

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CURSO SUPERIOR DE BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

**IAGO NUNES FRIGINI  
RAFAELA VERGNA DE ANGELI**

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E  
ÓXIDO DE MANGANÊS PARA APLICAÇÃO ANTICORROSIVA: UMA ANÁLISE  
BIBLIOGRÁFICA**

ARACRUZ  
2021

**IAGO NUNES FRIGINI**

**RAFAELA VERGNA DE ANGELI**

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E  
ÓXIDO DE MANGANÊS PARA APLICAÇÃO ANTICORROSIVA: UMA ANÁLISE  
BIBLIOGRÁFICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Coordenadoria do Curso de Bacharelado em  
Química Industrial do Instituto Federal do Espírito  
Santo, como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Dr. Jadielson Lucas da Silva Antonio

ARACRUZ  
2021

(Biblioteca Professor José Maria Coutinho do Instituto Federal do Espírito Santo)

F897e Frigini, Iago Nunes.

Estudo da utilização de compósitos de polímeros condutores e óxido de manganês para aplicação anticorrosiva: uma análise bibliográfica/ Iago Nunes Frigini e Rafaela Vergna de Angeli. – 2021.

44 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Jadelason Lucas da Silva Antonio.

TCC (graduação) – Instituto Federal do Espírito Santo, Curso Superior em Bacharel em Química Industrial.

1. Polímeros condutores. 2. Nanocompósitos 3. Óxido de manganês. 4. Corrosão. I. Angeli, Rafaela Vergna de II. Antonio, Jadelason Lucas da Silva. III. Instituto Federal do Espírito Santo. IV. Título.

CDD 23: 547

**IAGO NUNES FRIGINI**  
**RAFAELA VERGNA DE ANGELI**

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E  
ÓXIDO DE MANGANÊS PARA APLICAÇÃO ANTICORROSIVA: UMA ANÁLISE  
BIBLIOGRÁFICA**

Aprovada em 24 de maio de 2021.

Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial,  
do Instituto Federal do Espírito Santo - Campus Aracruz,  
como requisito parcial para a obtenção do título de  
Bacharel em Química Industrial.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Jadielson Lucas da Silva Antonio  
Instituto Federal do Espírito Santo  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Pedro Vitor Morbach Dixini  
Instituto Federal do Espírito Santo  
(Membro Interno)

---

Prof. Dr. Thiago Matheus Guimarães Selva  
Instituto Federal do Rio Janeiro  
(Membro Externo)



*Emitido em 01/07/2021*

**FOLHA DE APROVAÇÃO-TCC N° 1/2021 - ARA-DPPE (11.02.16.04)**

**(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)**

*(Assinado digitalmente em 01/07/2021 14:22 )*

JADIELSON LUCAS DA SILVA ANTONIO  
PROFESSOR DO ENSINO BASICO TECNICO E TECNOLOGICO  
ARA - CCQI (11.02.16.01.03.02.09)  
Matrícula: 2410931

*(Assinado digitalmente em 05/07/2021 11:10 )*

PEDRO VITOR MORBACH DIXINI  
PROFESSOR DO ENSINO BASICO TECNICO E TECNOLOGICO  
ARA - CCQI (11.02.16.01.03.02.09)  
Matrícula: 1124236

*(Assinado digitalmente em 05/07/2021 15:56 )*

THIAGO MATHEUS GUIMARÃES SELVA  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: \*\*\*.075.034.\*\*

Visualize o documento original em <https://sipac.ifes.edu.br/documentos/> informando seu número: **1**, ano: **2021**, tipo:  
**FOLHA DE APROVAÇÃO-TCC**, data de emissão: **01/07/2021** e o código de verificação: **2604579a95**

## **Agradecimentos**

Primeiramente, agradecemos à Deus por nos guiar e permitir chegarmos aqui ao fim dessa graduação apesar de todas as dificuldades que enfrentamos.

Deixamos nosso agradecimento especial aos nossos familiares que nos apoiaram e incentivaram durante os estudos e em momentos difíceis durante o período de graduação.

Agradecemos também aos amigos que sempre estiveram conosco durante a graduação ajudando e dando apoio durante os estudos e também nos proporcionando momentos marcantes.

Deixamos nosso agradecimento ao Prof. Jadielson Lucas por todos os ensinamentos e pela dedicação em nos orientar neste projeto.

Agradecemos ao Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Aracruz, que foi a sede de nossa formação e a todos os professores que passaram pela nossa turma durante esses anos de estudo, pois, foram fundamentais para nosso aprendizado e formação profissional e pessoal.

Aos orientadores de Iniciação científica, que foram de grande suporte para nos ajudar a colocar em prática nossos aprendizados.

Agradecemos também a todos os cientistas que buscam a cada dia inovar e desenvolver novas idéias para melhorar a sociedade.

Por fim, mas não menos importante, deixamos nosso agradecimento a cada um de nós mesmos que nos esforçamos para chegar até aqui e escolhemos trabalhar em dupla nesta fase final do curso, tendo uma boa convivência e amizade.

## RESUMO

A corrosão é o processo de deterioração/oxidação de materiais que ocorre de forma espontânea e gradual de acordo com o meio de interação do mesmo. Cada vez mais faz-se necessário estudos a respeito de propriedades com boa capacidade para inibir o processo oxidativo, pois sua ocorrência pode gerar problemas indesejados e até mesmo grandes acidentes em indústrias e outros setores. O presente trabalho de conclusão de curso teve como foco realizar uma revisão bibliográfica voltada ao estudo da plausível utilização de compósitos de polianilina/polipirrol nanoestruturado, polímeros condutores, com nanopartículas de  $MnO_2$  (óxido metálico) para aplicação em aço carbono a fim de protegê-lo contra agentes corrosivos. Os polímeros condutores se destacam por suas excelentes propriedades eletroquímicas, baixo custo, estabilidade química e por sua capacidade de formar sistemas inteligentes respondendo à estímulos elétricos. Estas características têm levado vários pesquisadores a estudarem a aplicação dos polímeros condutores no combate à corrosão. Entre os polímeros condutores estudados para este fim, a polianilina e o polipirrol têm sido bastante explorados. No entanto, os polímeros condutores apresentam algumas limitações para aplicação em corrosão, principalmente no que se refere às propriedades mecânicas e aderência na superfície do metal. Visando potencializar a aplicação de polímeros condutores no combate à corrosão, uma das estratégias adotadas é a formação de nanocompósitos de polímeros condutores e óxidos metálicos. O foco deste trabalho será estudar a viabilidade de formação de compósitos de polianilina/polipirrol e nanopartículas de  $MnO_2$ , pois acredita-se que a versatilidade destes sistemas poderá oferecer interessantes características para serem exploradas contra a corrosão de metais.

**Palavras chave:** Polímeros Condutores. Nanocompósitos. Óxido de manganês IV. Corrosão.

## ABSTRACT

Corrosion is the process of deterioration / oxidation of materials that occurs spontaneously and gradually according to the medium of interaction. More and more studies are needed regarding properties with suitable capacity to inhibit the oxidative process, as their occurrence can generate unwanted problems and even major accidents in industries and other sectors. The present work of completion of course focused on conducting a bibliographic review aimed at studying the plausible use of nanostructured polyaniline/polypyrrole composites, conductive polymers, with nanocomposites of MnO<sub>2</sub> (metallic oxide) for application in carbon steel in order to protect it against corrosive agents. Conductive polymers stand out for their excellent electrochemical properties, low cost, chemical stability, and for their ability to form intelligent systems responding to electrical stimulus. These characteristics have led several researchers to study the application of conductive polymers to combat corrosion. Among the conducting polymers studied for this purpose, polyaniline and polypyrrole have been widely explored. However, the conducting polymers present some limitations for application in corrosion, especially with regard to mechanical properties and adhesion to the metal surface. In order to enhance the application of conducting polymers in corrosion control, one of the strategies adopted is the formation of nanocomposites of conducting polymers and metal oxides. The focus of this work will be to study the feasibility of forming composites of polyaniline/polypyrrole and MnO<sub>2</sub> nanoparticles, because it is believed that the versatility of this system may offer interesting characteristics to be exploited against metal corrosion.

**Keywords:** Conductive Polymers. Polyaniline. Nanocomposites. Manganese oxide IV. Corrosion.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	8
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	11
2.1. OBJETIVO GERAL .....	11
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO .....	11
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	12
3.1. CORROSÃO .....	12
3.2. POLÍMEROS CONDUTORES .....	14
3.3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES .....	16
3.4. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES .....	18
3.5. POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS EM CORROSÃO .....	23
3.5.1. Mecanismo de proteção dos polímeros condutores contra a corrosão .....	24
3.5.2. Troca iônica e seu efeito sobre proteção contra corrosão no polímero condutor .....	28
3.5.3. Propriedade de autocura dos polímeros condutores .....	28
3.6. A POLIANILINA E O POLIPIRROL .....	30
3.7. NANOESTRUTURAS DE POLÍMEROS CONDUTORES .....	33
3.8. NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E ÓXIDOS METÁLICOS APLICADOS EM CORROSÃO .....	34
<b>4. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	38
<b>5. REFERÊNCIAS</b> .....	39

## 1. INTRODUÇÃO

Corrosão é o nome dado ao processo de deterioração/oxidação gradual e espontâneo de materiais a partir de transformações químicas, eletroquímicas ou físicas gerado pela interação dos mesmos com o ambiente, ocorrendo de forma variada de acordo com o meio atmosférico em que se encontram. Geralmente em metais, esses desgastes são chamados de corrosão metálica e são provenientes também do contato com água, oxigênio ou a partir de esforços mecânicos (GENTIL, 2011).

A corrosão é um grande problema para a sociedade moderna. O esforço da comunidade científica na área de corrosão é justificado pelo grande gasto anual que se tem devido aos problemas causados pela corrosão. Estudos recentes avaliam que o impacto da corrosão do aço na economia consome entre 1% e 5% do PIB dos países. No Brasil, em 2015, o número era de 4%, o equivalente a R\$ 236 bilhões. Estima-se também que apenas nos Estados Unidos mais de 100 bilhões de dólares são gastos anualmente (GRANDES CONSTRUÇÕES, 2017). Além disso, há sempre o risco de a corrosão levar a perdas humanas, devido a acidentes que são recorrentes do processo de corrosão. Alguns exemplos de acidentes são o rompimento de caldeiras industriais, vazamento nos dutos de interligação de refinarias, queda de pontes e viadutos, que podem ser apontados como causa a fadiga dos materiais devido ao processo de deterioração (CETESB, 2019). Portanto, é essencial haver manutenção dos materiais para evitar o desgaste pelo processo de corrosão. Surge então, a demanda por sistemas cada vez mais eficientes para retardar o processo de corrosão.

Várias estratégias têm sido utilizadas para tentar inibir o máximo possível a corrosão na superfície de um metal. Alguns métodos de controle são baseados na modificação do meio corrosivo, modificação do metal ou dos revestimentos protetores. A galvanização do metal, que é um dos métodos mais eficazes no controle da corrosão, consiste em cobrir o metal com um filme compacto de zinco. Tem-se também os revestimentos poliméricos (tintas) que são métodos muito utilizados atualmente como forma de proteção física dessas superfícies, pois ajudam a evitar a exposição do metal ao ar e à água. No entanto, seja qual for o método utilizado, a corrosão sempre irá acontecer. (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018, p. 568).

Uma recente estratégia que está sendo explorada são os revestimentos com polímeros condutores. Estes polímeros são formados por grandes estruturas de cadeias carbônicas que contêm duplas ligações conjugadas (ligações duplas e simples alternadas) que faz com que o polímero possa sofrer um processo redox e conduzir eletricidade através do fluxo de elétrons  $\pi$  ao longo de sua cadeia polimérica. Durante este processo, as ligações  $\sigma$  conseguem ser mantidas e são responsáveis por manter a estrutura da molécula estável. Quando o polímero condutor é oxidado ou reduzido adquirindo cargas elétricas, contra-íons são aderidos a sua estrutura, processo que é conhecido como dopagem em analogia ao que acontece nos semicondutores convencionais. Dependendo do estado de dopagem, o polímero condutor pode passar de sua forma isolante a adquirir uma forma de semicondutor e até de um condutor comparáveis aos metais (OHTSUKA, 2012).

