços ao carbono) e aços de baixa liga. Essas ligas possuem preço moderado, devido à ausência de grandes quantidades de elementos de liga, e são suficientemente dúcteis para serem prontamente conformadas, resultando em produtos fortes e duráveis. Esses materiais têm aplicações diversas, que seguem desde esferas de rolamento até chapas de metal conformadas na fuselagem de automóveis (SHACKELFORD, 2008). A Fig. 1.1 apresenta de forma esquemática os setores que demandam a produção de aço brasileira.

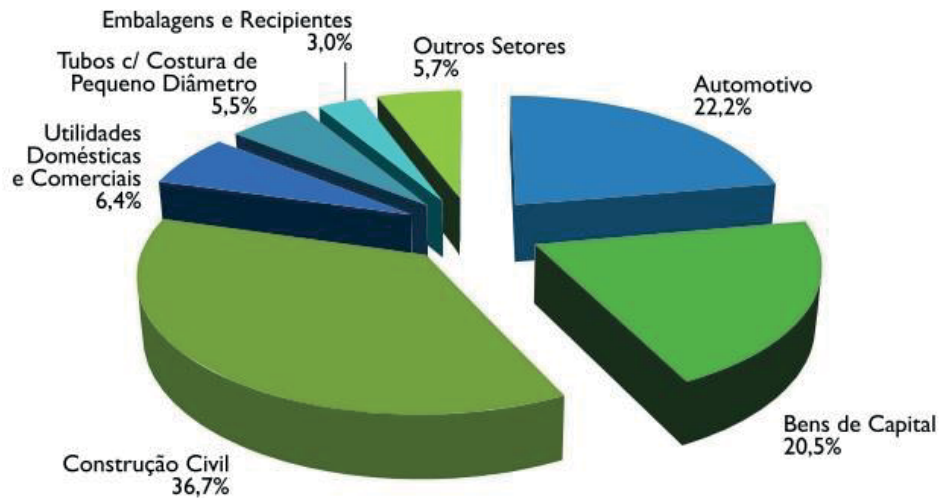
TABELA 1.2 – Produção de aço bruto da América Latina (em 10^3 t) entre 2015 e 2016.

PAÍSES	JAN/MAR		16/15 (%)	FEV 2016	MARÇO		16/15 (%)
	2016	2015			2016	2015	
BRASIL	7.391	8.431	(12,3)	2.434	2.506	2.768	(9,5)
MÉXICO	4.310	4.672	(7,7)	1.437	1.480	1.558	(5,0)
ARGENTINA	986	1.193	(17,4)	339	318	430	(26,0)
COLÔMBIA	365	252	44,8	140	144	92	56,5
CHILE	306	276	10,9	99	105	83	26,5
PERU	245	260	(5,8)	91	93	92	1,1
EQUADOR	146	155	(5,8)	49	50	56	(10,7)
AMÉRICA CENTRAL	108	105	2,9	36	37	36	2,8
VENEZUELA	99	443	(77,7)	22	22	170	(87,1)
CUBA	59	58	1,7	13	28	27	3,7
TRINIDAD-TOBAGO	36	108	(66,7)	0	0	37	(100,0)
URUGUAI	15	15	0,0	7	7	7	0,0
PARAGUAI	8	7	14,3	3	4	3	33,3
TOTAL	14.074	15.975	(11,9)	4.670	4.794	5.359	(10,5)

Fonte: INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016. Acesso em: 19 mai. 2016.

A maioria dos metais é instável nos meios comuns (ar e água), tendendo a reverter-se a formas mais estáveis, à base de óxidos (sua forma mais comum na natureza). A perda de peças metálicas por ação da corrosão tem preocupado engenheiros e metalurgistas que procuram constantemente diminuir os efeitos causados pela deterioração (CHIAVERINI, 2005). Para Callister e Rethwisch (2013), o problema da corrosão metálica apresenta proporções significativas em termos econômicos, pois foi estimado que aproximadamente 5% da receita de uma nação industrializada são gastos na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão.

Figura 1.1 – Distribuição setorial do consumo aparente de aço no Brasil.



Fonte: INSTITUTO AÇO BRASIL, 2015. Acesso em: 18 mai. 2016

A deterioração é um processo intrínseco e inevitável nos materiais e que compromete sua utilização pelas alterações nas propriedades mecânicas (por exemplo, ductilidade e resistência), bem como outras propriedades físicas ou por exemplo, apenas da sua aparência. Ocasionalmente, o comportamento de degradação de um material para uma dada aplicação é ignorado, com consequências adversas (CALLISTER e RETHWISCH, 2013). Para Gentil (2007), por ser em geral um processo espontâneo, a corrosão está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam.

Callister e Rethwisch (2013) afirmam que os mecanismos de deterioração dependem da natureza dos materiais. Os materiais cerâmicos são relativamente resistentes à deterioração, que ocorre geralmente a temperaturas elevadas ou em meio a ambientes considerados extremos; com frequência, o processo também é chamado de corrosão. No caso dos polímeros, os mecanismos e as consequências são diferentes dos demais, e o termo *degradação* é usado com maior frequência. Os polímeros podem se dissolver quando são expostos a um solvente líquido, ou podem absorver o solvente e

sofrer inchamento; ainda, a radiação eletromagnética (principalmente a radiação ultravioleta) e o calor podem causar alterações nas suas estruturas moleculares.

Portanto, problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades industriais, como nas indústrias civil, naval e mecânica, entre outras. As perdas econômicas que atingem essas atividades podem ser classificadas como diretas e indiretas. Exemplos de perdas diretas são os custos de substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão, custos e manutenção dos processos de proteção (proteção catódica, revestimentos metálicos e não-metálicos, pinturas, etc). Como exemplos de perdas indiretas têm-se paralisações acidentais; perda de produtos, tais como óleo, gás ou água e a contaminação de produtos (GENTIL, 2007).

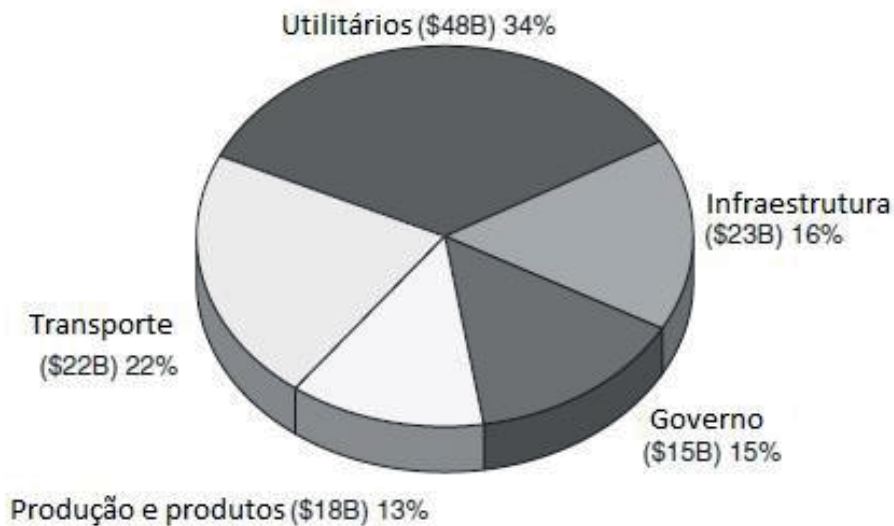
É consenso na literatura que os custos de deterioração do material exposto ao meio ambiente são significativos e preocupantes, e que quase metade desse custo é devido à corrosão do aço. As perdas de corrosão encontradas em materiais à base de ferro, cobre, zinco e alumínio dependem da umidade relativa, do tempo de umedecimento, da quantidade de cloreto e da presença de SO_2 na atmosfera. Altas taxas de corrosão em áreas industriais têm sido associadas com as altas concentrações de dióxido de enxofre nesse ambiente. A presença de cloretos em ambientes marinhos mostra substancial efeito na corrosão dos metais citados (NATESAN *et al.* 2008).

Estudos recentes estimam que mundialmente, os custos anuais vinculados aos danos da corrosão se encontram em torno de 4% do Produto Interno Bruto (PIB) de um país industrializado (FELIPE, 2013), dado que está de acordo com Callister e Rethwisch (2013). Como exemplos, na Fig. 1.2 são mostrados os valores considerados em 2001 que estimam os gastos em torno da corrosão nos setores industriais dos EUA e a distribuição percentual desses valores quanto à indústria nesse país.

Zhang (2006) afirma que, com o avanço tecnológico das últimas décadas, os custos de corrosão crescem consideravelmente, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado na fase de projeto de grandes instalações industriais, com o intuito de minimizar processos corrosivos. A

corrosão de metais, especialmente ligas de ferro, pode ser considerada uma das causas de enormes prejuízos econômicos (da ordem de 100 bilhões de dólares/ano) em todo o mundo.

Figura 1.2 – Distribuição dos custos de corrosão nos setores industriais dos EUA.



Fonte: Roberge (2008).

Despesas tais como a substituição de equipamentos corroídos, encerramento de unidades, e a contaminação de produtos por causa de vazamento devido a corrosão em tanques são os custos e perdas mais importantes. A perda anual causada por efeitos de corrosão nos Estados Unidos e na Europa é estimada em 3,1% do PIB, e de acordo com as mais recentes estatísticas, a corrosão ocorrida durante os últimos 22 anos (contados a partir do estudo feito em 2015 por SAMIMI, 2015) nas indústrias dos EUA teve prejuízo estimado em cerca de US\$ 380 bilhões. As perdas médias anuais são de US\$ 17 bilhões, que é maior do que o custo total de desastres naturais, como terremotos, inundações e incêndios neste país. Além destes US\$ 380 bilhões, US\$ 7,0 bilhões estão relacionados aos dutos de líquidos e de gases, US\$ 9,5 bilhões representa o custo de corrosão em plantas de processamento e US\$ 6,8 bilhões são associados às indústrias petroquímicas, refinarias e complexos de gás. Além disso, de acordo com as estatísticas, de 15 a 20% de

fugas em instalações de petróleo são devidos à corrosão. A pesquisa mostra que algumas regras e prevenções podem prevenir 70% destas perdas.

Figura 1.3 – Citações por ano, entre 1997 e 2015, obtidas na base de dados Web of Science utilizando os termos “*coatings, polypyrrole, anticorrosive e steel*” em conjunto.



Fonte: Web of Science, 2016. Acesso em: 01 jun. 2016

Estudos e pesquisas são cada vez mais intensificados no meio técnico-científico objetivando a diminuição dos danos causados pela corrosão. Métodos de combate à corrosão metálica serão apresentados mais adiante neste trabalho, com destaque de discussão e análise aos revestimentos a base de polipirrol (PPy) em substratos de aços. A Fig. 1.3, da mais relevante base de dados de literatura científica, a *Web of Science*, apresenta as citações em periódicos entre os anos de 1995 e 2015 quando as palavras chaves *coatings*, *polypyrrole*, *anticorrosive* e *steel* foram consultadas, e exemplifica o interesse de pesquisadores em buscar soluções para os efeitos da corrosão em aços. A Fig. 1.3 mostra um índice crescente (mais precisamente exponencial) de citações.

A corrosão do aço será descrita no próximo capítulo abordando seu princípio eletroquímico, suas formas e as recentes propostas publicadas na literatura sobre a utilização dos polímeros condutores em conjunto dos biofilmes bacterianos como revestimentos de proteção a deterioração em meios diversos. Os principais ensaios de corrosão e a importância da espectroscopia de impedância elétrica (EIE) na análise dos efeitos da corrosão dos metais serão também apresentados adiante.

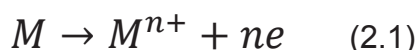
CAPÍTULO 2 – PROCESSOS OXIDATIVOS EM AÇOS

2.1 – Corrosão em metais

Quando se fala em corrosão, refere-se normalmente a um processo eletroquímico em metais, pois esse tipo de material possui elétrons livres que podem atuar como células eletroquímicas em suas estruturas, tornando-o susceptível à degradação (SMITH, 2012).

A imersão de um metal, sob a forma de lâmina, placa, bastão, fio, tela, etc., em soluções eletrolíticas determina o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida. Essa diferença de potencial é, simultaneamente, de natureza elétrica e química, e por isso denomina-se de diferença de potencial eletroquímico (GENTIL, 2007).

Segundo Shackelford (2008), os metais, no estado elementar, têm frequentemente de um a três elétrons no último nível energético, e quando reagem por exemplo com os gases da atmosfera têm tendência a perder esses elétrons oxidando-se e, portanto agindo como substância redutora. Pode-se escrever equação iônica geral de oxidação dos metais como:



onde M é um metal qualquer que age como redutor e n o número de elétrons cedidos pelo metal quando se transforma em íon. Assim deve-se evitar o contato entre metais, agentes redutores, com as substâncias oxidantes.

Quando as velocidades de dissolução e de reposição se igualam, o potencial que o metal adquire com relação à solução atinge um valor estacionário chamado de potencial de equilíbrio reversível, onde a interface do eletrodo com a solução não muda com o tempo. O potencial reversível de um eletrodo é portanto o potencial que o metal puro apresenta quando imerso em uma solução homogênea não-oxidante. O potencial de eletrodo, que antes da introdução do oxigênio era o potencial reversível, passa a variar com o tempo,

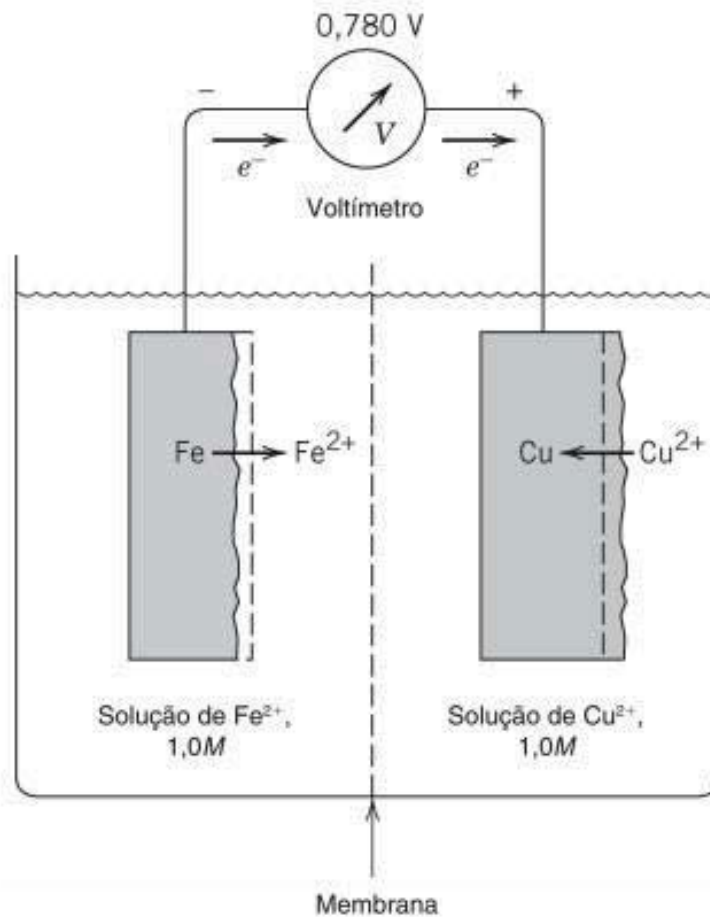
após a introdução do oxigênio, até atingir um valor estacionário, chamado de potencial de corrosão E_{cor} (quando a velocidade de oxidação é igual à velocidade de redução). Nesse potencial, a corrente elétrica que circula entre a área catódica do eletrodo é chamada de corrente de corrosão I_{cor} . O potencial medido no voltímetro (com circuito aberto) é o potencial irreversível de eletrodo ou potencial de corrosão (GEMELLI, 2001).

Existem quatro mecanismos comumente relacionados à oxidação metálica. A oxidação de determinado metal ou liga, normalmente pode ser caracterizada por um desses quatro processos de difusão, incluindo: (a) um filme de óxido poroso não-protetor, através do qual o oxigênio molecular (O_2) pode passar continuamente e reagir na interface metal-óxido; (b) um filme não poroso, através do qual os cátions se difundem para reagir com o oxigênio na interface externa (ar-óxido); (c) um filme não poroso através do qual os íons de O_2^- se difundem para reagir com o metal na interface metal-óxido; e (d) um filme não poroso no qual cátions e ânions O_2^- se difundem aproximadamente a uma mesma taxa, fazendo com que a reação de oxidação ocorra dentro do filme de óxido, e não na interface.

O par galvânico é definido como a conexão de dois metais em um eletrólito líquido, onde um metal se torna um anodo e sofre corrosão, enquanto o outro atua como um catodo (CALLISTER e RETHWISCH, 2013). No anodo são produzidos íons metálicos e elétrons, e como os elétrons permanecem no eletrodo metálico, o anodo leva a polaridade negativa. No catodo os elétrons são consumidos recebendo polaridade positiva, como mostra o esquema da Fig. 2.1 (SMITH e HASHEMI, 2012).

Para Callister e Rethwisch (2013), os diversos pares de eletrodos possuem diferentes potenciais elétricos; a magnitude dessa tensão pode ser considerada representativa da força motriz para a reação eletroquímica de oxidação-redução (no caso da Fig. 2.1, o potencial do par galvânico é igual a 0,780 V, em 25 °C). Nas pilhas eletroquímicas em equilíbrio, os valores de potenciais dos eletrodos envolvidos são encontrados em normas e literatura específicas.

Figura 2.1 – Uma pilha eletroquímica que consiste em eletrodos de ferro e de cobre, cada um dos dois imersos em uma solução de 1M do seu íon sob uma diferença de potencial de 0,780 V. Ocorre a corrosão do ferro enquanto o cobre se eletrodeposita, conforme indicado na ilustração.



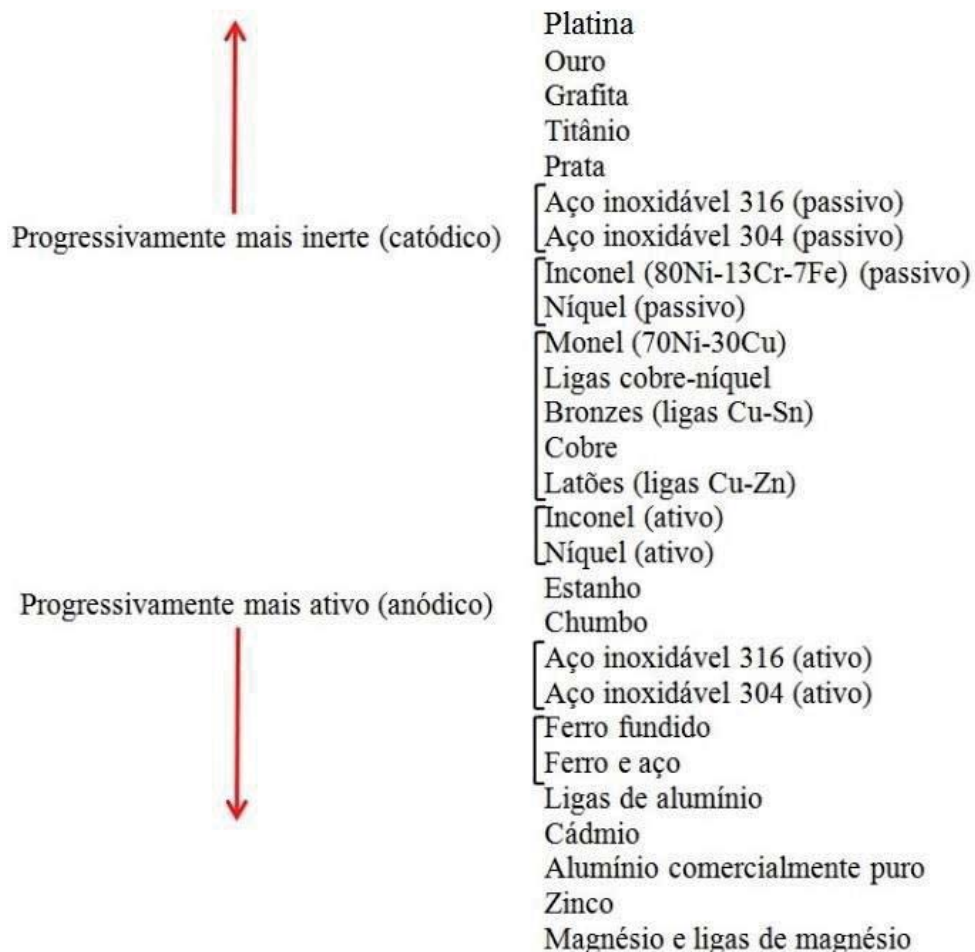
Fonte: Callister e Rethwish (2013).

A partir da análise de condições idealizadas que indicam as reatividades relativas dos metais geradas nas pilhas eletroquímicas em equilíbrio, é possível apresentar na Fig. 2.2 as reatividades relativas práticas de diversos metais e ligas na água do mar (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

O caso em que o potencial inicial é diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico é comum em corrosão. O potencial de corrosão varia ao circular corrente no eletrodo, sendo essa variação conhecida como polarização (GENTIL, 2007). A Fig. 2.3 mostra que a interseção dos gráficos para reações de semicélulas catódicas e anódicas individuais define um potencial de corrosão, V_C . A polarização anódica representa uma deficiência de elétrons produzida em uma reação do metal quando um sobrepotencial é aplicado. De

modo semelhante, a polarização catódica corresponde ao acúmulo de elétrons na superfície do metal para uma reação de redução.

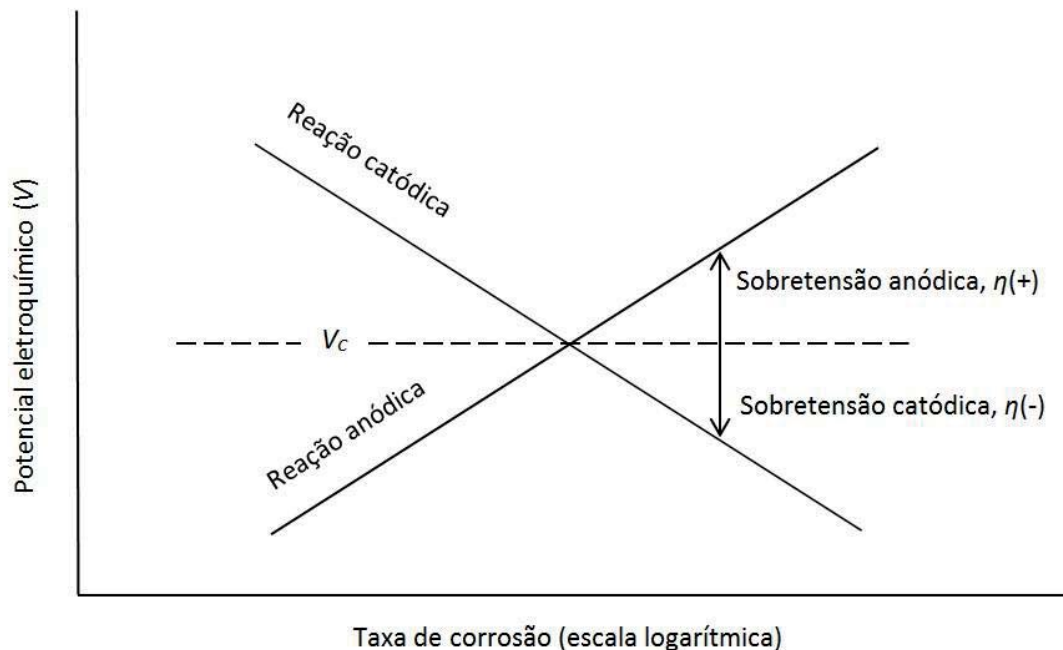
Figura 2.2 – A série galvânica.



Fonte: Callister e Rethwisch (2013).

Um tipo de polarização que ocorre em metais é a polarização ôhmica. A sobretensão ôhmica resulta de uma queda iR , onde i é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R representa qualquer resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Essa queda iR pode ser causada pela presença ou formação de produtos sólidos na superfície do eletrodo de trabalho (revestimento com tintas, camada de passivação, etc), ou ainda pela resistividade do eletrólito.

Figura 2.3 – Esquema do estabelecimento de um potencial de corrosão, V_c , na interseção dos gráficos de reação anódica e catódica. A polarização anódica corresponde a uma sobretensão positiva



Fonte: Shackelford (2008).

No estudo dos processos corrosivos devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais, pois o estudo conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para ser utilizado em determinados equipamentos ou instalações (GENTIL, 2007).

2.2 – Corrosão Uniforme

De maneira global, a aparência do metal corroído serve como importante informação na solução dos problemas de corrosão. A classificação geral das formas de corrosão é: i) uniforme; ii) por placas; iii) alveolar; iv) puntiforme ou por pite; v) intergranular; vi) intragranular; vii) filiforme; viii) por esfoliação; ix) gráfitica; x) dezincificação; xi) empolamento pelo hidrogênio; e xii) em torno de cordão de solda. A Fig. 2.4 mostra as formas de corrosão mais comuns em metais (GENTIL, 2007).

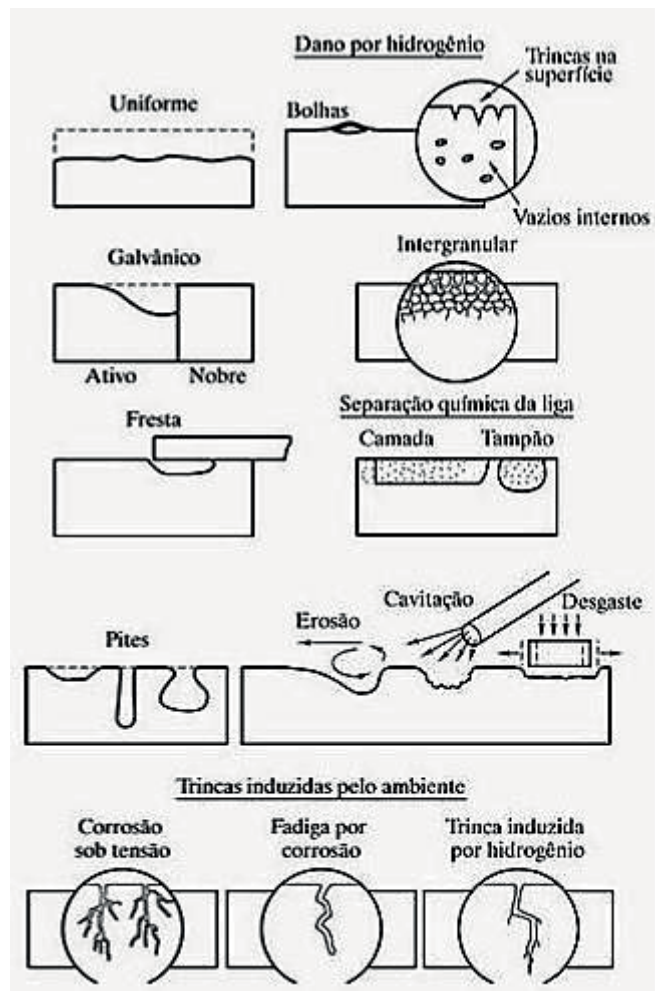
Dentre as formas de corrosão, duas recebem destaque pela intensa presença e os consequentes prejuízos que causam no meio industrial, corrosão por pites e corrosão uniforme. Segundo Gemelli (2001), a corrosão por pites é um ataque localizado de uma superfície passiva devido à presença de íons agressivos no eletrólito. Manifesta-se em certos pontos da superfície passiva pela formação de pequenas cavidades (pites) que variam de alguns micrômetros a alguns milímetros. A corrosão por pites pode ser iniciada por um pequeno defeito de superfície, como um arranhão ou uma alteração local na composição, ou um dano à camada protetora. Superfícies polidas mostram maior resistência a esta corrosão. Para um material livre de defeitos, a corrosão por pite é causada predominantemente pela química do ambiente em que este se encontra, o qual podem conter espécies químicas agressivas como o íon cloreto, que é especialmente prejudicial para o filme passivo (óxido), com o que a corrosão por pites pode iniciar o ataque ao óxido. O ambiente também pode criar uma célula de aeração diferencial (uma gota de água sobre a superfície de um aço, por exemplo) e a corrosão pode iniciar no local anódico (centro da gota de água). Para um ambiente homogêneo, a corrosão por pites é causada pelo material que possa conter inclusões (o sulfeto de manganês, MnS, é o culpado principal para o início da corrosão em aços) ou defeitos. Na maioria dos casos, tanto o ambiente como o material contribuem para o início do pite.

A corrosão uniforme é a forma de corrosão eletroquímica que ocorre com intensidade equivalente ao longo de toda a superfície que está exposta e, com frequência, deixa para trás uma incrustação ou um depósito (CALLISTER e RETHWISCH, 2013). Segundo Schütz (2009), a corrosão uniforme, ou generalizada, parte do princípio eletroquímico de que o metal submetido suporta a reação anódica e catódica simultaneamente em toda a superfície, sem a existência de sítios anódicos e catódicos separadamente.

A partir do estudo comparativo entre as formas de corrosão apresentadas, as formas localizadas são mais prejudiciais aos equipamentos, pois, embora a perda de massa seja pequena, as perfurações ou fraturas podem ocorrer em pequeno período de utilização do equipamento (GENTIL, 2007). No entanto, o ataque uniforme em metais é a forma mais comum de

corrosão, o que lhe associaria maiores custos e danos, podendo ser prevista e levada em consideração com relativa facilidade nos projetos (CALLISTER E RETHWISCH, 2013).

Figura 2.4 – Resumo esquemático das diversas formas de corrosão para metais.



Fonte: Shackelford (2008).

Melchers (2003) afirma que para aços de baixas ligas a forma de corrosão de maior interesse é a uniforme, por sua relevância econômica. É importante em engenharia obter uma melhor compreensão das perdas que podem ocorrer e como os efeitos desse tipo de corrosão afetam a resistência estrutural das construções é importante. Nesse contexto, a corrosão por imersão é considerada de igual destaque para descrever o fenômeno da corrosão uniforme. Como a corrosão uniforme ocorrida em superfícies imersas sob condições salinas não foi consensualmente fundamentada em bases teóricas, um modelo empírico baseado na difusão inicial do oxigênio já fora

apresentado em pesquisas na literatura (MELCHERS, 1997). Um modelo recente sugere então que a acumulação não uniforme do produto de corrosão, observado na corrosão uniforme por imersão, está relacionada com o tempo e uma desaceleração do processo.

2.3 – Métodos de combate à corrosão nos metais

Os métodos de proteção contra a corrosão eletroquímica baseiam-se em impedir ou controlar o funcionamento das pilhas ou células de corrosão. Com esse objetivo pode-se agir no metal, no meio corrosivo, nos potenciais das pilhas, no contato metal eletrólito, além de outros itens (NUNES e LOBO, 1998). Quando a prevenção completa é impossível, as perdas devem ser minimizadas. Em função da grande variedade de problemas de corrosão, existem várias maneiras preventivas (SHACKELFORD, 2008).

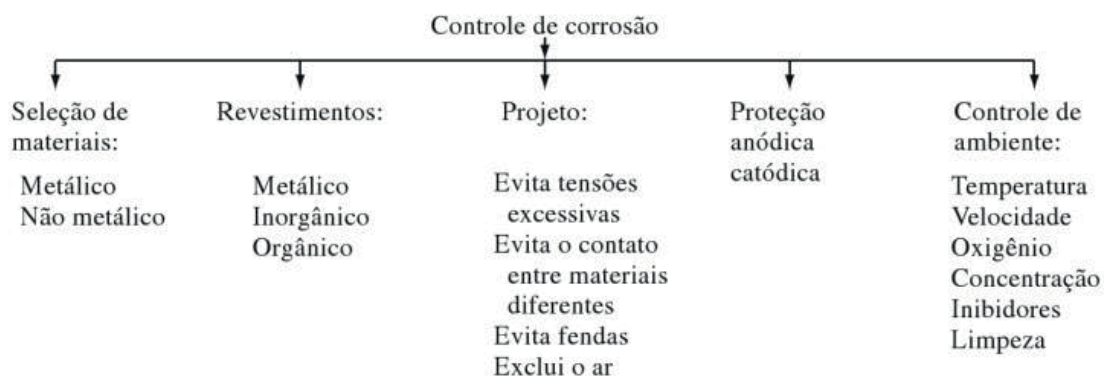
Para Gentil (2007), métodos práticos adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos podem ser esquematizados nas condições ambientais em que os diferentes métodos são comumente usados, representados pelas letras *A* (atmosfera), *W* (submersa em água) e *G* (subterrânea), como descritos a seguir:

- **Métodos baseados na modificação do processo:** projeto da estrutura (*A*, *W*, *G*); condições da superfície (*A*, *W*, *G*); pela aplicação de proteção catódica (*W*, *G*);
- **Métodos baseados na modificação do meio corrosivo:** desaeração da água ou solução neutra (*W*); purificação ou diminuição da umidade do ar (*A*); adição de inibidores de corrosão (*W*, *A*, *G*);
- **Métodos baseados na modificação do metal:** aumento da pureza (*A*, *W*, *G*); adição de elementos de liga (*A*, *W*, *G*); tratamento térmico (*A*, *W*, *G*);
- **Métodos baseados em revestimentos protetores:** revestimentos com produtos da reação, como tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica (*A*, *W*); revestimentos orgânicos, como tintas, resinas ou polímeros (*A*, *W*, *G*); revestimentos inorgânicos, como esmaltes e

cimentos (A, W, G); revestimentos metálicos (A, W, G); protetores temporários (A).

Do ponto de vista industrial, a economia da situação geralmente dita o método adequado para combater a corrosão. A Fig. 2.5 apresenta os métodos mais comuns de controle ou prevenção da corrosão relacionando-os com alguns tipos de materiais.

Figura 2.5 – Métodos comuns de controle da corrosão.



Fonte: Smith e Hashemi (2012).

Bisanha (2014), afirma que os processos de corrosão metálica podem ser controlados por diferentes métodos como a modificação do metal ou meio corrosivo e por uso de agentes protetores. Devido à dificuldade de mudar o meio corrosivo no qual o metal é aplicado, o uso de protetores é mais viável. E segundo Smith e Hashemi (2012), a corrosão uniforme é fácil de ser controlada, tanto por revestimento de proteção, por inibidores, quanto por proteção catódica.

O uso de inibidores de corrosão é um dos métodos mais utilizados nas indústrias para o combate à corrosão metálica. Eles são capazes de retardar o início de um processo corrosivo, e por essas propriedades são usados há muitos anos no transporte e armazenamento de petróleo e ainda na produção e no transporte de gás natural. São utilizados tanto no refino, quanto na produção de petróleo, na injeção de água, nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração. Os inibidores mais indicados para sistemas ácidos são os inibidores de adsorção, destacando-se os compostos

orgânicos contendo heteroátomos de N, S e O. Nos últimos anos, tem aumentado significativamente o interesse no uso de compostos ambientalmente amigáveis e de baixo custo como inibidores de corrosão. (TEIXEIRA *et al.*, 2015).

A galvanização por imersão à quente é um processo de revestimento realizado a elevadas temperaturas, podendo revestir qualquer tipo de aço. Muitas partes metálicas são protegidas pela galvanoplastia para produzir uma fina camada de proteção do metal. A parte a ser galvanizada é transformada no cátodo de uma célula eletrolítica. O eletrolítico é a solução de sal do metal a ser galvanizado; aplica-se assim uma corrente direta na parte a ser galvanizada, que se encontra vinculada a outro eletrodo (SMITH e HASHEMI, 2012).

Para Capelossi (2011), as reações de galvanização envolvem uma complexidade de fenômenos (formação de fases intermetálicas na interface sólido/líquido, e transformações de fases por difusão no estado sólido) e geram uma diversidade de fases (*eta*, *zeta*, *delta*, *gama*, e *gama 1*) com entalpias e valores de energia livre de formação muito próximas entre si. Essas fases se diferem principalmente pela estrutura e composição química. Por exemplo, a fase *eta* possui estrutura hexagonal e teor de Fe maior que 0,03 %m/m; já a fase *zeta* possui estrutura monoclinica e teor de Fe entre 5-6 %m/m; a fase *delta* apresenta uma estrutura hexagonal e teor de Fe entre 7-12 %m/m; já a fase *gama* possui estrutura CFC e teor de Fe entre 17-19 %m/m; e a fase *gama 1* tem estrutura CCC e teor de Fe entre 23-28 %m/m.

Vários revestimentos protetores contra corrosão podem ainda ser aplicados às superfícies metálicas por processos como: i) anodização, camada espessa de óxido passivante; ii) cromatização, onde uma reação da superfície metálica com uma solução pouco ácida contendo cromo cria uma camada passivante de cromato; iii) fosfatização, que consiste na adição de uma camada de fosfato à superfície do metal (usada também como base de pintura); e revestimentos orgânicos (FONTANA, 1986).

Schütz (2009) afirma que os inibidores orgânicos, de um modo geral, estão baseados no princípio de adsorção, onde atuam através da formação de

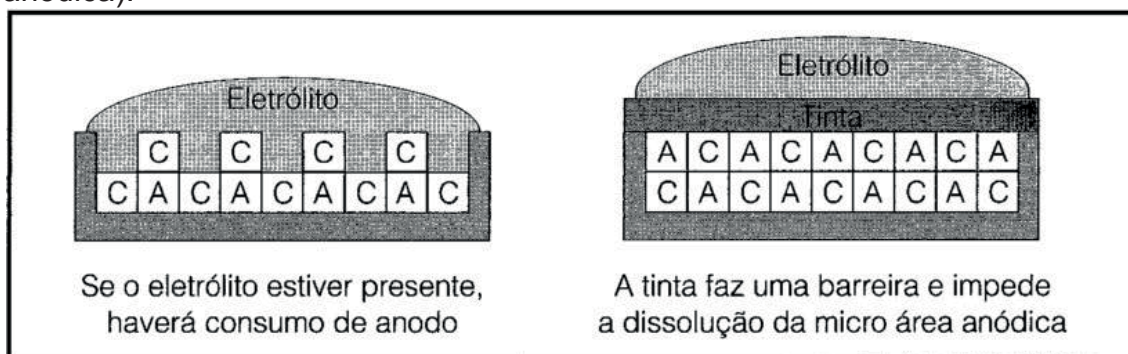
um filme protetor que se adsorve na superfície do metal (interface metal/solução), produzindo uma barreira que impede a dissolução do metal pelo eletrólito.

Revestimentos orgânicos protegem metais melhor do que qualquer outro meio de proteção contra a corrosão. Além de fornecer proteção pela formação de uma barreira física entre metal e ambiente, esses revestimentos podem conter inibidores da corrosão ou outros aditivos que sufocam o processo de degradação. Revestimentos orgânicos são tintas, resinas, lacas e vernizes (ROBERGE, 2008).

Tintas anticorrosivas são aquelas exclusivas para superfícies metálicas, de secagem ao ar e que podem ser mono ou bicomponentes, além do que, para terem alto desempenho devem possuir aderência, impermeabilidade e flexibilidade. Quanto mais impermeável, maior é a durabilidade da tinta. (FAZENDA, 2009).

Os poliésteres são muito importantes em tintas automotivas (pintura original e repintura) *coil coating* e tintas em pó. Os sistemas de poliésteres com poliuretânicos são importantes na repintura automotiva, na obtenção de vernizes com excelentes propriedades mecânicas e tintas de alto desempenho. Os poliésteres se apresentam ainda na forma insaturada e são utilizadas em conjunto com fibras de vidro na fabricação de peças e utensílios, que se caracterizam por apresentarem excelentes propriedades mecânicas aliadas a um baixo peso.