Entre os diferentes polímeros condutores a Polianilina (PANI) tem se destacado nos estudos de combate à corrosão. Segundo Faez *et al.* (2000) a polianilina (PANI) é um polímero condutor que possui propriedades que o tornam promissor quando utilizado em revestimentos para proteção de metais no processo anticorrosivo. Seus filmes protetores dificultam a penetração de agentes corrosivos, criando assim uma espécie de barreira para inibi-los. É um polímero de baixo custo e fácil síntese e obtenção, além de possuir uma estrutura versátil e com boa estabilidade. Esses revestimentos, quando combinados com o processo nanotecnológico podem se tornar ainda mais atraentes no processo anticorrosivo por possuírem partículas na escala nanométrica. Essas partículas possuem elevada área superficial, o que permite uma melhor interação com as cadeias de polímeros, podendo assim, gerar mudanças significativas de propriedades, melhorando a permeabilidade, as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste.

Outro polímero condutor que também vem sendo explorado em sistemas contra a corrosão é o polipirrol (Ppi). Também se caracteriza por ser um polímero de fácil síntese, alta condutividade elétrica e boa estabilidade química. Beck *et al.* tem mostrado que filmes de Ppi depositados sobre o ferro formam uma barreira física protetora contra agentes químicos agressivos ao ferro, podendo ainda atuarem como inibidores poliméricos e alterarem o potencial do material revestido para valores onde a taxa de corrosão é menor.

Apesar de apresentarem excelentes propriedades, como as citadas acima, os polímeros condutores também apresentam algumas limitações. Uma delas é que o efeito de barreira é prejudicado pela porosidade do filme polimérico. Outra está relacionada a questão de a aderência do filme do polímero condutor à superfície do metal não ser tão eficiente. Temos de considerar também o fato de o processo de consumo de carga armazenada no polímero condutor que pode ser utilizada para oxidar a superfície do metal para resultar na formação de uma camada passivada de óxido ser um processo irreversível. Para contornar estas limitações, tem-se trabalhado além no processo de nanoestruturação a formação de compósitos com óxidos de metais de transição.

Neste contexto, este projeto busca fazer um levantamento bibliográfico sobre a síntese de compósitos de polímeros condutores nanoestruturados e nanopartículas de óxido de manganês para possível aplicação na resistência a corrosão do aço. Vale ressaltar sempre que um dos principais objetivos de um projeto de pesquisa faz referência a uma das atividades mais importantes da humanidade: a busca por novos conhecimentos. Além da formação de recursos humanos com alta capacidade crítica, espera-se sempre que novos conhecimentos ajudem a humanidade a melhorar sua qualidade de vida.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Este projeto visa ser uma fonte bibliográfica, tendo como referência livros, periódicos, teses, artigos, dissertações e outras fontes como informações que ajudem a desenvolvê-lo.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

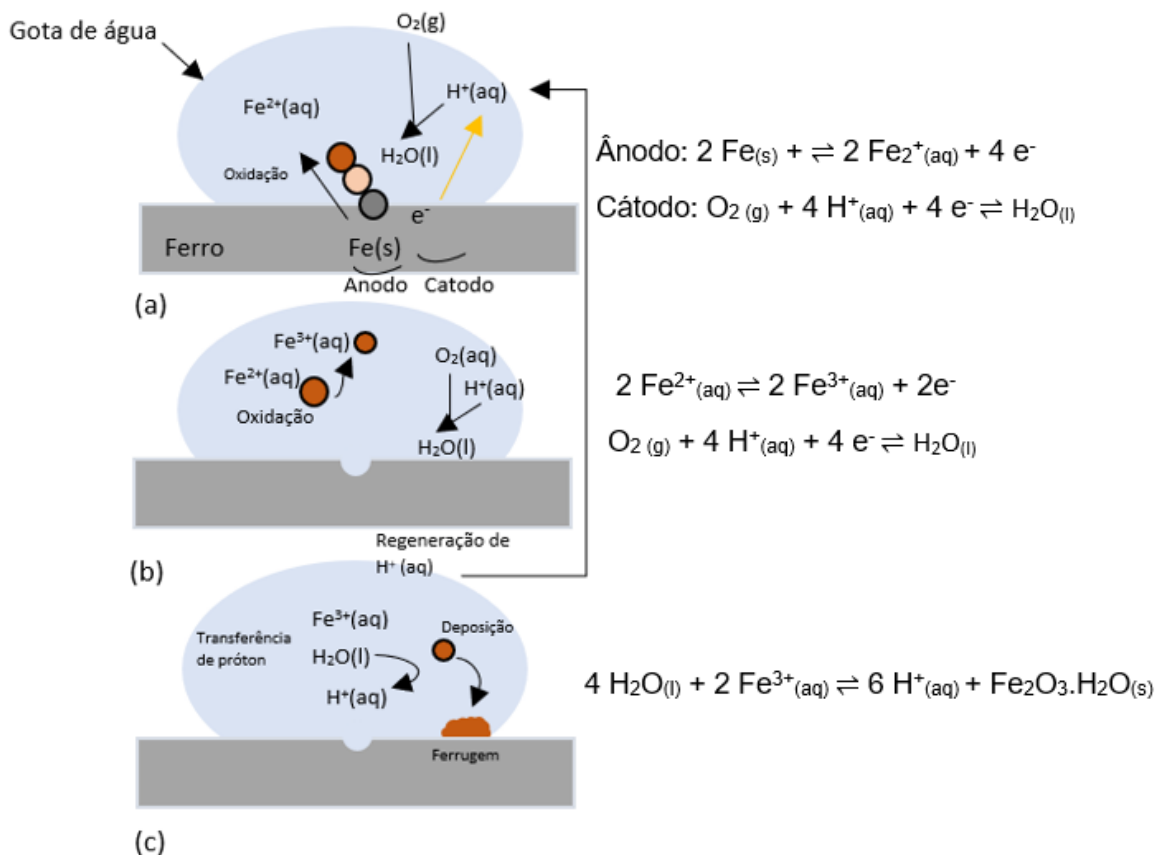
- Estudar os mecanismos de proteção dos polímeros condutores contra a corrosão;
- Estudar as implicações experimentais da síntese de sistemas de polímeros condutores voltados à atividade anticorrosiva no aço;
- Analisar através de levantamento bibliográfico em livros, periódicos, teses, artigos e dissertações a potencialidade de nanocompósitos de polímeros condutores e óxido de manganês IV para aplicação anticorrosiva.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. CORROSÃO

A corrosão metálica é definida como a oxidação de um metal e que tem como principal responsável a água juntamente com o oxigênio. Pegando como exemplo o ferro, que é o principal componente do aço, a corrosão desse material no meio ambiente acontece quando ele está exposto ao ar úmido, isto é, na presença de  $O_2$  e  $H_2O$ . A Figura 1 ilustra esse processo.

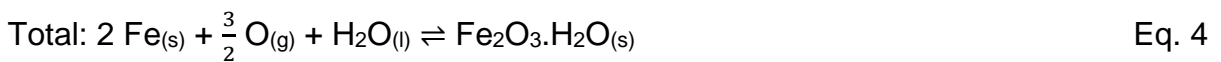
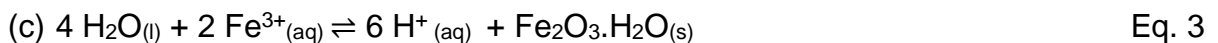
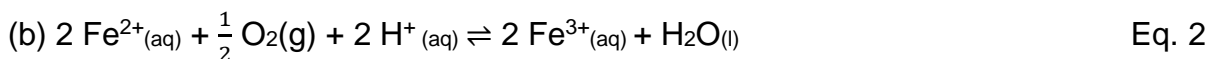
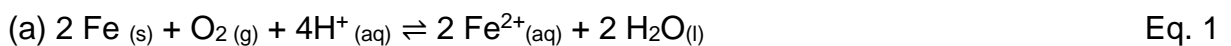
Figura 1 – Demonstração do processo de corrosão em Fe metálico.



Fonte: Adaptado de Atkins (2018)

Nesse esquema, a gota de água na superfície do ferro pode funcionar como um eletrólito, uma vez que geralmente apresenta íons em sua composição, dando origem a uma pequena célula eletroquímica, na qual podemos fazer as seguintes observações: (a) oxidação do ferro ocorre em um ponto fora de contato com o oxigênio do ar, geralmente na região central da gota. Neste ponto, a superfície do

metal funciona como um anodo e o  $\text{Fe}^{2+}$  é produzido. Já o metal fora da gota serve como catodo onde ocorre a redução do  $\text{O}_2$  na presença de  $\text{H}^+(\text{aq})$  formando água; (b) o  $\text{Fe}^{2+}$  produzido no anodo é oxidado pelo oxigênio dissolvido na água dando origem ao  $\text{Fe}^{3+}$ . Observa-se novamente o funcionamento de uma pequena célula galvânica neste processo; e por último, (c) íons  $\text{Fe}^{3+}$  reagem com a água se precipitando na forma óxido de ferro(III) hidratado, um sólido marron característico da ferrugem. Nesta reação, íons  $\text{H}^+$  são liberados e servirão como catalisadores do processo corrosão do ferro. O processo total pode ser demonstrado através do esquema de equações a seguir, que seguem os processos ilustrados na Figura 1.



É importante citar que a água se torna um melhor condutor de eletricidade quando existe a presença de íons dissolvidos. Nestas condições, o processo de corrosão é acelerado. Isso pode ser observado em cidades costeiras onde a presença da maresia torna o ambiente bastante agressivo aos metais expostos.

Termodinamicamente, o processo de corrosão ocorre de forma espontânea, sendo uma tendência natural dos metais voltarem a sua forma mais estável na qual são encontrados na natureza, que geralmente é na forma de óxidos. Dependendo das condições do meio, a corrosão pode ocorrer em uma cinética relativamente rápida. Por isso, até hoje se tem uma grande dificuldade em vencer a corrosão de metais e isso tem levado à grandes perdas anuais.

Ao se conhecer os mecanismos da corrosão eletroquímica torna-se possível o estudo de formas de combatê-la. O modo mais simples de impedir esse processo são as pinturas nas superfícies metálicas. Esses revestimentos formam uma barreira contra a exposição ao ar e a água. Todavia existem métodos mais eficazes como é o caso da galvanização, que consiste em cobrir o metal com uma camada compacta de zinco.

Esse metal fica abaixo do ferro na série eletroquímica. Assim, quando um arranhão ou fissura expuser o ferro que está sobre o zinco, este último, um redutor mais forte, libera seus elétrons para o ferro. Dessa forma o zinco se oxida no lugar do ferro (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018, p. 568). De qualquer forma, até o presente momento, seja qual for o método utilizado, a corrosão sempre irá ocorrer em algum momento. Hoje, está surgindo o que chamamos de sistemas inteligentes contra a corrosão. Os polímeros condutores se enquadram dentro destes sistemas.

### 3.2. POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros são constituídos por monômeros interligados entre si dando origem a longas cadeias, geralmente materiais orgânicos por serem constituídos principalmente por moléculas de carbono e hidrogênio. Os polímeros são representados por grande número de substâncias, uma parte delas ocorrem de forma natural e outras sintéticas. Sua forma sintética só começou a ser desenvolvida no início do século 20 e era utilizado apenas como isolante elétrico e térmico.

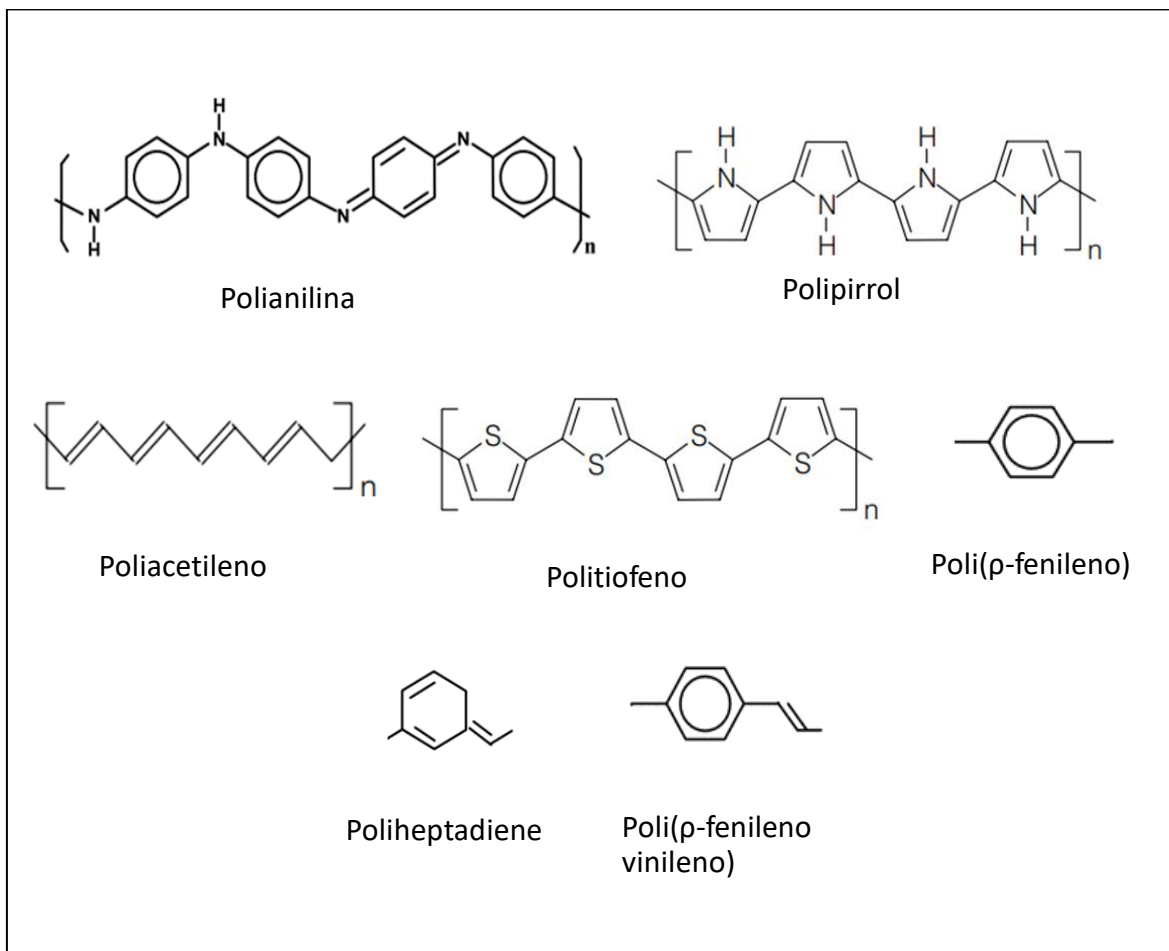
O passo decisivo para a utilização dessa classe de materiais como uma estrutura condutora ocorreu por volta dos anos 50 e veio com a idéia de associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros a partir da incorporação de cargas condutoras. Foi observado que a resistência elétrica se tornava menor quando o negro de fumo ou fibras metálicas eram incorporadas à matriz dos polímeros e que esses materiais seguiam a Lei de Ohm. Porém, da forma como foram obtidos eles apresentavam características extrínsecas, pois a carga condutora era adicionada. Somente mais tarde conseguiu-se produzir polímeros que conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras. A descoberta aconteceu de forma acidental no laboratório do Hideki Shirawaka do Instituto de Tecnologia de Tóquio. (FAEZ *et al.* 2000) Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), um estudante de Shirakawa acabou por produzir um lustroso filme prateado parecido com uma folha de alumínio. Ao verificar o método, o estudante percebeu que havia adicionado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior do que era necessário. Foi verificado que o filme prateado poderia apresentar a condutividade consideravelmente aumentada dopando-o com quantidades controladas de



halogênios. Esta descoberta levou a síntese de novos polímeros condutores intrínsecos. Todo este trabalho teve grande reconhecimento científico levando-o ao tema do prêmio Nobel da Química em 2000.

A Figura 2 apresenta a estrutura de alguns tipos de polímeros condutores. Podemos observar a conjugação entre as ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica, como citado anteriormente. É devido a essa conjugação que elétrons desemparelhados e deslocalizados ficam distribuídos ao longo da cadeia do polímero.

Figura 2 - Estrutura de polímeros condutores conjugados

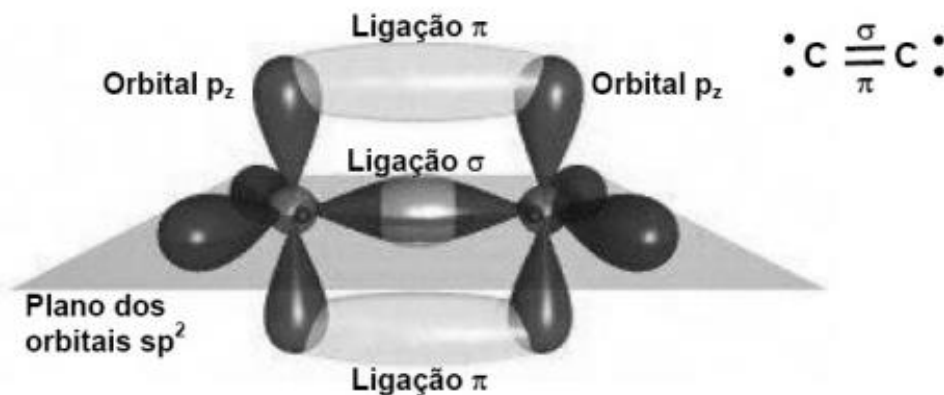


Fonte: Próprio autor

Na química, tem-se que ligações covalentes duplas são constituídas por uma ligação  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ , onde, a primeira gera uma forte ligação devido a sobreposição dos orbitais, que dão origem a uma ligação covalente entre os átomos enquanto que a segunda é mais fraca por ser menos localizada. Essa deslocalização da ligação  $\pi$  faz

com que o polímero deixe de ser isolante e passe a ser um semiconductor, conduzindo assim, uma pequena quantidade de corrente elétrica devido a excitação dos elétrons  $\pi$ , como será explicado mais adiante. A Figura 3, apresenta a disposição dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  em uma ligação dupla entre dois átomos de Carbono.

Figura 3 – Orbitais híbridos do carbono formando as ligações  $\sigma$  e  $\pi$



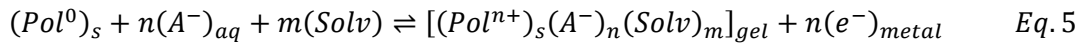
Fonte: Padilla (2010)

O entendimento das propriedades elétricas dos polímeros condutores levaram um certo tempo de estudo para serem entendidas. A medida que os polímeros condutores foram sendo explorados, constatou-se que o polímero condutor pode passar diretamente de isolante para condutor ao ocorrer o processo de oxidação/redução em sua cadeia de elétrons, levando ao processo de troca de íons entre o interior e o exterior da cadeia polimérica.

### 3.3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES

A discussão sobre as propriedades elétricas dos polímeros condutores está focada principalmente no processo de oxidação de sua cadeia polimérica. Quando um polímero condutor é exposto a um processo oxidativo, elétrons  $\pi$  são removidos de sua estrutura levando-o a adquirir uma configuração de dopagem à medida que um ânion é incorporado na sua estrutura polimérica para neutralizar as cargas devido ao processo de oxidação. Esse tipo de processo é conhecido como dopagem do tipo-p em analogia à dopagem dos semicondutores convencionais. Quimicamente, a dopagem

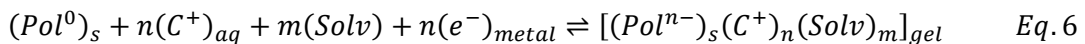
do tipo-p nos polímeros condutores é ilustrada pela equação 5, abaixo.



Onde:

- $Pol^0$ : corresponde a cadeia polimérica neutra;
- $A^-$ : é o contra íon de carga negativa presente na solução eletrolítica;
- $Solv$ : representa moléculas do solvente.
- $n$ : é o número de mol de elétrons  $\pi$  removidos da cadeia do polímero;
- $m$ : é o número de mol de moléculas de solvente que entram na estrutura do polímero.

A dopagem nos polímeros condutores também pode ocorrer via redução da cadeia polimérica resultando na dopagem do tipo-n. Neste caso, íons de cargas positivas juntamente com a água de hidratação são “aderidos” à cadeia polimérica reduzida. Este processo é ilustrado na equação 6 a seguir.

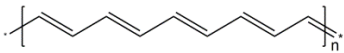
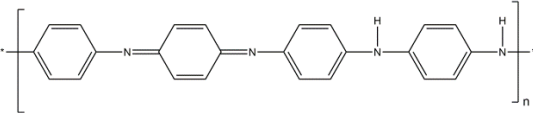
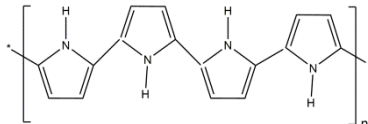
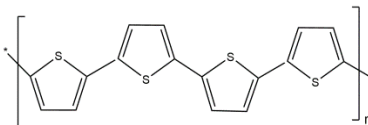
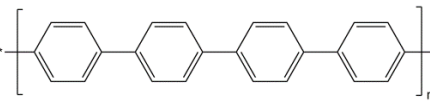
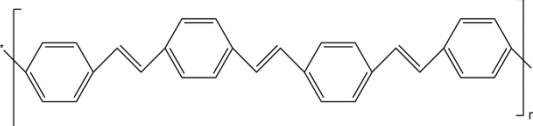


onde  $C^+$  representa o cátion que irá compor a dopagem do polímero.

A condutividade do polímero condutor, assim como acontece nos semicondutores convencionais, depende do grau de dopagem, sendo possível modular a condutividade do material. No caso dos polímeros condutores, essa modelagem pode ocorrer de forma simples e prática, bastando realizar um processo de oxidação/redução da cadeia polimérica. Ressalta-se ainda que o processo de dopagem nos polímeros condutores é reversível, sendo o nível de dopagem diretamente relacionada com a quantidade de íons que estão incorporados na matriz polimérica. Isso garante uma ampla faixa de condutividade ao polímero condutor, passando de isolante quando o grau de dopagem é nula e podendo chegar a um nível de condutividade comparada aos dos metais nos graus mais elevados de dopagem. É importante colocar que a mudança no contra íon também pode influenciar no comportamento eletroquímico do polímero uma vez que sua condutividade elétrica

também está associada à mobilidade eletroforética do contra íon no meio (SOLEYMANI et al. 2009). A Tabela 1, apresenta a faixa condutividade elétrica de diferentes polímeros.