Figura 2.6 – Mecanismo de proteção por barreira (C = área catódica. A = área anódica).

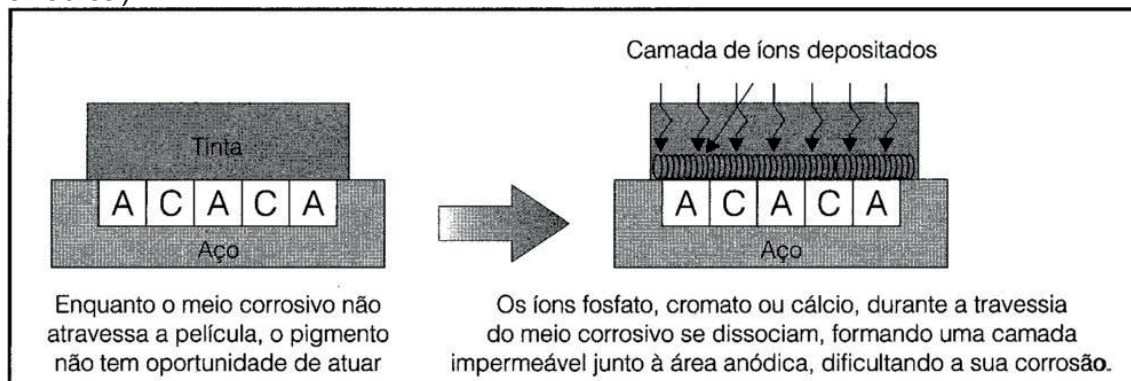


Fonte: Fazenda (2009).

As tintas mais eficientes são as mais espessas, com resinas de alta impermeabilidade e alta aderência. Quanto mais tempo o vapor de água, oxigênio e os gases corrosivos levam para atravessar a película, melhor é a tinta. Essas devem proteger por barreiras formuladas com aditivos tensoativos eficazes, com pigmentos lamelares, e capazes de serem aplicadas em alta espessura para conferirem aos equipamentos pintados grande durabilidade, mesmo em ambientes de extrema agressividade. A Fig. 2.6 mostra esquematicamente a proteção por barreira.

A proteção anódica ocorre quando a ação oxidativa do revestimento de polímero induz a passivação dos metais do substrato e os metais são protegidos por uma fina camada de óxido ou mesmo de sal, camada esta passiva e localizada embaixo do revestimento do polímero (RYU *et al.*, 2012). A ação dos pigmentos na proteção anódica tem a propriedade de alterar a agressividade do meio corrosivo e formar camadas isolantes junto ao metal, quando os agentes corrosivos atravessam a película de tinta. A Fig. 2.7 mostra esquematicamente a proteção anódica.

Figura 2.7 – Mecanismo de proteção anódica (C = área catódica. A = área anódica).



Fonte: Fazenda (2009).

2.4 – Polímeros Condutores – Polipirrol

Em 1976 foi observado que compostos com ligações conjugadas permitem um aumento de até 15 ordens de grandeza na condutividade elétrica quando submetidos a processos de dopagem química e eletroquímica. Dependendo do grau de dopagem os polímeros podem apresentar valores de

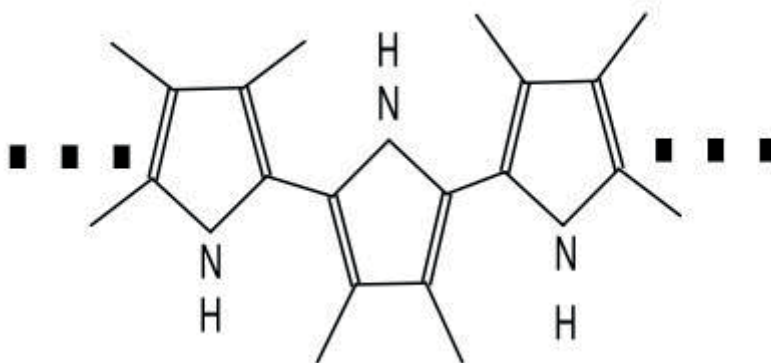
condutividade díspares, desde os típicos de materiais isolantes a condutores. Essa classe de materiais poliméricos com alta condutividade elétrica foi denominada de Polímeros Condutores (JOHANSEN, 2013). Segundo Vazquez-Noriega *et al.* (2015), as aplicações de polímeros condutores são bastante variáveis e dependem da síntese e das condições.

Muitos tipos de polímeros condutores, tais como polianilina (PANI), politiofeno (PT), polipirrol (PPy) e seus derivados têm sido explorados nos últimos anos como promissores agentes de avanço em tecnologia de revestimento de materiais (TURHAN, 2011). As vantagens oferecidas por estes revestimentos orgânicos são: boa aderência a superfícies do metal, elevada resistência à corrosão, e não tóxicos se comparados com tintas baseadas em pigmentos de cromatos tais como cromato de zinco, tetroxy cromato de zinco, e cromato de estrôncio (EL JAOUHARI *et al.*, 2015).

Os polímeros condutores são usados como revestimentos inibidores de corrosão, depositados química ou eletroquimicamente em substratos metálicos (ALAM, RIAZ e AHMAD, 2008).

O polipirrol é formado a partir da combinação de monômeros de pirrol na presença de contra-íons e reações de oxidação. Para a polimerização a oxidação dos monômeros é iniciada dando-se o acoplamento entre os radicais e subsequente desprotonação. O polipirrol ideal é apresentado esquematicamente na Fig. 2.8.

Figura 2.8 – Representação esquemática de uma cadeia ideal de polipirrol.



Fonte: Oliveira (2004).

O monômero de pirrol não tem cor, é higroscópico, torna-se escuro quando entra em contato com o ar e por vezes chega até a formar uma resina escura (OLIVEIRA, 2004). Possui uma estrutura planar e pentagonal. Para Teixeira (2013), suas estruturas fazem com que o composto possua uma elevada acidez e explicam a característica aromática. O polipirrol é solúvel em álcool, benzeno e em éter etílico; é pouco solúvel em água e em compostos alcalinos aquosos. Devido à maior eletronegatividade do nitrogênio em relação ao carbono, as formas de ressonância que têm carga negativa sobre o nitrogênio e a positiva sobre um dos carbonos contribuem mais para a estrutura da piridina do que contribuiriam para o benzeno. Os contribuintes da ressonância do pirrol mostram que o nitrogênio doa o par de elétrons livres para os anéis de cinco membros.

Para Liu e Oliveira (2007), o polipirrol (PPy) é um material tecnicamente atraente por causa da elevada condutividade, estabilidade ambiental, grande variedade de aplicações (como membranas, baterias, filmes anticorrosivos) e de fácil preparação aquosa ou em meios orgânicos por métodos químicos ou eletroquímicos.

A polimerização química é feita a partir da escolha de um solvente comum ao oxidante e aos monômeros, formando-se as cadeias poliméricas. Na polimerização eletroquímica, é aplicado um potencial elétrico positivo constante entre dois eletrodos e tem-se uma determinada taxa de oxidação. Se o potencial aplicado for baixo, ou polimerização lenta, a oxidação dos monômeros de pirrol ocorre sem deposição do anodo até que se atinja o comprimento crítico da cadeia. No entanto, se o potencial aplicado for elevado o processo passa a ser limitado por uma sobreoxidação do polímero, o que resultará na formação de um material menos condutor e mais poroso (OLIVEIRA, 2004).

Tem havido um interesse crescente no uso de revestimentos à base de polipirrol para proteção de metais oxidáveis contra a corrosão (BEREKET e HÜR, 2009; CASTAGNO, AZAMBUJA e DALMORO, 2006). O polipirrol pode ser sintetizado tanto química quanto eletroquimicamente, e uma boa condutividade eletrônica pode permitir, por exemplo, que a síntese

eletroquímica gere um revestimento superior e de melhor eficiência na proteção. Existem alguns estudos relacionados com o uso de polipirrol enquanto revestimento principal. Também a combinação de polipirrol com a incorporação de outros polímeros, tais como polianilina em bicamadas foram relatados por fornecer excelente proteção para o aço inoxidável e para o aço de baixo carbono (BEREKET e HÜR, 2009).

Segundo Liu e Oliveira (2007), para formação de películas de PPy, o procedimento de polimerização eletroquímica é vantajoso pois o polímero é formado e depositado sobre a superfície do eletrodo em apenas um processo, e as propriedades químicas e físicas da película podem ser controladas por ajustamento dos parâmetros de síntese, tais como densidade de corrente, concentração de monômero, tipo de eletrólito, concentração de eletrólitos e pH.

2.5 – Revestimentos Poliméricos para Corrosão

Nunes e Lobo (1998) afirmam que, devido à corrosão, o sucesso da utilização do aço só foi possível com o emprego de revestimentos eficazes, onde se destaca a pintura, que consiste num revestimento anticorrosivo normalmente orgânico, aplicado sobre superfície que se quer proteger, com espessura inferior a 1 mm.

O revestimento anticorrosivo é a técnica mais eficaz no combate a corrosão nos metais. Entretanto, os revestimentos são conhecidos pelas suas falhas em ambientes agressivos contendo oxigênio, água e íons corrosivos, presentes nos eletrólitos. Dessa forma, os revestimentos devem ser formulados para que suas propriedades assegurem a proteção por um longo tempo (KIU *et al.*, 2015).

O desenvolvimento de inibidores de corrosão baseados em nanopartículas poliméricas com propriedades de resistência à descoloração e resistência ao desgaste refere-se a uma promissora proposta, de forma a trazer um grande avanço no estudo de novos materiais anticorrosivos (ALAM, RIAZ e AHMAD, 2008). O recobrimento de metais com polímeros ou revestimentos a

base de polímeros é considerado um dos métodos mais práticos de proteção à corrosão em materiais metálicos (ZHANG, 2006).

Segundo Vatsalarani *et al.* (2006), a camada do polímero limita a difusão dos produtos de descarga devido à sua estrutura porosa e re-complexação de, por exemplo, íons zincados com as ligações imina do polímero. Ao contrário do revestimento por imersão e por pincel, a eletrodeposição pode levar a sistemas onde a separação entre o filme do polímero condutor e do eletrodo do zinco pode ser considerada pequena e, portanto, pode levar a um melhor desempenho do eletrodo.

Os inibidores de adsorção ou de filmes finos são geralmente substâncias orgânicas de alto peso molecular que formam um filme monomolecular sobre a superfície metálica impedindo o desenvolvimento das reações eletroquímicas (MAINER *et al.*, 2011).

Bereket, Hür e Sahin (2005) afirmam que os mecanismos pelos quais um polímero condutor eletroativo pode reduzir a taxa de corrosão incluem a formação de uma camada protetora que funcionará como barreira de inibição, pela adsorção de espécies orgânicas e a passivação anódica alcançada com o potencial de corrosão, que é deslocada para valores mais positivos sob a influência de transferência de carga do polímero condutor.

Quando um polímero condutor é ligado à uma superfície de metal, o revestimento resultante pode servir como uma camada permeável (membrana) seletiva. Permite-se a passagem de certos íons ou moléculas e a rejeição de outros, dependendo do arranjo inter e intramolecular, da natureza eletrônica e da afinidade química. Estudos da estabilidade dos polímeros condutores sobre substrato de aços e inibição da corrosão tem sido frequentes na literatura técnica-científica (VAZQUÉZ-NORIEGA *et al.*, 2015).

Segundo Ahmad *et al.* (2008), tradicionais revestimentos anticorrosivos contêm chumbo e compostos hexavalentes de cromo como pigmentos tóxicos, que contaminam o ambiente e representa assim um risco à saúde pública. Muitos compostos não tóxicos têm sido sugeridos como possíveis substitutos para os compostos a base de chumbo e cromatos.

A síntese de matrizes mistas contendo polímeros condutores, como o polipirrol, adicionados de nanopartículas metálicas específicas permite com que não apenas os processos básicos de transporte elétrico, absorção de luz e fluorescência sejam adequadamente caracterizados, como também venha possivelmente a gerar uma considerável lista de aplicações desses sistemas.

Alam, Riaz e Ahmad (2008) destacam o desempenho da proteção à corrosão do alaranjado de metila (MO) – dopado com PANI nanoestruturado, disperso em poliuretano de mamona (COPU), revestindo aço ao carbono. A nanoestrutura de PANI foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As propriedades protetoras do revestimento em questão foram obtidas por potenciais de circuitos abertos e a eficiência do anticorrosivo no aço-carbono foi explorada em meios altamente corrosivos, com soluções de 5% de HCl, 5% de NaOH, e de 3,5% de NaCl. Os revestimentos estudados tratam-se de “indicadores de corrosão”, por mudarem de cor após a exposição a meios corrosivos, e reflete um “sensoriamento de natureza inteligente”. As nanopartículas de MO-PANI na superfície do aço-carbono e submetidas à reações redox na presença do meio corrosivo possuem um desempenho promissor quanto à resistência a corrosão.

Silva *et al.* (2012) relatam que para um revestimento protetor adquirir um efeito barreira, é desejável que ele não seja condutor iônico ou eletrônico; por isso a tentativa de se formar um filme sem a presença do dopante. Na literatura, pode-se encontrar proposições como a mistura da PANI não-dopada (PANI EB) a um plastificante não dopante em um solvente adequado. A partir da caracterização deste filme, por meio de técnicas sugeridas na literatura, notou-se que na formação do filme, a PANI EB permanece no estado oxidado, o que é essencial para uma futura utilização como protetor de metais contra a corrosão por efeito anódico, podendo ser empregada como uma alternativa viável para a produção de um filme protetor contra corrosão, sem a necessidade de incorporação de outras resinas à sua formulação.

A boa condutividade eletrônica do polipirrol permite que sua síntese eletroquímica produza um revestimento superior, aumentando a eficácia de proteção anticorrosiva. Estudos quanto ao uso do PPy como revestimento

primário, e também combinado com outros polímeros, concluem que o polímero em questão proporciona uma excelente proteção anticorrosiva para aço inoxidável e de baixo carbono (BEREKET e HÜR, 2009).

O efeito protetor do PPy na corrosão em aço inoxidável imerso em solução de 3% de NaCl mostrou-se eficiente através da mudança no potencial de corrosão de sentido positivo, e na redução da corrente de oxidação (HERRASTI e OCÓN, 2001). E ainda, o revestimento de PPy impede a corrosão por um mecanismo de transferência de carga e isolamento. Um conceito mais amplo com base em permuta aniônica através da estrutura de “espinha dorsal” do polímero explica a passivação do metal (EL JAOUHARI *et al.*, 2015).

As interações galvânicas entre filmes de PPy e substratos de diferentes metais, tais como aço inoxidável 13Cr (classe de aço inoxidável que recebe essa referência pelo destaque da composição do cromo, em torno de 13% de massa), uma liga de NiTi (Níquel-Titânio), Pt, Ti e Cu, foram estudadas utilizando métodos eletroquímicos (QI *et al.*, 2015). Quando um metal inerte, tal qual o Pt, ou metais com bom desempenho de passivação são utilizados como substrato para um filme de PPy, o potencial estável da interface metal-PPy fica perto ao E_{OCP} (Potencial de Circuito Aberto) do PPy, tornando a corrente galvânica estável próxima a zero. Não há portanto, interações galvânicas óbvias entre o filme de PPy e estes metais. No caso do aço inoxidável 13Cr e do Cu utilizados como substratos para filmes de PPy; esses filmes sofrem contínua polarização catódica e aceleram o processo corrosivo dos metais, obrigando as interações galvânicas desse caso serem seriamente consideradas. O potencial da interação entre NiTi-PPy flutua em grande variedade, fazendo com que o filme de PPy tenha uma instável polarização catódica e uma consequente incerteza na aceleração da corrosão do substrato. Assim, a interação galvânica entre NiTi-PPy não pode ser ignorada.

Bezerra (2014) retrata a proteção da liga de alumínio 2024, empregada no setor aeronáutico, por filmes de PPy eletrodepositados potenciostaticamente em meio aquoso de ácido p-toluenossulfônico (pTS). Os parâmetros de corrosão obtidos são expostos na Tab. 2.1.

Tabela 2.1 – Parâmetros de corrosão obtidos para substratos de alumínio polarizado em NaCl.

Superfícies de Alumínio	E_{corr} vs. Ag/AgCl / V	j_{corr} / mA cm ⁻²
Apenas polida	-0,96	0,65
Recoberta com PPy/pTS a 1,2V	-0,65	0,25
Recoberta com PPy/pTS a 1,4V	-0,77	0,30

Fonte: Bezerra (2014).

Ensaio de polarização potenciodinâmica em meio corrosivo de cloreto mostraram um deslocamento do potencial de corrosão para a direção positiva e menores densidades de corrente de corrosão, para as superfícies de alumínio recobertas com PPy em relação ao metal apenas polido. Além disso, ressalta-se que os parâmetros eletroquímicos indicaram maior proteção do alumínio 2024 quando revestido pelos filmes de PPy/pTS formados a 1,2V.

Kowalski *et al.* (apud EL JAOUHARI *et al.*, 2015) sugerem um revestimento de PPy com duas camadas para o aço ao carbono, onde a camada interior é dopada com heteropoliânions de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ e HPO_{42}^{-} , e a exterior com dodecilsulfato de íons $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^{-}$. Este sistema aborda a capacidade de auto-cura dos polímeros para reparar defeitos artificiais, e restaurar o estado passivo de um substrato de metal subjacente. Revestimentos poliméricos de auto-cura representam uma classe de materiais que têm a capacidade de reparar pequenos defeitos no revestimento e restaurar o estado passivo do substrato metálico subjacente inibindo assim a sua corrosão (KOWALSKI; UEDA; e OHTSUKA, 2010). Com efeito, a camada externa é suficientemente estável na matriz polimérica para formar uma membrana de permeabilidade seletiva como barreira para a migração de pequenos ânions, a partir da camada interior ou do meio corrosivo. Revestimentos duplex fabricados de PPy em aço carbono com sínteses de morfologias diferentes a partir de meios com salicilato são estudados por González e Saidman (2012), obtendo boas propriedades anticorrosivas.

Wang *et al.* (2015), caracterizaram por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por Raios X, UV-VIS e FTIR, os compósitos de polipirrol/poli(N-metilpirrol/nano-ZnO [PPZO], de polipirrol/nano-ZnO [PZP], de

polipirrol/poli(N-metilpirrol) [PPN], de poli(N-metilpirrol) [PNY] e o polipirrol [PPy], a serem testados como revestimentos em superfícies de aço. O poliuretano [PU] foi adicionado em cada mistura como material de enchimento dos compósitos. Os revestimentos foram analisados por medidas eletroquímicas e teste de imersão em solução de 3,5% de NaCl. Parâmetros como o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), e a taxa de corrosão (V_{corr}), dos compósitos foram obtidos e avaliados. O valor de V_{corr} de PU/PPZO resultante foi o mínimo obtido, o que indicou um desempenho anticorrosivo desse revestimento híbrido melhor que o dos outros revestimentos.

2.6 – Biofilmes para proteção anticorrosiva

Revestimentos tradicionais a base de polímeros possuem o inconveniente de necessitarem de manutenção constante, através de reaplicação, na medida em que uma ruptura no revestimento permite que ocorra corrosão localizada. Para eliminar essa desvantagem e tornar o revestimento ainda mais eficiente, o ideal seria que a camada protetora tivesse propriedades de auto-cura e não exigisse reaplicação ou que fosse minimizado essa reaplicação.

Colônias microbiológicas têm sido observadas tanto pelo seu crescimento quanto por proporcionarem a diminuição da taxa de corrosão em metais submersos em meio aquoso inoculados por uma espécie bacteriana. As bactérias colonizadoras do metal excretam exopolissacarídeos heterogêneos que aderem às superfícies metálicas graças aos grupos funcionais da substância exopolimérica (THE SECRETARY OF AGRICULTURE, 2015). Dadas às diferenças nas propriedades anticorrosivas dos excrementos produzidos por diferentes estirpes de bactérias, cria-se a necessidade de estudos para determinar os mecanismos de inibição da corrosão dos exopolissacarídeos.

Para Ignatova-Ivanova e Ivanov (2016), a prevenção ou a redução da taxa de corrosão pode ser realizada pelo uso de uma camada anticorrosiva

biológica, ambientalmente amigável na interface do metal. A presença de EPS (exopolissacarídeos) associados a células bacterianas podem ser reconhecidas pela formação de colônias no meio sólido mucoso. Assim, um material translúcido ou cremoso envolvendo as colônias mucoides é indicativo do potencial de produção de EPS. Experimentos indicam que após algum tempo, camadas de biopolímeros (*Lactobacillus sp.* produzindo EPS) sobre o metal formam uma camada protetora mais eficiente, servindo como inibidor de corrosão em aços ao carbono.

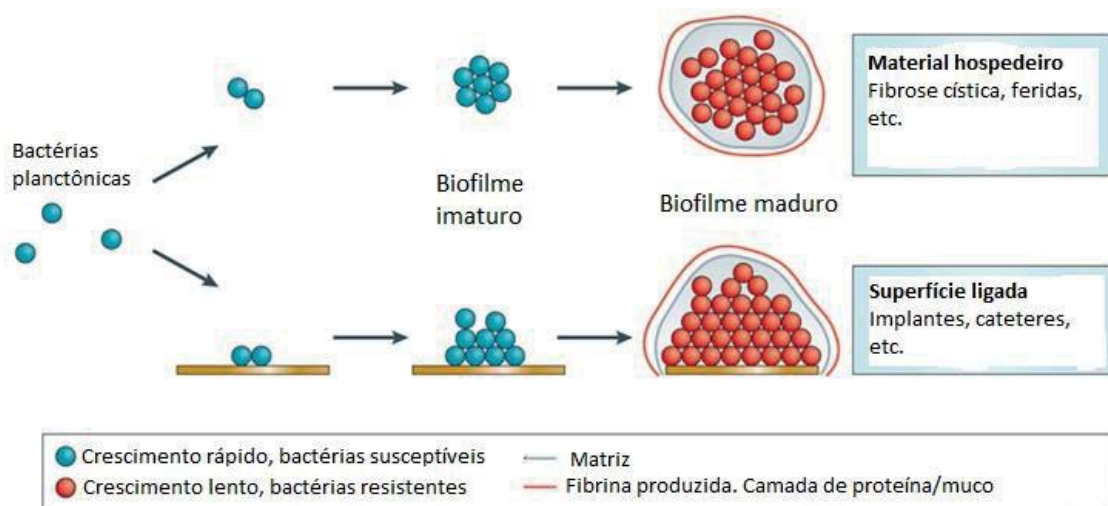
Para Nan, Yang e Ren (2015), a aderência de bactérias a uma superfície sólida pode levar a formação de biofilme. Além disso, a capacidade de formação de biofilme é dependente não apenas das propriedades físico-químicas da superfície celular bacteriana, mas também da composição química do substrato e suas propriedades físicas, incluindo energia livre, cargas iônicas, hidrofobicidade e rugosidade. E ainda, segundo Pagedar e Singh (2012), a formação de biofilme é altamente influenciada pela natureza do substrato, pela carga da superfície celular, e pela presença de flagelos e da fase de crescimento microbiano.

Biofilmes de bactérias têm melhor aderência à superfície de contato com mecanismo de troca de nutrientes e eliminação de resíduos mais eficientes. As bactérias estão disponíveis na natureza na forma planctônica e em estruturas de biofilmes. A sequência típica de formação de biofilme é reconhecida do seguinte modo: apego primário, adesão celular, proliferação de biofilme, maturação e desprendimento de células planctônicas de biofilme (SZCZUKA *et al.*, 2013). Na Fig. 2.9 é mostrado um esquema de formação do biofilme a partir da forma planctônica.

Em resposta às diferentes condições ambientais, biofilmes podem adotar estruturas diferentes, que podem variar a partir de monocamadas até estruturas heterogêneas, incluindo cogumelos e filamentos (FAGERLIND *et al.*, 2012). A formação de um biofilme multiespécie é ilustrada no esquema da Fig. 2.10, no qual a seguinte sequência é obedecida: a) colonização primária da superfície, recoberta por um filme condicionante composto por polissacarídeos, proteínas, lipídeos, dentre outros; b) desenvolvimento, divisão celular, síntese

de EPS e composição das microcolônias; c) coadesão de células simples e ou coagregados de células e ou grupos de microorganismos; e d) maturação e formação de mosaicos clonais em um biofilme multiespécie.

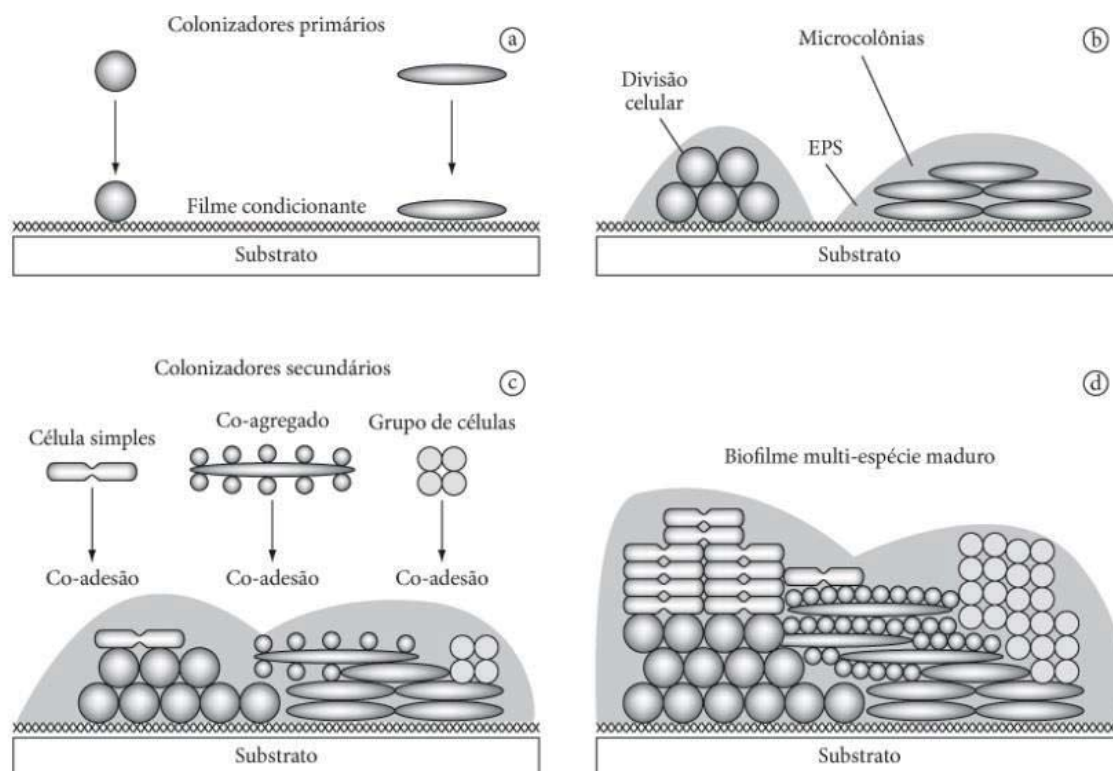
Figura 2.9 – Desenvolvimento de biofilmes a partir de bactérias planctônicas.



Fonte: Adaptado de Bjarnsholt *et al.* (2013).

A formação de biofilme *Staphylococcal* (especificamente) compreende duas etapas, começando com a fixação inicial numa superfície de contato, seguida pela acumulação de aglomerados de células em multi-camadas – nomeada de adesão intercelular (MICHU *et al.*, 2011). Sun *et al.* (2012), investigou as propriedades de crescimento (biomassa, a coloração, a produção de ácido orgânico, etc.) do biofilme de *S. aureus* formado na placa de poliestireno, e a arquitetura desse biofilme formado em diferentes estádios de desenvolvimento, fornecendo assim parâmetros para estudos mais intensivos do seu crescimento sob várias condições.

Figura 2.10 – Etapas de formação de um biofilme multiespécie.



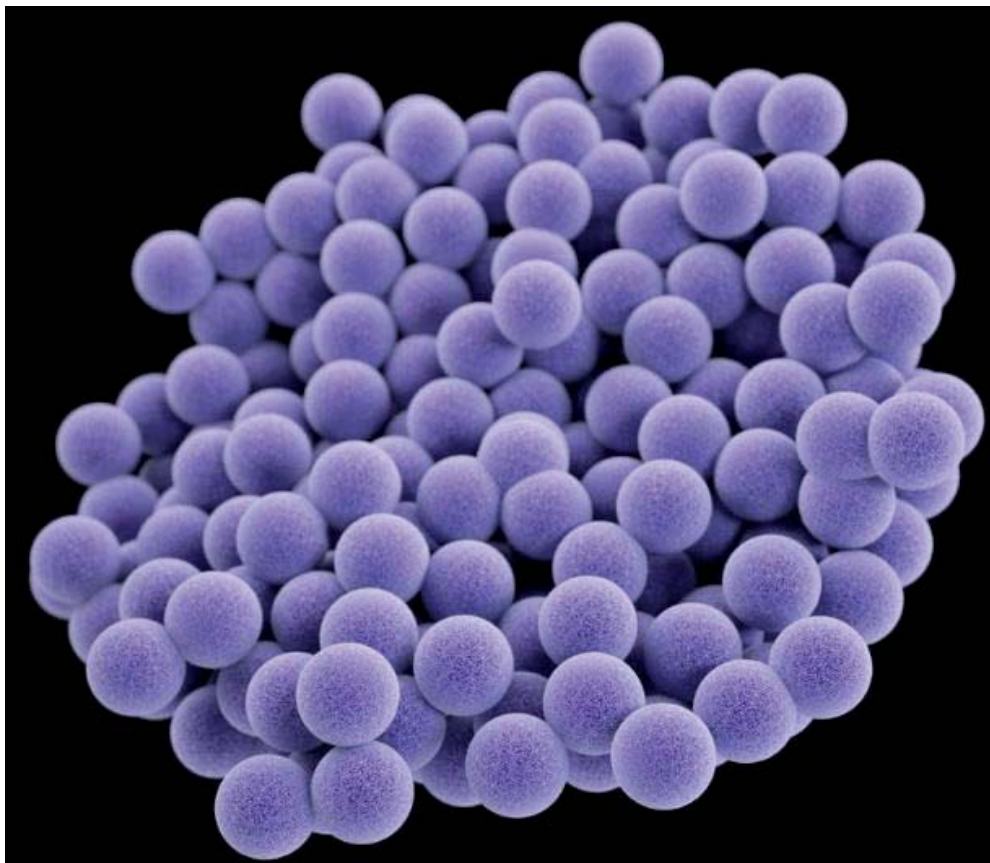
Fonte: Adaptado de Rickard *et al.* (*apud* BOARI *et al.*, 2009).

S. aureus é uma bactéria esférica (Fig. 2.11), do grupo dos cocos gram-positivos, frequentemente encontrada na pele e nas fossas nasais de pessoas saudáveis. As toxinas são proteínas produzidas e secretadas ou expostas à superfície pela bactéria cuja atividade é destrutiva para as células humanas. McConda *et al.* (2016) lembra que estudos publicados já avaliaram a aderência das monoculturas de *S. aureus* sobre biomateriais usados em cirurgia ortopédica, osso fresco, aço e ligas de titânio, além de polietileno de peso molecular ultraelevado.

Eduock *et al.* (2015) afirmam que a inibição da corrosão por outras bactérias gram-positivas formadoras de esporos também têm sido amplamente relatado na literatura para muitos substratos metálicos tanto em água doce quanto água do mar. Estes micróbios alteram a taxa de dissolução dos metais e viabilizam a concentração de oxigênio na superfície do metal sob meio de redução através de respiração aeróbica. Nesta classe de bactérias, a natureza do seu biofilme exerce enorme influência no processo eletroquímico como consequência de sua atividade metabólica. Alguns biofilmes formados de tipos

de bactérias como *Bacillus brevis* e *Bacillus subtilis* podem secretar substâncias antimicrobianas (por exemplo, antibióticos gramicidin S) em sua composição impedindo assim a disposição de outras bactérias capazes de induzir a corrosão.

Figura 2.11 – Aglomerado de bactérias *S. Aureus*.



Fonte: LOS ANGELES TIMES, 2015. Acesso em: 18 jul. 2016.

Estudos de adesão e crescimento superficial de *S. aureus* em metais são encontrados na literatura. Por produzirem complexos e heterogêneos produtos excretados de exopolissacarídeos sobre a superfície metálica, não se tem consenso quanto ao mecanismo de formação desse biofilme. No entanto, comparados a cobre, alumínio e zinco, os aços de baixo carbono encontraram melhores condições de adesão (IGNATOVA-IVANOVA *et al.*, 2015).

O polipirrol possui potencial para aplicações que envolvem a detecção e controle do biofilme. Pesquisas que relatam o uso de polipirrol como sensor

para detecção de biofilme mostraram resultados promissores (ZHENG *et al.*, 2013). A preparação de películas de quitosano/polipirrol para aplicações que utilizam ação bactericida acionada eletricamente foi analisada na literatura. A associação de alta condutividade e porosidade de polipirrol contribui com a interação forte e adsorção de biofilme na superfície polimérica (ZHANG *et al.*, 2014), podendo gerar um revestimento isolante (SZCZUKA *et al.*, 2013).

2.7 – Ensaios de corrosão associados a meios salinos

A corrosão dos materiais metálicos é influenciada por vários fatores que modificam o efeito dos ataques químicos ou eletroquímicos. Não há, portanto, um método de ensaio de corrosão que simule ou provoque um processo homogêneo do fenômeno da corrosão, e que possa resultar em parâmetros padronizados de degradação. Para atender os diversos fenômenos de corrosão ocorridos, os engenheiros e cientistas dispõem de uma variedade de ensaios (GENTIL, 2007).

Muitos métodos são utilizados para avaliar corrosão; no entanto, somente alguns deles são normatizados. Destes, os mais conhecidos e melhor aceitos pela indústria são os ensaios de exposição à nevoa salina e por imersão – alguns outros são descritos a seguir. A resistência à corrosão e a velocidade ou taxa de corrosão de um material metálico são os parâmetros mais importantes a serem determinados. Esses parâmetros são geralmente determinados mediante ensaios de curta duração que tentam simular as condições reais às quais serão expostos os materiais em serviço (VAZ, ACCIARI e CODARO, 2011).

Os testes laboratoriais possuem condições de operação que simulam situações para obtenção de uma medida acurada do comportamento da corrosão esperada em serviço, apresentando como vantagens o controle sobre a composição do meio corrosivo, avaliação e modificação dos contaminantes ou mudanças no processo, e estudar novos processos e o comportamento dos materiais.

Em análises experimentais de corrosão é comum medir a perda de massa de uma amostra exposta a um meio particular e, depois de um período, expressar a taxa de corrosão como uma perda de massa por unidade de área da superfície exposta por unidade de tempo. Por exemplo, corrosão uniforme de uma superfície é, geralmente, expressa como miligrama de peso perdido por decímetro quadrado por dia (mdd). Outro método comum utilizado é expressar a taxa de corrosão em termos de perda na profundidade do material por unidade de tempo, como milímetros por ano (mm/ano) (conforme SMITH e HASHEMI, 2012).

Dos ensaios de laboratório com especificações bem definidas, podem ser destacadas algumas normas:

- **ASTM D1654**: avaliação de corpos-de-prova, pintados ou revestidos, sujeitos a meios corrosivos. Este método de ensaio estabelece o tratamento de corpos-de-prova previamente pintados ou revestidos para testes de exposição acelerada e atmosférica e sua posterior avaliação no que se referem à corrosão, bolhas associadas à corrosão, perda de adesão a uma marca escrita, ou outra falha no filme;
- **ASTM G31**: ensaios de corrosão em metais por imersão. Descrevem os procedimentos e fatores que influenciam a corrosão por imersão em laboratórios, particularmente os testes de perda de massa. Tais fatores incluem preparação dos corpos-de-prova, aparatos, condições de teste (composição da solução de teste, temperatura, pulverização de gás, movimento do fluido, volume da solução, método de suporte dos corpos-de-prova, duração do teste), métodos de limpeza dos corpos-de-prova, avaliação de resultados e cálculos e relatórios das taxas de corrosão. É baseada na norma NACE TM-01-69, “Ensaio de laboratório para corrosão de metais em processos industriais”.
- **ASTM B117** (NBR 8094): ensaio de névoa salina (*salt spray*), com exposição contínua à solução de NaCl a 5%, pH = 6,5-7,2 e temperatura de 35° C. Esta prática abrange os aparelhos, procedimentos e as condições necessárias para criar e manter o ambiente de teste de pulverização de sal (névoa). Não é previsto aqui a prescrição do tipo de corpo de prova ou períodos de exposição a serem usados para um produto específico, nem a interpretação a dar aos resultados.

Aos ensaios de corrosão por imersão, é útil em alguns casos como quando os corpos-de-prova são submetidos à corrosão em água do mar, consultar e aplicar normas auxiliares que descrevam metodologia e parâmetros, para esse específico meio de imersão. Dentre várias, podem ser destacadas as seguintes normas:

- **ASTM G1:** Ensaio padrão para preparação, limpeza e avaliação de corpos de prova na corrosão. Esta prática abrange procedimentos para preparar corpos-de-prova de metal sólido a serem submetidos a testes, para a remoção de produtos de corrosão após o teste concluído, e para avaliar a corrosão que ocorreu. A ênfase é colocada sobre os procedimentos relacionados a avaliação de corrosão por perda de massa;
- **ASTM D 1141:** Prática padrão para preparação de substituto da água do oceano. Esta prática abrange a preparação de soluções contendo sais inorgânicos em proporções e concentrações representativas da água do oceano. Uma vez que as concentrações de água do mar variam com a localização da amostra, a concentração bruta aqui empregada é uma média de muitas análises individuais fiáveis. Os traços dos elementos que ocorrem naturalmente em concentrações inferiores a 0,005 mg / L, não estão incluídos.

2.8 – Análise de Corrosão dos Metais por Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)

Modelos considerando sistemas de dois estados são usados correntemente, levando a conjuntos de equações diferenciais lineares que descrevem o comportamento global do sistema. Segundo Oliveira (2004), a impedância elétrica é comumente medida com o auxílio de uma perturbação de potencial ou corrente no sistema a ser analisado. Essa perturbação se faz através da aplicação de um potencial elétrico constante sobre o qual é imposto um potencial senoidal com pequena amplitude. Isso faz com que o sistema seja excitado empregando uma tensão muito baixa, ou seja, com um baixo sinal de excitação nas medições de forma que a resposta elétrica do sistema se aproxime o máximo da condição de linearidade, antes observada pela Lei de

Ohm. Adicionalmente, ainda é possível perturbar a amostra fazendo uma análise em uma ampla faixa de frequências, dado que o potencial obedece a uma onda senoidal. Essa técnica recebe o nome de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE).

Várias propriedades intrínsecas que influenciam a condutividade de um sistema material-eletrodo podem ser estudadas pela EIE. Medidas de impedância de interfaces eletroquímicas são utilizadas para diversas aplicações no estudo da corrosão, como por exemplo, a elucidação de mecanismos de corrosão além de possibilitar o estudo sobre a cinética das reações de corrosão. As reações na interface eletroquímica abrangem tópicos tais como a natureza da interface eletrodo-solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos de transporte de massa.

Segundo Barsoukov e Macdonald (2005), considerando que os ensaios eletroquímicos normalmente investigam a interface entre o material do eletrodo e a solução (por exemplo, um metal em solução salina para testes de corrosão, ou um eletrodo em um eletrólito para testes de bateria), testes de impedância em materiais tendem a se concentrar sobre as propriedades do material em isolamento. Para os testes de impedância em materiais, os eletrodos são simplesmente um método para proporcionar contato elétrico ao material. O material sob investigação pode ser um sólido (ferroelétrico, piezoelétrico, cerâmica, polímero, etc.) ou um líquido (materiais de cristal líquido, óleos, produtos farmacêuticos, etc).

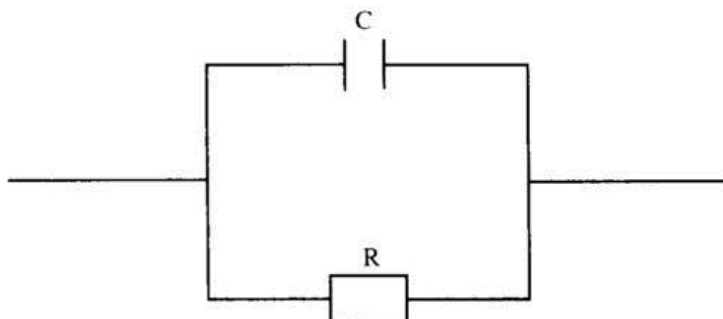
No caso mais simples de uma reação de corrosão, envolvendo apenas um processo de transferência de carga, a impedância do sistema poderá ser caracterizada por três elementos, todos eles com equivalência a um componente elétrico: resistência ôhmica, capacitância da dupla camada elétrica e a resistência de transferência de carga. A resistência ôhmica pode ser definida basicamente como a resistência do eletrólito, ou seja, resistência da solução. A resistência de transferência de carga traduz a componente reacional do sistema e pode ser definida como a resistência à adição ou remoção de elétrons. A passagem de corrente se faz através da condução iônica na solução e, no eletrodo, dependendo da frequência através da dupla camada

elétrica. A dupla camada elétrica, formada devido à separação de cargas nos dois lados da interface metal-eletrólito, comporta-se como um capacitor de placas planas e paralelas, permitindo através de sucessivas cargas e descargas, a passagem de corrente de forma descontínua. A capacitância da dupla camada elétrica depende da espessura, da concentração iônica e da constante dielétrica do meio (JOHANSEN, 2013).

Para modelar-se dieleticamente um dado sistema se faz necessário analisar a natureza de excitação elétrica aplicada (OLIVEIRA, 2004). Analogia com circuitos elétricos, como no exemplo da Fig. 2.12, é feita no sentido de se reproduzir as equações diferenciais lineares que descrevem o comportamento do sistema, além de permitir com que se faça conexão direta entre a resposta do sistema sob teste e a de elementos com resposta bem definida como resistores e capacitores ideais.

Circuitos como o da Figura 2.12 produzem estritamente um semicírculo no plano complexo, que está centrado sobre o eixo real, ao passo que o local dos dados experimentais é claramente, nem semicircular, nem centrada quanto ao eixo das abscissas. É importante perceber que a escolha de um circuito equivalente "incorreto" não tem qualquer consequência para a resistência de polarização medida ou à taxa de corrosão, uma vez que a resistência à $|Z|$ $\omega \rightarrow 0$ e $|Z|$ $\omega \rightarrow \infty$ é independente da forma do componente reativo (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

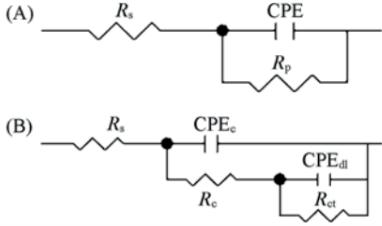
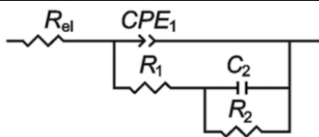
Figura 2.12 – Circuito elétrico equivalente da interface metal pintado/solução.



Fonte: Gentil (2007).

A Tab. 2.2 apresenta os circuitos elétricos correspondentes aos comportamentos dos sistemas de proteção anticorrosiva de substratos revestidos por polímeros condutores expostos a meios corrosivos diversos, publicados na literatura científica.

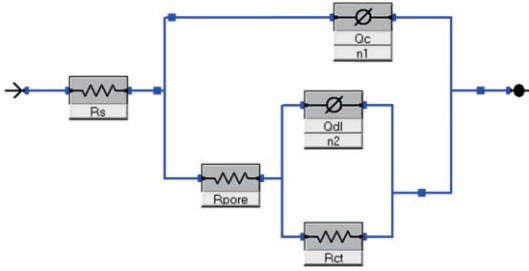
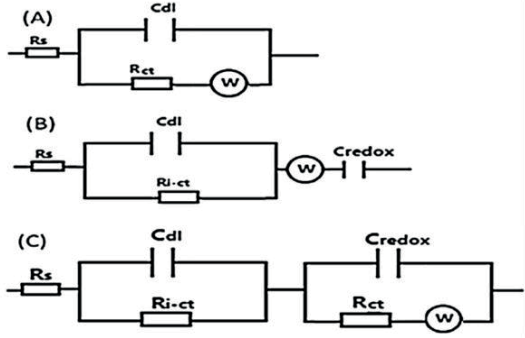
Tabela 2.2 – Circuitos elétricos descrevendo o comportamento da corrosão em substratos revestidos.

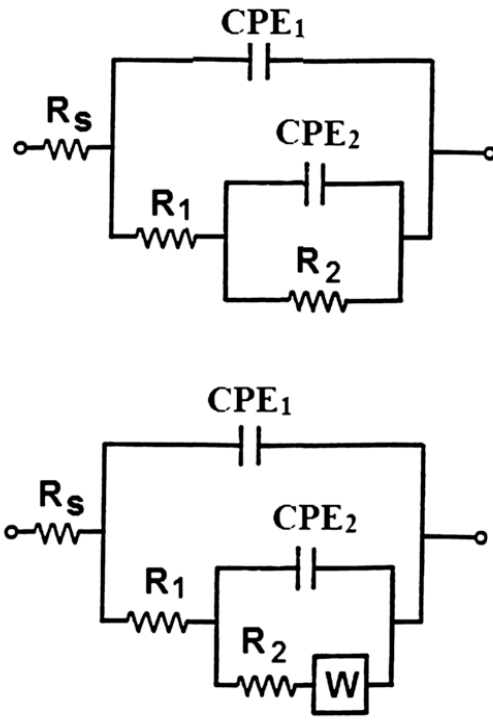
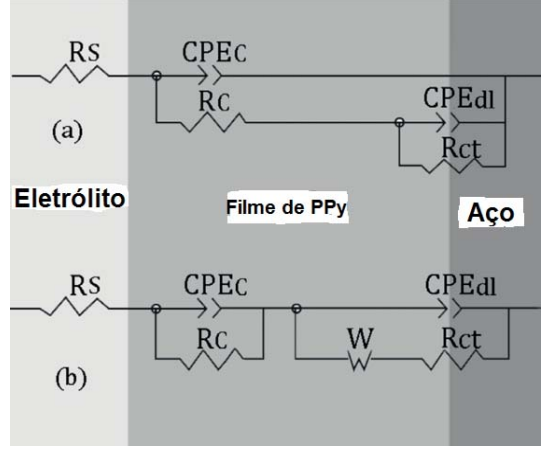
REVESTIMENTOS/ SUBSTRATOS	CIRCUITOS ELÉTRICOS	REFERÊNCIAS
Revestimentos de resina Epóxi com diferentes razões de Zn-Al em aço 1020, submetido à corrosão por imersão em água do mar	 (A) circuito tempo de imersão de 1 dia, e (B) circuito para tempo prolongado de imersão. Onde: - R_s: resistência da solução; - R_c: resistência do revestimento; - R_{ct}: resistência a transferência de carga; - R_p: componente resistivo; - CPE: elemento de fase constante representando a capacitância “ideal”; - CPE_c: capacitância de dupla camada da interface solução/revestimento; - CPE_{dl}: capacitância e resistência da interface eletrodo/revestimento em baixas frequências.	KAI <i>et al.</i> (2015)
Revestimento de PPy em liga de Magnésio ($Mg_{93}Al_6Zn$) imersa em solução de Hanks, com pH 6,67 at 37°C, durante 60 minutos	 Onde: - R_{el}: resistência da ôhmica; - R_1: resistência de transferência de carga; - R_2: resistência eletrônica do filme; - C_2: Capacitância do filme; - CPE_1: elemento de fase constante.	GRUBAC, RONCEVIC e METIKOS-HUKOVIC (2016)

Revestimentos de PPy e PPy/TiO₂ em liga de alumínio (Al 7075), imersa em solução de 3,5%p de NaCl	(a) circuito para liga de Al sem revestimento, e (b) circuito para liga de Al com revestimentos PPy e PPy/TiO₂. Onde: - R_s: resistência da solução; - R_p: resistência de polarização; - CPE: capacitância de dupla camada; - L: elemento indutivo (corrosão localizada); - R_L: elemento indutivo (corrosão localizada); - R_1: resistência do filme; - R_2: resistência do filme; - CPE_1: capacitância de dupla camada; - CPE_2: capacitância do filme.	MERT (2016)
Revestimento de camada dupla de PPy/MoO₄⁻² - NO₃⁻ (interna) e PPy/Sa (externa) em aço inoxidável 316 L, imerso em 0,15 M de NaCl	Onde: - R_s: resistência da solução; - R_{ct}: resistência a transferência de carga; - CPE: capacitância de dupla camada da interface solução/revestimento; - W_0: parâmetro de Warburg (difusão de cargas móveis).	GONZÁLEZ e SAIDMAN (2015)

Revestimentos de PPy e Cu- PPy, em diferentes proporções de volume de água para metanol, em aço inoxidável 304, imerso em 0,5 M de NaCl	Onde: - R_s: resistência da solução; - R_{pore}: resistência dos poros; - R_{ct}: resistência à transferência de carga; - CPE_c: elemento de fase constante do revestimento; - CPE_{dl}: elemento de fase constante para dupla camada.	ARAVINDAN e SANGARANAR AYANAN (2016)
Revestimento de camada dupla de PPy/PANI em aço inoxidável 304, imerso em solução de 0,1 M H_2SO_4, borbulhada com ar ou H_2	(a) Aço inoxidável sem revestimento e (b) Aço inoxidável revestido com PPy/PANI. Onde: - R_s: resistência do eletrólito; - R_f: resistência dos poros produzidos na corrosão do aço; - R_t: resistência à transferência de carga; - C_f: capacitância dos poros produzidos na corrosão do aço; - C_{dl}: capacitância da camada dupla; - Z_d: impedância da difusão.	REN <i>et al.</i> (2016)

Revestimento de PPy em aço de baixo carbono, imerso em solução de 3%p de NaCl	(a) Aço de baixo carbono sem revestimento e (b) Aço de baixo carbono revestido de PPy. Onde: - R_s: resistência da solução; - R_{pore}: resistência dos poros no revestimento de PPy; - R_{ct}: resistência à transferência de carga; - CPE_c: elemento de fase constante do revestimento de PPy; - CPE_{dl}: elemento de fase constante para dupla camada da interface metal/solução; - Z_w: impedância de Warburg.	EL JAOUHARI <i>et al.</i> (2015)
Revestimento de PANI, eletropolimerizado com proporções diferentes de surfactante Tween 80, em aço de baixo carbono imerso em solução de 0,5 M H_2SO_4	Onde: - R_s: resistência da solução; - R_{ct}: elemento de resistência à transferência de carga; - C_{dl}: capacitância da dupla camada.	ABD-EL-NABEY <i>et al.</i> (2016)

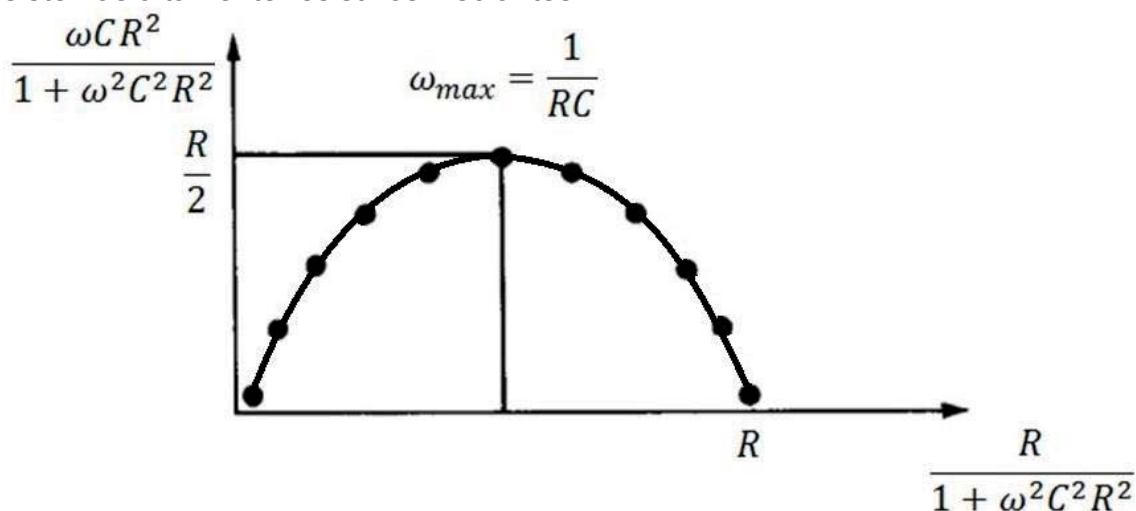
Revestimento do nanocompósito de PANI/f- nanotubos de carbono em aço de baixo carbono imerso em solução de 3,5%p de NaCl	 Onde: - R_s: resistência da solução; - R_{pore}: resistência dos poros; - R_{ct}: resistência à transferência de carga; - Q_c: elemento de fase constante (CPE); - Q_{dl}: CPE da dupla camada.	KUMAR e GASEM (2015)
Revestimento de PPy dopado com ânions Phy em cobre imerso em solução de 3,5%p de NaCl	 (A) cobre sem revestimento; (B) Cu/PPy-Phyⁿ⁻ e (C) Cu/PPy-H₂PO₄⁻. Onde: - R_s: resistência da solução; - R_{i-ct}: resistência à transferência de carga iônica; - R_{ct}: resistência à transferência de elétron do substrato de cobre para o polímero; - C_{redox}: capacitância redox do filme de PPy; - C_{dl}: capacitância da dupla camada; - W: impedância de Warburg para difusão de íons no filme.	LEI; OHTSUKA e SHENG (2015)

Revestimento de PPy, eletropolimerizado na presença de silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS), em cobre imerso em solução de 3,5%p de NaCl		OMRANI; ROSTAMI e MINAEE (2016)
	Circuito superior para altas frequências, e circuito inferior para baixas frequências. Onde: - R_s: resistência da solução; - R_1: resistência à transferência iônica; - R_2: resistência à transferência de elétrons; - CPE_1: capacitância da dupla camada da solução de interface/PPy/POSS; - CPE_2: capacitância redox da interface do nanocompósito PPy/POSS/Cu; - W: impedância de Warburg correspondente ao transporte de defeitos através da barreira.	
Revestimento com pós de nanorecipientes de sílica mesoporosa dispersos na matriz de polipirrol, aplicado em aço de baixo carbono imerso em solução de NaCl em várias concentrações diferentes.		SAREMI e YEGANEH (2014)

	(a) 5 minutos iniciais e (b) 24 a 72 horas. Onde: - R_S: resistência da solução; - R_C: resistência do revestimento; - R_{ct}: resistência à transferência de carga; - CPE_C: elemento de fase constante, dando resposta capacitiva da interface; - CPE_{dl}: capacitância da dupla camada; - W: impedância de Warburg para difusão das espécies eletroativas dos poros do revestimento.	
--	--	--

Os dois métodos mais usados para a apresentação gráfica dos dados de EIE são os diagramas RX e o de Bode. O diagrama RX (exemplo na Fig. 2.13) apresenta as componentes da parte imaginária da impedância (Z'') versus a parte real da impedância ($-Z'$).

Figura 2.13 – Impedância esquemática do circuito da Figura 2.13, em função da frequência ω (ou $2\pi f$). A interface do eletrodo será representada por uma capacitância, C , e uma resistência, R , em geral elevadíssima para o caso de sistemas altamente resistivos / isolantes.



Fonte: Gentil (2007).

Uma das vantagens do uso do diagrama RX é que a forma do gráfico torna fácil a visualização dos efeitos de resistência da solução e enfatiza os componentes do circuito que estão em série. Uma desvantagem é que a frequência não aparece explicitamente. Uma vantagem no uso do diagrama de

Bode (BODE, 1930) é que nela os pontos que compõe as curvas são dispostos de forma igualmente distribuída, enquanto no diagrama de RX a maioria dos pontos se localiza em uma extremidade do diagrama.

Segundo Gentil (2007), geralmente o semicírculo de curvas de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) de diâmetros maiores, referem-se a taxas mais lentas de corrosão, e esse diâmetro serve como indicador do desempenho anticorrosivo.

2.9 – Abordagem Experimental para Melhoria no Desempenho do Revestimento Anticorrosivo

Esta pesquisa foca principalmente a produção de proteção anticorrosiva para o aço carbono imerso em meio salino a partir de revestimento biológico – biofilme de *S. aureus* – em matriz de polímero condutor.

Wang *et al.* (2012) afirmam que a detecção de biofilme depende da acumulação de bactérias não uniformes durante o crescimento e de parâmetros externos tais como nutrientes, luz e temperatura e o grau de imobilização na superfície dos eletrodos. A aderência a superfícies biológicas com deposição subsequente de multicamadas de filmes de *S. aureus* é constatada em doenças graves, sendo infecção persistente após cirurgias. Modelos poliméricos proporcionam vantagens adicionais em relação à área de superfície disponível e condutividade de apoio para crescimento de biofilmes. Ungureanu *et al.* (2012) relataram que a rugosidade e molhabilidade da superfície polimérica representam fatores importantes para a adesão bacteriana e a deposição de biofilme.

Como descrito na literatura, (WU *et al.*, 2013) e (NASSAR, LI e GREGORY, 2012) o crescimento bacteriano pode ser abordado pela medida do pico característico da absorbância de bactérias, na forma planctônica e de biofilme. O aumento da turbidez é estabelecido com um crescimento progressivo de bactérias e, por conseguinte, o nível de absorbância pode ser

usado como um importante parâmetro para a determinação da cinética de crescimento bacteriano.

Com o objetivo de se produzir um eficiente revestimento de proteção anticorrosiva à base de PPy e biofilme de *S. aureus*, os substratos de aço carbono foram submetidos ao ensaio de corrosão por imersão com outros cinco tipos de sistemas de revestimento, e além do sistema de controle (Tab. 2.3). Esses diferentes sistemas de proteção possibilitam a comparação além de se verificar com clareza a influência de cada componente no processo completo. No capítulo 3, a metodologia utilizada para recobrir os substratos e o procedimento de ensaios dos mesmos serão detalhados.

Tabela 2.3 – Sistemas de revestimentos testados nesse trabalho.

SISTEMAS	SUBSTRATOS	DESCRIÇÃO DO SISTEMA
AÇO		Sem revestimento
AÇO-RES		Revestimento de resina poliéster
AÇO-PPy		Revestimento de PPy eletropolimerizado
AÇO-PPy-RES		Revestimento de dupla camada de PPy eletropolimerizado com resina poliéster

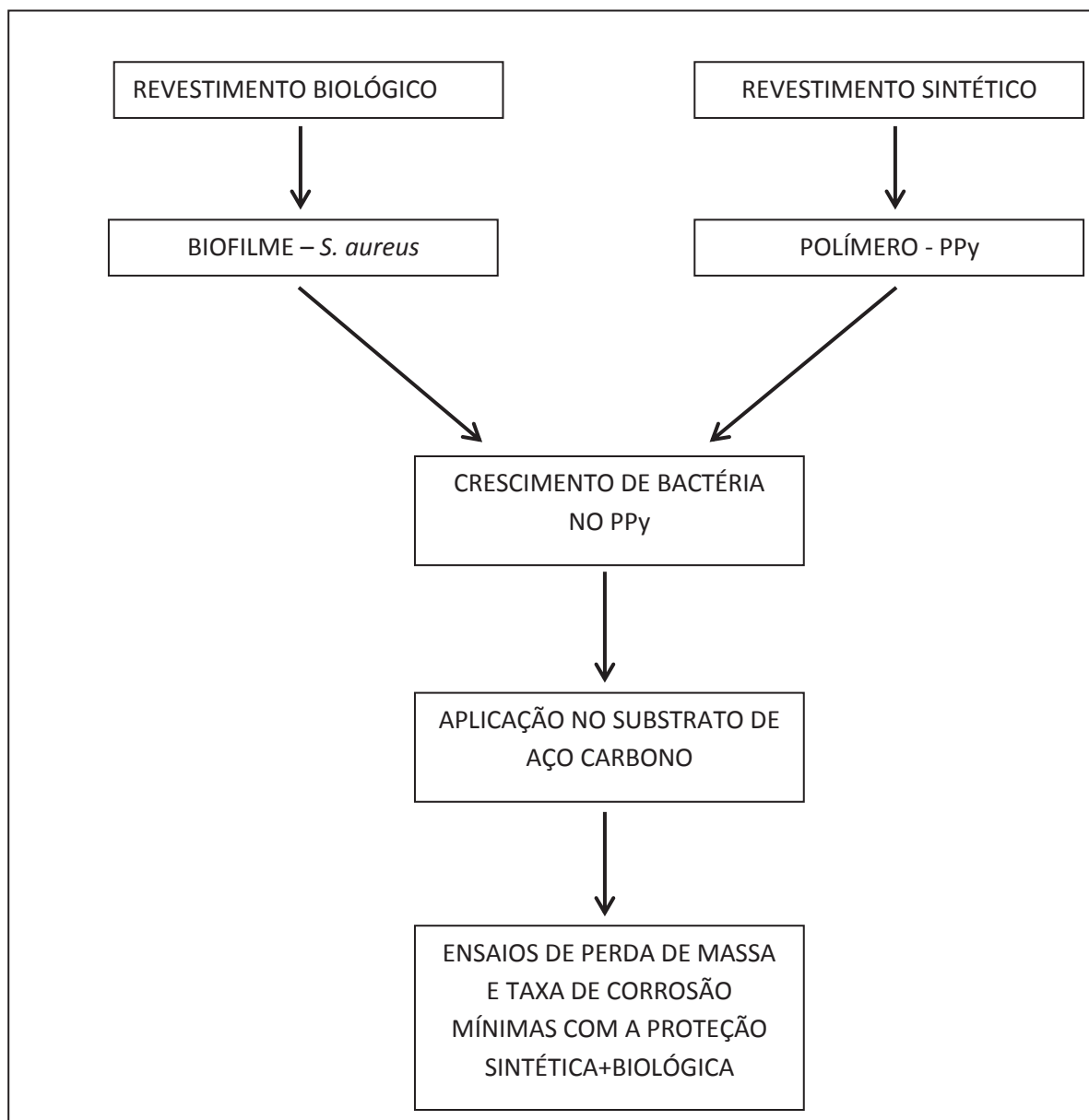
AÇO-PPyE-RES		Revestimento de tripla camada de PPy eletropolimerizado, mais PPy eletrofiado e com resina poliéster
AÇO-BAC-RES		Revestimento de dupla camada de biofilme de <i>S. aureus</i> com resina poliéster
AÇO-PPy-BAC-RES		Revestimento de tripla camada de PPy eletropolimerizado, mais biofilme de <i>S. aureus</i> e com resina poliéster

Fonte: Elaborada pelo autor.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção da biotinta pretendida nesta pesquisa, uma linha central de execução foi seguida conforme o esquema da Fig. 3.1, de modo que o revestimento eficiente para proteção anticorrosiva fosse testado no aço carbono.

Figura 3.1 – Esquema da estratégia de ação para produção dos sistemas anticorrosivos



Fonte: Elaborada pelo autor.

Neste capítulo, os reagentes, materiais, equipamentos e metodologias utilizadas na produção dos revestimentos de proteção anticorrosiva são detalhados. O comportamento de corrosão no sistema de controle e nos sistemas com os substratos de aço revestidos são avaliados sob o ensaio de imersão descrito aqui, que ocorre em solução salina de 3,5% de NaCl, solução esta equivalente a água do mar em experimentos de laboratório.

3.1 – Reagentes

Para a síntese química do polipirrol usado como suporte do biofilme, foram utilizados os reagentes pirrol (Aldrich) destilado, persulfato de amônia – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Vetec), além dos surfactantes da Aldrich dodecilsulfato de sódio (SDS); dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDSB); e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), diminuindo as tensões superficiais dos solventes sem afinidade química. As bactérias utilizadas nesse trabalho foram inoculadas no caldo de soja tríptica – Tryptic Soy Broth (TSB), o qual é o meio de crescimento das colônias que compõem o biofilme.

Para a técnica de eletrofiação o polipirrol solúvel foi preparado com pirrol, SDS e persulfato de amônia. À solução polimérica utilizada para a produção de nanofibras, foi acrescentado Eudragit[®] L-100 (EDGT) da Evonik Industries e etanol. Também água milli-Q foi utilizada nas soluções de síntese citadas.

Depois de preparadas as soluções a base de PPy, e aplicadas como revestimentos dos substratos de aço, as amostras de controle e revestidas foram submetidas ao ensaio de corrosão por imersão em solução salina. A solução foi preparada com cloreto de sódio (NaCl) e água deionizada.

Para a limpeza de vidrarias e para a preparação dos substratos de aço adquiridos foram utilizados ainda detergente líquido e acetona.

3.2 – Materiais, Técnicas e Equipamentos

3.2.1 – Materiais

No desenvolvimento desta pesquisa a preparação das soluções, suas aplicações nos substratos, além dos ensaios e análises contaram com a utilização de vários materiais, como os descritos a seguir.

Béqueres de 100mL, 150mL e 200mL, e pipetas graduadas de 10 mL foram as vidrarias usadas de modo a manipular e quantificar as soluções de trabalho. Cubetas de quartzo (1 cm de caminho óptico) acomodaram as porções líquidas a serem analisadas por absorbância.

A fim de servir como referência nas análises elétricas dos biofilmes aplicados no PPy, uma placa condutora de óxido de índio e estanho (ITO: Indium-Tin Oxide) foi também utilizada como base de crescimento do biofilme. Para a formação do biofilme foram usadas as Bactérias *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

Os substratos de aço carbono usados nesta pesquisa são arruelas DIN 994 (Prasmil – Indústria de Arruelas Ltda), elementos de máquina comum, com forma e dimensões mostradas na Fig. 3.2, com composição química de 0,23 % C máx., entre 0,25 e 0,60% de Mn, 0,03% P máx., e 0,05% de S máx e o restante de ferro, classificados como mistura de aços 1006 até 1020 (CARNEIRO, 2016). Na preparação dos substratos foi utilizada a esponja lixa abrasiva lavável média Bosch.

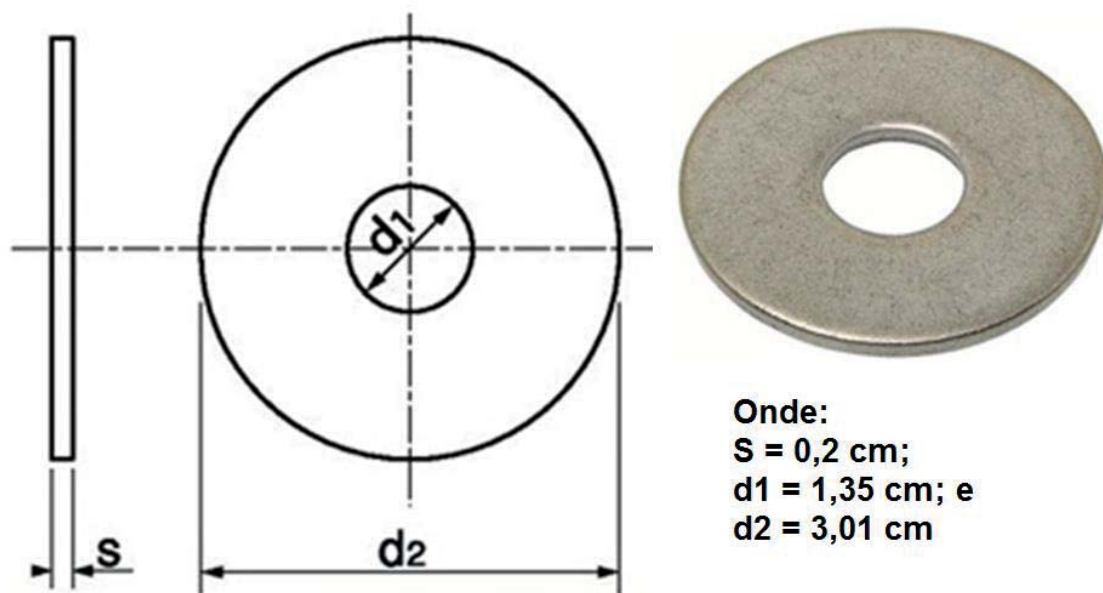
Um componente presente na maioria dos revestimentos aplicados nos substratos de aço é a resina poliéster - adesivo para laminação Massafix da Royal Polímeros, com função principal de aglutinar as outras camadas de coberturas no substrato de aço carbono.

Para o ensaio de corrosão por imersão, foi utilizado um conjunto experimental que simula situações agressivas a que se submetem peças metálicas imersas no mar. O referido conjunto é constituído por:

- Um reservatório plástico de 40L;

- Um filtro (interno) com bomba MAGIC-JET 200, Resun, 200 L/h, para reservatórios de 40 L, com o objetivo de agitar a solução no conjunto;
- e um compressor com fluxo de ar de 1,8 L/min, pressão de 0,012 MPa, com tubos que injetam oxigênio na solução salina.

Figura 3.2 – Esquema dos corpos de prova de aço ao carbono (esquerda) e imagem em perspectiva (direita).



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2 – Técnicas e Equipamentos

Na investigação dos resultados e efeitos da corrosão, além das características das soluções e biofilmes desenvolvidos nessa pesquisa, técnicas e equipamentos foram utilizados, os quais são detalhados abaixo.

A inoculação das bactérias foi feita inicialmente em estufa bacteriológica. Essa preparação foi concluída com o ajuste do inóculo bacteriano (*S. aureus*), em meio TSB em uma densidade óptica entre 0,300-0,400, a fim de se obter a turvação característica de 0,5 na escala McFarland (CLSI, 2014). A absorbância na região do visível (546 nm) foi realizada no equipamento Hach

UV-VIS modelo DR5000. Como absorvância é proporcional à espessura de uma amostra e a concentração da substância, essa técnica foi utilizada para acompanhar analiticamente o crescimento da colônia de bactérias no TSB. A medição da absorvância da solução resultante foi então determinada a partir de alíquotas de meio de cultura removidos em intervalos de tempo fixos de 20 minutos. Quanto à quantificação do crescimento da colônia de *S. aureus* nas superfícies testadas foi aplicada a técnica de Brunauer-Emmet-Teller (BET) – Analisador Micromeritics ASAP 2420.

O potencial promissor de um revestimento isolante eletricamente baseado na forte interação e adsorção entre biofilme e superfície polimérica tornou importante que as amostras dos biofilmes de *S. aureus* incorporados sobre o PPy, e que não recobriam ainda nenhum substrato, fossem analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Vega 3XMH-Tescan, com tensão de aceleração de 5 kV. A preparação dessas amostras se deu mantendo o PPy (na forma de pó, assim como sintetizado) em meios de cultura de *S. aureus* durante um intervalo fixo de tempo (6 a 120 h). Depois que o material resultante foi disperso em placa de Petri, este foi exposto à radiação UV durante 1 hora e seco a 60 °C, para que as bactérias tivessem o crescimento indeterminado impedido.

Para verificar a composição das amostras de biofilme com PPy utilizou-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), através do aparelho Prestige 21 (Schimadzu), com o método KBr.

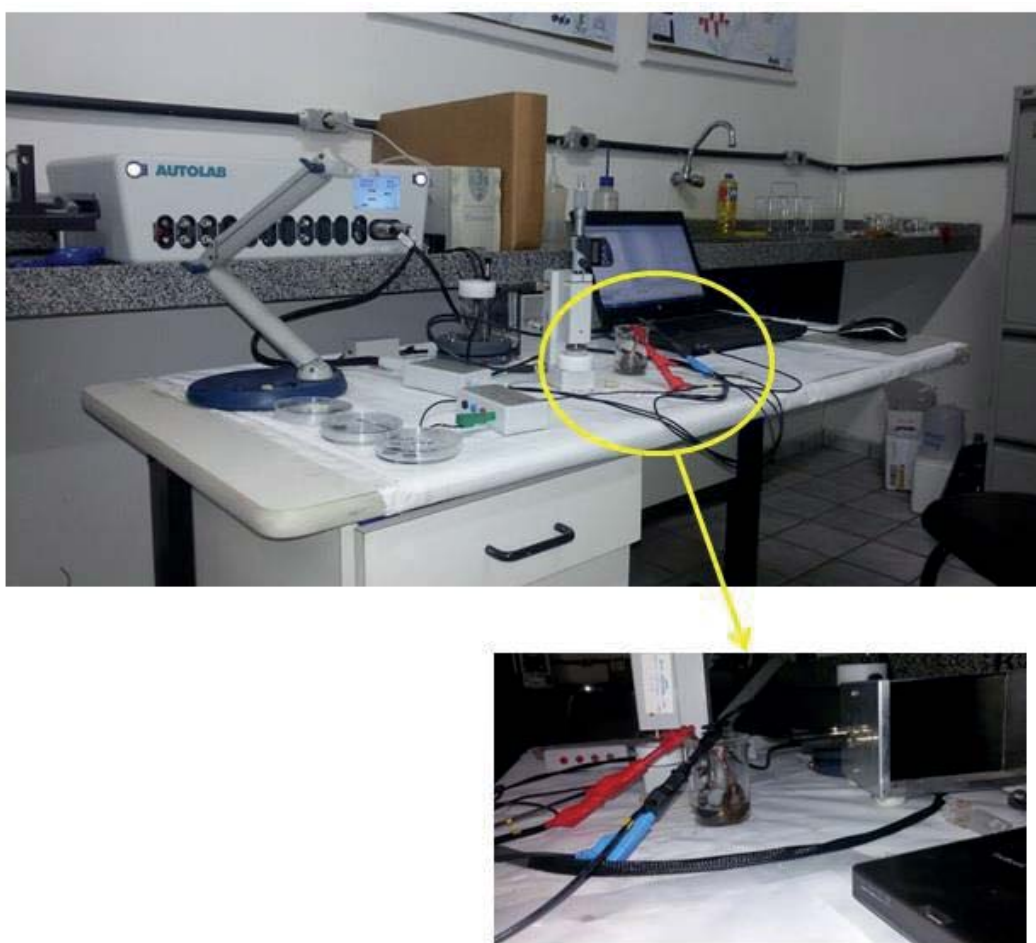
Já a morfologia dos revestimentos aplicados nos substratos de aço, bem como sua interação com o material a proteger, foram obtidas em imagens com ampliação e resolução altas através do MEV e caracterizadas no espectrômetro de raios-X por Dispersão de Energia (EDS), ferramenta aplicada para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, e realizada no mesmo equipamento do MEV.

A caracterização eletroquímica do fenômeno de corrosão na interface substrato/revestimento das amostras foi realizada por Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), no Potenciostato/Galvanostato Metrohm Autolab

AUT302N. Os dados de impedância obtidos podem ser modelados associando-se aos componentes de um circuito elétrico.

Para as medições elétricas das amostras dos biofilmes de *S. aureus* incorporados sobre o PPy, e que não recobriram nenhum substrato, dois eletrodos de 10 cm de comprimento foram introduzidos no meio de cultura com bactérias e pastilhas de PPy. Uma excitação externa AC de 100 mV foi estabelecido entre os eletrodos.

Figura 3.3 – Aparato de análise por EIE dos corpos de prova expostos ao meio salino.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para descrever as propriedades de proteção à corrosão por EIE dos sistemas de revestimentos a cada semana de exposição à solução salina, uma fonte AC de 100 mV foi ligada por um fio a amostra de referência (arruela DIN 994) sem revestimento, e por outro fio a amostra corroída a ser analisada. Para que a corrente elétrica circulasse no circuito testado, as amostras ligadas à

fonte AC ficavam parcialmente submersas em água deionizada. O aparato para que a EIE fosse realizada é mostrado na Fig. 3.3, garantindo que as condições do equipamento e acessórios na análise dos diversos substratos, com diferentes revestimentos e diferentes períodos de exposição, fossem as mesmas. A Fig. 3.4 destaca o suporte das amostras (a de referência e a corroída) que garante o distanciamento fixo entre elas de 24 mm enquanto analisadas na EIE.

Figura 3.4 – Suporte de Teflon para fixar a distância entre as amostras de referência e as corroídas na análise de EIE.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 – Métodos de Síntese do Polipirrol

3.3.1 – Síntese química do polipirrol para suporte do biofilme de *S. aureus*

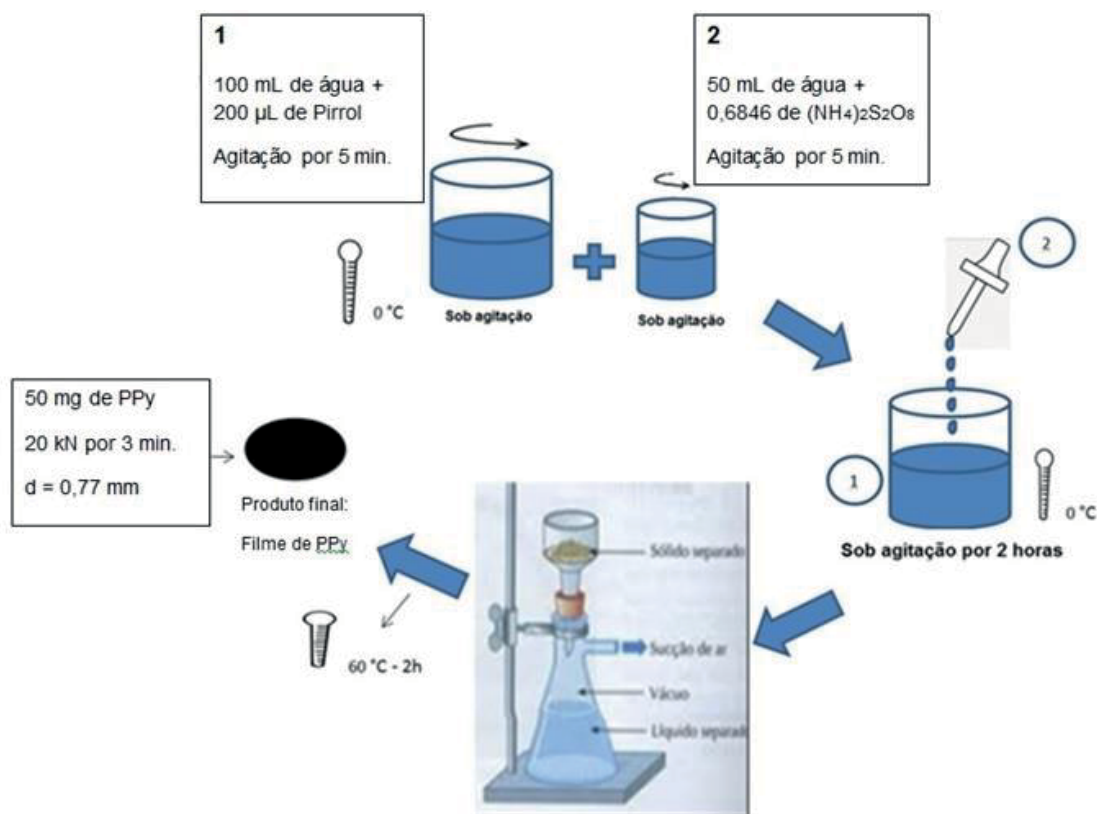
Para caracterizar a compatibilidade do filme de PPy e do biofilme de *S. aureus*, foram incorporadas colônias dessa bactéria na superfície do PPy quimicamente polimerizado.