Tabela 1 - Condutividade elétrica de polímeros

Polímero condutor	Condutividade / S cm <sup>-1</sup>	Tipos de dopagem p ou n
 Poliacetileno	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup>	n, p
 Polianilina	10 a 10 <sup>3</sup>	
 Polipirrol	600	P
 Politiófeno	200	P
 Poli(p-fenileno)	500	P
 Poli(p-fenileno vinileno)	1	

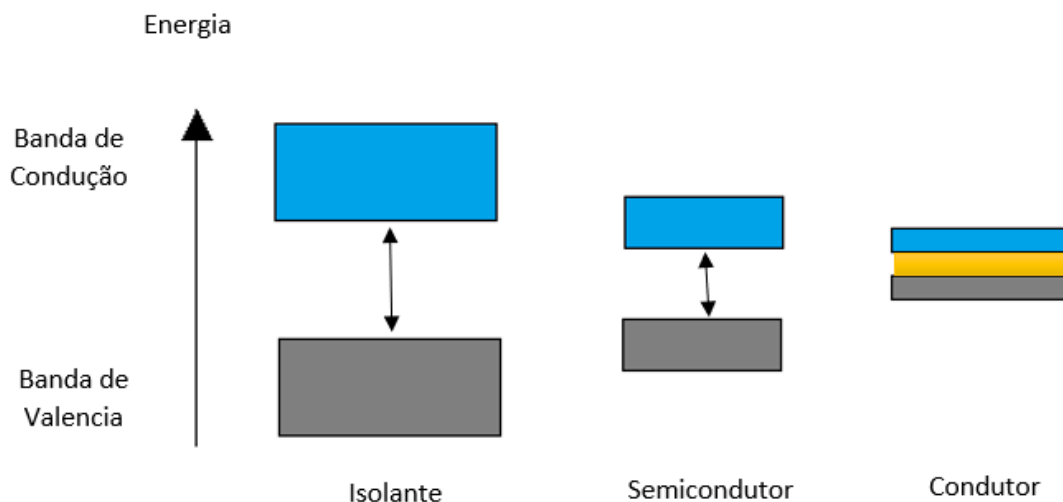
Fonte: Adaptado de Brédas (1985)

### 3.4. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES

As propriedades eletrônicas dos polímeros condutores não foram tão simples de serem entendidas inicialmente. A princípio, o “modelo de bandas” aplicado aos

semicondutores convencionais foi utilizado baseando-se no processo de dopagem do material. Neste modelo, leva-se em consideração a diferença de energia entre o orbital LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e o orbital HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*). Este modelo está baseado na teoria do orbital molecular onde a combinação de orbitais ligantes leva à formação da banda de valência e a combinação de orbitais antiligantes leva à formação da banda de condução. O orbital HOMO é o orbital mais energético da banda de valência, enquanto o orbital LUMO é o orbital de menor energia encontrado na banda de condução. A condutividade do material vai depender do gap de energia entre o LUMO e o HOMO, uma vez que é necessário haver a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Se o gap energético for elevado, será muito difícil ocorrer o salto energético e o material se classificará como um isolante. Se o gap de energia for intermediário o material se comportará como um semicondutor e se for muito baixo o material apresentará propriedades condutoras. A Figura 4 ilustra este modelo através de um diagrama de energia.

Figura 4 – Diagrama das bandas de energia

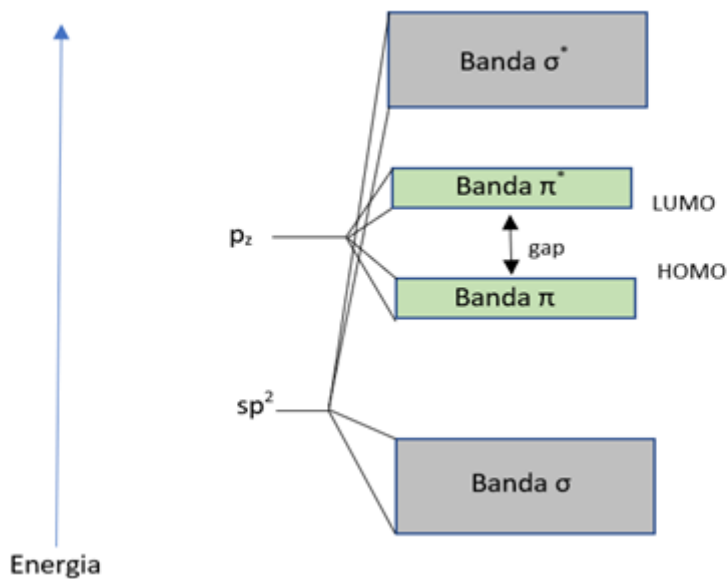


Fonte: Próprio autor

Aplicando-se o modelo de bandas para explicar as propriedades eletrônicas dos polímeros condutores devemos considerar os sistemas unidimensionais com ligações simples e duplas alternadas entre si. Tomando como base a estrutura química apresentada na Figura 3, podemos constatar como orbitais de valência o C2s, C2p<sub>x</sub>,

$C2p_y$  e  $C2p_z$ . De acordo com a teoria dos Orbitais Moleculares, todos estes orbitais atômicos contribuem para a formação de orbitais moleculares que se espalham por todos os átomos da molécula. Os orbitais moleculares que estão no mesmo plano (os orbitais  $C2s$ ,  $C2p_x$ ,  $C2p_y$  que configuram a estrutura  $sp^2$ ) formam orbitais  $\sigma$  deslocalizados por toda a molécula que mantêm os átomos de carbono ligados entre si e os ligam à átomos de hidrogênio. Os orbitais  $C2p_z$  que se encontram perpendicular ao plano das ligações  $\sigma$ , contribuem para a formação de orbitais moleculares  $\pi$  deslocalizados que se espalham por toda a molécula. A natureza dos orbitais moleculares formados varia equitativamente entre ligantes e antiligantes. Para uma molécula de tamanho “infinito” como no caso de um polímero condutor, e sabendo que  $N$  orbitais atômicos combinados em uma molécula dão origem a  $N$  orbitais moleculares que ficam distribuídos por toda a molécula, esperamos que ocorra a formação de um número muito grande de orbitais ligantes do tipo  $\sigma$  e orbitais antiligantes do tipo  $\sigma^*$ , assim como também teremos um número muito grande de orbitais ligantes do tipo  $\pi$  e antiligantes do tipo  $\pi^*$ . Quando um número muito grande de orbitais atômicos em um sólido produz um grande número de orbitais moleculares, os orbitais de um mesmo tipo apresentam energias muito próximas dando origem à bandas. A largura total da banda é finita, embora  $N$  se aproxime do “infinito”, e depende da força de interação entre os átomos vizinhos e do valor de  $N$ : quanto maior a força de interação (em termos gerais, quanto maior o grau de sobreposição entre os átomos vizinhos), maior a separação entre os orbitais da banda ligante e antiligante; porém, a separação de energia entre orbitais vizinhos deve se aproximar de zero à medida que  $N$  se aproxima do infinito. No caso dos polímeros condutores, deveremos observar, então, a configuração apresentada na Figura 5. A condutividade dos polímeros seguindo o modelo de bandas, deve ser analisada através do gap de energia entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018), (SHIVER & ATKINS, 2008).

Figura 5 – Sobreposição entre os orbitais dos átomos de carbono e a formação do HOMO e LUMO.



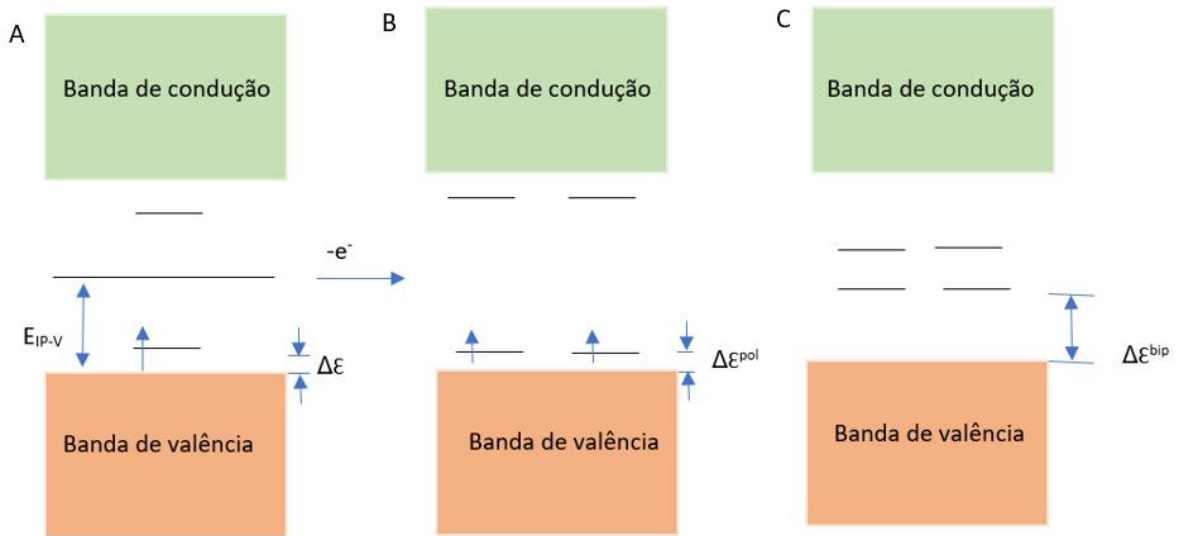
Fonte: Adaptado de Padilla (2010)

Nos polímeros condutores, é por meio da dopagem que será gerada a condutividade eletrônica que vai gerar mobilidade dos portadores de carga.

Com o desenvolvimento de novas pesquisas observou-se que o modelo de bandas não era compatível com o mecanismo de condutividade em alguns polímeros condutores, sendo revelado que ele está associado à portadores de cargas de spin zero e não aos elétrons desemparelhados como se pensava. Dessa maneira surgiu um modelo que está baseado na existência de defeitos estruturais na cadeia. Neste modelo, quando a estrutura dos polímeros é dopada, as cargas podem ficar armazenadas nos sólitons, bipolarons ou nos polarons, dependendo do estado fundamental do sistema. Quando o estado fundamental não é degenerado, os novos estados preferidos pelos polímeros são polarons e bipolarons. Um polaron é estruturado quando o primeiro elétron é retirado do polímero. Nesse caso, aparecerem dois orbitais, um estará semipreenchido e o outro vazio. Dando uma definição química, o polaron é um íon radical que carrega um elétron desemparelhado de spin  $1/2$  ou uma carga positiva, que não possui spin e depende da quantidade de espaços no gap. No momento em que o segundo elétron é removido, pode ocorrer a formação de outro polaron ou o elétron será removido do estado polaron já existente, o que leva a formação do defeito denominado bipolaron. A Figura 6 ilustra os estados eletrônicos polaron e bipolaron. Como pode ser observado, estes estados eletrônicos ficam

localizados no interior do *band-gap*, diferenciando-se do que se observa no modelo de bandas para os semicondutores inorgânicos.

Figura 6: ilustração da estruturas das bandas em uma cadeia polimérica.

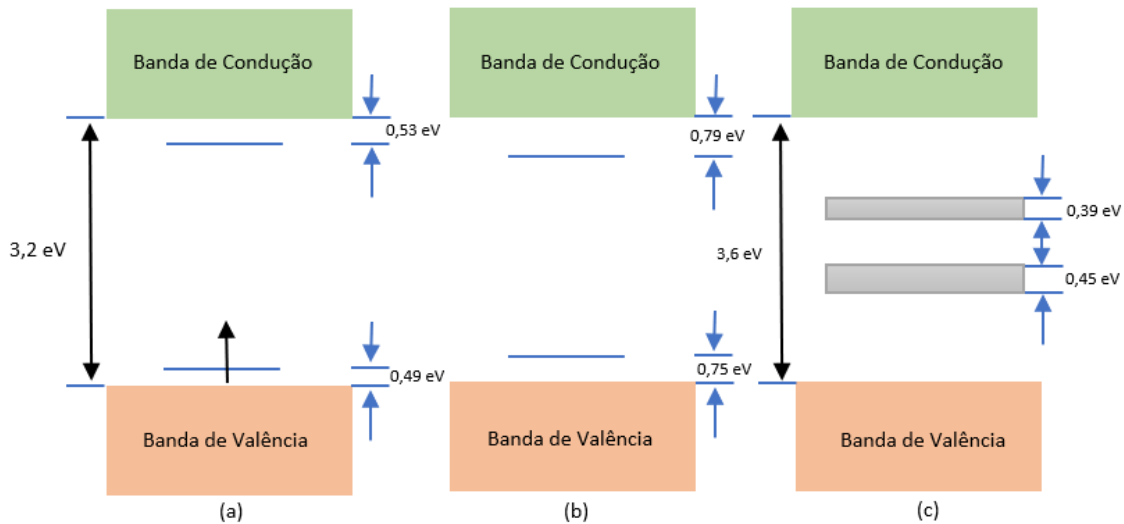


Fonte: Adaptado de Bredas (1985)

Em condições de alta concentração de dopagem, bandas eletrônicas podem surgir no interior do *band gap*. A Figura 7 ilustra a evolução da estrutura eletrônica do Ppi conforme seu estado de dopagem. Esta ilustração foi baseada em estudos experimentais e investigações teóricas. Observa-se que em condições de baixo nível de dopagem temos a formação do polaron, enquanto que em níveis intermediários ocorre a formação do bipolaron e em níveis elevados há a ocorrência de bandas de bipolarons. É possível concluir que cargas em excesso criadas nas cadeias poliméricas por meio dos processos de redução ou oxidação ficam dispostas nos estados eletrônicos no gap. (BREDAS, 1985).