Pirrol (200 μ L) foi disperso em 100 mL de água Milli-Q e mantido sob agitação intensa durante 5 minutos a 0 °C. Persulfato de amônia (0,6846 g) foi dissolvido em um segundo béquer com 50 mL de água Milli-Q sob agitação intensa durante 5 minutos a 0 °C.

A solução aquosa de persulfato de amônia foi lentamente gotejada no primeiro béquer (pirrol + água). A solução resultante foi mantida a 0 °C, sob agitação intensa, durante 2 horas.

Após a polimerização, a solução foi filtrada sob vácuo e lavada com água em abundância. A eliminação da água residual foi obtida a partir de um forno a 60 °C durante 2 horas. 50 mg de polipirrol granulado foram pressionados a 20 kN durante 3 minutos para formar pastilhas de diâmetro igual a 0,77 mm. A Fig. 3.5 resume em forma de esquema a sequência da síntese química do polipirrol.

Figura 3.5 – Esquema representativo da síntese do PPy.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.2 – Incorporação de biofilmes de *S. aureus* sobre PPy

Para formação do biofilme no PPy, diferentes culturas de ação foram mantidas em Ágar Müeller-Hinton durante 24 horas a 37° C a fim de se obter uma suspensão de *S. aureus* com turbidez ($t = 0,5$) de acordo com a escala de McFarland (McFARLAND, 1907).

Cinco pastilhas de polipirrol foram introduzidas em 50 mL de meios de cultura (caldo de soja tríptica - TSB) contendo a suspensão bacteriana durante os minutos iniciais de crescimento das bactérias (formas planctônicas e de biofilme). A comparação com meios de cultura livre de polipirrol foi estabelecida para identificar a influência do PPy na cinética de crescimento bacteriano.

O produto resultante da incorporação de biofilmes na superfície de eletrodos de polipirrol (PPy) foi caracterizado a partir da utilização de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005), imagens de MEV e dados de BET.

3.3.3 – Síntese do PPy solúvel

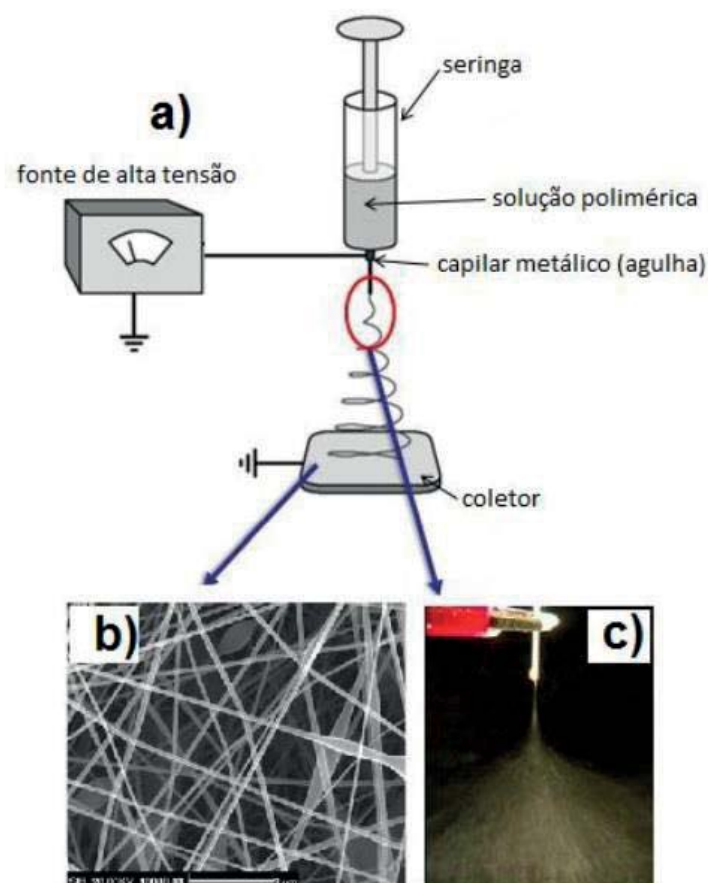
O polipirrol solúvel foi preparado conforme Silva Jr. *et al.* (2016), com 1,08 g de SDS sendo imerso em 100 mL de água milli-Q, recebendo ainda 500 μ L de pirrol. A solução misturada foi mantida sob agitação intensa durante 45 minutos. 50 mL de solução aquosa com 0,256 g de persulfato de amônia foi lentamente gotejada na solução anterior e mantida sob intensa agitação durante 35 minutos posteriores. A solução escura foi mantida a 4 °C durante 24 horas para ser então aplicada na solução polimérica usada para produção de nanofibras.

3.4 – Eletrofiação de Fibras de Polipirrol

A eletrofiação é um método para fabricação de nanofibras contínuas. Devido à sua morfologia, nanofibras possuem propriedades particulares, sendo

potencial de negócios em muitas áreas, como separadores de baterias, filtros, e têxteis medicinais, permitindo a sua progressiva utilização em diferentes indústrias (HUANG, 2003). Araújo, Nascimento e Oliveira (2013) afirmam que devido ao potencial de produção das minúsculas fibras, com poucos ou mesmo nenhum poro, à razão de área-volume para grandes superfícies (podendo ser tão grande como 10^3 vezes quando comparado com uma microfibras), o baixo peso e flexibilidade, as nanofibras são potenciais candidatos para desempenhar funções exclusivas de alta tecnologia industrial.

Figura 3.6 – a) Esquema ilustrativo do processo de eletrofiação; b) uma microscopia eletrônica de varredura das fibras eletrodepositadas; e c) o jato polimérico resultante da ação da força elétrica aplicada na ponta do capilar metálico.

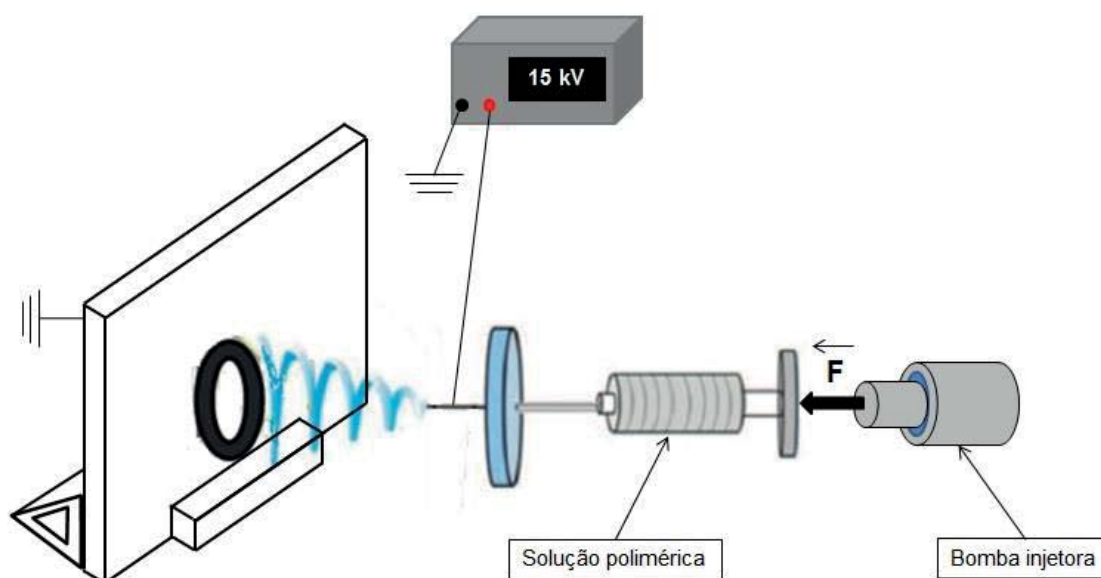


Fonte: Araújo (2015).

A técnica de eletrofiação é conhecida pela simplicidade de execução e pelo baixo custo. É baseada no uso de gotículas carregadas que atraem fibras muito finas de um líquido (tipicamente em escala micro/nano) (TUCKER *et al.*, 2012). Para se produzir tais nanofibras, se faz necessário o uso de uma força resultante entre a força elétrica (originada de uma fonte de alta tensão, aplicada na ponta de um capilar metálico contendo uma solução do polímero) e a tensão superficial das gotículas da solução na saída do orifício (Fig. 3.6).

Se um campo elétrico intenso (da ordem de dezenas de kV) for aplicado no material em forma de gota na saída do capilar (agulha), o processo de separação de cargas é estabelecido com a competição entre a força eletrostática e a tensão superficial. Enquanto a tensão superficial contribui para a forma esférica da gota, a força eletrostática tende a deformá-la seguindo um cone de Taylor, que se situa ao redor da gota do material à base de polímero na ponta de uma agulha. A ejeção de um jato em forma de cone carregado eletrostaticamente é estabelecida e então a repulsão eletrostática entre íons e a atração em direção a um coletor metálico cresce até o limite em que sobrepõe a tensão superficial da solução (ARAÚJO, 2015).

Figura 3.7 – Representação esquemática do recobrimento de polipirrol por eletrofiação nos corpos de prova estudados.



Fonte: Adaptado de Araújo, Nascimento e Oliveira (2013).

Na presente pesquisa, a técnica de eletrofiação foi utilizada para recobrir o substrato de aço carbono com revestimento primário de polipirrol eletrosintetizado. A solução polimérica colocada na seringa foi produzida a partir do seguinte procedimento: 1,2 g de Eudragit® foi dissolvido em 6 mL de etanol sob agitação durante 2 minutos. Ainda sobre a solução, eram gotejados durante o tempo de agitação, 2 mL de polipirrol solúvel.

Os parâmetros envolvidos no processo de eletrofiação dos substratos revestidos de PPy primário são a seringa contendo a solução polimérica, o capilar metálico (agulha) sob ação de um potencial elétrico de 15 kV e com distância da ponta da agulha ao coletor de 10 cm, um coletor metálico plano (10 cm x 10 cm) e uma fonte de alta tensão a partir de um circuito contendo um flyback (gerador de alta tensão).

Os substratos previamente revestidos como os do sistema AÇO-PPy foram cobertos com nanofibras de PPy aplicadas por eletrofiação, como mostra o esquema da Fig. 3.7. Após o recobrimento com nanofibras, os substratos recebem uma camada adicional de resina poliéster, por procedimento similar aos realizados nas amostras do sistema AÇO-RES, e depois disponibilizados para o ensaio.

O levantamento de informações na literatura científica sobre a técnica de eletrofiação, motivado pelo item 3.4 desta pesquisa, foram mais abrangentes e estão publicados na revista *Recent Patents on Nanotechnology*, nº 9, de 2015. Detalhes desse artigo são apresentados no Apêndice desta tese.

3.5 – Detalhamento dos procedimentos para revestimentos dos substratos de aço carbono

Os substratos de aço carbono submetidos ao ensaio de corrosão por imersão foram classificados neste trabalho em 7 sistemas, como apresentado na Tab. 2.3.

A resina poliéster presente em cinco dos seis sistemas possibilita a adesão das camadas dos materiais estudados na superfície do aço, e no caso do revestimento em que apenas ela é aplicada serve como experimento de controle.

Para cada sistema proposto, 45 substratos foram separados de modo que nas 15 semanas de exposição ao meio salino corrosivo, 3 amostras foram retiradas por semana para serem analisadas. Ao se verificar a perda de massa percentual e a taxa de corrosão por semana, foi possível obter um valor médio na resposta ao processo de corrosão sofrida pelo substrato.

3.5.1 – Amostras AÇO

Antes de qualquer revestimento ser aplicado, as amostras foram preparadas de modo que a homogeneidade na qualidade das superfícies de aço fosse alcançada. Os substratos foram desbastados e polidos com esponja lixa abrasiva lavável média, sob água corrente, e depois imersos em acetona por 30 minutos. As amostras então eram enxaguadas após a retirada da acetona e imersas sob agitação em solução de água e detergente para serem lavadas. Saídos da solução de limpeza, cada corpo de prova foi enxuto e logo após colocado num forno a 60 °C por 30 minutos para eliminação da umidade residual na superfície do material. Posteriormente à secagem, foram realizadas as medidas de massa de cada amostra em balança de precisão.

Depois dessa preparação, 45 amostras foram separadas para serem submetidas ao ensaio de imersão em solução de 3,5% de cloreto de sódio, compondo dessa forma o sistema AÇO. O comportamento da corrosão nesses substratos sem revestimentos serão analisados e servirão de referência e avaliação dos revestimentos aplicados como proteção anticorrosiva.

Com as superfícies dos outros substratos preparados e as massas de cada um conhecidas, os revestimentos foram aplicados.

3.5.2 – Amostras AÇO-RES

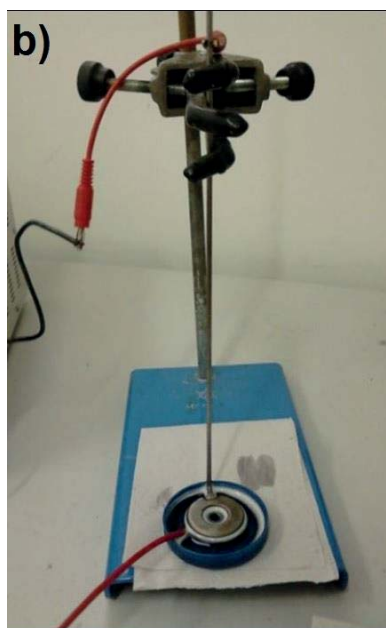
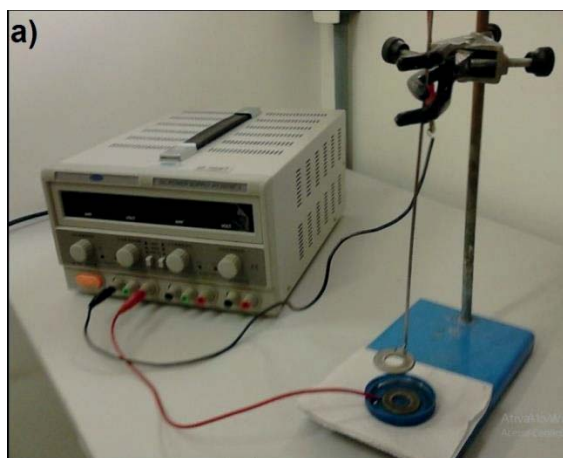
Nesse sistema, as amostras foram imersas por 20 minutos em 300 g de resina poliéster. Depois de retiradas da imersão, as amostras ficaram por 24 horas numa capela a temperatura ambiente para secagem. Com as amostras secas, foi medida a massa de cada uma e colocadas à disposição para o ensaio.

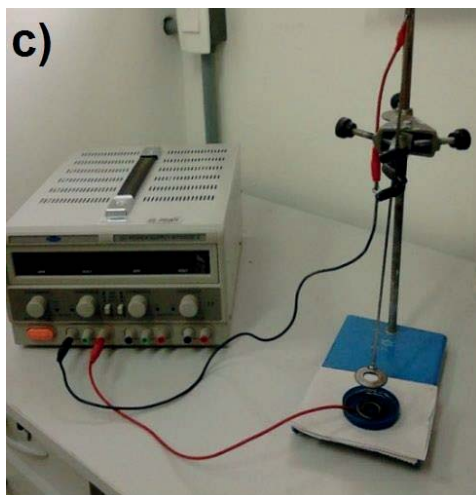
Os substratos dos sistemas AÇO-PPy-RES; AÇO-PPyE-RES; AÇO-BAC-RES e AÇO-PPy-BAC-RES possuem em suas camadas externas a película de resina poliéster que foram aplicadas seguindo o mesmo procedimento usado para o sistema AÇO-RES.

3.5.3 – Amostras AÇO-PPy

Como a eletroquímica do polipirrol propicia um revestimento superior e de melhor eficiência na proteção (LIU e OLIVEIRA, 2007); (BEREKET e HÜR, 2009); e (CASTAGNO; AZAMBUJA e DALMORO, 2006) os corpos de prova de aço ao carbono foram recobertos por esse método.

Figura 3.8 – Eletrosíntese do PPy na amostra de aço: a) antes do campo elétrico entre as amostras se estabelecer; b) durante a eletropolimerização; c) após o processo de eletrodeposição; e d) substrato recoberto com PPy.





Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a realização do recobrimento, conforme Macedo, Oliveira e Oliveira (2015), foi separada inicialmente uma solução de 180 mL de água deionizada contendo 3,1363 g do surfactante SDSB e 0,0196 g de CTAB, que ficou 2 horas sob agitação a temperatura ambiente. Passado esse período, pirrol (3,1221 mL) foi acrescentado, sendo agitada por 5 minutos.

Duas amostras de aço (eletrodos), foram ligadas a uma fonte, uma no fio positivo, outra no negativo, colocadas frente a frente numa distância de 1 mm e imersas na solução acima descrita. A eletropolimerização do pirrol ocorreu sob tensão elétrica de 9 V durante 10 segundos e recobriu a peça de aço ao carbono como mostra a sequência da Fig. 3.8. A quantidade de solução preparada serviu para recobrir 30 corpos de prova.

3.5.4 – Amostras AÇO-BAC-RES e AÇO-PPy-BAC-RES

Substratos com revestimentos dos sistemas AÇO-PPy e AÇO receberam a cobertura do biofilme de *S. aureus*. Essas amostras foram submergidas na solução do inóculo bacteriano em meio de TSB e deixadas em estufa bacteriológica à 37 °C por 5 dias (120 horas). Terminado esse tempo, as

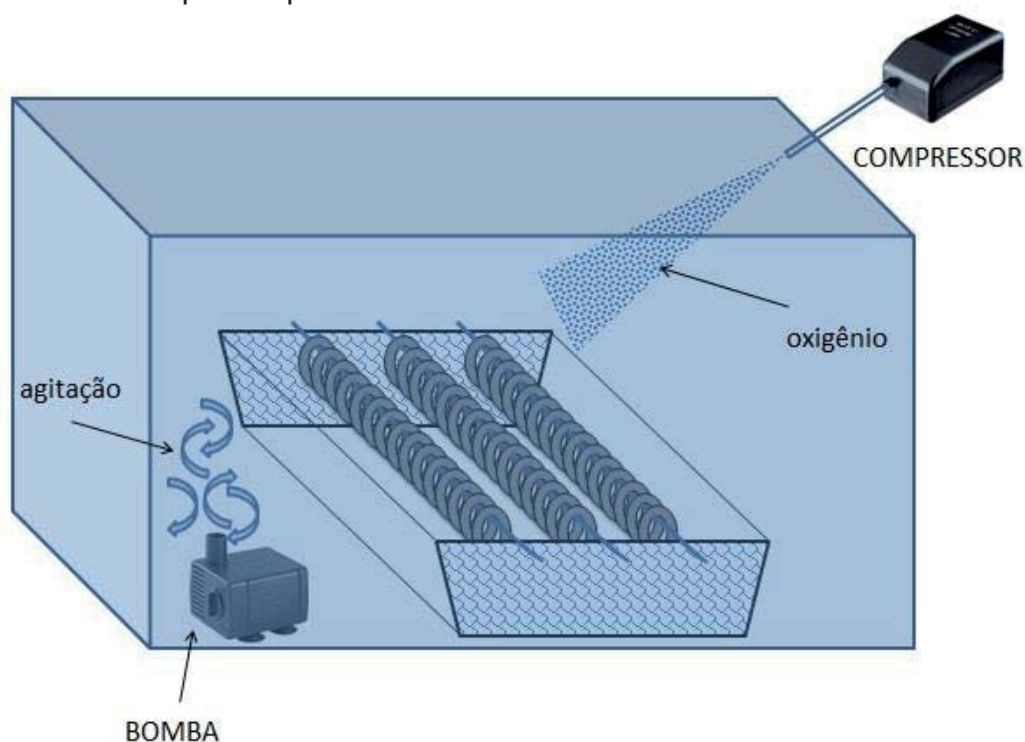
amostras com biofilmes em sua cobertura eram expostas por 60 minutos ao ultravioleta para que o crescimento indeterminado das bactérias fosse cessado.

Com os substratos recobertos por biofilme e biofilme+PPy, todos receberam mais uma camada de resina poliéster e ficaram disponíveis para o ensaio.

3.6 – Ensaio de Corrosão por Imersão das Amostras de Aço ao Carbono

Os substratos de aço ao carbono, de todos os sistemas propostos nesse trabalho foram submetidos ao ensaio por imersão, baseado na norma ASTM B117-11. A solução salina de 3,5% de NaCl é o meio corrosivo utilizado nesse trabalho. O conjunto experimental onde o ensaio aconteceu foi montado a partir da proposta de Merçon, Guimarães e Mainier (2011).

Figura 3.9 – Representação esquemática do sistema do ensaio de corrosão por imersão com corpos de prova



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além de 8 litros de solução salina, trocados uma vez por semana, quando ocorre a retirada das amostras para análise, uma bomba com filtro para agitação do meio e um compressor para injetar oxigênio na solução compõem o sistema de ensaio. As amostras foram sustentadas por palitos de madeira apoiados em suportes de plásticos. Todas as peças e acessórios presentes no reservatório do ensaio são de materiais não metálicos para que não haja contaminação de algum deles ao meio de corrosão, e consequentemente evitar distorções ao comportamento de degradação dos substratos. Na Figura 3.9 é apresentado o esquema da montagem experimental para o ensaio por imersão aplicado nessa pesquisa.

Como dito anteriormente, a cada semana foram retiradas três amostras de cada tipo diferente de revestimento estudado e submetidas ao ensaio. Após a retirada do sistema de ensaio, os corpos de prova foram colocados em uma capela à temperatura ambiente por 6 horas para secagem. Exceção a esse procedimento era aplicada às amostras do sistema AÇO, que eram lavadas para retirada do excesso da camada de óxido de ferro, sob água corrente, enxutas e depois colocadas num forno a 100⁰ C por 20 minutos para eliminação da umidade residual.

Com os substratos secos após a retirada da exposição ao meio salino, todos esses tiveram suas massas medidas para comparação com suas respectivas massas antes da imersão na solução salina. Os resultados da perda de massa por semana de cada corpo de prova foram dados em diferença percentual das massas, através da equação:

$$\Delta\% = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \quad (3.1)$$

onde: $\Delta\%$ = perda de massa percentual;

m_0 = massa inicial antes da imersão no ensaio;

m_i = massa após imersão no ensaio.

A média simples e o desvio padrão das três amostras com cada revestimento analisado foram calculados e seus valores considerados como a perda de massa percentual para o respectivo período de exposição ao meio corrosivo.

Outro parâmetro que representa o efeito da corrosão nas amostras é a taxa de corrosão calculada em mm/ano, conforme sugerido pela norma ASTM B117-11. A grande vantagem em apresentar a referida taxa nesses casos se dá pela conformidade dos valores de degradação do material, independente do tamanho geométrico da amostra analisada. A equação sugerida na norma e utilizada aqui é:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{\Delta m}{A * t * \rho} \quad (3.2)$$

onde: Δm = massa perdida em gramas;

A = área em cm^2 ;

t = tempo de exposição em horas;

ρ = massa específica em g/cm^3 . Foi utilizada $7,86 \text{ g/cm}^3$ para o aço ao carbono.

Para que o resultado da referida equação seja dado em mm/ano, e obedeça a sugestão da norma ASTM B117-11, é preciso que os parâmetros de massa, área, tempo e massa específica tenham as unidades em parênteses (Eq. 3.3) convertidas da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \text{Taxa de corrosão} &= \frac{\Delta m}{A * t * \rho} \cdot \frac{(\text{g})}{(\text{cm}^2) * (\text{h}) * (\frac{\text{g}}{\text{cm}^3})} = \\ &= \frac{\Delta m}{A * t * \rho} \cdot \frac{(\text{cm})}{(\text{h})} = \frac{\Delta m}{A * t * \rho} \cdot \frac{(10 \text{ mm})}{(\frac{1}{8760} \text{ ano})} = \\ &= \frac{8,76 \times 10^4 \times \Delta m}{A * t * \rho} \quad (\text{mm/ano}) \quad (3.3) \end{aligned}$$

Assim como a massa específica, outro parâmetro que não varia nas análises realizadas nesse trabalho é a área A na qual o substrato revestido ou não, tem contato direto com o meio corrosivo. Com as dimensões da arruela DIN 994 expostas na Figura 3.2, calcula-se que a área de toda a superfície dessa amostra é igual a $14,11 \text{ cm}^2$. As espessuras das películas de todos os revestimentos do estudo foram consideradas desprezíveis no cálculo de área superficial das amostras, e consequentemente para a taxa de corrosão dos corpos de prova, por serem extremamente finas e pelo método de recobrimento não focar no controle dimensional da camada protetora.

As taxas de corrosão de todas as amostras foram então calculadas. As médias e os desvios padrão de cada sistema de revestimento diferente foram também calculados para que se tenha o valor do parâmetro nos respectivos substratos corroídos, considerado nas análises.

Com as perdas de massa percentuais médias e as taxas de corrosão obtidas, os corpos de prova submetidos a exposição do meio corrosivo na oitava e décima quinta semanas foram analisados também por MEV e EDS, de modo a se obter dados qualitativos e quantitativos das propriedades de barreira dos efeitos da corrosão que os revestimentos se propõem. A microscopia das amostras antes da exposição à solução salina foi realizada para servir de referência na verificação dos efeitos da corrosão na interface entre o aço e o revestimento.

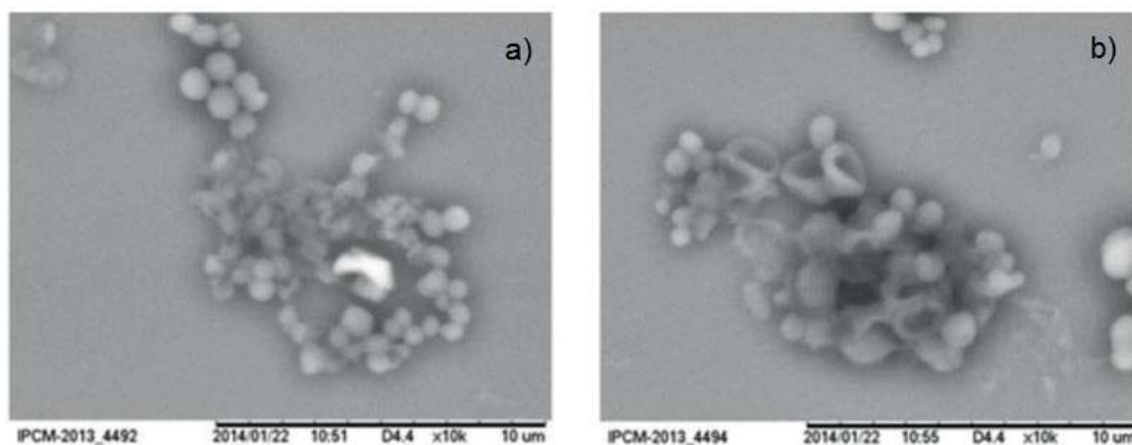
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Interação Polímero Condutor-Bactéria

A deposição do filme biológico sobre o polímero afeta a morfologia e rugosidade superficial da referida película. As duas camadas desse revestimento foram observadas no MEV.

A formação de biofilme é caracterizada pela ejeção progressiva de substâncias poliméricas extracelulares ricas em polissacarídeos e proteínas a partir das bactérias, o que permite a adesão dessas bactérias na superfície sólida. Na Fig. 4.1 são mostrados dois pontos distintos do biofilme com 12 h de crescimento bacteriano. A imagem da Fig. 4.1 a) apresenta o aglomerado das formas planctônicas de *S. aureus*, semelhante a cachos de uvas, no substrato de vidro.

Figura 4.1 – a) MEV do aglomerado de *S. aureus* em substrato de vidro plano; e b) bioadesão e formação do biofilme.

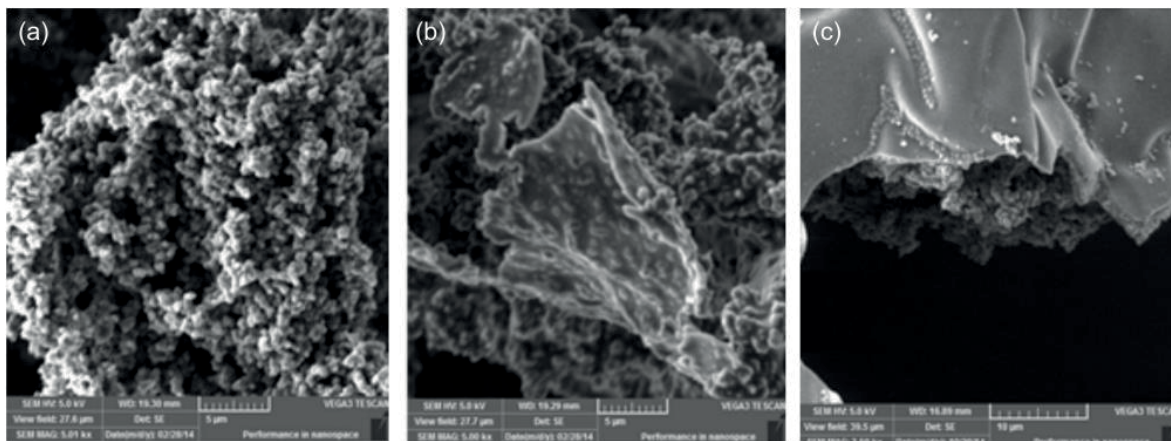


Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro aspecto morfológico, também no substrato de vidro, da microcolônia bacteriana é mostrado na Fig. 4.1 b), onde a ejeção de polissacarídeos oriundos da degradação dos plânctons (bactérias murchas) provoca a bioadesão das células, formando assim o biofilme.

O uso de polipirrol como uma matriz polimérica para a deposição de biofilme introduz vantagens na detecção do biofilme, devido à área de superfície disponível para a deposição bacteriana. A Fig. 4.2(a) mostra o aspecto do polímero sintetizado (dispersão dos grãos poliméricos e o elevado grau de rugosidade).

Figura 4.2 – (a) MEV do polipirrol sintetizado, (b) depois de 6 horas e (c) depois de 120 h de formação do biofilme.



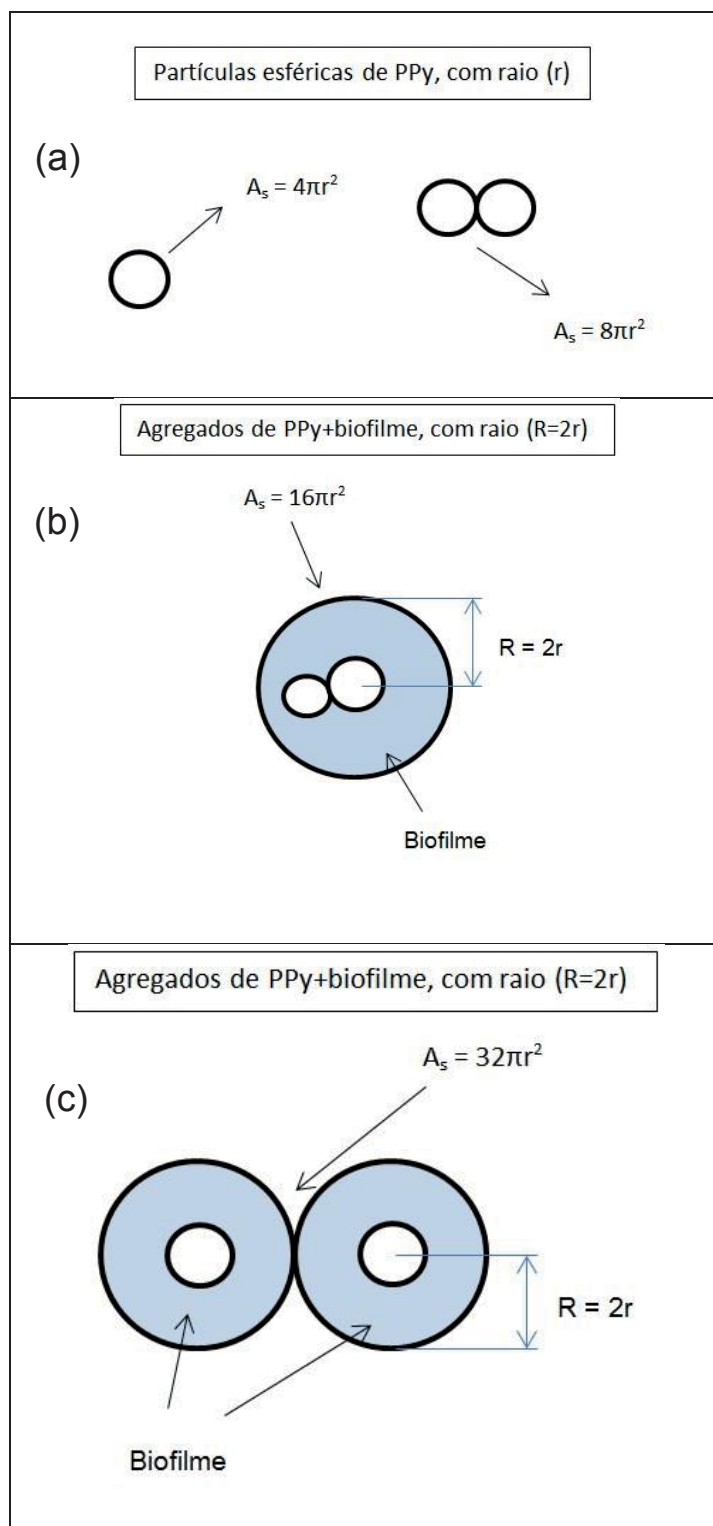
Fonte: Elaborada pelo autor

A imagem da Fig. 4.2(b) mostra a deposição do biofilme progressivamente na superfície de polipirrol (6 h de crescimento em meios de cultura). O decréscimo na rugosidade superficial dos grãos de polímeros é resultado da deposição do biofilme sobre o polipirrol. Se considerado o processo de crescimento em grande escala (na ordem de 120 h), é possível observar uma espessa camada de biofilme sobre a superfície de polipirrol (como mostrado na Fig. 4.3(c)), uma vez que nesta condição, a maturação de biofilme é seguida por modificação da forma planctônica das bactérias para o biofilme (partículas esféricas dispostas em cavidades de superfície plana).

Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos na medição de área de superfície BET: polipirrol puro possui o valor mais elevado da área da superfície disponível ($76,72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). A incorporação progressiva de biofilme reduz a área de superfície do polipirrol (como seria de esperar, devido a suavidade do biofilme) e após 24 h a área de superfície BET de pó resultante é na ordem de $34,38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A progressiva formação do biofilme na superfície do

polipirrol proporciona uma área de superfície BET de $54,39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ obtida depois de 112 h de formação de biofilme.

Figura 4.3 – (a) esquema de análise de área superficial das partículas de PPy; (b) esquema de análise de área superficial do PPy+biofilme em 24 horas; e (c) esquema de análise de área superficial do PPy+biofilme em 112 horas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

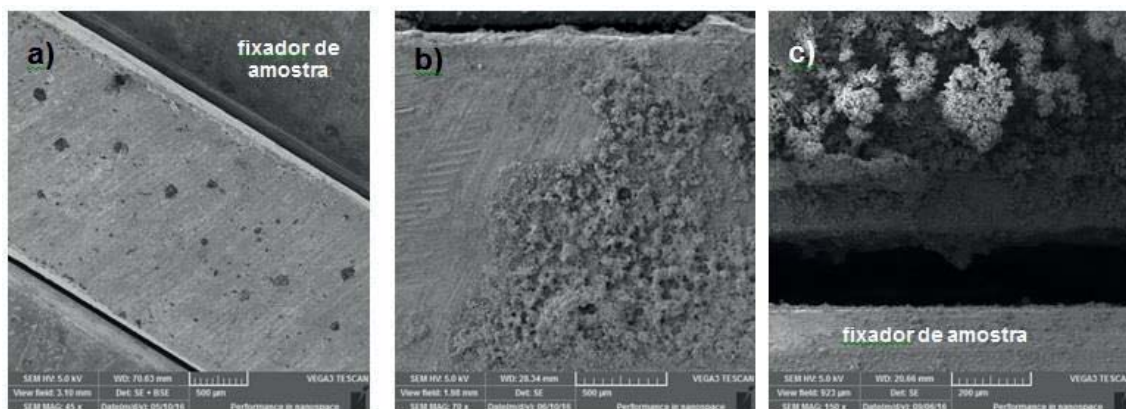
O esquema da Fig. 4.3 (a) explica a obtenção da área superficial da dispersão dos grãos poliméricos. O aumento da área de superfície BET em 112 h de formação do biofilme em relação a área de 24h de crescimento ocorreu por causa da segregação de grãos durante a deposição do referido biofilme sobre o polímero (desprendimento dos agregados). Essa variação é mostrada esquematicamente nas Figs. 4.3 (b), onde a partícula de PPy é recoberta pelo biofilme de *S. aureus*, e 4.3 (c), ocorrendo a separação de agregados poliméricos com filme biológico da camada em formação.

Com uma película menos rugosa e conseqüentemente com menor área superficial que a de PPy, maior estabilidade química e física se espera quando as camadas de polipirrol mais biofilme formam um revestimento a ser posto em contato íntimo com o meio corrosivo.

4.2 – Corrosão em Substrato sem Revestimento

A corrosão no substrato de aço carbono sem revestimento (imerso em solução de 3,5% de NaCl) foi observada por MEV em três momentos distintos durante as 15 semanas de exposição ao ambiente corrosivo, conforme mostra a Fig. 4.4.

Figura 4.4 – Amostras do sistema AÇO: (a) antes da exposição ao meio corrosivo; (b) depois de 8 semanas de imersão; e (c) depois de 15 semanas de imersão.

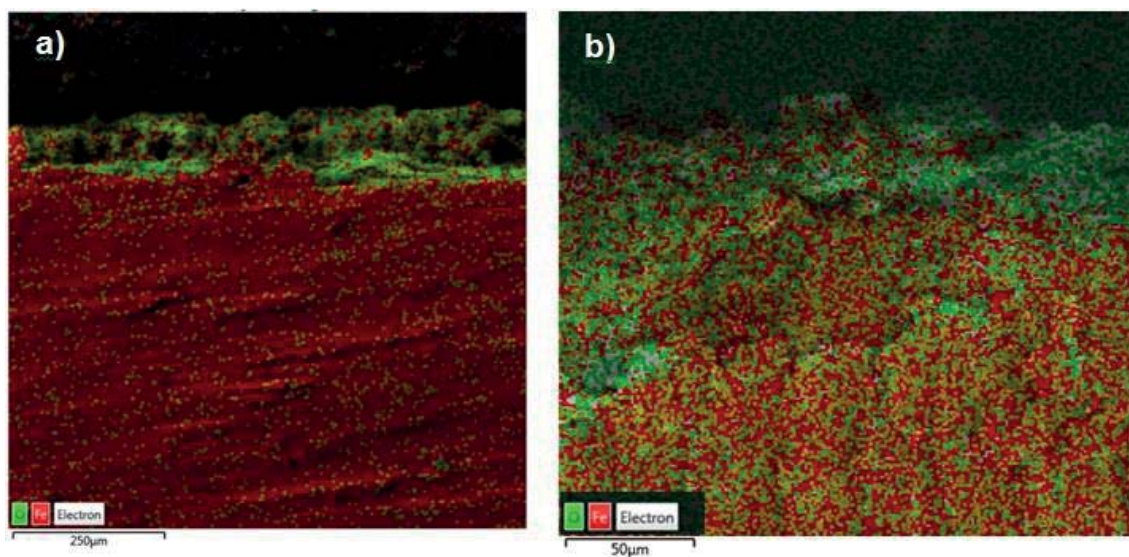


Fonte: Elaborada pelo autor.

As fotos dos perfis das seções transversais dos substratos mostram a deterioração superficial sofrida visto que a camada de óxido de ferro se torna mais espessa e mais agressiva em tempos maiores de exposição à solução salina. Essa camada de produto da corrosão possui efeitos benéficos do ponto de vista de proteção anticorrosiva às regiões internas do substrato, porém sua instabilidade estrutural não dá a essa proteção eficiência a maiores períodos de exposição ao meio corrosivo.

Segundo Gemelli (2001), em certas condições os produtos de corrosão são pouco solúveis e precipitam na superfície do metal em forma de hidróxidos ou de sais como cloretos ou sulfatos metálicos. Filmes porosos ou pouco compactos se formam. Esses não protegem os metais, mas provocam uma diminuição na velocidade da corrosão. O EDS apresentado na Fig. 4.5, compara a situação dos substratos sem revestimento em 8 e 15 semanas sob o ensaio de corrosão analisado e identifica a presença do óxido de ferro (produto da corrosão) nas imagens através dos pontos verdes. Os filmes compactos, principalmente os óxidos, formam uma barreira eletroquímica entre o metal e o meio corrosivo, protegendo o metal, e aqueles formados em meio úmido ou líquido são chamados de filmes passivos (GEMELLI, 2001). Os pontos vermelhos se referem ao ferro metálico.

Figura 4.5 – EDS do perfil transversal (sistema AÇO) de: (a) amostra com 8 semanas de exposição ao meio corrosivo; e (b) amostra com 15 semanas de exposição ao meio corrosivo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A camada de óxido de ferro observada na Fig. 4.5 a) inibe os efeitos de corrosão abaixo da superfície do material. Porém na Fig. 4.5 b) é notório que o aço apresenta em toda a região de análise a estrutura corroída como visto pela presença de impurezas de oxigênio, comprovando que a proteção anticorrosiva da camada de óxido de ferro é incapaz de evitar os efeitos nocivos ao material em tempos maiores de imersão na solução salina.

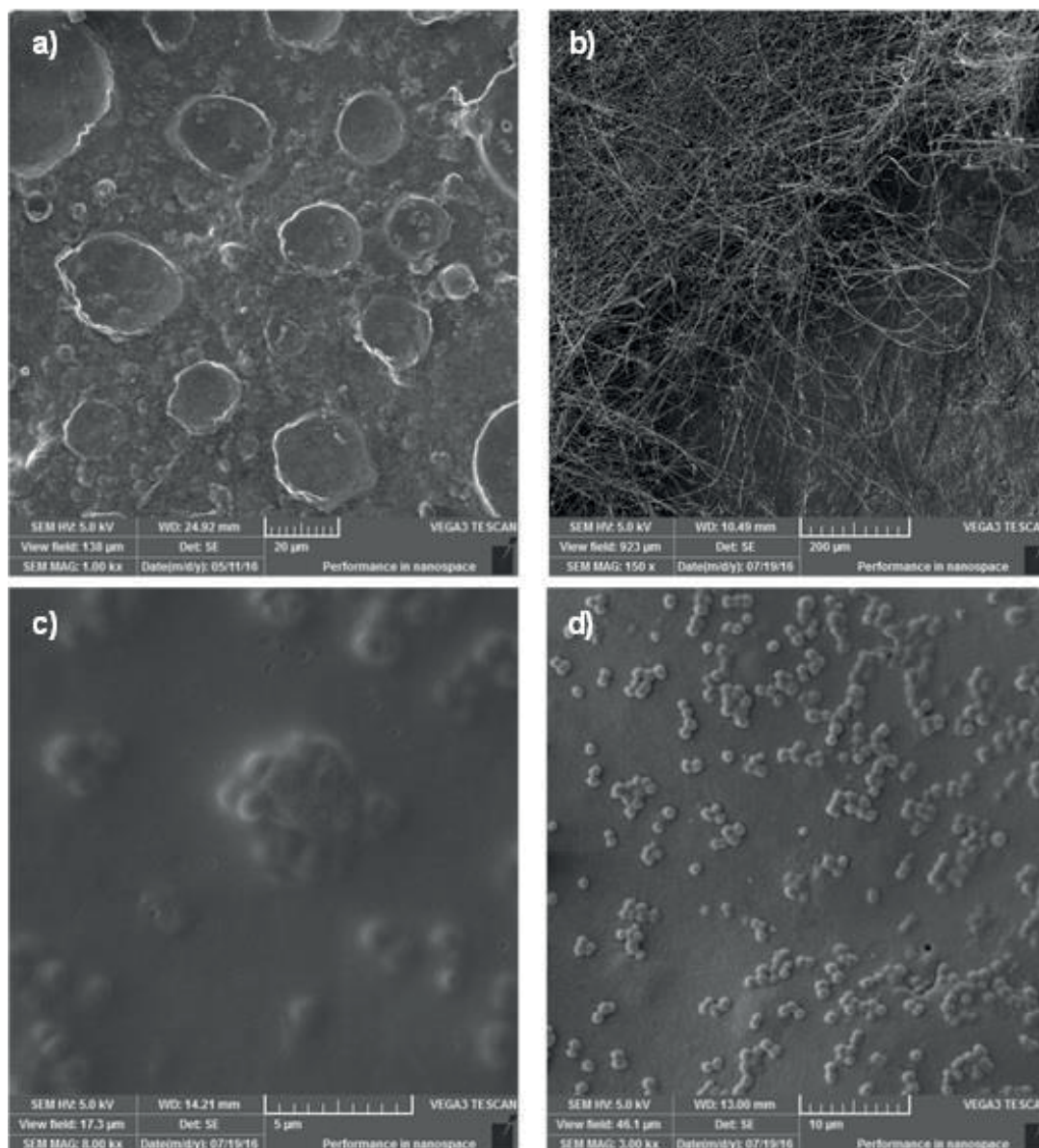
Os sistemas de revestimentos estudados nessa pesquisa receberam uma camada externa de resina poliéster, dando ao revestimento a característica de ter duas ou três camadas. As morfologias porosas (polimérica) ou polímero-biofilme das superfícies que serviram de suporte para essa resina, são mostradas na Fig. 4.6, justificando a melhor adesão da camada externa.

A Fig. 4.6 a) apresenta a superfície de polipirrol eletrodepositado no substrato de aço, onde as crateras são formadas pelo desprendimento das estruturas granuladas do PPy. Fibras sintetizadas a base de polipirrol estão distribuídas homogeneamente sobre o substrato de PPy eletrodepositado, conforme apresenta a Fig. 4.6 b).

Na Fig. 4.6 c), são apresentados os aglomerados de bactérias aderidos em biofilme, e crescidos sobre o substrato de aço. A estrutura das bactérias de *S. aureus* sobre a camada de PPy eletrodepositado na superfície de aço é mostrada na Fig. 4.6 d).

Um acompanhamento dos substratos recobertos com os seis sistemas de revestimentos estudados nessa pesquisa foi feito através do MEV (Fig. 4.7). De maneira geral, a degradação esperada como efeito da corrosão foi observada nos sistemas.

Figura 4.6 – Superfícies de aplicação da resina: (a) PPy, (b) PPy + PPy eletrofiado, (c) bactérias *S. aureus*, e (d) PPy+ bactérias *S. aureus*.

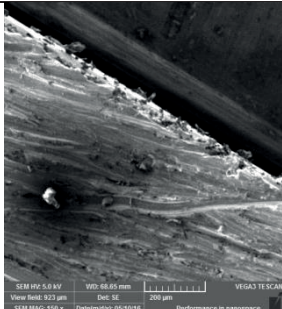
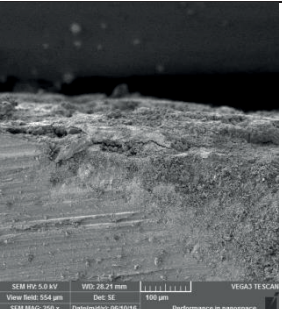
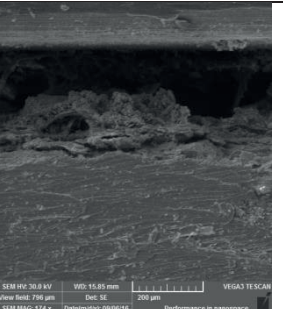
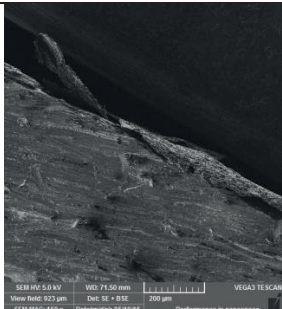
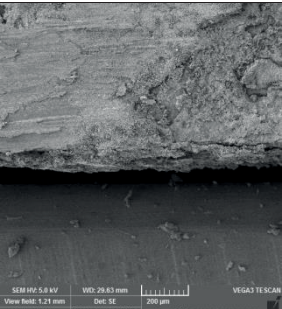
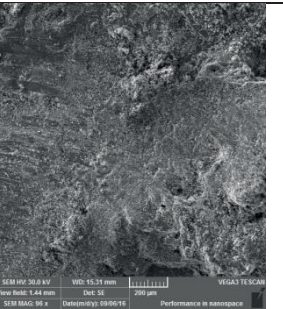


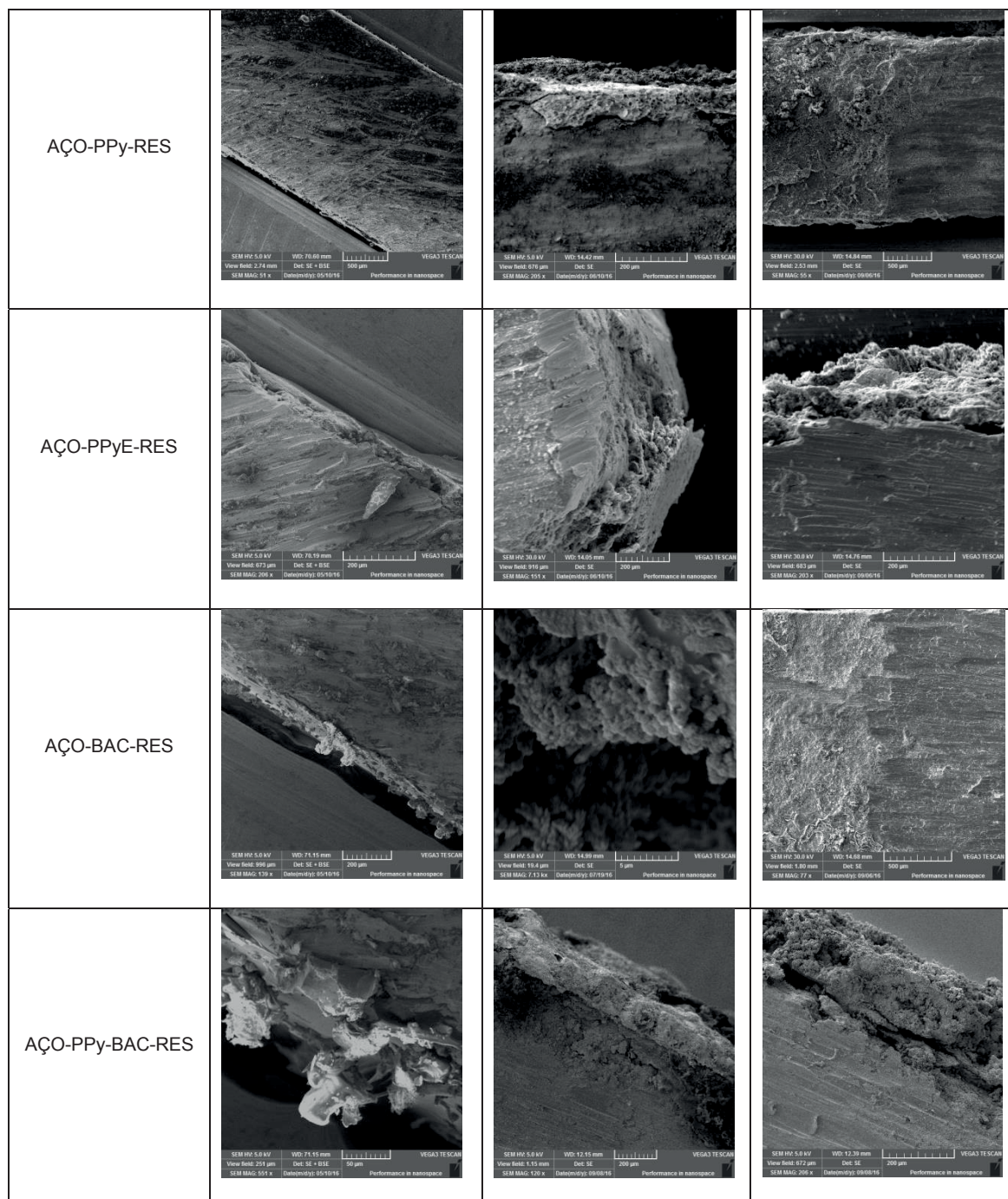
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o sistema AÇO-RES, tem-se antes da imersão uma fina camada com alta refletividade de resina poliéster que já na oitava semana apresenta irregularidade em sua estrutura, sendo visível a limitação deste revestimento como proteção anticorrosiva em ambientes altamente agressivos, pois o material abaixo do contato revestimento-substrato possui deterioração avançada. Na décima quinta semana, há dificuldade em definir a linha limite entre aço e o revestimento visto que ambos estão intensamente atacados pela corrosão. No sistema AÇO-PPy, a oitava semana de exposição ao meio

corrosivo mostrava que o estágio de corrosão atacara ambas as estruturas (tanto do revestimento quanto do substrato metálico), dificultando a diferenciação entre as duas partes definidas antes da imersão na solução salina. No final do ensaio, observa-se que a corrosão da superfície do metal encontra-se em estado avançado, pela baixa capacidade de proteção do PPy na situação aplicada. O MEV do revestimento no sistema AÇO-PPy-RES mostra na oitava semana um melhor aspecto do ponto de vista de deterioração se comparado aos comentados até aqui. A camada de PPy com resina poliéster encontra-se visivelmente degradada, mas o substrato de aço é pouco afetado pela corrosão. Porém, na décima quinta semana é possível observar um processo avançado de degradação.

Figura 4.7 – MEV das amostras antes da exposição ao meio corrosivo, depois de 8 semanas de imersão e de 15 semanas de imersão

SISTEMAS	ANTES DA IMERSÃO	8 SEMANAS DE IMERSÃO	15 SEMANAS DE IMERSÃO
AÇO-RES			
AÇO-PPy			



Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando ainda os resultados do MEV da Fig. 4.7, observa-se que após a décima quinta semana de exposição da amostra do sistema AÇO-PPyE-RES, foi mantida boa integridade do material do substrato abaixo da camada do revestimento em relação ao do mesmo sistema antes da imersão na solução salina. Entre os sistemas observados até aqui, este revestimento apresentou melhor eficiência de proteção quanto à situação de degradação do substrato de aço. O revestimento do sistema AÇO-BAC-RES apresentou

considerável degradação em sua estrutura na oitava semana de ensaio, apresentando também um forte efeito de corrosão na superfície analisada na décima quinta semana. Quanto ao sistema AÇO-PPy-BAC-RES, observa-se que na oitava e décima quinta semana de exposição, o substrato de aço mantém a integridade de sua estrutura em boas condições quanto à deterioração, e ainda que o ataque acentuado dos efeitos de corrosão afetou o revestimento em si. Isso é considerada uma boa característica quando se pretende aplicar esse revestimento como proteção anticorrosiva.

Diante das observações de integridade do substrato de aço nos resultados do MEV, pode-se afirmar que os revestimentos mais eficientes na proteção anticorrosivas em solução salina são os do sistema AÇO-PPyE-RES e AÇO-PPy-BAC-RES.

A Fig. 4.8 mostra os resultados do EDS realizado nas amostras dos seis sistemas com revestimentos de proteção anticorrosiva ao substrato de aço, comparando-se os efeitos em oito e quinze semanas de imersão em solução salina das amostras aplicadas. Nessa análise, é importante que se saiba o quanto a contaminação de óxidos de ferro (produto da corrosão) se propaga da superfície ao interior dos substratos de aço durante a exposição ao meio corrosivo. Nas imagens dos perfis das amostras, a propagação do óxido é identificada por pontos verdes sobre as áreas contaminadas, servindo assim como fator de avaliação dos revestimentos de cada sistema.

As espessuras aproximadas das películas dos óxidos de ferro formadas e dos revestimentos são identificadas nos referidos perfis e servem para comparação durante a variação do tempo de exposição. Nos sistemas AÇO-RES e AÇO-PPy-RES observa-se que as espessuras da contaminação de óxido na superfície dos substratos diminuem da oitava para a décima quinta semana de ensaio, mostrando a instabilidade física da película de óxido de ferro por causa da degradação sofrida.

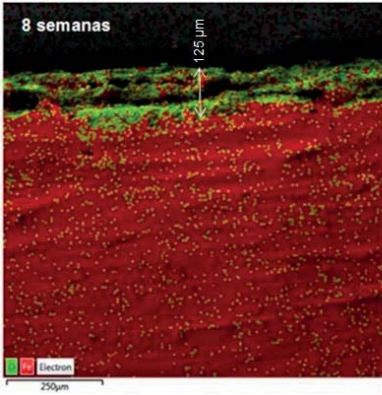
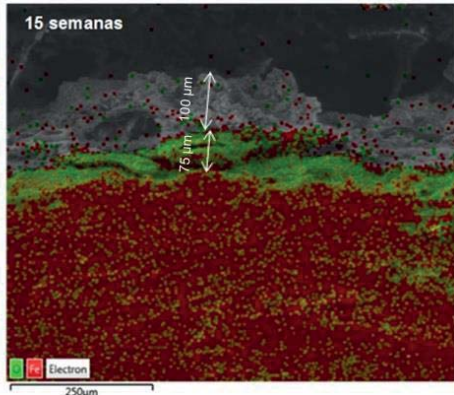
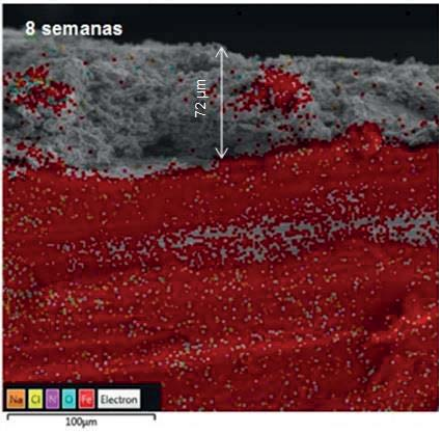
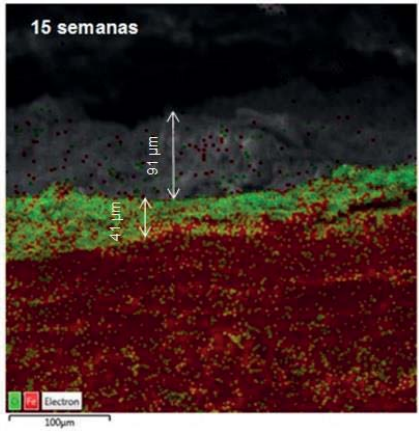
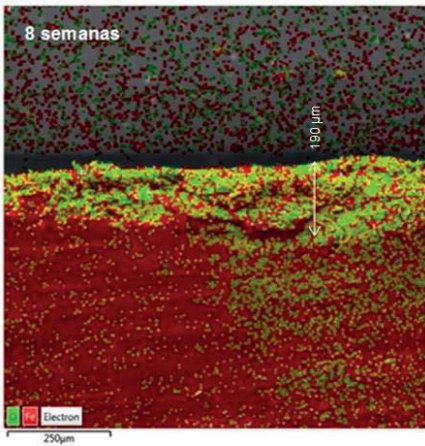
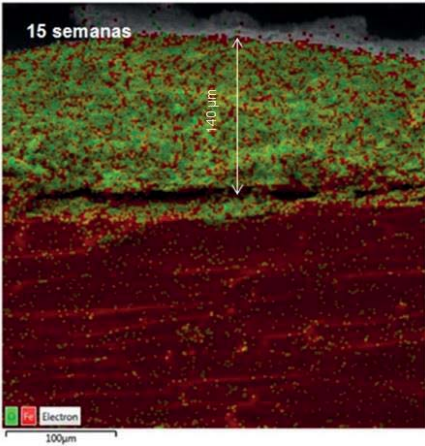
Ainda no caso específico do sistema AÇO- RES, a 15ª semana de imersão apresenta o revestimento deteriorado, mas sem eficiência de proteção anticorrosiva visto que uma camada de óxido de ferro entre o substrato e o próprio revestimento indica que os efeitos de corrosão são fortes. Além disso,

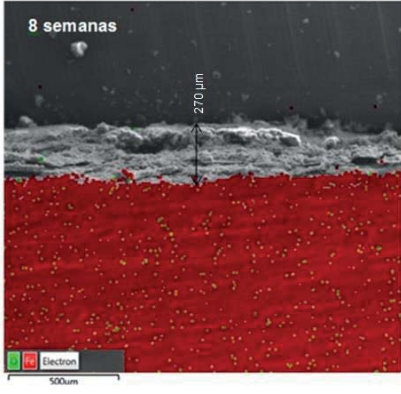
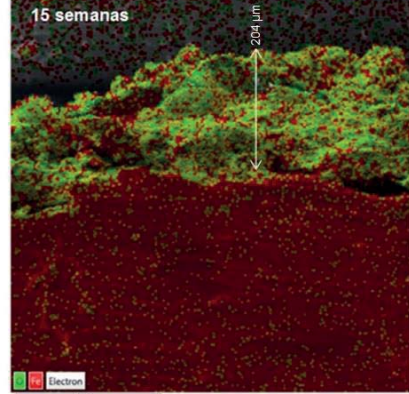
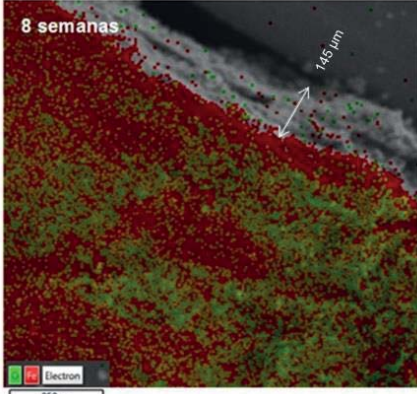
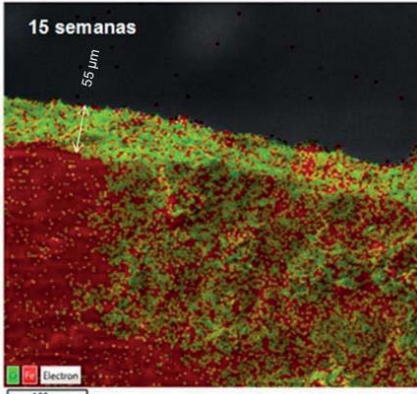
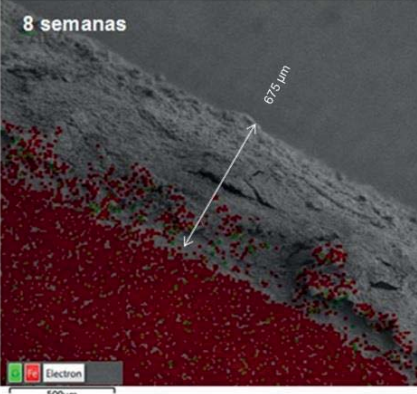
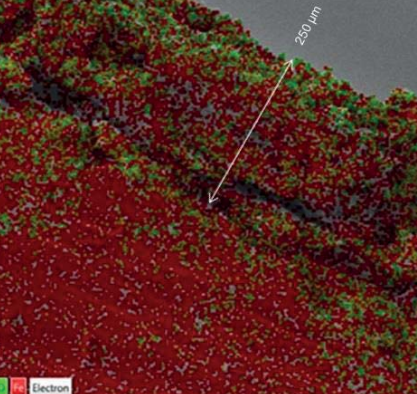
na oitava semana de ensaio desse sistema, o material metálico do substrato já possui contaminação elevada de óxidos. Algo similar foi percebido na décima quinta semana de exposição ao meio corrosivo no sistema AÇO-PPy, com a presença da camada de óxido de ferro entre aço e revestimento. Porém, na oitava semana houve eficiência de proteção do PPy ao material do substrato, o que não ocorreu no mesmo período para o sistema AÇO-RES.

Os sistemas AÇO-PPy-RES e AÇO-PPyE-RES apresentam características semelhantes ao final das quinze semanas de ensaio, com revestimentos bastante contaminados pelo produto da corrosão salina e proteção mais eficiente aos substratos se comparadas aos sistemas AÇO-RES e AÇO-PPy. Isso se percebe pela menor quantidade de pontos verdes (óxidos) no EDS da análise desses sistemas. Importante lembrar ainda que o sistema AÇO-PPyE-RES tem um revestimento de camada tripla, com uma camada de polipirrol eletrodepositado, outra de polipirrol eletrofiado e uma última camada de resina poliéster, justificando a boa integridade física do revestimento na oitava semana.

O sistema AÇO-BAC-RES apresentou alta presença de óxidos nos substratos de aço nos dois períodos analisados pelo EDS. Na oitava semana ressalta-se que o revestimento manteve-se praticamente sem contaminação de óxidos, porém sem efeito prático de proteção anticorrosiva ao substrato. Na análise do sistema AÇO-PPy-BAC-RES destaca-se a proteção eficiente na oitava semana, onde praticamente não há contaminação por óxidos no aço revestido. Na décima quinta semana, também se observou a proteção anticorrosiva que o revestimento desse sistema propicia ao substrato diante dos poucos pontos verdes (óxidos) detectados na amostra, mesmo que o revestimento em si apresente considerável deterioração.

Figura 4.8 – EDS das interfaces substratos de aço-revestimento dos sistemas de proteção anticorrosiva analisados na pesquisa.

SISTEMAS	EDS	
AÇO-RES	 	
AÇO-PPy	 	
AÇO-PPy-RES	 	

AÇO-PPyE-RES		
AÇO-BAC-RES		
AÇO-PPy-BAC-RES		

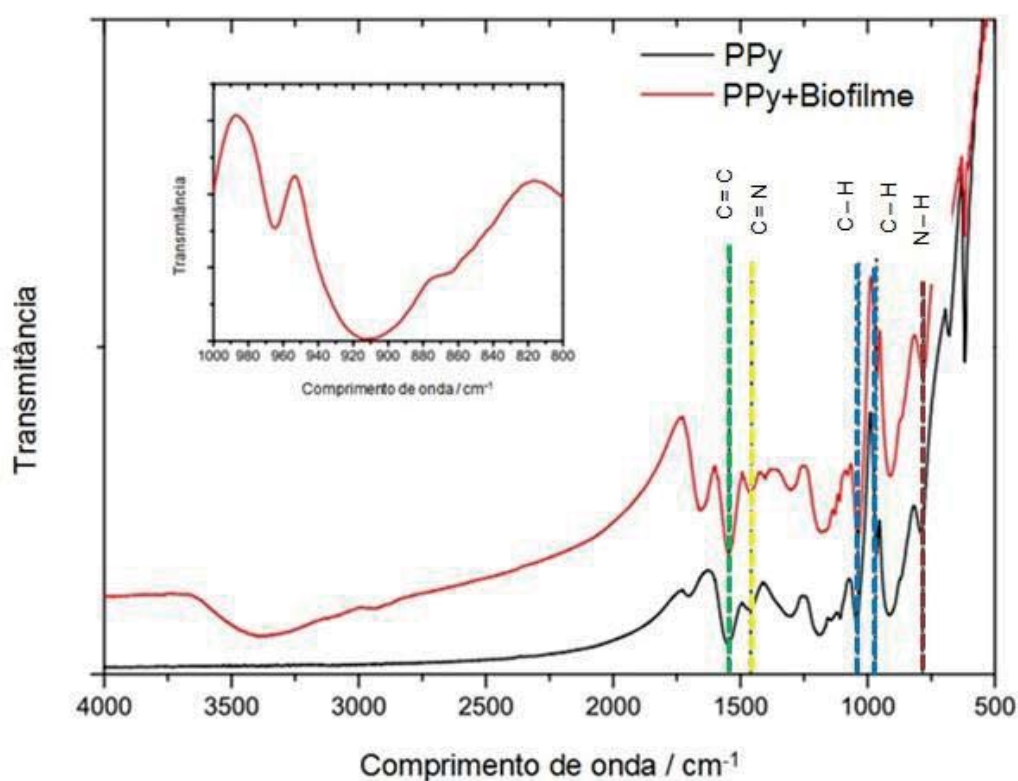
Fonte: Elaborada pelo autor.

Diante dos resultados da Fig. 4.8, os revestimentos que permitem menores contaminações do aço por óxidos nas oito primeiras semanas de ensaio são os dos sistemas AÇO-PPy, AÇO-PPyE-RES e AÇO-PPy-BAC-RES. Nas quinze semanas do ensaio por imersão, e baseando-se na mesma análise, tem-se que a contaminação por óxidos no material de teste é similar em todos os sistemas, com a exceção do sistema AÇO-BAC-RES que possui alta concentração de pontos verdes se comparada aos outros sistemas.

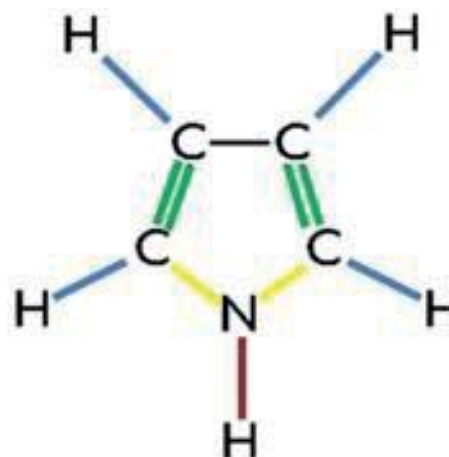
4.3 – FTIR dos Revestimentos PPy e PPy+Biofilme

A espectroscopia FTIR do PPy e do PPy+biofilme de *S. aureus*, e ainda a estrutura química do pirrol são mostradas na Fig. 4.9. A identificação da composição da amostra do PPy com biofilme será obtida nesta técnica. Picos em 1548, 1468, 1045, 964 e 784 cm^{-1} são atribuídos a vibrações de alongamento dos grupos C = C e C – C, vibração de alongamento C = N, vibração em plano C – H, vibrações fora de plano C – H e vibração do anel de pirrol, respectivamente (OLIVEIRA, SYDLIK e SWAGER, 2013). Picos característicos de polipirrol são mantidos na amostra (PPy+biofilme).

Figura 4.9 – Espectroscopia FTIR do polipirrol e polipirrol+biofilme de *S. aureus* (na inserção é mostrada a região em torno de 860 cm^{-1} para amostra PPy + biofilme) e esquema da estrutura química do filme de PPy.



Filme de polipirrol
1548 cm^{-1} : C = C e C – C
1468 cm^{-1} : C = N
1045 cm^{-1} : C – H
964 cm^{-1} : C – H
784 cm^{-1} : N – H



Fonte: Elaborada pelo autor.

A presença de água residual na amostra de PPy + biofilme foi verificada a partir de uma banda larga ao redor 3500 cm^{-1} (WAN, HUANG e XU, 2007). Mohr, Carter e Cochran (1962) relataram que um pico pequeno e um ombro de 862 cm^{-1} a $854,7 \text{ cm}^{-1}$ atuam como indicação da presença de bactérias no material resultante (mostrado na inserção da Fig. 4.9). Pelo FTIR realizado ficou evidente a forte interação provocada pela absorção entre PPy e o biofilme de *S. aureus*.

4.4 – Taxas de Corrosão e Perdas de Massa nos Substratos Revestidos e não Revestidos.

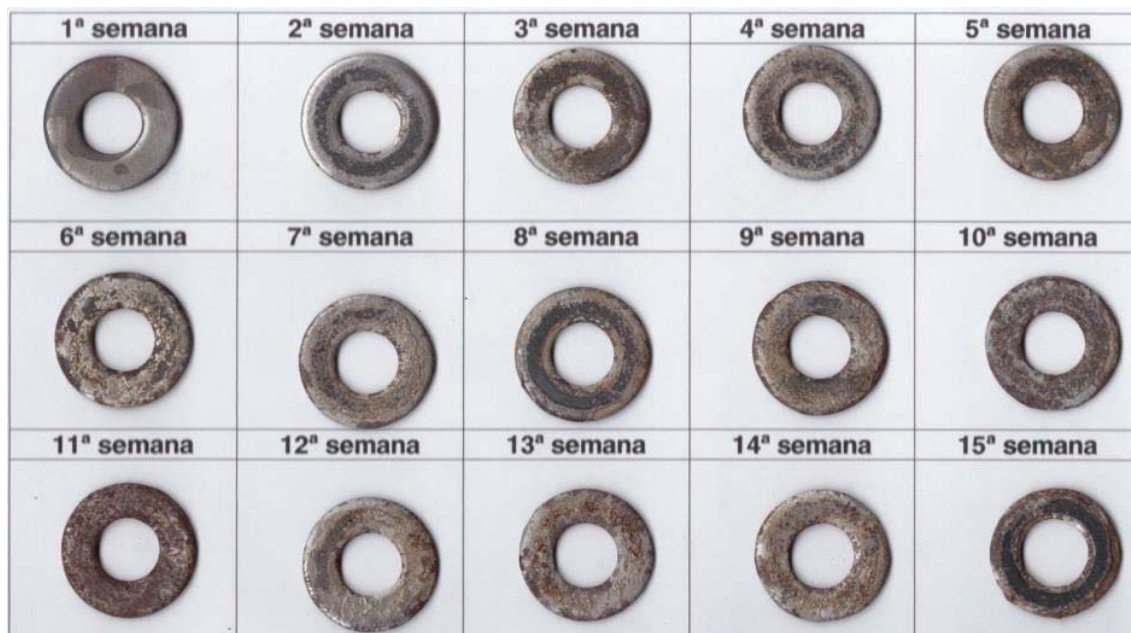
4.4.1 – Amostras do Sistema AÇO

Os substratos de aço imersos na solução salina para o ensaio de corrosão foram semanalmente analisados. A deterioração das amostras do sistema AÇO foi acompanhada visivelmente conforme a Fig. 4.10, de modo que além das observações macroscópicas das amostras, o cálculo das perdas de massa percentuais e das suas taxas de corrosão no período de ensaio atestassem que o conjunto experimental montado para realizar o ensaio de corrosão por imersão fosse capaz de simular os efeitos da deterioração de metais imersos em água do mar. Há na Fig. 4.10 uma evidência clara da

degradação estrutural dos substratos, que foi quantificado nos passos seguintes desta pesquisa.

A taxa de corrosão média obtida após 15 semanas de imersão dos substratos do sistema AÇO em solução a 3,5% de NaCl, calculada a partir da Equação 3.3, foi igual a 0,549 mm/ano, com desvio padrão de 0,060 mm/ano. Melchers e Jeffrey (2004) obtiveram a taxa de corrosão de um aço de baixo carbono imerso nas águas do canal Swansea, oceano pacífico ao leste da Austrália, de 0,471 mm/ano, e Paul (2011) obteve por cálculos comparativos, considerando a composição da água desse local, o valor de 0,435 mm/ano. Por esse parâmetro é possível confiar que o conjunto experimental utilizado para o ensaio de corrosão neste trabalho apresenta resultados similares aos de experimentos executados diretamente no oceano.

Figura 4.10 – Aspecto físico dos substratos em cada semana de exposição ao meio corrosivo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tab. 4.1 apresenta diversos metais expostos a águas do mar e suas respectivas taxas de corrosão em águas salinas calmas e águas salinas em movimento. Observa-se que a faixa da taxa de corrosão do aço carbono é alta, variando de 0,075 a 4,5 mm/ano, e na qual o resultado obtido nesta pesquisa está incluído.

Tabela 4.1 – Taxas de corrosão de vários metais submersos em água do mar.

Ligas metálicas	Taxas de corrosão médias (mm/ano)		
	Águas do mar calmas	Águas do mar em movimento	
		8,2 m/s	35-42 m/s
Aço carbono	0,075	-	4,50
Ferro fundido cinzento	0,550	4,40	13,20
Bronze almirantado	0,027	0,90	1,07
85/5/5/5 Cu Zn Pb Zn	0,017	1,80	1,32
Ferro fundido com níquel tipo 1B	0,020	0,20	0,97
Bronze Ni Al	0,055	0,22	0,97
70/30 Cu Ni+Fe	<0,020	0,12	1,47
Aço inoxidável 316	0,020	<0,02	<0,01
Aço inoxidável 6% Mo	0,010	<0,02	<0,01
Liga Ni-Cu 40	0,02	<0,01	0,01

Fonte: Adaptada de Roberge (2008).

A corrosividade, baseada na classificação da Tab. 4.2, mostra que o ensaio de corrosão aplicado neste trabalho resulta numa corrosividade severa em substratos de aço sem revestimento.

Tabela 4.2 – Classificação de corrosividade.

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de corrosão por pite (mm/ano)	Corrosividade
<0,025	<0,13	Baixa
0,025 a 0,12	0,13 a 0,20	Moderada
0,13 a 0,25	0,21 a 0,38	Alta
>0,25	>0,38	Severa

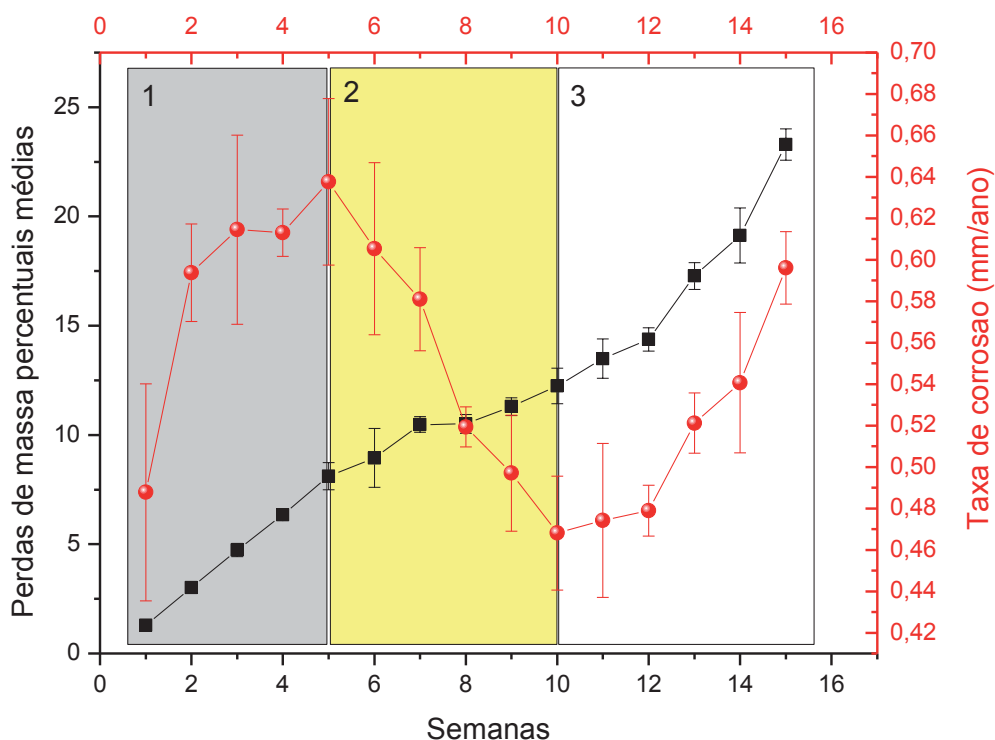
Fonte: NORMA NACE RP 0775-2005 (apud GENTIL, 2007).