Figura 7 – Evolução na estrutura do polipirrol durante o processo de dopagem, formação das novas bandas.



Adaptado de Bredas (1985)

As cargas na estrutura polimérica podem interferir diretamente na morfologia do polímero, pois de acordo com a perda ou ganho, as estruturas podem sofrer distorções. Assim como também, a morfologia pode interferir nas propriedades eletrônicas do polímero condutor. Rego *et al.* (2016) por exemplo, estudou como a morfologia pode afetar a distribuição de polarons e bipolarons em filmes de PANI conforme foi variando o estado de oxidação do polímero.

### 3.5. POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS EM CORROSÃO

A aplicação dos polímeros condutores no combate à corrosão teve início com o pesquisador DeBerry por volta de 1985 quando realizou um trabalho no qual recobriu uma peça de aço inoxidável com o polímero condutor PANI deixando-a em uma condição passivada por um longo tempo mesmo mantida em uma solução de ácido sulfúrico (MENGOLI *et al.* 1981; DEBERRY, 1985). Desde então, muitos outros cientistas têm investido na aplicabilidade dos polímeros condutores no campo da corrosão, como pode ser visto nas discussões de alguns artigos de referência (DESHPANDE *et al.* 2014; OHTSUKA, 2012; ROHWERDER, 2009).

Uma grande vantagem de utilizar polímeros condutores para essa aplicação é devido a

sua natureza estável e quimicamente verde, que se destaca por ser ambientalmente viável em comparação a muitos materiais aplicados em corrosão, que apesar de apresentarem certa eficiência podem ser ofensivos ao meio ambiente. É o caso das tintas convencionais que geralmente utilizam solventes orgânicos tóxicos em sua aplicação.

### 3.5.1. Mecanismo de proteção dos polímeros condutores contra a corrosão

A proteção anódica e o efeito de barreira física são os dois principais mecanismos apontados na ação anticorrosiva dos polímeros condutores. Na proteção do efeito barreira física um fino filme de polímero condutor formado sobre a superfície metálica impede que substâncias oxidantes entrem em contato com o metal. Este efeito é parecido com a utilização de tintas que protegem fisicamente a superfície do material. No caso da proteção anódica, o polímero condutor atua como agente oxidante do substrato, fazendo com que ocorra um deslocamento para uma região de passivação (OHTSUKA, 2012; DEBERRY, 1985; WESSLING, 1994; GAŠPARAC, MARTIN, 2001; DE SOUZA, et al. 2001; HASANOV, BILGIÇ, 2009).

No que se refere à proteção por barreira, vários mecanismos de interação entre o polímero e a superfície do substrato são possíveis. O sucesso destes mecanismos no combate à corrosão vai depender do material que compõe o substrato, polímero condutor empregado, da quantidade e do tipo de dopante utilizado, quantidade do polímero e proporcionalidade entre o polímero e outro material utilizado para formar o filme sobre o metal (DESHPANDE et al. 2012). Bandeira *et al.*, por exemplo, estudou a influência da espessura e rugosidade de filmes de PANI na proteção contra a corrosão em ligas de alumínio AA7075, observando que a proteção era maior em filmes de espessura na faixa entre 12 a 23  $\mu\text{m}$ , onde se tinha menor rugosidade e maior ângulo de contato em relação à água (BANDEIRA, 2017). É importante citar que o pré-tratamento da superfície do metal é de extrema importância para as propriedades funcionais dos polímeros condutores, especialmente quando envolve questões de adesão e crescimento de possíveis produtos de corrosão sob o filme polimérico. Um pré-tratamento da superfície do metal sem os cuidados necessários pode comprometer a eficiência e a consistência do filme depositado resultando em

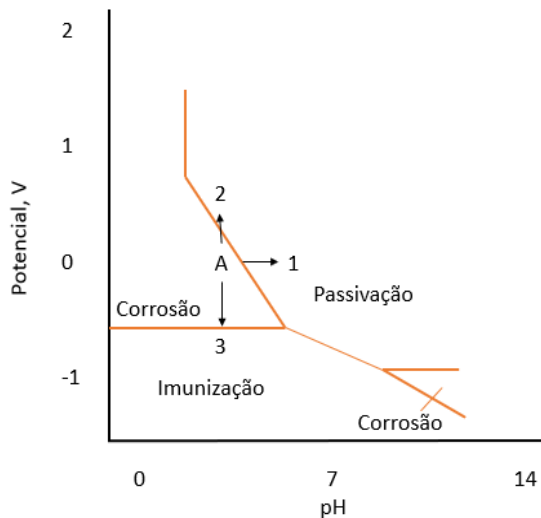
defeitos na superfície e baixa proteção à corrosão. Ferreira *et al.*, por exemplo, demonstrou que o tratamento químico de eletrodos de ferro com uma solução aquosa 10% de ácido nítrico antes da eletrodeposição de Ppi inibe a corrosão do ferro e melhora a aderência do filme. Já Rammelt *et. al.* mostrou uma melhor aderência do polimetiltiofeno no aço após um tratamento especial da superfície do metal com ácido 2(3-tienil)etilfosfeno. O tratamento mecânico da superfície do metal também é importante. Este tratamento geralmente está baseado em um cuidadoso polimento da superfície do metal buscando minimizar imperfeições, como alta rugosidade, e remover qualquer filme passivado existente. Reut *et. al.* fez um estudo no qual mostrou a importância do polimento e do tratamento químico da superfície do metal quando analisou a eficiência do filme de Ppi no combate à corrosão no aço.

A deposição do polímero condutor na superfície do material pode ser realizada tanto eletroquimicamente quanto por adsorção do polímero sintetizado quimicamente. No primeiro caso, o polímero é sintetizado diretamente na superfície do metal na forma de filme fino. As técnicas eletroquímicas mais utilizadas para este fim são a voltametria, potenciometria e amperometria. Diferentes soluções eletrolíticas de síntese podem ser empregadas assim como sistemas moldes para nanoestruturação do filme. No caso do material sintetizado quimicamente, o método mais utilizado é o depósito de uma dispersão contendo o polímero aplicado na superfície do metal e, após a evaporação do solvente, forma-se uma camada do polímero sobre a superfície do metal. A espessura da camada e a rugosidade do filme dependem da concentração e do tamanho das partículas do polímero dispersas no solvente.

No que se refere à proteção anódica, deve-se levar em consideração a forte propriedade oxidante do polímero condutor, que é capaz de oxidar a superfície do metal levando-o para um potencial mais positivo e alcançar a região de passivação. A Figura 8 mostra o diagrama de Pourbaix para o ferro ou aço, no qual fica mais fácil de observar como ocorre a proteção anódica. Observa-se que as condições de pH no meio é de grande relevância. Em valores mais baixos de pH é preciso elevar o potencial elétrico da superfície do metal a valores mais positivos para se obter a proteção por passivação. Diante desta situação, pode-se explorar uma das importantes propriedades dos polímeros condutores: eles podem apresentar diferentes estados de oxidação dependendo das condições dos meios e, assim,

responder às estas condições e manter ativa a proteção ao metal (DESHPANDE et. al, 2014)

Figura 8 – Diagrama de Pourbaix para o ferro ou aço.



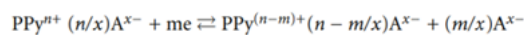
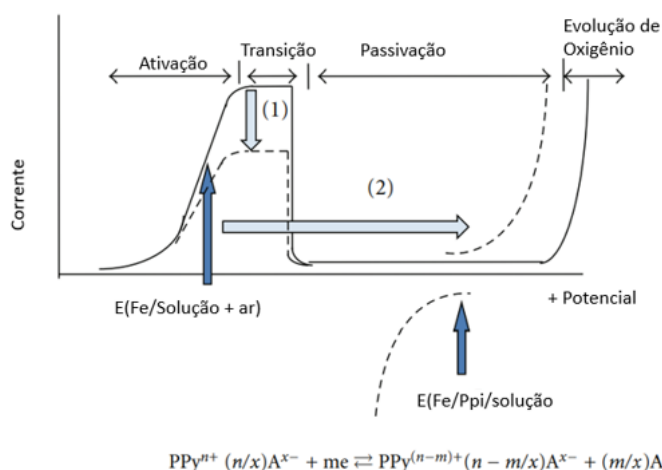
Fonte: Deshpande (2014)

Devido ao fato de os polímeros condutores poderem apresentar diferentes estados de oxidação, é de extrema importância que se considere o grau de dopagem ao se trabalhar com a proteção anódica, possibilitando assim, uma ação inteligente contra o processo de corrosão (BALDISSERA; FERREIRA, 2012). De fato, efetiva proteção contra corrosão utilizando polímeros condutores só foi observada quando o polímero se encontrava no estado dopado. É neste estado que o polímero é capaz de transportar e armazenar cargas elétricas, duas habilidades que são apontadas como diretamente relacionadas à capacidade dos polímeros condutores protegerem anodicamente os metais contra elevadas taxas de corrosão (RIAZ et al. 2014). O mecanismo de proteção à corrosão dos polímeros condutores é complexo e influenciado por diversos fatores, não sendo ainda completamente entendido pelos pesquisadores. No entanto, acredita-se que há uma relação entre o potencial da superfície do metal e o estado de dopagem do polímero condutor: quanto maior o grau de dopagem, maior a condutividade do polímero e maior é a sua capacidade oxidante.

De uma modo geral, espera-se que o efeito de barreira e a proteção anódica ocorram simultaneamente, o que é uma grande vantagem apresentada pelos polímeros

condutores no combate à corrosão. A Figura 9 ilustra os dois efeitos ocorrendo simultaneamente. Inicialmente o efeito barreira minimiza a dissolução do aço e então a propriedade oxidante do polímero contudor altera o potencial da superfície do metal para valores mais positivo, na região de passivação. Nesta região, a corrente de corrosão é bastante reduzida (OHTSUKA, 2012).

Figura 9 - Ilustração do efeito de barreira e proteção anódica do polipirrol aplicado ao aço.



Papel oxidativo do polímero condutor para a prevenção da corrosão:

- (1) Supressão da dissolução ativa = efeito de barreira
- (2) Mudança de potencial pelo polímero oxidativo = proteção anódica

Fonte: Ohtsuka (2012)

Além do efeito de barreira e a proteção anódica, outros mecanismos ainda são apontados para a ação dos polímeros condutores contra a corrosão. Um deles se refere ao mecanismo inteligente de liberação controlada de agentes inibidores de corrosão. Para Heller *et al.* (2008) o processo corrosivo é capaz de gerar diferentes variações de potenciais locais na superfície do metal. Quando se tem um filme de polímero condutor cobrindo essa superfície, ele é capaz de sentir essas variações e agir em resposta absorvendo ou liberando diferentes tipos de íons dopantes que funcionam como agentes inibidores de corrosão. Assim, na utilização de polímeros condutores em ações anticorrosivas eles podem funcionar como um sistema inteligente de proteção. Outra possibilidade discutida faz referência ao surgimento de um campo elétrico quando o metal entra em contato com um semiconductor ou com

um polímero condutor. Este campo elétrico limita o fluxo de elétrons entre o metal e espécies oxidantes, prevenindo ou diminuindo a taxa de corrosão (DESHPANDE, *et al.* 2014; CHANDRASEKHAR, 1999).

### 3.5.2. Troca iônica e seu efeito sobre proteção contra corrosão no polímero condutor

Na proteção anódica, quando um óxido passivo é atacado por ânions agressivos o material que se deseja proteger sofre danos e isso possibilita a ocorrência de corrosão no mesmo. Para evitar a penetração desses ânions agressivos na camada de polímero que reveste o material metálico deve-se fazer um controle nos íons de dopantes na camada de polímero. Por exemplo, ao imergir uma peça de aço coberta por uma película de polímero condutor em uma solução contendo ânions agressivos (cloreto, por exemplo), os ânions dopantes do polímero podem sofrer uma troca, ou seja, são trocados com os ânions que estão presentes em solução e assim penetrar até a superfície do aço induzindo a quebra desse filme de óxido e dando início a um ponto onde a corrosão pode vir a ocorrer.

A massa e o volume dos polímeros são de extrema importância, pois podem vir a afetar a mobilidade dos ânions dopantes. Como dito no exemplo anterior, os íons cloreto são bem agressivos, pois têm massa e volume suficientemente pequenos para permitir que se difundam na camada de polímero e atinjam a camada de metal gerando corrosão. Quando tem-se íons grandes como os íons dopantes do polímero ou superiores a isso (ácidos orgânicos, por exemplo), tem-se que os mesmos vão possuir uma massa e volume grandes o suficiente para não se difundirem na camada de polímero, ou seja, eles são incapazes de penetrar no filme de óxido e causar a corrosão. Quando baseia-se a proteção do polímero condutor no mecanismo de proteção anódica, é muito importante considerar uma forma de inibir a penetração de ânions agressivos na camada de polímero e também alguma forma de estabilizar o óxido passivo presente embaixo dessa camada de polímero, para assim ter uma proteção mais eficiente (OHTSUKA, 2012).

### 3.5.3. Propriedade de autocura dos polímeros condutores

Existem propriedades que permitem que o polímero condutor tenha a capacidade de se auto reparar quando sofre pequenos defeitos no revestimento. Estas propriedades foram discutidas por Kowalski et al. (2010) e fazem com que o óxido passivo seja restaurado e seu defeito seja corrigido permitindo ao material continuar com sua proteção.

Ao sofrer o dano, o revestimento sofre uma redução do oxigênio presente na camada de polímero condutor, fazendo com que a carga consumida seja repostada pela oxidação do metal, mantendo assim o potencial de superfície no estado passivo justamente onde a película protetora de óxido é formada no metal. (KOWALSKI, UEDA, OHTSUKA, 2010).

Os polímeros condutores apresentam um consumo irreversível de suas cargas armazenadas, cargas estas que permitem a capacidade de oxidar o metal base para formar uma camada de óxido passivo. Além disso, possuem estruturas porosas, efeitos de barreira fracos, propriedades de troca aniônica e fraca adesão ao substrato de metal. (WESSLING, 1994).

As desvantagens apresentadas permitem uma maior permeabilidade por parte dos ânions severos, como dito anteriormente, que podem vir a penetrar na camada de polímero condutor e até mesmo permitir trocas aniônicas, no caso de cloretos, se os mesmos substituírem os ânions de dopagem dos polímeros, induzindo assim a corrosão localizada e que vai se estendendo durante as reações redox que estão ocorrendo ao longo da superfície do metal, consumindo a carga armazenada do polímero, que é uma perda irreversível, e assim o óxido vai chegar em um ponto que não pode mais se autoreparar.

Uma estratégia que vem sendo usada para diminuir ou até mesmo eliminar esses defeitos na camada de polímeros condutores é utilizar substâncias inorgânicas (óxidos metálicos, por exemplo) para serem encapsulados junto com os polímeros e assim poder preencher a superfície dando mais resistência a essa película protetora que será aplicada na superfície do metal.

Esses compósitos formados por polímeros condutores e óxidos metálicos vão poder combinar suas propriedades redox, melhorando assim, o processo de autocura da

camada protetora e melhorar o efeito de barreira. Vale destacar também que revestimentos utilizando a tecnologia na escala nanométrica tem crescido bastante.

Analisando a aplicação dos polímeros condutores no combate à corrosão, podemos sintetizar que apesar de suas grandes vantagens, eles também apresentam alguns desafios de ordens mecânicas e físico-eletróquímicas que ainda precisam ser trabalhados para fornecer um produto de alta performance para aplicação anticorrosiva em condições práticas. Seguindo os estudos de Heller *et al.* (2008), Beyene *et al.* (2004) e Wu *et al.*, (2004) foi possível fazer o levantamento de algumas limitações dos polímeros condutores:

- (1) O processo irreversível de consumo de carga armazenada no polímero condutor que pode ser utilizada para oxidar a superfície do metal para resultar na formação de uma camada passivada de óxido;
- (2) possuem estrutura porosa e com baixo efeito barreira;
- (3) apresentam propriedades de trocas aniônicas;
- (4) baixa propriedade aderente na superfície do filme.

Algumas estratégias eficientes que minimizam as desvantagens apresentadas acima são:

- (1) Usar formação de compósitos entre polímeros condutores com alguns tipos de compostos inorgânicos. Este método forma um tipo de material que é capaz de combinar as propriedades redox dos polímeros condutores com as qualidades dos materiais inorgânicos, podendo melhorar as propriedades mecânicas e físico-químicas do material, melhorando assim a ação do efeito barreira e adesão.
- (2) Usar o processo de nanoestruturação. Este método pode acentuar ou auxiliar no surgimento de importantes propriedades dos materiais, como o aumento da área superficial.

### 3.6. A POLIANILINA E O POLIPIRROL



A polianilina é um dos polímeros condutores mais utilizados devido às suas características promissoras como baixo custo de síntese e obtenção e boa estabilidade. O interesse nesses polímeros vem crescendo cada vez mais para ser utilizados na proteção de superfícies contra a corrosão. A PANI pode existir em diferentes formas, que se diferem de acordo com os graus de oxidação da matriz polimérica e seu estado de protonação.

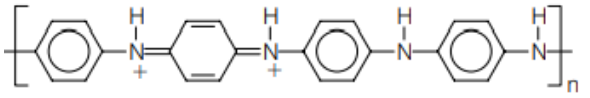
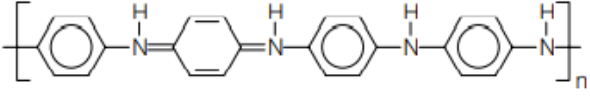
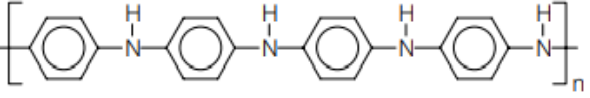
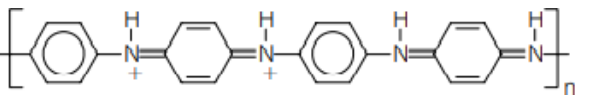
A diferença de proporção entre as espécies reduzidas e oxidadas presentes na estrutura da polianilina é o que origina os diferentes estados de oxidação deste polímero. Quando sua forma é totalmente reduzida, os grupamentos que prevalecem são de aminas e é conhecido como base leucoesmeraldina (LEB). Quando em sua forma totalmente oxidada, os grupamentos encontrados na estrutura são constituídos por iminas e recebe nome de base pernigranilina (PEB). Quando ambas as espécies, reduzidas e oxidadas, estão presentes em proporções de 50% para cada uma, a estrutura é chamada base esmeraldina (EB), sendo esta a mais estável dentre as três estruturas possíveis para a PANI.

O estado de oxidação da PANI no formato de sal de esmeraldina apresenta uma característica condutora parcialmente oxidada e quando na forma de base esmeraldina, isolante parcialmente oxidada. A leucoesmeraldina tem característica isolante completamente reduzida e a Pernigranilina é isolante completamente oxidada.

A PANI pode sofrer uma mudança em seu estado de protonação de acordo com o meio em que é tratado, em meio ácido ou alcalino. Seu estado fica protonado quando em meio ácido, que é quando os agentes dopantes aniônicos são introduzidos na matriz polimérica para compensar a carga ativa. No caso de ser exposto ao meio alcalino, ocorre a desprotonação do polímero e, conseqüentemente, a remoção do dopante aniônico, promovendo assim o processo de dedopagem (MACDIARMID et al. 1987).

A tabela 2, apresenta os três estados de oxidação mais importantes da polianilina e suas respectivas estruturas.

Tabela 2 – Estados de oxidação da PANI

Estado de oxidação	Estrutura
Sal de esmeraldina	
Base esmeraldina	
Leucoesmeraldina	
Pernigranilina	

Fonte: Adaptado de Faez (2000)

Um experimento bem interessante foi a eletropolimerização potenciostática da anilina quando realizada em meio de ácido fosfórico (pH 4,5) na presença de um isômero do ácido sulfanílico, formou-se filmes de PANI em aço-carbono que mudam o potencial de circuito aberto do substrato do metal para valores positivos por longos períodos. (DESHPANDE et al. 2014)

Através dos estudos de Wessling (2003) determinou-se que a deposição da PANI sobre ferro, aço inoxidável, cobre e alumínio formam dois fenômenos que correspondem a proteção anticorrosiva, o deslocamento do potencial de corrosão de 800 mV na direção mais nobre e passivação, pela formação de óxido de ferro entre o revestimento de PANI e a superfície do metal. Por meio das pesquisas ficou evidente que a corrente de corrosão havia sido reduzida ou até mesmo completamente eliminada. O trabalho de Lu e colaboradores (1995) mostrou que filmes de PANI SE (sal de esmeraldina) e BE (base esmeraldina), como demonstrado na tabela 2, sobre o aço também foram capazes de proteger o metal. As medidas do potencial de circuito aberto e da corrente de corrosão mostraram deslocamento para regiões de potencial mais positivos e redução na corrente de corrosão.

O polipirrol também ganha destaque dentre os polímeros condutores, pois apresenta ótima condutividade e excelente propriedade de oxi-redução. A sua cadeia polimérica é formada por um anel aromático de 4 carbonos e um nitrogênio. A dopagem da sua cadeia pode acontecer com a remoção de cargas negativas, com isso ocorre uma deformação local na sua estrutura que leva a formação de um poláron, que induz

novos estados energéticos na banda de valência. A oxidação posterior leva a formação de um bipolaron. Seguidas oxidações na cadeia do Ppi leva a formação de vários bipolarons que são os transportadores de cargas na matriz polimérica. Os estudos de Bereket *et al.* (2009) mostraram que o desempenho de revestimento de Ppi com o uso da técnica de voltametria cíclica melhorava quando um maior número de camadas eram depositadas. Outro estudo relevante foi feito por Herrasti (2007) que aplicou o Ppi na superfície do cobre e o resultado foi que a resistência à corrosão em solução de clorato de sódio a 3% foi satisfatória. Para isso, foi utilizada uma concentração de monômero de 0,3 M, para que o filme apresentasse boa propriedade redox. Kolwalski e colaboradores (2007), prepararam uma camada dupla de Ppi no aço carbono: a camada interna foi dopada com íons de molibdofosfato e fosfato, enquanto a camada externa com íons naftaleno dissulfonato (NDS). A camada interna após a dopagem teve a capacidade de estabilizar o óxido passivo no aço, enquanto a externa restringiu a decomposição liberando íons de molibdo fosfato na camada interior, resultando na melhoria contra a corrosão.