As taxas de corrosão em cada semana de análise foram associadas às perdas de massa percentuais das amostras do sistema AÇO durante o período de imersão, e estão demonstradas na Fig. 4.11. Como em cada semana são analisadas três amostras, os pontos experimentais do gráfico representam o valor médio do parâmetro específico, acompanhado do respectivo desvio padrão. Ao final das quinze semanas de análise, observou-se que o substrato de aço sem revestimento perdeu 23,3% de sua massa relativa ao valor inicial, com uma taxa de corrosão média já apresentada de 0,549 mm/ano.

Foram destacadas no gráfico da Fig. 4.11 três áreas distintas onde cada uma descreve um comportamento diferente quanto ao fenômeno de corrosão no aço carbono. Na área 1, percebe-se que o crescimento da taxa de corrosão em cada semana subsequente, se dá numa taxa constante (perda de massa percentual com taxa fixa). Na transição da área 1 para a área 2, a taxa de corrosão inicia uma queda subsequente e há a diminuição da inclinação da reta de perda de massa percentual. Na área 3 contudo, tem-se a volta do aumento da taxa de corrosão junto ao aumento de inclinação da reta de representação da perda de massa percentual, de modo que há característica similar ao apresentando pela área 1.

As áreas 1 e 3 representam situações mais intensas de corrosão e deterioração do material do substrato do que a área 2. O período inicial do processo de corrosão caracteriza-se pelo ataque elevado do meio corrosivo e que entre as semanas 5 e 6 são menos intensas pois uma camada de óxido em volta do material gerada pela corrosão inicial tende a proteger o material dos efeitos da própria corrosão da solução salina. A instabilidade da referida camada de óxido não se mantém e sua degradação provoca o aumento da corrosão a partir da semana 10.

Figura 4.11 – Dependência das perdas percentuais de massa e das taxas de corrosão durante quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO às condições de intensa oxidação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

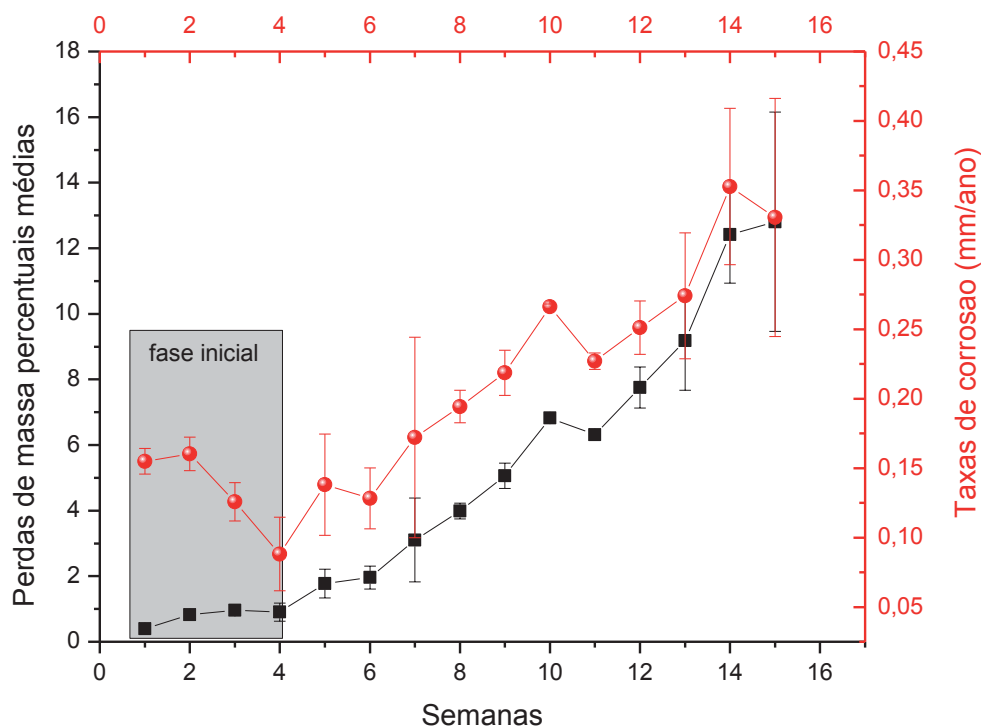
A fim de se obter um revestimento para proteção do substrato de aço submetido ao ensaio de corrosão, será discutido a seguir o comportamento da corrosão nos sistemas propostos nessa pesquisa.

4.4.2 – Amostras do Sistema AÇO-RES

O fenômeno da corrosão das amostras do sistema AÇO-RES teve comportamento diferente do visto no sistema AÇO porque o crescimento da taxa de corrosão durante o período de quinze semanas foi similar, em tendência, ao da perda de massa percentual, conforme se observa na Fig. 4.12. A exceção a este padrão é destacada no referido gráfico na área considerada fase inicial, onde a taxa de corrosão cai e a perda de massa média do material se mantém praticamente constante. Esta característica inicial

demonstra que o revestimento de resina poliéster protege eficientemente o aço carbono nas primeiras quatro semanas (enquanto o substrato sem revestimento nesse período perdia 6,3% de sua massa, com a cobertura de resina poliéster a massa perdida era de apenas 0,9%), tendo todavia, taxa de corrosão maior quando a imersão do material no meio corrosivo exige tempos maiores. O ensaio de corrosão aplicado nesse sistema mostra então que o revestimento de resina poliéster se degrada significativamente com tempos maiores de exposição, o que leva a crer que ao aço carbono é permitido ter contato direto com a solução salina formando-se uma camada de óxido de ferro na superfície do substrato, como já comentado na análise de EDS no sistema AÇO-RES vista na Fig. 4.8. Devido à presença da camada de óxido de ferro sobre o aço, e com sua instabilidade, é possível estabelecer a hipótese de que o melhor desempenho na proteção anticorrosiva foi observado entre a décima e décima primeira semana de ensaio.

Figura 4.12 – Dependência das perdas percentuais de massa e das taxas de corrosão durante quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-RES às condições de intensa oxidação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

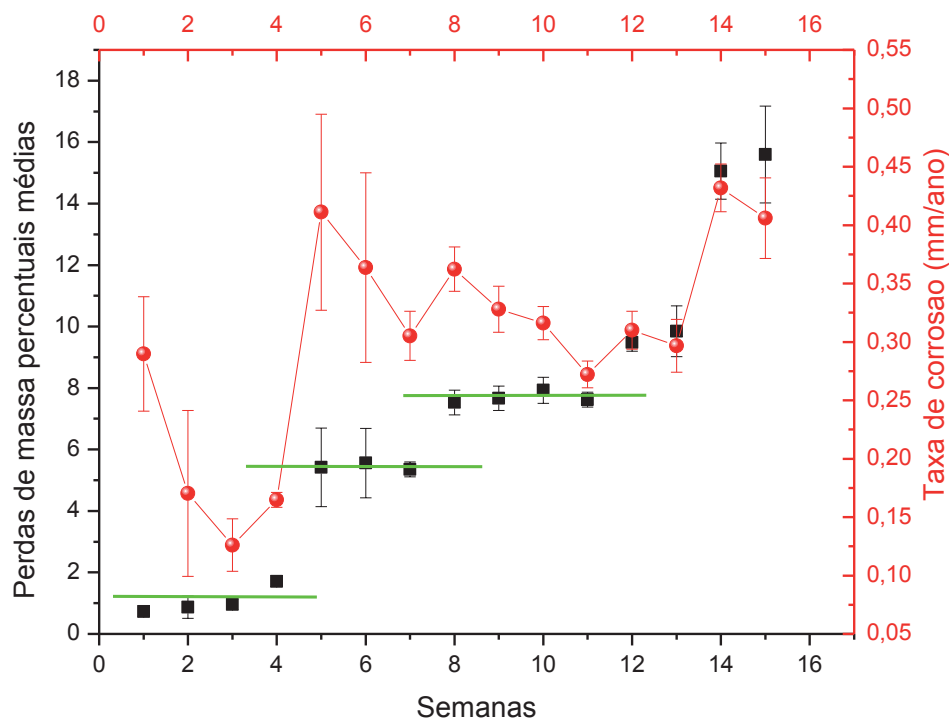
Ao final das quinze semanas de imersão dos substratos do sistema AÇO-RES é constatado que 12,8% de sua massa deteriorou-se quando comparada à sua massa inicial. A taxa de corrosão média obtida no período de ensaio foi igual a 0,205 mm/ano, com desvio padrão de 0,078 mm/ano.

4.4.3 – Amostras do Sistema AÇO-PPy

Para esse sistema, a perda de massa percentual média das amostras após quinze semanas de imersão na solução salina resultou em 15,6% quando comparada com suas massas iniciais. A descrição da cinética de corrosão assim como das respectivas taxas nesses mesmos períodos são apresentadas na Fig. 4.13. Tal qual o sistema AÇO-RES nota-se uma proteção eficiente no início da exposição do substrato revestido com PPy e resina poliéster pois a taxa de corrosão cai na sequência das três primeiras semanas e a perda de massa do material mostra-se aproximadamente constante.

No entanto, entre a quarta e quinta semana de ensaio foi percebido um aumento considerável tanto da taxa de corrosão quanto das perdas de massa do substrato. O revestimento desse sistema não manteve a eficiência inicial de proteção anticorrosiva, e mostrou um comportamento não linear da taxa de corrosão durante todo período de ensaio, com as perdas de massa percentuais tendo consideráveis aumentos, e se estabilizando em *plateaus*, destacadas na Fig. 4.13 pelas linhas auxiliares horizontais (em verde). Após a décima primeira semana então, a corrosão passa a ser intensa e houve um crescimento acentuado na perda de massa do aço até o final do ensaio, fazendo com que esse sistema apresentasse um revestimento com a pior eficiência de proteção anticorrosiva estudada nesse trabalho.

Figura 4.13 – Dependência das perdas percentuais de massa e das taxas de corrosão durante quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-PPy às condições de intensa oxidação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A taxa de corrosão média calculada em todo o período do ensaio do sistema AÇO-PPy foi igual a 0,304 mm/ano, com desvio padrão de 0,091 mm/ano, e ainda apresentando corrosividade severa conforme a classificação da Tab. 4.2.

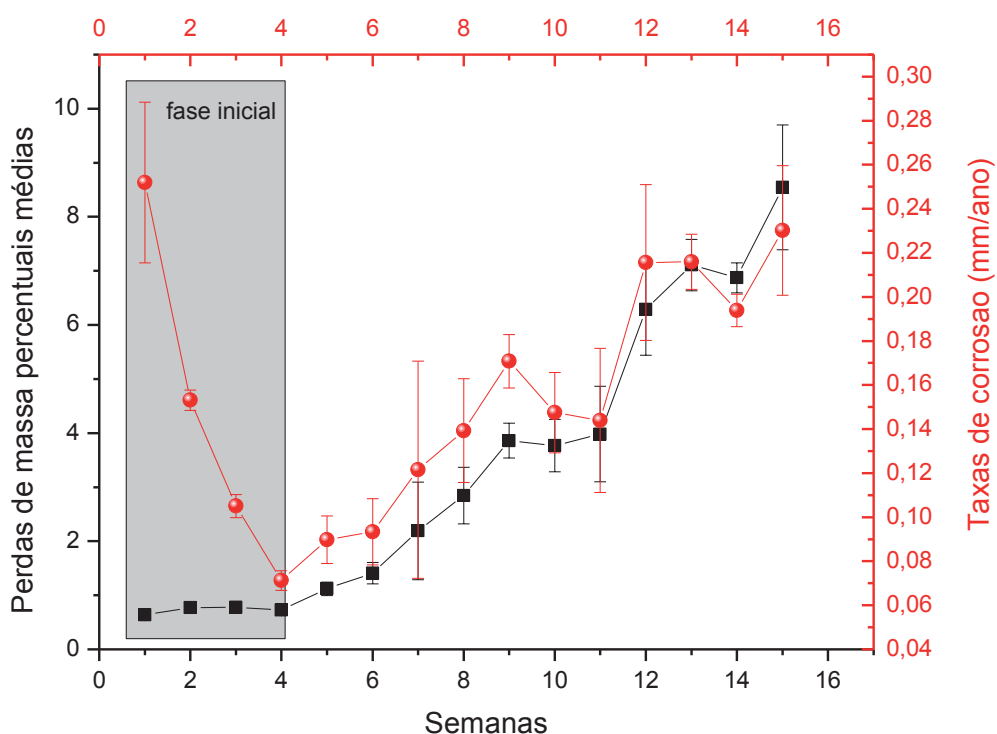
4.4.4 – Amostras do Sistema AÇO-PPy-RES

A fase inicial de exposição ao meio corrosivo do sistema AÇO-PPy-RES é similar a do AÇO-RES comentada anteriormente. A queda nas taxas de corrosão das primeiras quatro semanas, representada pelas retas decrescentes no gráfico da Fig. 4.14 dentro da área sombreada, foi acentuada e tal comportamento manteve a segunda melhor proteção em termos de perdas

de massa do substrato (0,7%) quando comparado com os sistemas com revestimentos analisados nessa pesquisa, no tempo igual de quatro semanas.

Após a quarta semana de imersão, o gráfico da Fig. 4.14 mostra que a tendência crescente das taxas de corrosão e das perdas de massa dos substratos ensaiados é a mesma. Ao final das quinze semanas, observou-se que o substrato de aço revestido de PPy e resina poliéster perdeu 8,5% de sua massa se comparada à massa inicial, e uma taxa de corrosão média calculada de 0,156 mm/ano, com desvio padrão de 0,056 mm/ano. Comparados aos sistemas AÇO, AÇO-RES e AÇO-PPy, o sistema AÇO-PPy-RES apresentou os melhores resultados ao final do ensaio quanto à eficiência de proteção anticorrosiva de seu revestimento.

Figura 4.14 – Dependência das perdas percentuais de massa e das taxas de corrosão durante quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-PPy-RES às condições de intensa oxidação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

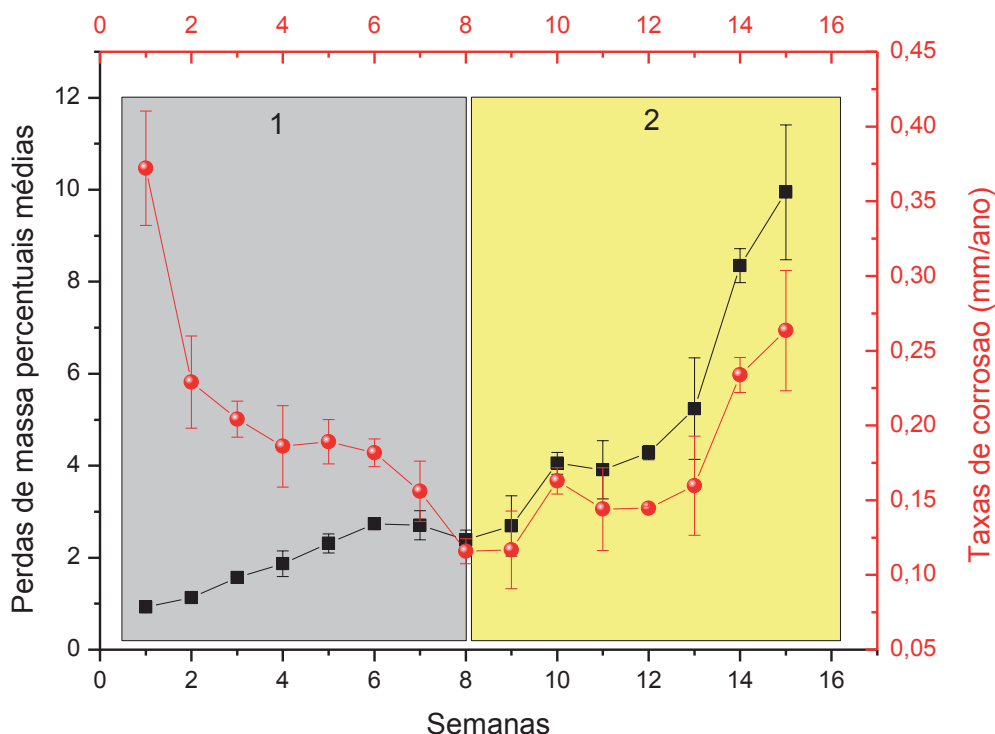
4.4.5 – Amostras do Sistema AÇO-PPyE-RES

A tripla camada de PPy eletrodepositado, PPy eletrofiado e resina poliéster aplicada neste sistema propiciou durante as quinze semanas de ensaio de imersão dois comportamentos distintos quanto ao fenômeno de corrosão como mostra a Fig. 4.15. Na área 1 as seguidas quedas das taxas de corrosão estão acompanhadas de um crescimento discreto das perdas de massa. Até a oitava semana de imersão, os substratos apresentavam a segunda melhor eficiência de proteção anticorrosiva, tendo perdas de massa percentuais de 2,8% contra 1,3% do sistema AÇO-PPy-BAC-RES. A taxa de corrosão média calculada para esse sistema também na oitava semana foi de 0,116 mm/ano sendo então classificada nestas condições como corrosividade moderada (Tab. 4.2). O bom desempenho desse revestimento na área 1 do gráfico em questão foi também confirmado pela análise de EDS descrita na Fig. 4.8, onde na oitava semana foi possível ratificar a característica isolante dessa cobertura no substrato de aço.

Ainda sobre a Fig. 4.15, a área 2 do gráfico apresenta um comportamento de corrosão diferente a partir da nona semana do ensaio, onde as taxas de corrosão e perdas de massa nas semanas restantes aumentaram de forma acentuada, caracterizando-se como corrosividade severa. Isso mostrou que o revestimento do sistema aqui analisado perdeu significativamente sua capacidade de proteção anticorrosiva, degradando fortemente em tempos de exposição ao meio corrosivo maiores que oito semanas.

A taxa de corrosão média obtida em 15 semanas de imersão dos substratos do sistema AÇO-PPyE-RES em solução salina de 3,5% de NaCl, calculada a partir da Equação 3.3, foi igual a 0,191 mm/ano, com desvio padrão de 0,066 mm/ano.

Figura 4.15 – Dependência das perdas percentuais de massa e das taxas de corrosão durante quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-PPyE-RES às condições de intensa oxidação.



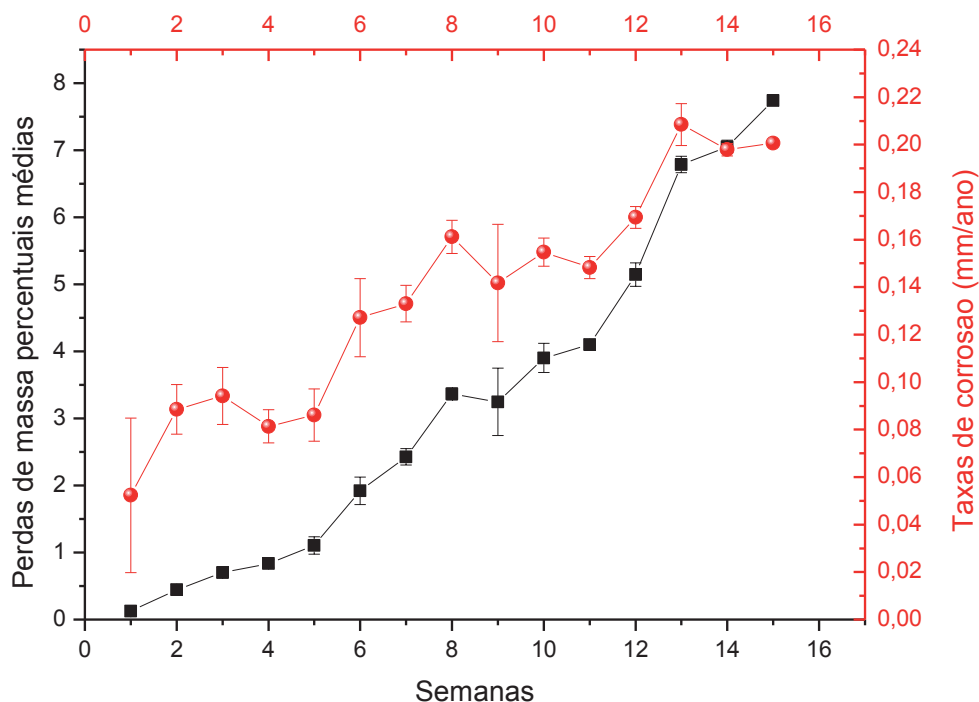
Fonte: Elaborada pelo autor.

As perdas de massa percentuais das amostras do sistema AÇO-PPyE-RES durante o período de imersão de quinze semanas de análise do comportamento da corrosão foi de 9,9% se comparada às massas iniciais.

4.4.6 – Amostras do Sistema AÇO-BAC-RES

A taxa de corrosão média obtida em quinze semanas de imersão dos substratos do sistema AÇO-BAC-RES em solução salina calculada a partir da Equação 3.3, foi igual a 0,136 mm/ano, com desvio padrão de 0,048 mm/ano. E ainda, a perda de massa percentual média das amostras desse sistema durante o referido período de imersão foi de 7,7% relativa ao valor inicial.

Figura 4.16 – Dependência das perdas percentuais de massa e das taxas de corrosão durante quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-BAC-RES às condições de intensa oxidação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento da corrosão ocorrida neste sistema possui uma tendência crescente durante todo ensaio, tanto para as perdas de massa dos substratos quanto para suas taxas de corrosão, como mostram os gráficos da Fig. 4.16. Apenas entre a oitava e nona semana, os dois parâmetros analisados apresentam queda em seus valores. Nos resultados do EDS expostos na Fig. 4.8, percebeu-se que na oitava semana de imersão o substrato do sistema em questão apresentou uma presença significativa de óxido abaixo da película de biofilme e resina poliéster. Essa camada de óxido favoreceu a queda no aumento da corrosão pois agiu como barreira entre a solução salina e o substrato de aço. Devido a instabilidade do óxido de ferro, essa camada pode ter se degradado, e se desprendido do restante do material de modo que o crescimento das perdas de massa passam a ocorrer novamente após a nona semana.

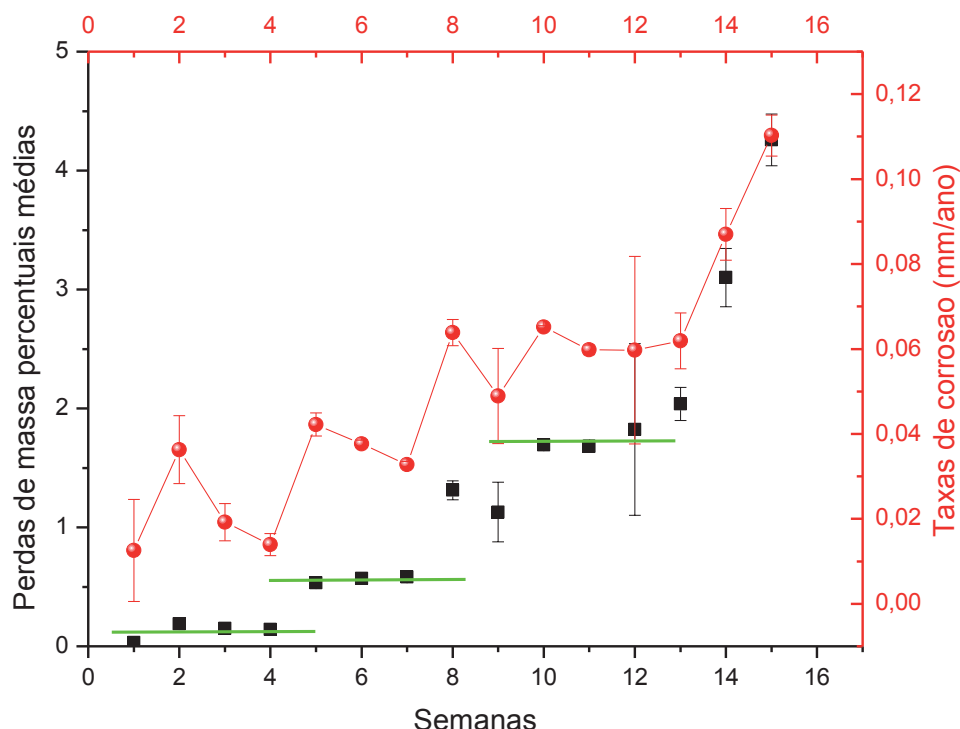
Pelos parâmetros analisados na Fig. 4.16, constata-se que para o período total de ensaio, o revestimento do sistema AÇO-BAC-RES foi o segundo mais eficiente de todos os testados nesta pesquisa, pois as perdas de massa percentuais e as taxas de corrosão nos substratos daqui foram menores que as dos sistemas anteriores e maiores apenas que as do sistema AÇO-PPy-BAC-RES.

4.4.7 – Amostras do Sistema AÇO-PPy-BAC-RES

O sistema AÇO-PPy-BAC-RES apresentou resultados no ensaio de corrosão por imersão mais eficientes entre todos os avaliados neste trabalho. Em todas as semanas, isoladamente, tanto a taxa de corrosão média quanto a perda de massa percentual média eram as menores se comparadas as dos outros sistemas, confirmando a observação feita após as análises de EDS nas superfícies.

A Fig. 4.17 descreve o comportamento dos resultados da corrosão ocorrido durante as quinze semanas. Tal qual o sistema AÇO-PPy, a tendência de crescimento dos parâmetros descrita nas retas foi desenvolvida com as taxas de corrosão em repetidas quedas e subidas, acompanhadas da presença de platôs nas perdas de massa percentuais conforme destacadas pelas linhas auxiliares verdes. O aumento acentuado a partir da décima segunda semana nas taxas de corrosão e nas perdas de massa percentuais demonstraram que o revestimento deste sistema, apesar da melhor proteção dos sistemas vistos, perde significativa eficiência anticorrosiva para longos períodos de intensa agressão. Isso aconteceu por causa da degradação acentuada do próprio revestimento do sistema, que não manteve as camadas componentes uniformes permitindo o contato entre o substrato e o meio corrosivo.

Figura 4.17 – Dependência das perdas percentuais de massa e das taxas de corrosão durante quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-PPy-BAC-RES às condições de intensa oxidação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados finais obtidos após o período ensaiado foram 0,050 mm/ano de taxa de corrosão média, com desvio padrão de 0,027 mm/ano, o que identifica uma corrosividade moderada deste sistema. Além disso, ao fim das quinze semanas do sistema AÇO-PPy-BAC-RES observa-se que os substratos perderam 4,3% de sua massa se comparada à massa inicial.

4.4.8 – Análise Comparativa dos Sistemas de Revestimentos

Na Tab. 4.3 estão concentrados os resultados das taxas de corrosão calculadas dos sistemas analisados nesta pesquisa e sua respectiva classificação de corrosividade (conforme NORMA NACE RP 0775-2005). Os desvios padrões dos sistemas com revestimentos são considerados altos.

Tabela 4.3 – Taxas de corrosão calculadas nas amostras submetidas ao ensaio de corrosão por imersão em solução salina por quinze semanas e sua corrosividade.

SISTEMAS	TAXAS DE CORROSÃO (mm/ano) - Média	TAXAS DE CORROSÃO (mm/ano) – Desvio Padrão	CORROSIVIDADE
AÇO	0,549	0,060	Severa
AÇO-RES	0,205	0,078	Alta
AÇO-PPy	0,304	0,091	Severa
AÇO-PPy-RES	0,156	0,056	Alta
AÇO-PPyE-RES	0,191	0,066	Alta
AÇO-BAC-RES	0,136	0,048	Alta
AÇO-PPy-BAC-RES	0,050	0,027	Moderada

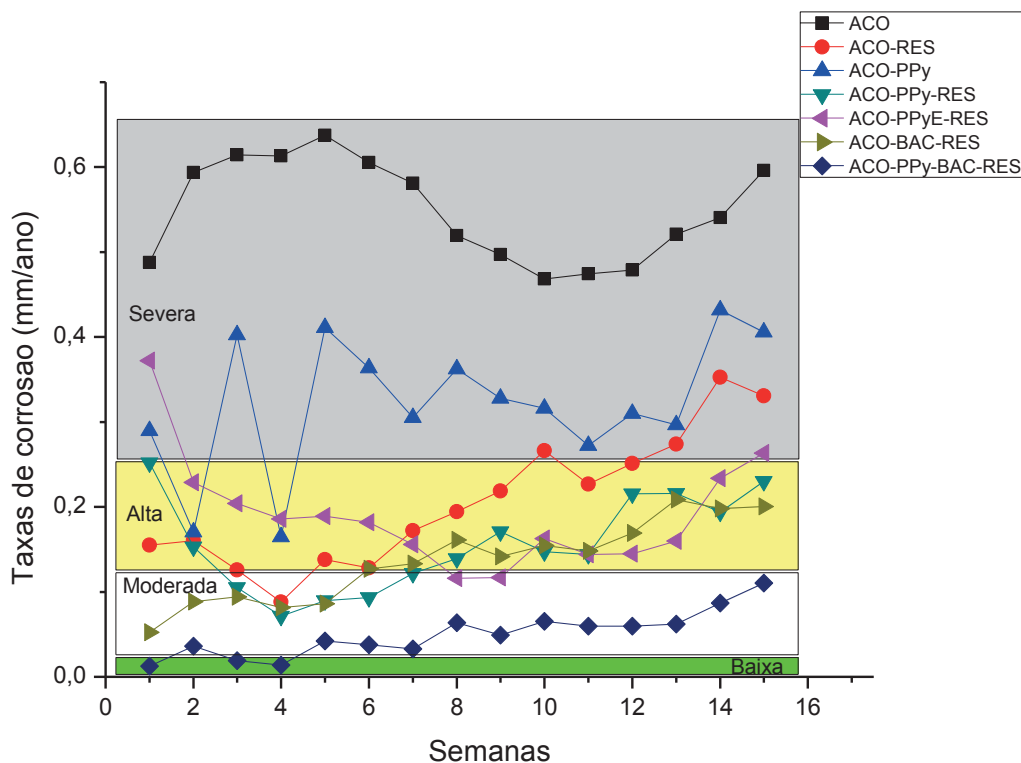
Fonte: Elaborada pelo autor.

O revestimento do sistema AÇO-PPy apresentou uma eficiência em torno de 43% melhor na taxa de corrosão do substrato sem revestimento. No entanto, a classificação de corrosividade não mudou, mantendo-se severa. Os sistemas AÇO-RES; AÇO-PPy-RES; AÇO-PPyE-RES e AÇO-BAC-RES, provocaram melhoras na eficiência de proteção entre 64 e 74% em relação à taxa de corrosão dos substratos de aço sem revestimento, mas apresentou corrosividade alta. O sistema AÇO-PPy-BAC-RES, teve o efeito mais significativo quando comparado ao sistema AÇO, obtendo uma melhoria na taxa de corrosão em cerca de 91%, tornando a corrosividade no aço moderada.

Baseado na taxa de corrosão, o revestimento com maior eficiência de proteção testado foi então o do sistema AÇO-PPy-BAC-RES. Observando os gráficos da Fig. 4.18, que compara as médias do parâmetro em questão durante as quinze semanas de ensaio, foi constatado que o sistema AÇO-PPy-BAC-RES manteve o menor desgaste ao substrato em todas as semanas isoladamente, mostrando que o revestimento tem a maior resistência em proteger o aço e ainda em períodos maiores que os dos outros sistemas estudados. A melhor proteção anticorrosiva desse sistema foi atribuída ao fato do seu revestimento possuir três camadas em sua composição (PPy, biofilme e resina poliéster), dando maior estabilidade física no contato com o meio corrosivo por longos períodos, e ainda pelo fato da adsorção entre biofilme e

superfície polimérica ser forte, confirmando as qualidades de barreira do revestimento.

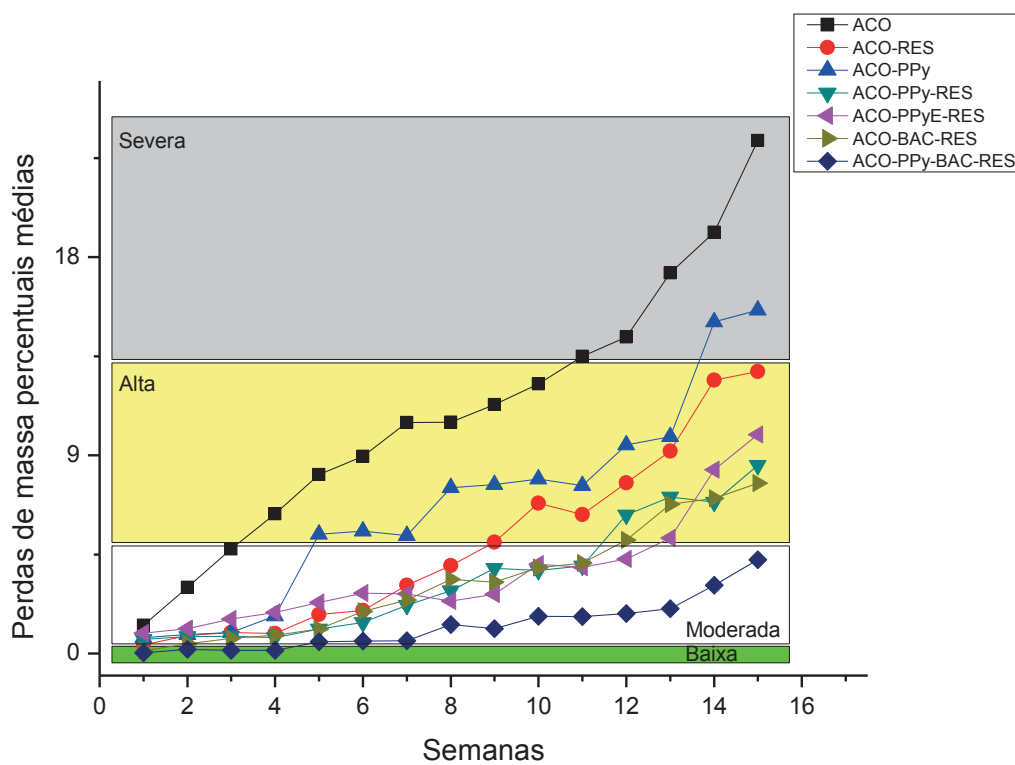
Figura 4.18 – Comparativo das taxas de corrosão médias durante as quinze semanas de exposição entre as amostras dos sistemas de revestimentos aplicados



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos gráficos da Fig. 4.18 são destacadas áreas com as classificações de corrosividade. Os sistemas AÇO-RES e AÇO-PPyE-RES finalizam seu comportamento no ensaio na região severa do gráfico. Isso não se trata de contradição com as classificações apresentadas na Tabela 4.3, pois diferente dos gráficos, a referida tabela apresenta um valor por sistema através das médias das taxas de corrosão das semanas de exposição.

Figura 4.19 – Comparativo das perdas percentuais de massa durante as quinze semanas de exposição entre as amostras dos sistemas de revestimentos aplicados



Fonte: Elaborada pelo autor.

As perdas de massa percentuais médias dos substratos de aço submetidos aos experimentos sob os sistemas de revestimentos aplicados nesse trabalho estão reunidas na Fig. 4.19. A configuração comparativa entre os sistemas descrita na abordagem sobre as taxas de corrosão seguiram a mesma tendência neste parâmetro.

Apesar da classificação de corrosividade se basear na taxa de corrosão, foi acrescentada a informação ao gráfico da Fig. 4.19 (áreas destacadas) devido essa ilustração confirmar a tendência crescente da corrosão nos substratos de aço revestidos ou não.

Destacando a eficiência de proteção do sistema AÇO-BAC-PPy-RES, percebe-se que seu comportamento durante as quinze semanas de ensaio variou muito pouco, podendo ser descrito como uma reta de leve inclinação

crecente, que só se atenua a partir da décima terceira semana. Isso confirma a corrosividade moderada comentada anteriormente.

É importante considerar que todos os sistemas analisados terminam o período do ensaio com propensão crescente de perda de massa para períodos posteriores. No sistema AÇO, por exemplo, isso é mais visível pois as perdas médias de massa crescem semanalmente em torno de 1,4%, enquanto da décima quarta para a décima quinta semana cresceu 4%. Apesar da corrosividade alta e severa, os sistemas AÇO-BAC-RES; AÇO-RES e AÇO-PPy demonstraram que essa propensão é mais moderada que a dos sistemas restantes, visto que da penúltima para a última semana de ensaio houve um pequeno aumento de menos 1% nas perdas médias de massa. Nos outros sistemas, o crescimento das perdas de massa médias ficou entre 1 e 2% quando comparados entre si nas duas últimas semanas.

Nesse sentido, é possível afirmar que os revestimentos testados neste trabalho, além de propiciarem proteção anticorrosiva ao substrato de aço, influenciaram também de forma positiva na diminuição da propensão de alto crescimento das perdas de massa nas últimas semanas de ensaio constatadas no sistema AÇO.

4.5 – Caracterização Elétrica dos Revestimentos

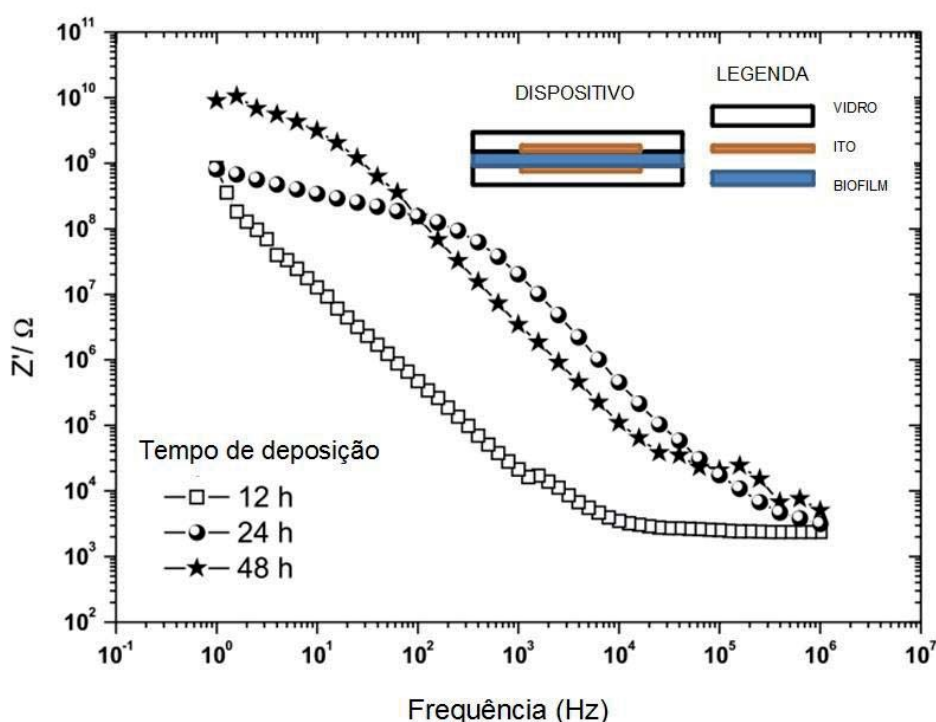
4.5.1 – Análise de Impedância do PPy-Biofilme

Para analisar a influência do processo oxidativo no transporte entre os corpos de prova, foi feita a caracterização da impedância dos sistemas como função da natureza do recobrimento e do grau de oxidação.