### 3.7. NANOESTRUTURAS DE POLÍMEROS CONDUTORES

De grande interesse aos cientistas, os processos de nanoestruturação tais como nanopartículas, nanofibras, nanofios e nanotubos mostram possibilidades de melhoria em diversas propriedades comparado aos materiais obtidos pelos processos convencionais. As estruturas desses materiais apresentam tamanho com dimensões nanométricas contendo nanoestruturas com um tamanho na ordem de 1 – 10 nm. Os polímeros condutores processados por nanoestruturação têm suas propriedades e desempenho aumentados, tais como absorção de luz específica, efeitos de tunelamento quântico, hidrofobia e melhor estabilidade. Com todas estas características espera-se que filmes de polímeros condutores nanoestruturados melhorem os resultados de revestimentos de proteção contra corrosão em metais. Lu *et al.* (2011) mostrou aprimoramento na capacidade de adesão dos revestimentos à base polímeros condutores, além de um aumento das propriedades hidrofóbicas desses filmes. A PANI quando passa por processos de nanoestruturação tem seu desempenho anticorrosivo melhorado. Espectroscopias Raman realizadas por Yao *et al.* (2008) revelaram que nanofibras de PANI induzem à formação de melhores

camadas de óxido passivo no aço carbono. Muitos pesquisadores também investem na formação de nanocompósitos de polímeros condutores para explorar ainda mais características anticorrosivas. Uma série de diferentes metais, metalóides, alguns óxidos metálicos e nanopartículas pode ser integradas a PANI, por exemplo, para a produção desses compósitos (ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013).

Ressalta-se que nanoestruturas de polímeros condutores podem ser obtidas facilmente através de diferentes métodos. A escolha do método vai depender de vários critérios, como a aplicação, a estrutura morfológica de interesse, viabilidade de síntese, entre outros. Um dos métodos mais utilizado se baseia na ação de um agente molde. Estes agentes se encontram no meio de síntese do polímero servindo de um guia onde a polimerização deve ocorrer, de modo que a morfologia final do polímero será idêntica a do agente molde. Moldes nanoesféricos e nanofibrilares são bastante empregados. É importante colocar que outras condições de síntese, como temperatura, natureza do agente oxidante e a natureza e concentração do agente dopante também podem interferir na morfologia final do material. O Trabalho realizado por Wan (2008), por exemplo, revelou que microesferas ocas de PANI poderiam ser transformadas em nanotubos, variando a temperatura de polimerização ou a razão molar do agente dopante.

### 3.8. NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E ÓXIDOS METÁLICOS APLICADOS EM CORROSÃO

A formação de compósitos busca um efeito sinérgico entre interessantes propriedades de materiais diferentes. No que se refere ao combate à corrosão, alguns materiais têm apresentados bons resultados utilizando nanocompósitos de polímeros condutores. Um bom exemplo de nanocompósito foi desenvolvido por Domingues *et al.* (2011) que desenvolveu uma nova rota para a síntese dos nanotubos de carbono/polianilina. O caminho traçado por esses pesquisadores foi a formação de um filme sobre uma interface água/óleo que poderia ser facilmente removido e depositado sobre qualquer tipo de substrato. O filme formado por esse método de polimerização interfacial apresentou transparência e condutividade comparáveis aos eletrodos baseados em óxido de índio estanho (ITO). Devido a este exemplo e muito outros, existe interesse

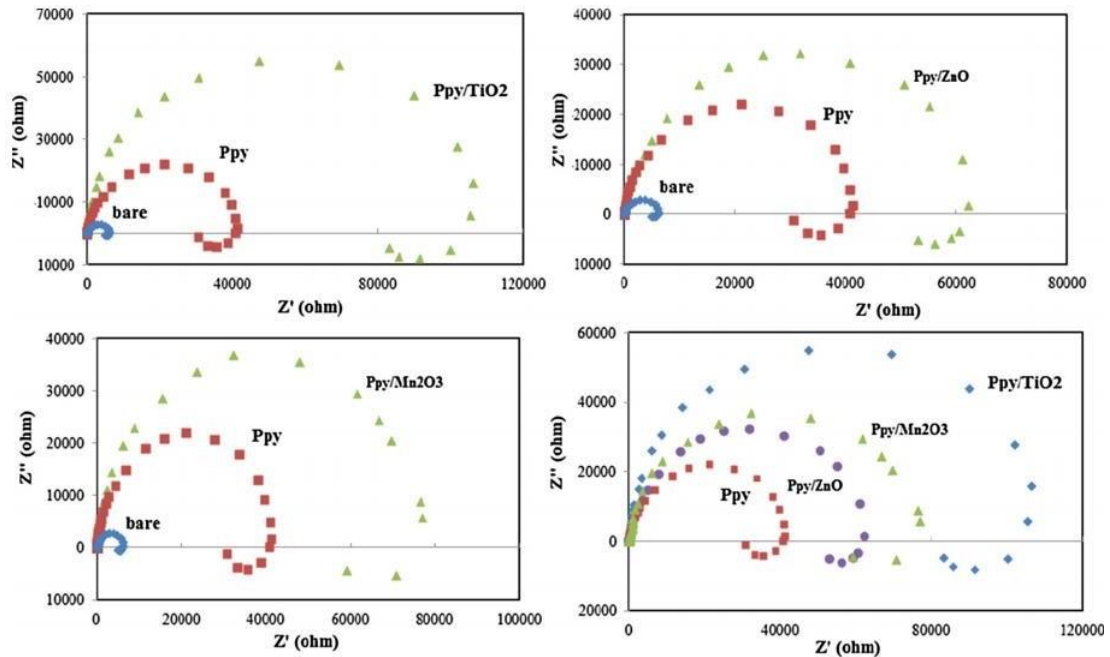
dos cientistas em trabalhar na formação de nanocompósitos entre polímeros condutores e óxidos metálicos.

Um interessante trabalho realizado por Hosseini *et al.* (2017) tem mostrado uma considerável melhora na proteção anticorrosiva quando nanopartículas de metais de transição são incorporadas à matriz polimérica. Estes compósitos podem ser facilmente formados através da eletropolimerização do polímero condutor na presença de nanopartículas dos óxidos metálicos. Foi possível a obtenção de compósitos de Ppi e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$  sintetizando o polímero em um sistema eletrolítico de ácido oxálico contendo as nanopartículas destes óxidos. Os compósitos apresentaram propriedades anticorrosivas bem superiores ao uso de apenas o polímero condutor.

O grande desempenho dos compósitos de polímeros condutores e óxidos metálicos aplicados em corrosão na prevenção de corrosão está associada a um aumento da barreira à difusão, prevenção do transporte de carga devido a presença das nanopartículas, propriedades redox do polímero e à alta área superficial disponível para liberação de dopantes anticorrosivos.

A Figura 10, apresenta gráficos que mostram o comportamento da impedância eletroquímica ao se realizar a mesma com o alumínio puro, com os eletrodos revestidos com polímero e também com nanocompósitos em solução ácida. A impedância está associada a um aumento na resistência e na transferência de carga. Portanto, observa-se que ao se adicionar óxido houve um aumento na resistência de transferência de carga, que pode ser notado pelo aumento do diâmetro do semicírculo do eixo x. Esses valores indicam um aumento da proteção do material que está sendo revestido.

Figura 10 - Gráficos da impedância eletroquímica do Al puro, elétrodos revestidos com polímero e nanocompósito em solução ácida.



Fonte: Hosseini (2017)

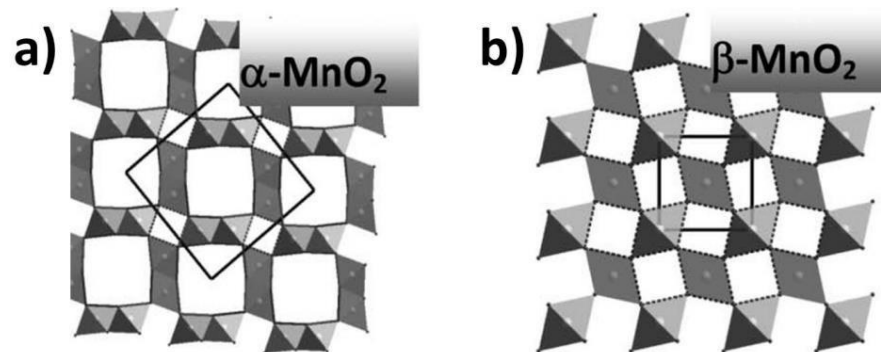
Diante do exposto acima, acreditamos que uma possibilidade viável a ser explorada na aplicação de polímeros condutores no combate à corrosão, é a formação de compósitos nanoestruturados entre diferentes polímeros condutores e óxido de manganês IV,  $MnO_2$ .

O  $MnO_2$  pode ocorrer em diversas fases e apresentar diversas estruturas. O  $MnO_6$  apresenta blocos octaédricos que podem se reorganizar, unindo-se uns com os outros através do compartilhamento de suas faces, arestas e bordas. Isso é o que permite ao  $MnO_2$  formar diferentes estruturas com grande facilidade. Essas estruturas podem ser unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, sendo que elas apresentam, respetivamente, estruturas em forma de canal, de camadas e interligadas na forma de túneis.

Outros fatores muito importantes que envolvem a síntese do  $MnO_2$  é que sua estrutura pode ser controlada e que dependendo da estrutura cristalina, pode vir a influenciar nas propriedades finais do mesmo. Dentre suas principais estruturas, daremos destaque a estrutura cristalina tridimensional  $\beta$ - $MnO_2$ , pois, é uma das menos reativas quando comparadas com as demais estruturas. A Figura 11 ilustra a estrutura cristalina da  $\alpha$ - $MnO_2$  (uma das espécies mais reativas) e do  $\beta$ - $MnO_2$  (espécie menos

reativa) onde se pode avaliar a diferença entre suas estruturas. (ZHANG *et al.* 2012)

Figura 11 - Ilustração das estruturas cristalinas de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> e  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>



Fonte: Zhang (2012)

Ressalta-se que o MnO<sub>2</sub> se destaca por alta capacidade de armazenar energia, sendo explorada na área de supercapacitores. Yu e colaboradores, por exemplo, mostraram o bom desempenho de nanoestruturas de MnO<sub>2</sub> para supercapacitores (capacitância específica de 293 F g<sup>-1</sup> e potência específica de 25,84 kW g<sup>-1</sup>). Esta característica por ser importante para manter a capacidade de armazenamento de carga do sistema elevada, o que é importante na proteção anódica.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo abriu um grande leque a respeito dos polímeros condutores e suas propriedades, com a finalidade de verificar sua possível eficácia contra corrosão quando sintetizado juntamente com nanopartículas de  $\text{MnO}_2$ , e por meio dessa revisão bibliográfica, apontar se este processo seria de grande utilidade para aplicação anticorrosiva em aço carbono.

A partir das considerações feitas, foi possível criar hipóteses para o comportamento protetor deste revestimento de polímero contra corrosão em meios fortemente corrosivos. Pôde-se verificar que há necessidade de íons oxidantes adequados e transporte de carga para a formação de ferrugem e dissolução do metal para causar a corrosão. Se algum destes processos são evitados, a corrosão é inibida e o revestimento torna-se eficaz para a prevenção da corrosão

Foi verificado a importância do processo de nanoestruturação e a formação de nanocompósitos, sendo destacados os compósitos com óxidos metálicos. Foi observado também que o processo de nanoestruturação e formação de compósitos são simples e apresentam alta viabilidade.

Portanto, acreditamos que sistemas PANI- $\text{MnO}_2$  e Ppi- $\text{MnO}_2$  nanoestruturados possam vir a criar uma barreira física com grande capacidade de inibir a difusão de produtos químicos corrosivos externos. Há também mais área de superfície disponível para a liberação de dopantes devido à estrutura nanométrica do sistema, além do maior potencial para o transporte de carga. Todos esses fatores levam a um melhor desempenho quando comparados aos sistemas de componente único. Concluiu-se, a partir desta revisão bibliográfica, que é plausível a síntese e a utilização de compósitos de polímeros condutores e óxido de manganês IV em sistemas para proteção anticorrosiva.

Como sugestão para trabalhos futuros, faz-se interessante realizar a síntese e caracterização de compósitos de PANI e Ppi juntamente com o óxido de manganês IV para aplicação anticorrosiva, avaliando de forma experimental os levantamentos teóricos aqui trabalhados.