Para comparação com a resposta elétrica estabelecida na presença de polipirrol foi estudado o processo correspondente de formação do biofilme sobre a superfície de vidro.

A deposição de biofilme sobre a superfície de eletrodos condutores de ITO resulta em camadas extremamente altas quanto a impedância (na ordem de 10^9 - 10^{10} ohms em baixo limite de frequência, entre 1-100 Hz), como mostrado na Fig. 4.20, onde a impedância aumenta com a taxa de crescimento do biofilme.

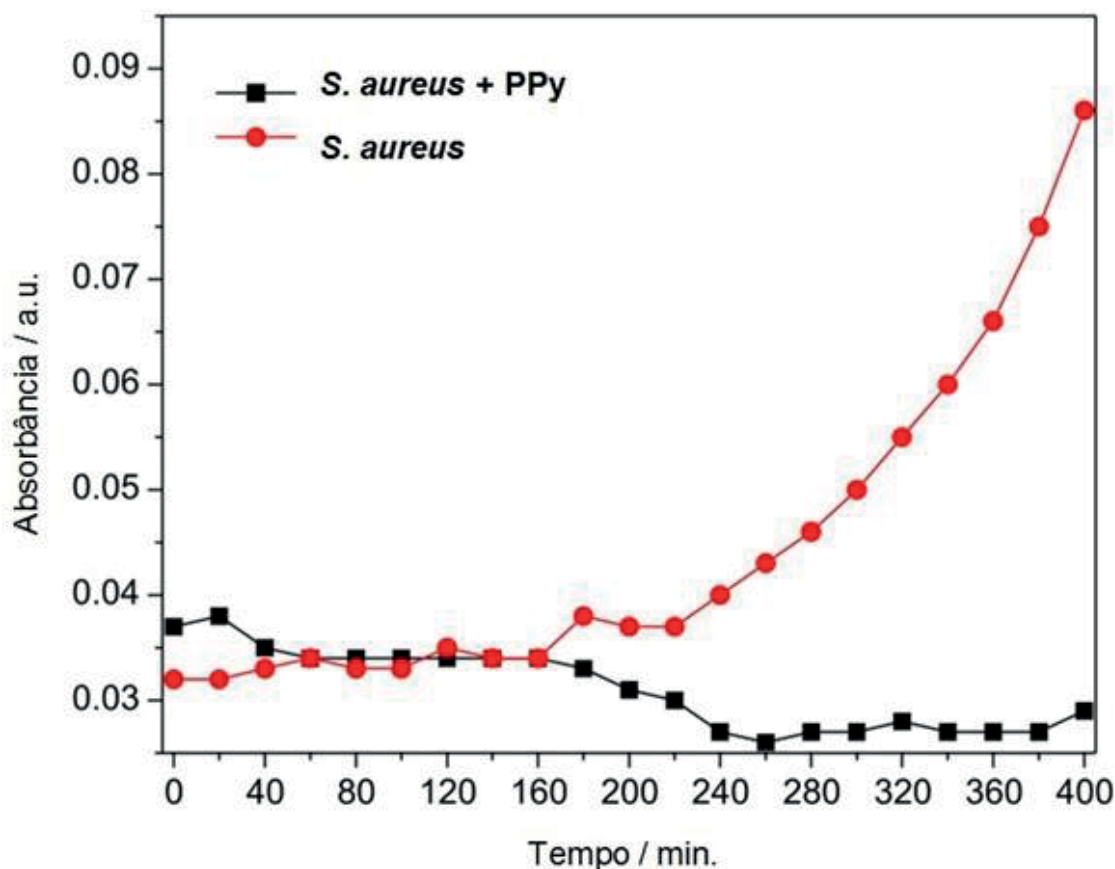
Figura 4.20 – Parte real da impedância de biofilmes depositados sobre camadas de ITO/substratos de vidro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Estes dados indicam que os biofilmes produzidos por *S. aureus* contribuem com elevação global do nível de impedimento para a circulação de corrente ao longo da estrutura resultante. A absorbância na região da luz visível indica que a cinética de formação de biofilme (meios de cultura livres de polipirrol) segue uma função polinomial como consequência do aumento da turbidez (crescimento progressivo de bactérias) que aumenta com o tempo (curva vermelha mostrada da Fig. 4.21).

Figura 4.21 – Comparação das cinéticas de crescimento bacteriano medidas por absorbância no UV-VIS (amostra livre de polipirrol - (*S. aureus*) e polipirrol + *S. aureus* - (*S. aureus* + PPy))

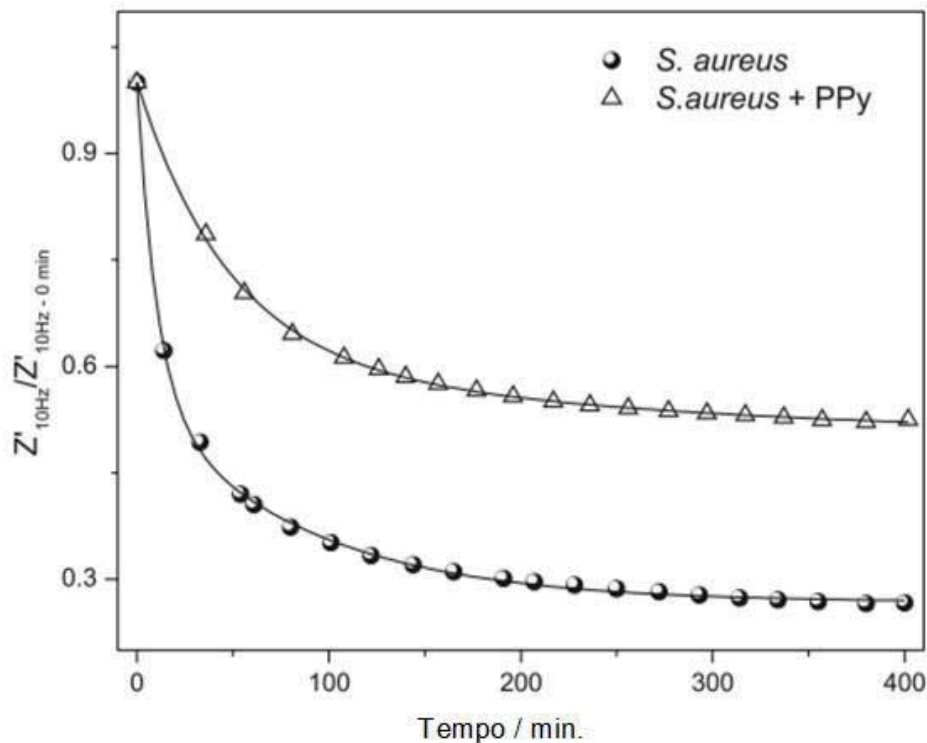


Fonte: Elaborada pelo autor.

Se comparado com os mecanismos estabelecidos na presença de polipirrol (amostra de *S. aureus* + PPy na Fig. 4.21), é possível verificar que polipirrol apresenta um forte efeito inibitório sobre o crescimento planctônico em meios de cultura. A inibição na taxa de crescimento das bactérias foi estabelecida após um período inicial de indução ($t < 20$ min) seguido de um declive negativo (taxa de crescimento) após 180 min. Após 240 minutos, a taxa de crescimento tende a zero (população constante de bactérias em meios de cultura). O crescimento nulo após os 240 minutos indica que um revestimento ou película com estes componentes teria um autocontrole de espessura (ou dimensões), pois o PPy evitaria a expansão do biofilme de *S. aureus* indefinidamente. Mesmo que o nível de impedimento na circulação de corrente elétrica tenha sido constatada com o crescimento desses biofilmes, outros

possíveis problemas ligados à contaminação bacteriana e dimensionais poderiam ser ocasionados sem um controle do crescimento da *S. aureus*.

Figura 4.22 – Cinética de crescimento bacteriano medidos pela EIE (comparação da amostra livre de polipirrol (*S. aureus*) e polipirrol + *S. aureus* (*S. aureus* + PPy)).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como detectado nas imagens do MEV (Fig. 4.1 e 4.2), o crescimento progressivo de biofilme corrobora com a hipótese de que a concorrência entre crescimento bacteriano e formação de biofilme ocorre durante os 20 minutos iniciais. Após o tempo de indução, uma forte redução na população bacteriana (formação planctônica) foi constatada pela deposição progressiva de biofilme.

Se considerada a assinatura elétrica da cinética do crescimento bacteriano, uma forte redução da impedância nos meios de cultura (como mostrado na Fig. 4.22) tem sido atribuída à elevação da densidade bacteriana na solução, o que facilita a circulação de corrente entre os eletrodos.

A comparação dos resultados considerando-se os meios de cultura livre de polipirrol (*S. aureus*) e a amostra PPy + *S. aureus* indicou que a inclusão de

polipirrol contribui com a redução na variação de impedância, consequência da menor concentração da forma planctônica em solução (de acordo com dados de absorção de UV-Vis).

Estes resultados introduzem evidências sobre o potencial de aplicação da técnica de espectroscopia de impedância elétrica no estudo de formação de biofilmes em superfícies poliméricas.

A associação de alta condutividade e porosidade de polipirrol contribuiu com interação forte e adsorção de biofilme sobre a superfície do polímero. Este processo resulta em diferentes mecanismos, simultaneamente detectados por EIE e pela absorbância na região do UV-Vis. O período inicial em que o crescimento bacteriano é favorecido compete com deposição de biofilmes na superfície de polipirrol. Este processo atinge equilíbrio no tempo prolongado de deposição (em torno de 240 minutos), detectado pela turvação constante da solução e na saturação da resposta elétrica do meio. Foi utilizado então no recobrimento para o substrato de aço do sistema AÇO-PPy-BAC-RES em uma de suas camadas, um biofilme de *S. aureus* crescido durante 120 horas, para que as características isolantes de proteção anticorrosiva fossem eficientes.

Como mostra ainda a Fig. 4.20, quanto maior o tempo de crescimento do biofilme, maiores são os níveis de impedância a baixas frequências; e além disso, o referido biofilme atinge taxa de crescimento praticamente zero após 240 minutos depositados em PPy.

Na Fig. 4.22, é possível perceber que ambas as curvas apresentam tendência de redução na impedância devido ao crescimento da população de bactérias na solução. Nota-se que a menor variação para a curva *S. aureus*+PPy revelou a ocorrência da incorporação de bactérias nos agregados poliméricos, promovendo um maior nível de impedância para tempo extremamente elevado de crescimento bacteriano na solução.

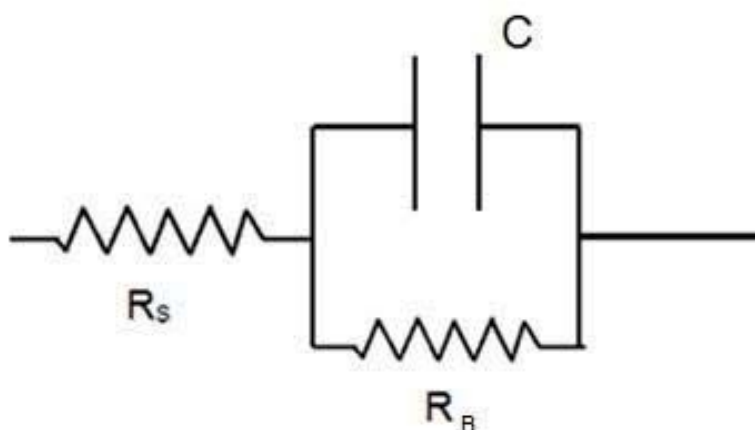
Pelos bons resultados apresentados quanto à detecção da cinética de crescimento do biofilme sobre uma matriz polimérica pela técnica de espectroscopia de impedância elétrica, os dados da pesquisa do item 4.5.1 foram publicados na revista *Química Nova*, sendo capa da edição nº 8, volume

38, em 2015. Dados desse artigo estão apresentados no Apêndice. Dessa forma, a espectroscopia de impedância foi confirmada como uma técnica conveniente na análise do comportamento da corrosão em substratos de aço com ou sem revestimento, utilizada nesse trabalho.

4.5.2 – Análise de Impedância do Sistema AÇO

A espectroscopia de impedância elétrica (EIE), aplicada em todos os sistemas propostos nesta pesquisa para análise do comportamento elétrico da corrosão nos substratos, foi montada sob um circuito que contém uma resistência (R_s) em série com uma resistência de *bulk* (R_B) ligada em paralelo com um capacitor (C) como mostra a Fig. 4.23.

Figura 4.23 – Circuito elétrico da análise de EIE nos sistemas analisados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

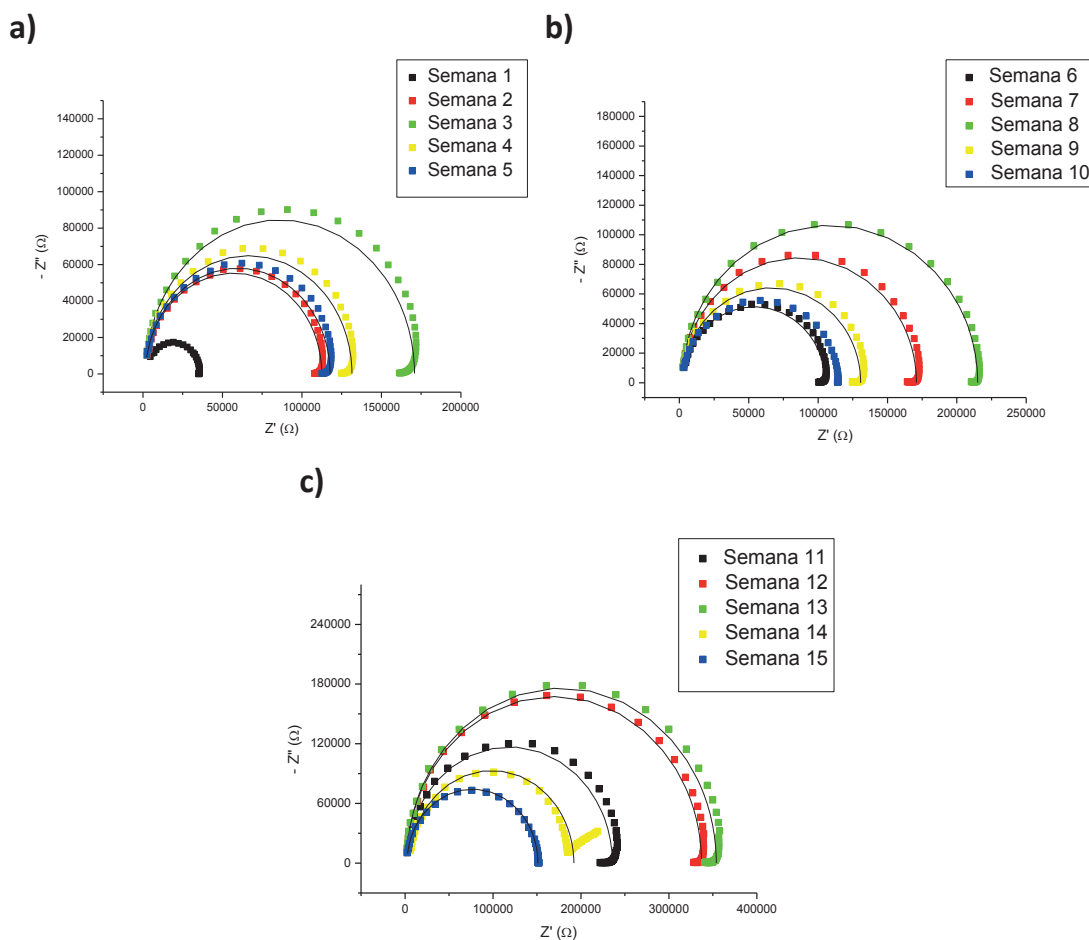
R_s é a resistência ao movimento de portadores de carga na interface da solução salina e da superfície do revestimento do substrato, ou diretamente no substrato; R_B é a resistência de *bulk* e trata do nível de impedimento ao movimento de carga elétrica entre o revestimento e o substrato de aço; enquanto C é a capacitância devido ao acúmulo de carga elétrica nas interfaces.

A resposta do circuito correspondente está de acordo com semicírculos característicos formados da resposta global e variação dos parâmetros específicos podendo ser diretamente relacionados com os efeitos de degradação por corrosão das amostras – quanto maior o diâmetro do semicírculo característico, maior será a resistência e, portanto menos acessível estará o eletrodo metálico. No caso específico do sistema AÇO, os diagramas RX estão mostrados na Fig. 4.24.

Pelas curvas dos diagramas RX, observa-se uma tendência padrão em cada bloco de cinco semanas como se percebe em a), b) e c) da Fig. 4.24. O diâmetro do semicírculo cresce até a terceira semana do bloco, e depois decresce, indicando que o crescimento de uma película de óxido de ferro na superfície das amostras como produto da corrosão limita o contato da solução salina com o substrato. Devido à instabilidade e degradação da camada de óxido, que se descola do aço com o passar do tempo de ensaio, o substrato volta a ser afetado pelo contato com o meio corrosivo e as taxas de corrosão voltam a aumentar. Ainda pela Fig. 4.24 tem-se que os diâmetros dos semicírculos na terceira, sétima e oitava semanas de imersão, com valores acima de 150 k Ω , estão associados com crescimentos baixos das taxas de corrosão registradas na Fig. 4.11. No entanto, os maiores diâmetros do semicírculo, na décima segunda e décima terceira semanas de imersão, acima de 300 k Ω , não acompanham esse mesmo comportamento. Isso se dá porque próximo ao fim do ensaio os substratos já estão bastante desgastados e com dimensões superficiais irregulares e reduzidas (ver Fig. 4.10), e mesmo as películas de impurezas de óxidos de ferro formadas não cobrem a totalidade das superfícies de contato do aço carbono não impedindo o contato do material com o meio salino.

O parâmetro resistência de bulk (R_B) medido foi associado às taxas de corrosão nas semanas de imersão dos substratos de todos os sistemas aplicados nessa pesquisa. A Fig. 4.25, apresenta essa relação dos parâmetros para o sistema AÇO.

Figura 4.24 – Gráficos RX do comportamento elétrico das amostras do sistema AÇO durante o ensaio de corrosão por imersão, a) 1 a 5 semanas; b) 6 a 10 semanas; e c) 11 a 15 semanas de imersão.

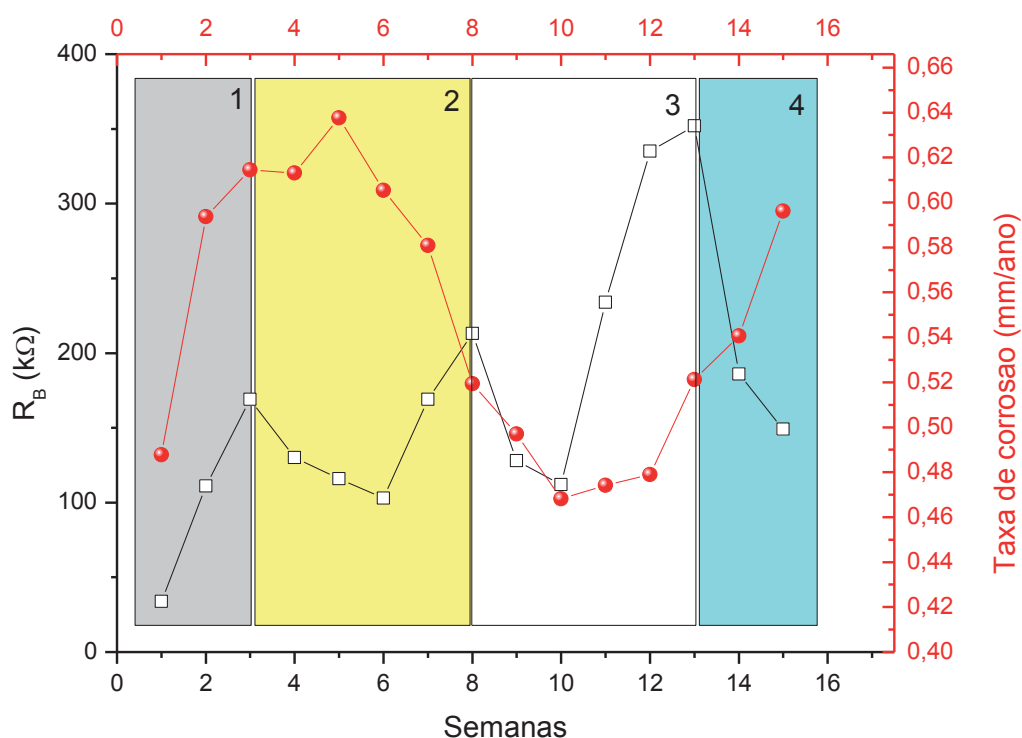


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os gráficos que relacionam os comportamentos de R_B e das taxas de corrosão do sistema AÇO durante o ensaio de corrosão apresentam quatro áreas destacadas na Fig. 4.25. Na área 1 (início do ensaio), o substrato sem revestimento e preparado para a imersão entra diretamente em contato com o meio corrosivo e o efeito de corrosão é considerado intenso. É entendido que os valores de R_B aumentam com a presença mais acentuada de camadas de óxido de ferro (pois obstruem a passagem de corrente elétrica), que ocorrem em taxas de corrosão altas. O crescimento das taxas de corrosão nas primeiras semanas provocaram assim a tendência de aumento dos valores de R_B . As áreas 2 e 4 descrevem situações teoricamente inesperadas diante da oposição

dos parâmetros. Isso se deu pois as camadas de óxido se degradaram no decorrer do ensaio e as resistências de *bulk* diminuíram devido o impedimento da corrente que foi reduzida. Na área 3, onde os comportamentos de R_B e taxas de corrosão possuem a mesma tendência, as características da área 1 são repetidas.

Figura 4.25 – Resistência de *bulk* e taxas de corrosão durante as quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO.



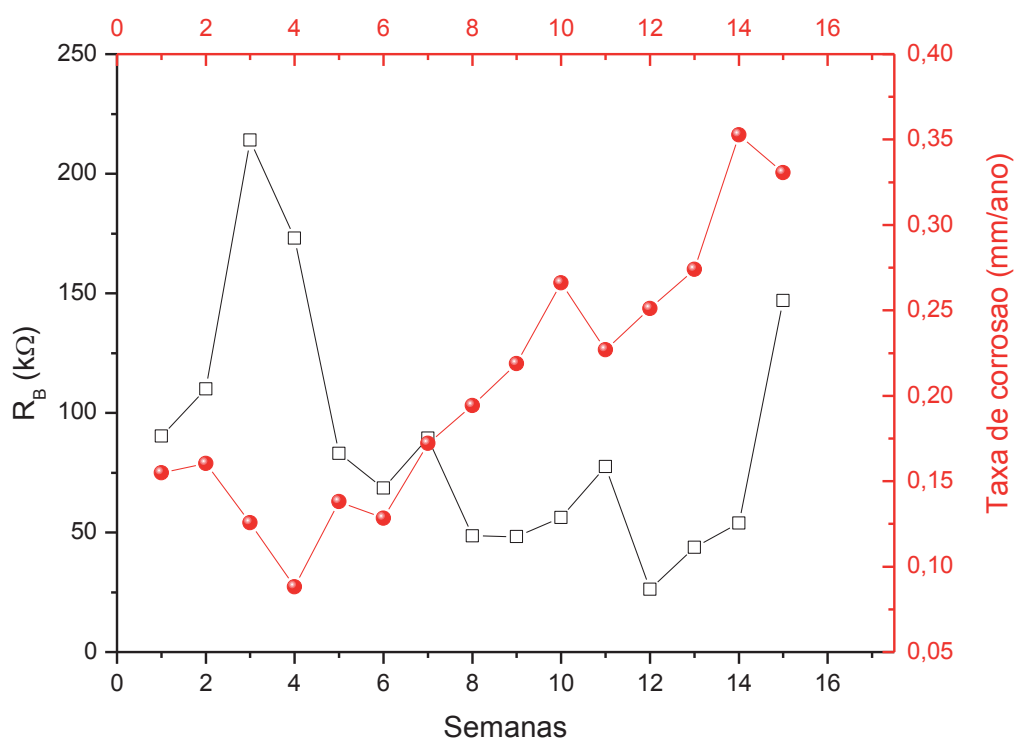
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos próximos itens, a resistência de *bulk* e taxas de corrosão são analisadas comparativamente nos sistemas que utilizaram revestimentos nos substratos. Os resultados dessas análises serviram de argumentos adicionais para qualificar nesta pesquisa, qual o mais eficiente revestimento de proteção anticorrosiva do aço imerso em solução salina de 3,5% de NaCl.

4.5.3 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-RES

Para esse sistema, os gráficos que comparam o comportamento de R_B com as taxas de corrosão, atestam que praticamente em todo o tempo de ensaio de imersão os dois têm tendências opostas, de forma que quando um está crescendo o outro decai, e vice-versa (Fig. 4.26).

Figura 4.26 – Resistência de *bulk* e taxas de corrosão durante as quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-RES.



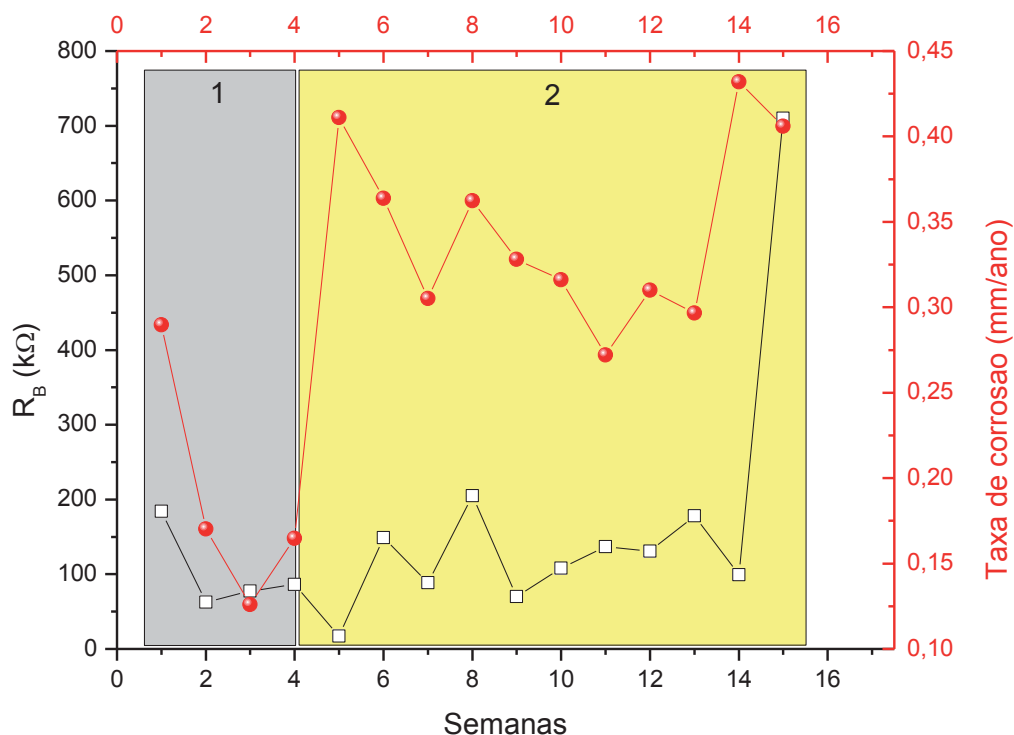
Fonte: Elaborada pelo autor.

Mesmo com uma tendência crescente das taxas de corrosão a partir da quarta semana de ensaio, as resistências de *bulk* medidas a partir da terceira semana tendem a baixar, o que indica que nesse sistema a formação de óxidos de ferro sobre a superfície do substrato não foi acentuada. Porém, na análise de EDS (Fig. 4.8), observa-se que na décima quinta semana há significativa presença da camada de óxido entre o substrato e o revestimento de poliéster, justificando assim o grande aumento de R_B e a tendência crescente das taxas de corrosão após a décima segunda semana de imersão do substrato de aço.

4.5.4 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-PPy

Foram identificados no sistema AÇO-PPy dois comportamentos distintos durante o período do ensaio de imersão no que diz respeito à análise comparativa da resistência de *bulk* e taxa de corrosão. Da Fig. 4.27 é possível destacar as duas áreas que caracterizam os efeitos da corrosão nos substratos com revestimento de PPy.

Figura 4.27 – Resistência de *bulk* e taxas de corrosão durante as quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-PPy.



Fonte: Elaborada pelo autor.

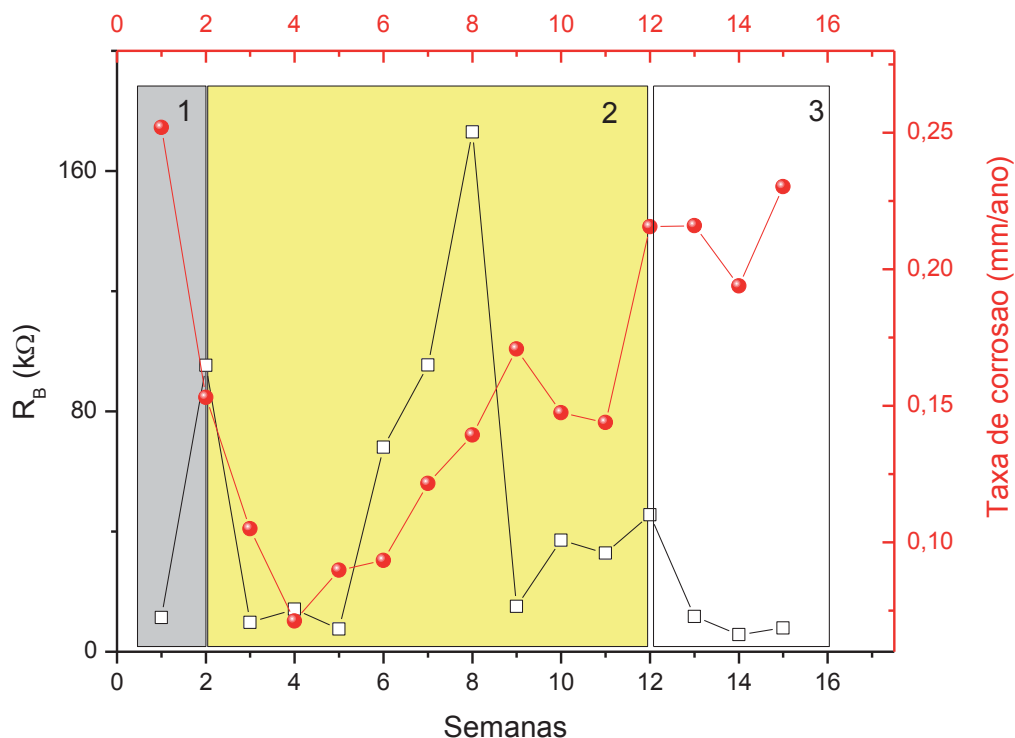
Na área 1 do gráfico, R_B e taxa de corrosão mostram tendências similares em seus comportamentos, o que indica que a presença de óxido de ferro como resultado da oxidação do substrato não teve influência no comportamento descrito. Na área 2 no entanto, observa-se o aumento da taxa de corrosão a partir da quarta semana, contribuindo assim para a classificação de corrosividade severa do sistema AÇO-PPy. E ainda, a média nos valores

das resistências de *bulk* nesse sistema (155 k Ω) é a maior dentre os sistemas com revestimento estudados neste trabalho, confirmando o que se observa nos resultados do EDS (Fig. 4.8), com a presença intensa de uma camada de óxido de ferro entre o substrato e o revestimento de polipirrol com resina poliéster.

4.5.5 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-PPy-RES

A Fig. 4.28 apresenta os gráficos das resistências de *bulk* e das taxas de corrosão dos substratos do sistema AÇO-PPy-RES durante as quinze semanas de imersão na solução salina. Observa-se nessa figura a divisão em três áreas onde as relações dos parâmetros são comparadas de forma diferente.

Figura 4.28 – Resistência de *bulk* e taxas de corrosão durante as quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-PPy-RES.



Fonte: Elaborada pelo autor.

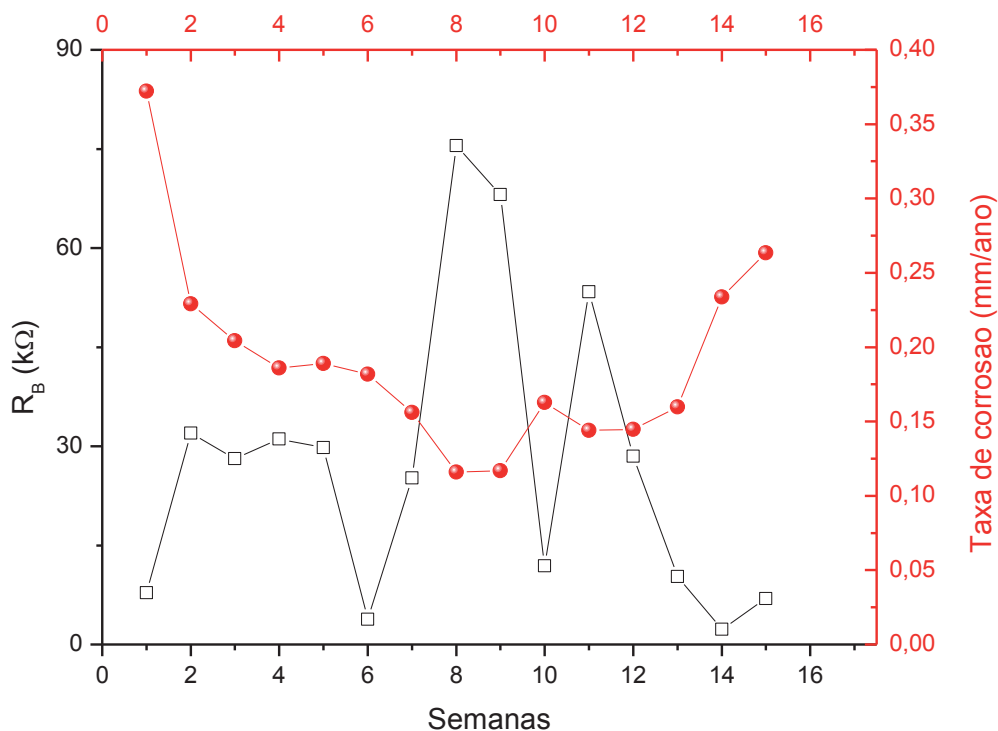
As áreas 1 e 3 apresentam comportamentos de oposição similares pois enquanto numa a taxa de corrosão tende a decrescer e o R_B tender a subir; na outra o R_B decresce e a taxa de corrosão aumenta. Como essas duas áreas representam os efeitos ocorridos no início e fim do período do ensaio de imersão, pode-se atribuir ao sistema o comportamento na área 2 como sendo mais representativo. Na área 2, o aumento da taxa de corrosão a partir da quarta semana indica a formação intensa de óxidos de ferro sobre o substrato de aço confirmado pelo aumento de R_B até a oitava semana. Dada a instabilidade da estrutura da camada de óxido já comentada, seu desprendimento da amostra é apontada pela queda da resistência de *bulk*, indicando um baixo impedimento de corrente elétrica e o consequente aumento das taxas de corrosão após a décima primeira semana.

4.5.6 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-PPyE-RES

Nesse sistema, a comparação nos comportamentos das taxas de corrosão e do R_B durante o tempo total de ensaio apresentou resultados descritos na Fig. 4.29. As tendências das retas de cada parâmetro estavam em oposição, ou seja, uma reta ascendente e a outra em descendente.

Na figura, observa-se também que entre a oitava e nona semanas, as taxas de corrosão invertem uma tendência de queda desde o início do ensaio para um crescimento progressivo. Essa inversão já fora de certa forma observada na análise de EDS (Fig. 4.8) onde o revestimento do sistema AÇO-PPyE-RES manteve-se com boa integridade e sem contaminação na oitava semana, porém bem diferente do que se observara na décima quinta semana. A presença da camada de óxido entre o revestimento e o substrato nesse sistema, no período final de ensaio (Fig. 4.8), é considerada de pouca proporção, pois provocou baixas resistências de *bulk* medidas (cerca de 28 kΩ em média) quando comparadas as de outros sistemas.

Figura 4.29 – Resistência de *bulk* e taxas de corrosão durante as quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-PPyE-RES.

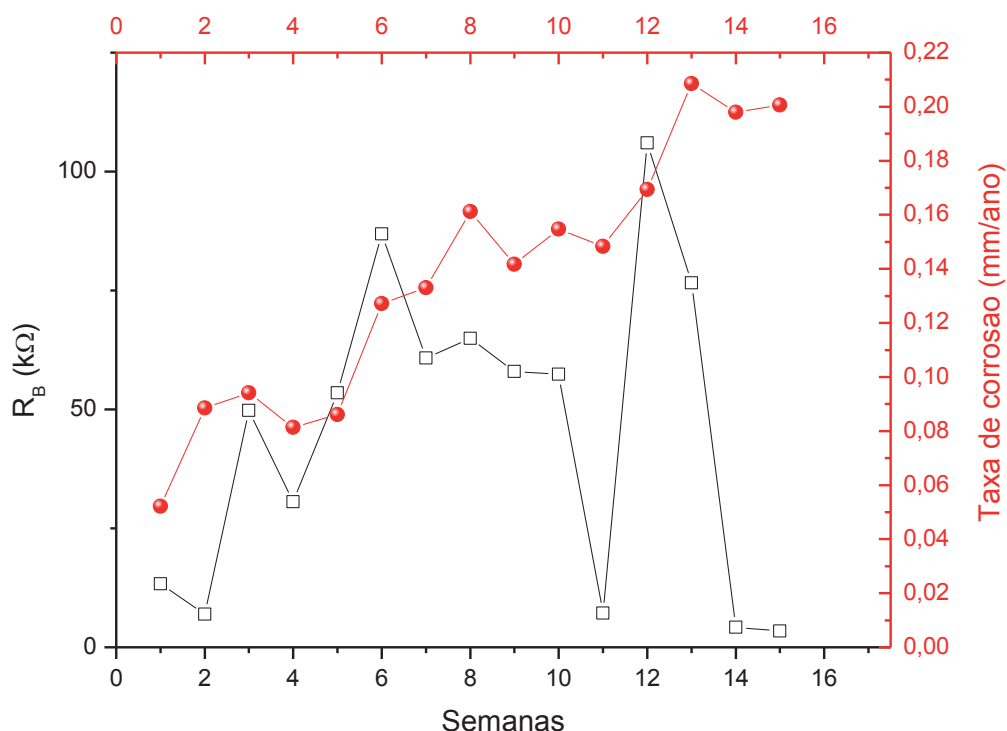


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5.7 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-BAC-RES

A Fig. 4.30, apresenta os gráficos dos comportamentos da resistência de *bulk* e da taxa de corrosão dos substratos de aço recobertos com biofilme de *S. aureus* e resina poliéster. Basicamente durante todo o ensaio, com exceções em duas semanas, foram percebidas tendências parecidas entre os dois parâmetros.

Figura 4.30 – Resistência de *bulk* e taxas de corrosão durante as quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO-BAC-RES.