## 5. REFERÊNCIAS

1. GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
2. MESQUITA, Herbert da Silva. **Estudo da adição de nanopartículas em tinta de proteção anticorrosiva**. 2016. Relatório de pesquisa – UFAM, Amazônia, 2016.
3. GILEADI, E. **Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications**. Weinheim-Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
4. ATKINS, J. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**/ peter Atkins, Loretta Jones; tradução técnica: Ricardo Bicca de Alencastro. – 5ª ed. – Porto Alegre: Bookman, 2012.
5. DESHPANDE, Pravin P. et al. **Conducting polymers for corrosion protection: a review**. Journal of Coatings Technology and Research, v. 11, n. 4, p. 473-494, 2014.
6. KINLEN, P. J.; MENON, V, DING, Y. A. **Mechanistic Investigation of Polyaniline Corrosion Protection Using the Scanning Reference Electrode Technique**. Journal of Electrochemical Society, v. 146 p. 3690–3695, 1999.
7. KINLEN, P. J, DING, Y.; SILVERMAN, D.C.; **Corrosion Protection of Mild Steel Using Sulfonic and Phosphonic Acid-Doped Polyanilines**. Corrosion, v. 58, p. 490– 497, 2002
8. FAEZ, Roselena; FREITAS, Patrícia Scandiucci de. **Polímeros condutores**. 2000
9. ALMADA, Gisela Ferraz. **Estudo da proteção a corrosão pelo uso de polímeros condutores**. 2007. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Físico-química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
10. BATALHA, Aline Andressa da Costa; FERREIRA, Bárbara Ramos. **Deposição química de filmes de polipirrol em superfícies de aço** 316. 2016. 36 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Vale do Paraíba, São José do Campos, Sp, 2016.
11. SÃO PAULO. CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (Org.). **Emergências Químicas: Principais acidentes**. 2019. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/dutos/principais-acidentes/>>. Acesso em: 18 out. 2019.
12. OHTSUKA, T. **Corrosion Protection of Steels by Conducting Polymer Coating**. International Journal of Corrosion, 2012.
13. BALDISSERA A. F., FERREIRA C. A., **Coatings based on electronic conduction polymers for corrosion protection of metals**. Progress in Organic

Coatings, v. 75, p. 241-247. 2012.

14. HAN, Qing et al. **Enhanced hydrogen peroxide sensing by incorporating manganese dioxide nanowire with silver nanoparticles.** Electrochemistry communications, v. 38, p. 110-113, 2014.
15. GHODBANE, Ouassim; PASCAL, Jean-Louis; FAVIER, Frédéric. **Microstructural effects on charge-storage properties in MnO<sub>2</sub>-based electrochemical supercapacitors.** ACS applied materials & interfaces, v. 1, n. 5, p. 1130-1139, 2009.
16. HELLER, Iddo et al. **Identifying the mechanism of biosensing with carbon nanotube transistors.** Nano letters, v. 8, n. 2, p. 591-595, 2008.
17. YANG, Yu Jun; HU, Shengshui. **Electrodeposited MnO<sub>2</sub>/Au composite film with improved electrocatalytic activity for oxidation of glucose and hydrogen peroxide.** Electrochimica acta, v. 55, n. 10, p. 3471-3476, 2010.
18. TURKUSIC, Emir et al. **Amperometric determination of bonded glucose with an MnO<sub>2</sub> and glucose oxidase bulk-modified screen-printed electrode using flow- injection analysis.** Talanta, v. 65, n. 2, p. 559-564, 2005.
19. BEYENE, Negussie W. et al. **(Bio) sensors based on manganese dioxide-modified carbon substrates: retrospections, further improvements and applications.** Talanta, v. 64, n. 5, p. 1151-1159, 2004.
20. WU, Mao-Sung et al. **Field emission from manganese oxide nanotubes synthesized by cyclic voltammetric electrodeposition.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 108, n. 42, p. 16331-16333, 2004.
21. SOLEYMANI, Leyla et al. **Programming the detection limits of biosensors through controlled nanostructuring.** Nature nanotechnology, v. 4, n. 12, p. 844-848, 2009.
22. **Aço na Construção: Brasil perde 4% do PIB com corrosão.** 2017. Disponível em: <<http://www.grandesconstrucoes.com.br/Materias/Exibir/brasil-perde-4-do-pib-com-corrosao>>. Acesso em: 18 out. 2019.
23. HOSSEINI, Marzieh et al. **Enhancement of corrosion resistance of polypyrrole using metal oxide nanoparticles: potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study.** Journal of colloid and interface science, v. 505, p. 213-219, 2017.
24. MARTINS, J. I. et al. **Electrodeposition of polypyrrole on aluminium in aqueous tartaric solution.** Electrochimica acta, v. 51, n. 26, p. 5802-5810, 2006.
25. ZUBILLAGA, O. et al. **Anodic films containing polyaniline and nanoparticles for corrosion protection of AA2024T3 aluminium alloy.** Surface and Coatings Technology, v. 203, n. 10-11, p. 1494-1501, 2009.

26. AKUNDY, Gouri Smitha; IROH, Jude O. **Polypyrrole coatings on aluminum synthesis and characterization**. *Polymer*, v. 42, n. 24, p. 9665-9669, 2001.
27. TURHAN, Metehan C. et al. **Optimization of electrochemical polymerization parameters of polypyrrole on Mg–Al alloy (AZ91D) electrodes and corrosion performance**. *Electrochimica acta*, v. 56, n. 15, p. 5347-5354, 2011.
28. DAI, T.; Lu, Y. **Polypyrrole Hydro-sponge built up from mesoscopic scale**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 17, p. 4797-4802, 2007.
29. ANTONIO, J. L. S. **Síntese e caracterização de hidro-esponjas de polipirrol**. Tese (2016). Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.
30. ZHANG, Yuanjian et al. **Crystallization design of MnO<sub>2</sub> towards better supercapacitance**. *CrystEngComm*, v. 14, n. 18, p. 5892-5897, 2012.
31. ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018. 830p.
32. MACDIARMID, A. G. et al. **Polyaniline: a new concept in conducting polymers**. *Synthetic Metals*, v. 18, n. 1-3, p. 285-290, 1987.
33. KOWALSKI, Damian; UEDA, Mikito; OHTSUKA, Toshiaki. **Self-healing ion-permselective conducting polymer coating**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 36, p. 7630-7633, 2010.
34. PADILLA, Ronald Marcos Arcos. **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. 2011. Tese de Doutorado. PUC-Rio.
35. MAIA, Daltamir J. et al. **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**. *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
36. DE SANTANA, Anderson Tomas. **Polímeros condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores**. Trabalho Conclusão, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, v. 23, 2012.
37. SANAD, S. H.; FAYYAD, E. M.; ISMAIL, A. A. **Characterization and corrosion protection ability of conducting polymer coatings on mild steel in acid media**. *Silicon*, v. 11, n. 3, p. 1221-1234, 2019.
38. BAI, Xiaoxia et al. **Novel conducting polymer based composite coatings for corrosion protection of zinc**. *Corrosion Science*, v. 95, p. 110-116, 2015.
39. STEJSKAL, J. et al. **Interfaced conducting polymers**. *Synthetic Metals*, v. 224, p. 109-115, 2017.
40. TAVANDASHTI, N. Pirhady et al. **Inhibitor-loaded conducting polymer capsules for active corrosion protection of coating defects**. *Corrosion Science*, v. 112, p. 138-149, 2016.

41. HIEN, N. T. L. et al. Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 7-8, p. 1747-1755, 2005.
42. WESSLING, B. **Effective corrosion protection with the organic metal polyaniline: basic principles and recent progress**. ACS Symposium Series, 2003.
43. WESSLING, Bernhard. **Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes**. *Advanced Materials*, v. 6, n. 3, p. 226-228, 1994.
44. LU, Wei-Kang; ELSENBÄUMER, Ronald L.; WESSLING, Bernhard. **Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline**. *Synthetic Metals*, v. 71, n. 1-3, p. 2163-2166, 1995.
45. BEREKET, Gözen; 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*, v. 65, n. 1, p. 116-124, 2009.
46. HERRASTI, P.; DEL RIO, A. I.; RECIO, J. **Electrodeposition of homogeneous and adherent polypyrrole on copper for corrosion protection**. *Electrochimica acta*, v. 52, n. 23, p. 6496-6501, 2007.
47. LU, Xiaofeng et al. **One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications**. *Progress in Polymer Science*, v. 36, n. 5, p. 671-712, 2011.
48. YAO, Bin et al. **Corrosion inhibition of carbon steel by polyaniline nanofibers**. *Materials Letters*, v. 62, n. 12-13, p. 1775-1778, 2008.
49. ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G. **Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications**. *Synthetic metals*, v. 177, p. 1-47, 2013.
50. KOWALSKI, Damian; UEDA, Mikito; OHTSUKA, Toshiaki. **Corrosion protection of steel by bi-layered polypyrrole doped with molybdophosphate and naphthalenedisulfonate anions**. *Corrosion science*, v. 49, n. 3, p. 1635-1644, 2007.
51. BREDAS, Jean Luc; STREET, G. Bryan. **Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers**. *Accounts of Chemical Research*, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.
52. WAN, Meixiang. **A template-free method towards conducting polymer nanostructures**. *Advanced Materials*, v. 20, n. 15, p. 2926-2932, 2008.
53. SHRIVER & ATKINS. **Química Inorgânica**. 4 ed. Guanabara Koogan, 2008.

54. REGO, L. S.; ANTONIO, J. L. S.; SILVA, C. H. B.; NOBREGA, M. M.; TEMPERINI, M. L. A.; TORRESI, R. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. **Electrochemical template synthesis of adherent polyaniline thin films with tubular structure.** Journal of Solid State Electrochemistry, v. 20, p. 983–991, 2016.
55. BANDEIRA, Rafael Marinho et al. **Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy.** Electrochimica Acta, v. 240, p. 215-224, 2017.
56. DEBERRY, David W. **Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating.** Journal of the Electrochemical society, v. 132, n. 5, p. 1022, 1985.
57. GAŠPARAC, Rahela; MARTIN, Charles R. **Investigations of the mechanism of corrosion inhibition by polyaniline. Polyaniline-coated stainless steel in sulfuric acid solution.** Journal of the Electrochemical Society, v. 148, n. 4, p. B138, 2001.
58. DE SOUZA, Solange et al. **Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection.** Electrochemical and Solid State Letters, v. 4, n. 8, p. B27, 2001.
59. HASANOV, Rovshan; BILGIÇ, Semra. **Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.** Progress in Organic Coatings, v. 64, n. 4, p. 435-445, 2009.
60. FERREIRA, C. A. et al. **Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media.** Electrochimica Acta, v. 41, n. 11-12, p. 1801-1809, 1996.
61. RAMMELT, U.; NGUYEN, P. T.; PLIETH, W. **Protection of mild steel by modification with thin films of polymethylthiophene.** Electrochimica Acta, v. 46, n. 26-27, p. 4251-4257, 2001.
62. REUT, J.; ÖPIK, A.; IDLA, K. **Corrosion behavior of polypyrrole coated mild steel.** Synthetic metals, v. 102, n. 1-3, p. 1392-1393, 1999.
63. RIAZ, Ufana et al. **Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers.** Progress in Organic Coatings, v. 77, n. 4, p. 743-756, 2014.
64. CHANDRASEKHAR, Prasanna. **Conducting polymers, fundamentals and applications.** 1999.
65. DOMINGUES, Sergio H. et al. **Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization.** Chemical communications, v. 47, n. 9, p. 2592-2594, 2011.
66. YU, Zenan et al. **Highly ordered MnO<sub>2</sub> nanopillars for enhanced supercapacitor performance.** Advanced materials, v. 25, n. 24, p. 3302-3306,

2013.

67. MENGOLI, Giuliano et al. **Anodic synthesis of polyaniline coatings onto Fe sheets**. Journal of Applied Polymer Science, v. 26, n. 12, p. 4247-4257, 1981.
68. ROHWERDER, Michael. **Conducting polymers for corrosion protection: a review**. International Journal of Materials Research, v. 100, n. 10, p. 1331-1342, 2009.