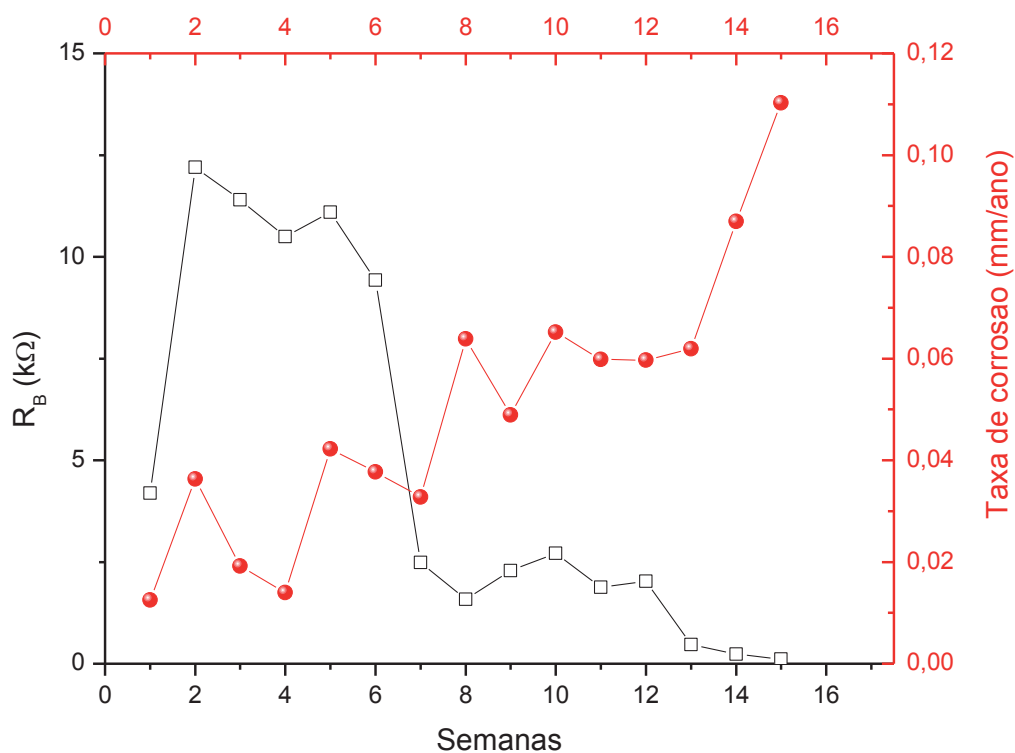
Fonte: Elaborada pelo autor.

A contaminação do substrato de aço por camadas de óxido de ferro foi provocada e identificada no gráfico pelas crescentes taxas de corrosão ocorrida no sistema durante as quinze semanas de ensaio. Mesmo assim, o sistema AÇO-BAC-RES permitiu a perda de massa percentual média de 7,7% no substrato de aço, sendo o segundo mais eficiente dentre os sistemas analisados nesta pesquisa. Por causa da presença do óxido de ferro, agindo como proteção anticorrosiva à região interna do material do substrato, foi percebida a tendência de aumento do R_B no seu gráfico presente na Fig. 4.30. Além disso, em termos de valores, sua resistência média em torno de 45 kΩ é considerada alta dentre os valores obtidos nos sistemas estudados nesta pesquisa e corrobora com as afirmações acima.

4.5.8 – Análise de Impedância do Sistema AÇO-PPy-BAC-RES

Esse é outro sistema com três camadas formadoras do revestimento (além do AÇO-PPyE-RES), uma de polipirrol eletrodepositado, outra camada de biofilme de *S. aureus*, e a última camada de resina poliéster. Assim, maior estabilidade física na estrutura desse tipo de revestimento de tripla camada foi constatada pelo fato desse sistema ter apresentado parâmetros de taxa de corrosão e perda de massa percentual média que lhe conferiram a melhor eficiência de proteção anticorrosiva neste trabalho.

Figura 4.31 – Resistência de *bulk* e taxas de corrosão durante as quinze semanas de exposição das amostras do sistema AÇO- PPy-BAC-RES.



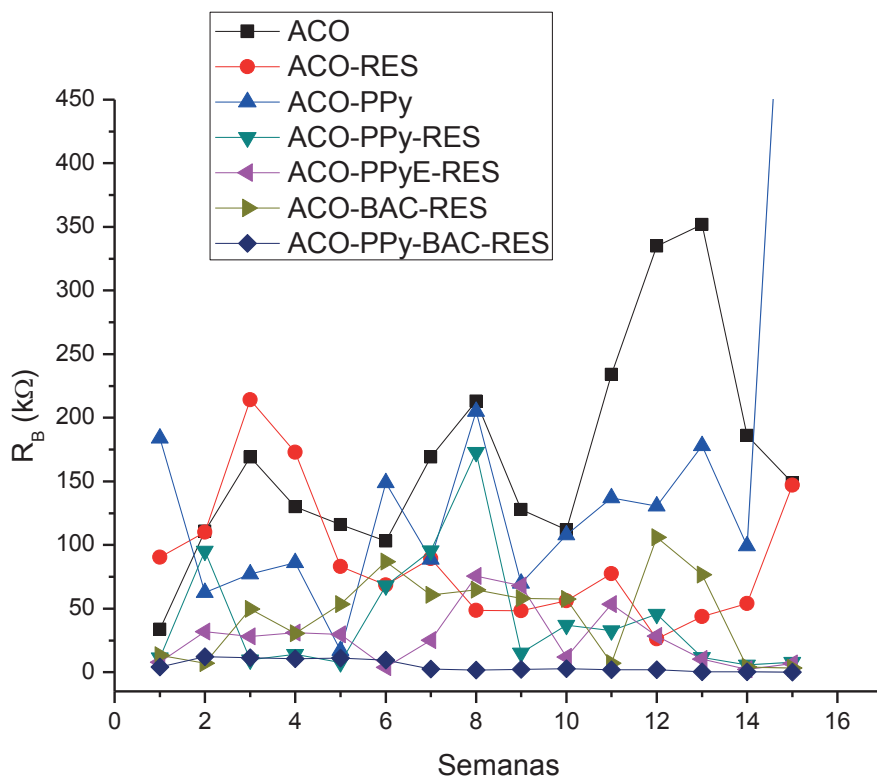
Fonte: Elaborada pelo autor.

A comparação entre taxa de corrosão e resistência de *bulk* pode ser feita a partir da observação dos seus gráficos na Fig. 4.31. Analisando o comportamento de forma global, é possível afirmar que os valores de

resistência de *bulk* tendem a cair e os das taxas de corrosão tendem a crescer. Os maiores índices de R_B observados até a sexta semana podem ser atribuídos ao impedimento da corrente elétrica provocada pelo biofilme que compõe o revestimento do sistema, pois como se verifica nos resultados do EDS (Fig. 4.8), o substrato de aço permanece preservado da contaminação oxidativa.

Importante considerar que mesmo com tendências inversas entre R_B e taxas de corrosão, os valores médios dos dois parâmetros no período de quinze semanas (que confirmam a eficiência do revestimento desse sistema como a melhor dentre os outros dessa pesquisa) ficam sempre em níveis baixos. A resistência de *bulk* no sistema AÇO-PPy-BAC-RES tem média menor que a de todos os outros revestimentos, ficando em torno de 9 kΩ, possuindo assim praticamente em todas as semanas do ensaio os menores valores desse parâmetro quando comparados com os dos outros sistemas conforme mostra a Fig. 4.32.

Figura 4.32 – Comparativo das resistências de *bulk* durante as quinze semanas de exposição entre as amostras dos sistemas de revestimentos aplicados



Fonte: Elaborada pelo autor.

Diante de todas as técnicas e análises as quais foram submetidos os substratos de aço de baixo carbono nos sistemas de proteção anticorrosiva propostos nesta pesquisa, seja pelo acompanhamento das perdas de massa por deterioração do material, seja pelo comportamento elétrico medido semanalmente, foi possível obter revestimentos com significativas capacidades de proteção contra os efeitos da corrosão em solução salina, onde o mais eficiente foi utilizado pelo sistema AÇO-PPy-BAC-RES.

Comparando os dois sistemas com resultados extremos, foi constatado que para o sistema AÇO, a taxa de corrosão média em quinze semanas de ensaio foi igual a 0,549 mm/ano, a perda de massa percentual média na décima quinta semana de imersão resultou em 23,3% em relação à massa inicial, e a EIE mostrou uma resistência de *bulk* média de praticamente 170 k Ω , indicando um impedimento alto da corrente elétrica por causa da elevada quantidade de óxido de ferro presente na superfície das amostras.

Para o sistema AÇO-PPy-BAC-RES, tem-se que em quinze semanas de imersão na solução salina, as amostras apresentavam 0,050 mm/ano de taxa de corrosão, uma perda de massa percentual média na décima quinta semana do ensaio de 4,3% em relação à massa inicial e um R_B obtido na EIE em média de 9 k Ω . Esses resultados indicam que o revestimento de PPy com biofilme de *S. aureus* e uma camada superior de resina poliéster apresentou a melhor característica de proteção anticorrosiva entre os revestimentos analisados nesta pesquisa.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O foco principal desta tese buscou alinhar os conhecimentos aplicados nas tecnologias convencionais de proteção anticorrosiva com sistemas biológicos modificados em prol de um revestimento que iniba satisfatoriamente os efeitos de corrosão em aços de baixo carbono. Baseado em um suporte polimérico de PPy e uma camada de biofilme de bactérias *S. aureus*, o revestimento obteve satisfatória capacidade de redução dos efeitos de corrosão.

A referida proteção anticorrosiva não convencional foi formada por películas tradicionalmente aplicadas e avaliadas entre os métodos de combate à corrosão já conhecidos. Para tanto, a interação entre o polímero condutor polipirrol e o biofilme formado a partir do crescimento das bactérias de *S. aureus* sobre polipirrol mostrou que a deposição do biofilme sobre o polímero diminui a rugosidade da película, assim como a área superficial do revestimento. Isso implica numa maior estabilidade química do revestimento e ainda maior resistência estrutural aos efeitos de degradação quando em contato com meios corrosivos. Quanto à adsorção entre as camadas, a avaliação feita pelo FTIR comprovou a forte interação entre elas, atendendo a uma característica esperada em revestimentos de barreira anticorrosivas.

O comportamento de sete sistemas de revestimentos diferentes foi acompanhado durante quinze semanas de ensaio de corrosão por imersão salina realizado no conjunto experimental adaptado para esta pesquisa. Os resultados das taxas de corrosão do sistema AÇO, ao serem comparados com os da literatura, serviram de referência aos dados de deterioração de metais ocorridos no ensaio aqui aplicado. A difratometria de raios-X por dispersão de energia realizada nos sistemas de proteção aplicados sobre os substratos de aço ensaiados evidenciou a inibição eficaz da contaminação por óxidos de ferro na metade do período de exposição ao meio corrosivo que o revestimento de PPy com biofilme e resina poliéster proporcionou. Importante lembrar que outro revestimento apresentou resultados similares aos do sistema citado no mesmo

período. Trata-se do revestimento que possuía uma camada de fibras de polipirrol desenvolvido pela técnica de eletrofiação.

Ainda quanto aos resultados do ensaio de imersão, os parâmetros da taxa de corrosão e das perdas de massa percentuais médias de todos os sistemas propostos foram comparados e atestaram a melhor qualidade de proteção do sistema AÇO-PPy-BAC-RES. Em relação aos substratos de aço sem revestimento (sistema AÇO), o revestimento a base de polímero com biofilme reduziu em mais de 80% as perdas de massa do metal, e ainda diminuiu em mais de 90% a taxa de corrosão média nos aços de baixo carbono testados neste trabalho. Ao ser submetido com os outros revestimentos à análise do comportamento elétrico pela espectroscopia de impedância elétrica, o revestimento do sistema AÇO-PPy-BAC-RES confirmou a menor presença de camadas contaminantes de óxidos de ferro, pois as baixas resistências de *bulk* medidas no referido sistema mostram que o baixo impedimento da corrente elétrica se dá pela ausência das camadas de tal contaminação.

Os resultados animadores obtidos pelo revestimento do sistema AÇO-PPy-BAC-RES impulsionam a perspectiva de um estudo que descreva o impacto econômico provocado pela aplicação do polipirrol com biofilme para proteção anticorrosiva. A análise econômica da biotinta aqui proposta, pode quantificar a redução nos prejuízos financeiros causados pela corrosão nos aços, de modo que os custos, investimentos e retorno no uso desse revestimento não convencional atestem e justifiquem sua aplicação em níveis industriais.

Pelas sínteses do polipirrol realizadas nessa pesquisa, e a deposição de biofilme bacteriano sobre esse polímero, pelos testes que comprovam a compatibilidade desses dois materiais em comporem um revestimento que diante do ensaio de corrosão apresenta resultados eficientes de proteção contra a deterioração em aços de baixos carbonos, é possível afirmar que o objetivo de contribuir com o retardamento dos efeitos de corrosão através de um revestimento biotecnológico foi alcançado. Dessa forma, um revestimento tradicional tem sua capacidade de proteção anticorrosiva ampliada quando utilizado com um recurso biológico abundante e que não necessita de

condições controladas ou refinadas para formar-se além do próprio ambiente em que se encontra inserido.

Ensaio de corrosão aplicados em tempos maiores de exposição dos substratos aos meios corrosivos podem ser realizados no futuro. A propensão crescente observada na décima quinta semana dos gráficos de perdas de massa percentuais médias sugere que um maior tempo de imersão poderia ampliar as considerações no comportamento da corrosão, além de contribuir para o desenvolvimento de um modelo descritivo dos efeitos de corrosão em períodos muito mais longos de exposição a meios agressivos, de modo que o tempo de vida do material quanto à sua degradação possa ser previsto. Além disso, outros tipos de ensaios como o de névoa salina, podem ser desenvolvidos para se testar os sistemas propostos neste trabalho.

A presente pesquisa pode contribuir ainda como ponto inicial de novos estudos abordando a aplicação de biofilmes sobre uma camada de fibras de polipirrol por eletrofiação. É possível que um suporte de fibras poliméricas, por sua porosidade, melhore os efeitos de barreira da interação com biofilmes de bactérias. Outras resinas, como a *epóxi*, podem compor uma camada alternativa à de poliéster para melhorar a adesão das camadas internas além de já serem usadas comercialmente como película anticorrosiva em ambientes salinos. Além disso, técnicas e metodologias podem ser desenvolvidas visando análise de revestimentos anticorrosivos com biofilmes mantidos em crescimento indeterminado, eliminando a manutenção ou reaplicação das películas tradicionais desgastadas com o uso nos ambientes agressivos. Dessa forma, estruturas metálicas projetadas para uso sob meios que favorecem o crescimento de bactérias e ao mesmo tempo podem ser nocivos à própria estrutura quanto a sua degradação, teriam uma proteção anticorrosiva que se reciclaria e se manteria pela dinâmica de formação do biofilme bacteriano. Como exemplo, componentes de aço postos em áreas de esgotos, águas marítimas próximas ao litoral e atacadas por despejo de resíduos ou mesmo em solo com relativa profundidade, poderiam ser protegidos por um biofilme que cresceriam favorecidos pelo ambiente ao qual estão impostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD-EL-NABEY, B. A.; ABDULLATEF, O. A.; EL-NAGGAR, G. A.; MATTER, E. A.; e SALMAN, R. M. Effect of Tween 80 Surfactant on the Electropolymerization and Corrosion Performance of Polyaniline on Mild Steel. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016. n. 11, p. 2721-2733;

AHMAD, S.; ASHRAF, S. M.; RIAZ, U. e ZAFAR, S. Development of novel waterborne poly(1-naphthylamine)/ poly(vinylalcohol)–resorcinol formaldehyde-cured corrosion resistant composite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 62; 32–39. 2008;

ALAM, Javed; RIAZ, Ufana e AHMAD, Sharif. Development of nanostructured polyaniline dispersed smart anticorrosive composite coatings. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008. n. 19, p. 882-888;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM B117: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. West Conshohocken: ASTM, 2011;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1141: Standard practice for the preparation of substitute ocean water. West Conshohocken: ASTM, 1999;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1654: Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments. West Conshohocken: ASTM, 2008;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G01: Standard practice for preparation, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. West Conshohocken: ASTM, 2003;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G31: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. West Conshohocken: ASTM, 2004;

ARAÚJO, Evando Santos. *Otimização de micro/nanofibras de polímeros biocompatíveis sintetizadas pela técnica de eletrospiação para aplicações farmacológicas*. 2015. 105 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, UFBA, Salvador, 2015;

ARAÚJO, E. S.; NASCIMENTO, M. L. F.; e OLIVEIRA, H. P. Influence of Triton X-100 on PVA Fibres Production by the Electrospinning Technique. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2013. Vol. 21, p. 39-43;

ARAVINDAN, N.; SANGARANARAYANAN, M. V. Influence of solvent composition on the anti-corrosion performance of copper–polypyrrole (Cu–PPy) coated 304 stainless steel. *Progress in Organic Coatings*, 2016. n. 95. p. 38-45;

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8094: Material metálico revestido e não revestido – corrosão por exposição à névoa salina – método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1983;

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2nd. ed. New York: Wiley, 2005. 595 p.;

BEREKET, Gözen e HÜR, Evrim. The corrosion protection of mild steel by single layered polypyrrole and multilayered polypyrrole/poly(5-amino-1-naphthol) coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2009. n. 65, p. 116-124;

BEREKET, G.; HÜR, E.; e SAHIN, Y. Electrochemical synthesis and anti-corrosive properties of polyaniline, poly(2-anisidine), and poly(aniline-co-2-anisidine) films on stainless steel. *Progress in Organic Coatings*, 2005. Vol. 54; 63–72;

BEZERRA, Karine Miranda; *et al.* Proteção do alumínio 2024 por filmes de polipirrol depositados em ácido p-tolueno sulfônico. *Revista Univap*, 2014. v. 20, n. 23, p. 111-121;

BISANHA, Leandro Duarte. *Proteção contra corrosão das ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F utilizando bicamadas do tipo polianilina e camadas de cerato*. 2014. 197 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Carlos, São Carlos, 2014;

BJARNSHOLT, Thomas; CIOFU, Oana; MOLIN, Soren; GIVSKOV, Michael; HOIBY, Niels. Applying insights from biofilm biology to drug development — can a new approach be developed? *Nature Reviews Drug Discovery*, 2013. n. 12, p. 791-808;

BOARI, Cleube Andrade; ALVES, Mariana Pereira; TEBALDI, Victor Maximiliano Reis; SAVIAN, Taciana Villela; e PICCOLI, Roberta Hilsdorf. Formação de biofilme em aço inoxidável por *Aeromonas hydrophila* e *Staphylococcus aureus* usando leite e diferentes condições de cultivo. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2009. Vol. 29, n. 4, p. 886-895;

BODE, H. W. A Method of Impedance Correction. *Bell System Technical Journal*, 1930. Vol. 9, p. 794-835;

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 600 p.;

CAPELOSSI, Vera Rosa. *Filmes finos a base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra corrosão de aços “galvannealed”*. 2011. 347 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, USP, São Paulo, 2011;

CARNEIRO, Elenilton Luis. *Publicação eletrônica* [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <erlon.cordeiro@gmail.com> em 25 jul. 2016;

CASTAGNO, K.R.L.; AZAMBUJA, D.S.; e DALMORO, V. *PPy/Montmorilonita como revestimento protetor à corrosão da liga Al-1100*. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 15 a 19 de Novembro de 2006;

CHIAVERINI, Vicente. *Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos*. 7 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. 599 p.;

CLSI. *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically*; Approved Standard-Ninth Edition. CLSI document M07-A9. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute, 2014;

COLPAERT, Hubertus. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. Revisão técnica: André Luiz V. da Costa e Silva. 4 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008. 652 p.;

EDUOK, Ubong; SULEIMAN, Rami; GITTENS, Jeanette; KHALED, Mazen; SMITH, Thomas J.; AKID, Robert; ALI, Bassam El; KHALIL, Amjad. Anticorrosion/antifouling properties of bacterial spore-loaded sol-gel type coating for mild steel in saline marine condition: a case of thermophilic strain of *Bacillus licheniformis*. *The Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 5, p. 93818-93830;

EL JAOUHARI, A.; LAABD, M.; BAZZAOU, E. A.; ALBOURINE, A.; MARTINS, J. I.; WANG, R.; NAGY, G.; BAZZAOU, M. Electrochemical and spectroscopical studies of polypyrrole synthesized on carbon steel from aqueous medium. *Synthetic Metals*, 2015. n. 209, p. 11-18;

FAGERLIND, Magnus, G.; WEBB, Jeremy, S.; BARRAUD, Nicolas; McDOUGALD, Diane; JANSSEN, Andreas; NILSSON, Patric; HARLÉN, Mikael; KJELLEBERG, Staffan; e RICE, Scott A. Dynamic modelling of cell death during biofilm development. *Journal of Theoretical Biology*, 2012. Vol. 295, p. 23-36;

FAZENDA, Jorge M. R. (coord.). *Tintas – ciência e tecnologia*. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2009. 1124 p.;

FELIPE, Maria Beatriz M. C. Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais. *Revista Virtual de Química*, Vol. 5 (4), p. 746-758, 2013;

FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1986. 556 p.;

GEMELLI, Enori. *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 178 p.;

GENTIL, Vicente. *Corrosão*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 353 p.;

GONZÁLEZ, Maria B.; e SAIDMAN, Silvana B. Corrosion protection properties of polypyrrole electropolymerized onto steel in the presence of salicylate. *Progress in Organic Coatings*, 2012. n. 75, p. 178–183;

GONZÁLEZ, M. B.; e SAIDMAN, S. B. Electrodeposition of bilayered polypyrrole on 316 L stainless steel for corrosion prevention. *Progress in Organic Coatings*, 2015. n. 78. p. 21-27;

GRUBAC, Zoran; RONCEVIC, Ivana Skugor; METIKOS-HUKOVIC, Mirjana. Corrosion properties of the Mg alloy coated with polypyrrole films. *Corrosion Science*, 2016. n. 102. p. 310-316;

HERRASTI, P.; e OCÓN, P. Polypyrrole layers for steel protection. *Applied Surface Science*, 2001. n. 172, p. 276-284;

HUANG, Z. M.; ZHANG, Y. Z; KOTAKI, M.; e RAMAKRISHNA, S. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and their Applications in Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2003. Vol. 63, p. 2223-2253;

IGNATOVA-IVANOVA, Tsveteslava V.; IBRJAM, Sevginar F.; ISMAILOV, Ismail E.; CHRISTOV, Ch.; IVANOV, Radoslav, I. Adhesion and surface growth of *Staphylococcus Aureus* and *Lactobacillus Plantarum* on various metals. *Journal of IMAB*, 2015. Vol. 21, issue 2. p. 793-796;

IGNATOVA-IVANOVA, Tsveteslava V.; IVANOV, Radoslav. Exopolysaccharides from lactic acid bacteria as corrosion inhibitors. *Acta Scientifica Naturalis*, 2016. Vol. 3, n. 1. p. 51-59;

INSTITUTO AÇO BRASIL. *Biblioteca Publicações Aço Brasil*, Rio de Janeiro, 2015 – Disponível em: <[http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Folder Economia 2015 site .pdf](http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Folder_Economia_2015_site.pdf)>, Acesso em: 18 mai. 2016;

INSTITUTO AÇO BRASIL. *Estatísticas de desempenho Aço Brasil*, Rio de Janeiro, 2016 – Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/arquivos/estatisticas/ESTATIS%20PDF/Preliminar_Abril_2016.pdf>, Acesso em: 19 mai. 2016;

JOHANSEN, Herbert Duchatsch. *Proteção contra a corrosão de ligas de alumínio com recobrimentos à base de cério e polímero condutor*. 2013. 111 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo/Universidade de Coimbra, São Carlos, 2013;

KAI, Wan; CHANGCHENG, Li; CUIJUAN, Xing; HAIZHOU, Zhao; LIANGMIN, Yu. Enhanced anticorrosion properties of epoxy coatings from Al and Zn based pigments. *Chemical Research in Chinese Universities and Springer-Verlag GmbH*. 2015. Vol. 31(4), p. 573-580;

KIU, Wan; CHANGCHENG, Li; CUIJUAN, Xing; HAIZHOU, Zhao; LIANGMIN, Yu. Enhanced anticorrosion properties of epoxy coatings from Al and Zn based pigments. *Chemical Research in Chinese Universities and Springer-Verlag GmbH*. 2015. Vol. 31(4), p. 573-580;

KOWALSKI, Damian; UEDA, Mikito; e OHTSUKA, Toshiaki. Self-healing ion-permselective conducting polymer coating. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. Vol. 20, p. 7630-7633;

KUMAR, A. Madhan; GASEM, Zuhair M. In situ electrochemical synthesis of polyaniline/f-MWCNT nanocomposite coatings on mild steel for corrosion protection in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, 2015. n. 78, p. 387-394;

LEI, Yanhua; OHTSUKA, Toshiaki; e SHENG, Nan. Corrosion protection of copper by polypyrrole film studied by electrochemical impedance spectroscopy and the electrochemical quartz microbalance. *Applied Surface Science*, 2015. n. 357, p. 1122-1132;

LIU, Andréa S. e OLIVEIRA, Maria A. S. Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution. *J. Braz. Chem. Soc*, 2007. Vol. 18, n. 1, p. 143-152;

LOS ANGELES TIMES. *Science Now – Obama to drug-resistant superbugs: We are coming after you*, Los Angeles, 2015 – Disponível em: <<http://www.latimes.com/science/sciencenow/la-sci-sn-antibiotic-resistance-bacteria-super-001-photo.html>>, Acesso em: 18 jul. 2016;

MACEDO, Ericleiton; OLIVEIRA, Patrícia S.; e OLIVEIRA, Helinando P. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015. Vol. 307-308, p. 108-114;

MAINER, F.B.; TAVARES, S. S. M.; FERNANDES, L. H.; PARDAL, J. M. e PINHEIRO, R.R. *Corrosão por Íons Férricos em Fluidos Ácidos Utilizados na Produção de Petróleo*. CIBEM 10, Porto, Portugal, 1779-1785, 2011;

McCONDA, David, B.; KARNES, Jonathan M.; HAMZA, Therwa; e LINDSEY, Brock A. A novel co-culture model of murine K12 osteosarcoma cells and *S. aureus* on common orthopedic implant materials: 'the race to the surface' studied in vitro. *Biofouling*, 2016. Vol. 32, n. 6, p. 627-634;

McFARLAND, J. The nephelometer: an instrument for estimating the number of bacteria in suspensions used for calculating the opsonic index and for vaccines. *The Journal of the American Medical Association*, 1907. N. 49, p. 1176;

MELCHERS, R. E. Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, 2003. n. 45, p. 923-940;

MELCHERS, R. E. Modeling of marine corrosion of steel speciment, in: KAIN, R. M.; YOUNG, W. T., (Eds.). *Corrosion Testing in Natural Waters*, ASTM STP 1300, 1997. v. 2, p. 20-33;

MELCHERS, R. E.; e JEFFREY, R. Influence of Water Velocity on Marine Immersion Corrosion of Mild Steel. *Corrosion Engineering Section (NACE)*, 2004. n. 60, p. 84-94;

MERÇON, Fábio; GUIMARÃES, Perdo Ivo Canesso e MAINER, Fernando Benedicto. Sistemas experimentais para o estudo da corrosão em metais. *Química Nova na Escola*, 2011. Vol. 33, n. 1, p. 57-60;

MERT, Basak Dogru. Corrosion protection of aluminum by electrochemically synthesized composite organic coating. *Corrosion Science*, 2016. n. 103. p. 88-94;

MICHU, Elleni; CERVINKOVA, Dana; BABAK, Vladimir; KYROVA, Kamila; e JAGLIC, Zoran. Biofilm formation on stainless steel by *Staphylococcus epidermidis* in milk and influence of glucose and sodium chloride on the development of ica-mediated biofilms. *International Dairy Journal*, 2011. Vol. 21, issue 3, p. 179-184;

MOHR, James E.; CARTER, Paul. B.; COCHRAN, George. W. An Infrared Spectrophotometric Study of Some Strains of *Staphylococcus aureus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1962. Vol. 10 (2), p. 176-179;

NAN, Li; YANG, Ke; e REN, Guogang. Anti-biofilm formation of a novel stainless steel against *Staphylococcus aureus*. *Materials Science and Engineering C*, 2015. n. 51, p. 356-361;

NASSAR, Hani M.; LI, Mingyun; e GREGORY, Richard L. Effect of Honey on *Streptococcus mutans* Growth and Biofilm Formation. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012. Vol. 78, p. 536-540;

NATESAN, Mariappan; SELVARAJ, Subbiah; MANICKAM, Tharmakkannu e VENKATACHARI, Gopalachari. *Corrosion behavior of metals and alloys in marine-industrial environment. Science and Technology of Advanced Materials*, 2008. Vol. 9, p. 1-7;

NUNES, Laerce de Paula e LOBO, Alfredo Carlos O. *Pintura Industrial na proteção anticorrosiva*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 250 p.;

OLIVEIRA, Helinando P. *Espectroscopia de impedância aplicada a sistema nanoestruturados e polímeros condutores*. 2004. 264 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Física, Departamento de Física, UFPE, Recife, 2004;

OLIVEIRA, Helinando. P.; SYDLIK, Stefanie. A.; e SWAGER, Timothy. M. Supercapacitors from Free-Standing Polypyrrole/Graphene Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. Vol. 117 (20), p. 10270 - 10276;

OMRANI, Abdollah; ROSTAMI, Hussein; e MINAEE, Razieh. Electrochemical synthesis of polypyrrole/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposite on copper for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 2016. n. 90, p. 331-338;

PAGEDAR, Ankita; e SINGH, Jitender. Influence of physiological cell stages on biofilm formation by *Bacillus cereus* of dairy origin. *International Dairy Journal*, 2012. Vol. 23, issue 1, p. 30-35;

PAUL, Subir. Model to Study the Effect of Composition of Seawater on the Corrosion Rate of Mild Steel and Stainless Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2011. Vol. 20 (3), p. 325-334;

QI, Kai; QIU, Yubing; CHEN, Zhenyu; e GUO, Xingpeng. Corrosion of conductive polypyrrole: Galvanic interactions between polypyrrole and metal substrates. *Corrosion Science*, 2015. Vol. 91, p. 272-280;

REN, Y. J.; CHEN, J.; ZENG, C. L.; LI, C.; HE, J. J. Electrochemical corrosion characteristics of conducting polypyrrole/polyaniline coatings in simulated environments of a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. n 41, p. 8542-8549;

ROBERGE, Pierre R. *Corrosion Engineering – Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill, 2008. 754 p.;

RYU, Haku; SHENG, Nan; OHTSUKA, T.; FUJITA, Sakae e KAJIYAMA, Hiroshi. Polypyrrole film on 55% Al–Zn-coated steel for corrosion prevention. *Corrosion Science*, 2012. n. 56, p. 67-77;

SAMIMI, Amir. The Investigation of Corrosion Management and Control Procedures in Oil Industry. *Australian Journal of International Social Research*, Vol. 1, p. 105-110, 2015;

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

SHACKELFORD, James F. *Introdução à ciência dos materiais para engenheiros*. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556 p.;

SCHÜTZ, Priscila. *Efeito de ácidos naftênicos na corrosão eletrolítica de aços para dutos de petróleo*. 2009. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2009;

SILVA, Rodrigo; CARDOZO, Herbert M.; FERREIRA, Carlos A.; MENEGUZZI, Álvaro. Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas. *Polímeros* [on line], 2012. Vol. 22, n. 3, p. 288-294;

SILVA JR., Fernando A. G.; QUEIROZ, Jefferson C.; MACEDO, Ericlilton, R.; FERNANDES, Antônio W. C.; FREIRE, Naiana B.; COSTA, Mateus M.; e OLIVEIRA, Helinando P. Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation. *Materials Science and Engineering C*, 2016. Vol. 62, p. 317-322;

SMITH, William F., HASHEMI, Javad. *Fundamentos de engenharia ciência dos materiais*. 5. ed. Porto Alegre: AMCGH, 2012. 712 p.;

SUN, Ji-Lu; ZHANG, Shao-Kang; CHEN, Xiao-Xue; CHEN, Jing-Yu; e HAN, Bei-Zhong. Growth properties of *Staphylococcus aureus* in biofilm formed on polystyrene plate. *African Journal of Microbiology Research*, 2012. Vol. 6, n. 13, p. 3284-3291;

SZCZUKA, Ewa; URBANSKA, Katarzyna; PIETRYKA, Marta; KAZNOWSKI, Adam. Biofilm density and detection of biofilm-producing genes in methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* strains. *Folia Microbiologica*, 2013. Vol. 58, issue 1, p. 47-52;

TEIXEIRA, Ana O. *Polímeros Condutores: Polipirrole*. Porto, 2013. 28 p. Apostila do Projeto FEUP 2013/2014 – Mestrado Integrado de Engenharia Química, Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto;

TEIXEIRA, V.M.; DOS SANTOS, E. C.; REZENDE, M.J.C. e D'ÉLIA, E. Estudo da ação inibidora do extrato de *camellia sinensis* na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. *Revista Virtual Química*, 2015. Vol. 7, n. 5, p. 1780-1794. Data de publicação na Web: 19 de julho de 2015;

THE SECRETARY OF AGRICULTURE, USA. FINKENSTADT, Victoria L.; COTE, Gregory L.; WILLETT, Julious. *Anti-Corrosion coating utilizing bacterial precipitated exopolysaccharides*. US20150218711 A1, 30 set. 2010, 6 ago. 2015;

TUCKER, N.; STANGER, J.; STAIGER, M. P.; RAZZAQ, H.; e HOFMAN, K. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fabrics & Fibers*, 2012. Vol. 7, p. 63-73;

TURHAN, Metehan C. Electrochemical polymerization and characterization of polypyrrole on Mg–Al alloy (AZ91D). *Synthetic Metals*, 2011. n. 161, p. 360-364;

UNGUREANU, Camelia; PIRVU, Cristian; MINDROIU, Mihaela; e DEMETRESCU, Ioana. Antibacterial polymeric coating based on polypyrrole and polyethylene glycol on a new alloy TiAlZr. *Progress in Organic Coatings*, 2012. Vol. 75, p. 349-355;

VATSALARANI, J.; GEETHA, S.; TRIVEDI, D.C. e WARRIER, P.C. Stabilization of zinc electrodes with a conducting polymer. *Journal of Power Sources*, 2006. n. 158; p. 1484–1489;

VAZ, Ednilson Luiz Silva; ACCIARI, Heloisa Andréa e CODARO, Eduardo Norberto. Um método para avaliar a taxa de corrosão. *Química Nova*, 2011. Vol. 34, n. 7, p. 1288-1290;

VAZQUÉZ-NORIEGA, Oscar E; GUZMÁN, Javier; GALLARDO-RIVAS, Nohra; REYES-GÓMEZ, Juan; MENDOZA-MARTÍNEZ, Ana M.; RIVERA-ARMENTA, José L.; PÁRAMO-GARCIA, Ulises. Polypyrrole films deposited on carbon-steel CS-1018 and its interaction with Mexican crude oil. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015. Vol. 10, p 1-14;

WAN, Ling-Shu; HUANG, Xiao-Jun e XU, Zhi-Kang. Diffusion and Structure of Water in Polymers Containing N-Vinyl-2-pyrrolidone. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007. Vol. 111 (5), p. 922 - 928;

WANG, Falong, ZHENG, Yansheng; MO, Chunyan; HU, Chuanbo; MO, Quian. Preparation of polypyrrole/Poly(N-methylpyrrole)/nano-ZnO Composite and Its Anticorrosive Performance. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015. Vol. 10, p. 6721 – 6731;

WANG, Xuan; LIN, Haibo; WANG, Jingyu; XIE, Bingyao; e HUANG, Weimin. Influence of the biofilm formation process on the properties of biofilm electrode material. *Materials Letters*, 2012. Vol. 78, p. 174-176;

WEB OF SCIENCE. Disponível em: <<http://apps-webofknowledge.ez21.periodicos.capes.gov.br/CitationReport.do?product=WO>

[S&search_mode=CitationReport&SID=2BWL VXjOiwJrW2lewrZ&page=1&cr_pg_id=5&viewType=summary&colName=WOS>](#), Acesso em: 01 jun. 2016;

WU, Wen-Shiann; CHEN, Chi-Chung; CHUANG, Yin-Ching; SU, Bo-An; CHIU, Yu-Hsin; HSU, Hui-Jine; KO, Wen-Chien; e TANG, Hung-Jen. Efficacy of combination oral antimicrobial agents against biofilm-embedded methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*, 2013. Vol. 46, p. 89-95;

ZHANG, Donghua. Preparation of Core-Shell Structured Alumina-Polyaniline Particles and Their Application for Corrosion Protection. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, p. 4372-4377, 2006;

ZHANG, J.; NEOH, K.G.; HU, X.; KANG E.T. Mechanistic insights into response of *Staphylococcus aureus* to bioelectric effect on polypyrrole/chitosan film. *Biomaterials*, 2014. n. 35, p. 7690-7698;

ZHENG, Leo. Y.; CONGDON, Robert. B.; SADIK, Omowunmi. A.; MARQUES, Cláudia. N. H.; DAVIES, David. G.; SAMMAKIA, Bahgat. G.; LESPERANCE, Leann. M.; TURNE, James. M. Electrochemical measurements of biofilm development using polypyrrole enhanced flexible sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. Vol. 182. p. 725-732.

APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DO DOUTORADO**ARTIGOS:**

NASCIMENTO, M. L. F.; ARAUJO, E. S.; **CORDEIRO, E. R.**; OLIVEIRA, A. H. P.; e OLIVEIRA, H. P. A literature investigation about electrospinning and nanofibers: histrocial trends, current status and future challenges. *Recent Patents on Nanotechnology*, v. 9, p. 76-85, 2015;

CORDEIRO, E. R.; FERNANDES, A. W. C.; PEREIRA, A. F. C.; COSTA, M. M.; NASCIMENTO, M. L. F.; e OLIVEIRA, H. P. Staphylococcus aureus biofilm formation on polypyrrole: and electrical overview. *Química Nova (Impresso)*, v. 38, p. 1075-1079, 2015.

RESUMOS:

CORDEIRO, E. R.; FERNANDES, A. W. C.; PEREIRA, A. F. C.; COSTA, M. M.; e OLIVEIRA, H. P. Sensores poliméricos para detecção eletroquímica de formação de biofilmes. In: XXXIII Encontro de Fisicos do Norte e Nordeste, 2015, Natal. *Anais do XXXIII Encontro de Fisicos do Norte e Nordeste*, 2015. v. 1. p. 19-19;

CORDEIRO, E. R.; COSTA, M. M.; e OLIVEIRA, H. P. Synthesis and electrical characterization of bacterial biofilms. In: Tech Connect World Innovation Conference & Expo, 2014, Washington. *Tech Connect World Innovation Conference & Expo Program Guide*, 2014;

CORDEIRO, E. R.; COSTA, M. M.; NASCIMENTO, M. L. F.; e OLIVEIRA, H. P. Electrical characterization of biofilms of staphylococcus aureus on surface of polypyrrole powder. In: XIII *Encontro da SBMat*, 2014, João Pessoa. Program Book of XIII Brazilian MRS Meeting, 2014. v. 1. p. 74-74;

CORDEIRO, E. R.; OLIVEIRA, H. P. Development of anticorrosive inks based on polypyrrole nanotubes templates. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia. *Anais do XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, 2013, 2013;

CORDEIRO, E. R.; OLIVEIRA, H. P.; NASCIMENTO, M. L. F. Caracterização de Filme a Base de Polipirrol - Estudos Preliminares para Aplicação como Revestimentos Protetores da Corrosão de Metais. In: XXXI *Encontro de Fisicos do Norte e Nordeste*, 2013, Campina Grande-PB. ID 309-4, 2013.