Lucas Henrique Eiras dos Santos

**Exemplar revisado** 

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020: correlação entre variáveis operacionais, características eletroquímicas e propriedades anticorrosivas

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

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Artur de Jesus Motheo

Dedico esta tese à minha família e amigos, que me apoiaram e acompanharam em todos os momentos. Em especial ao meu pai, António (*in memoriam*), o primeiro a se entusiasmar por ter um (futuro) Químico na família.

### Agradecimentos

Após uma longa jornada, não me faltam agradecimentos:

- A Deus, por me dirigir aos lugares, nos momentos e com as companhias certas;
- À minha família pelo apoio: Rosana (mãe), Ana (irmã), Lourdes, José, Isabel e Luís (avós), e Rosemeire (madrinha);
- Ao CNPq pela bolsa concedida (Processo 140669/2014-0);
- Ao professor Artur Motheo pela orientação e amizade;
- Aos amigos que me acompanham por anos: Guilherme, Dawany, Eduardo, Ana Laura e Lídia;
- À equipe do Laboratório de Eletroquímica Interfacial, em especial Douglas Miwa;
- Aos alunos de Iniciação Científica com quem colaborei: Giuliana Franco, Ana Beatriz Barranco, Vinícius Buim, Anderson Aguiar, Giuliana Relva, Renata Fernandes, Rafaela Franzól e Leonardo Chaplin;
- Aos professores Laudemir Carlos Varanda e Wagner Luiz Polito (IQSC-USP), sempre disponíveis para discussões e sugestões;
- Aos professores Débora Gonçalves (IFSC-USP) e Luiz Henrique Mazo (IQSC-USP) pelas contribuições durante o Exame de Qualificação;
- Aos membros da Comissão Julgadora desta tese, professores Josias Falararo Pagotto (IFSP – Bragança Paulista), Laudemir Carlos Varanda (IQSC-USP), Paulo Olivi (FFCLRP-USP) e Assis Vicente Benedetti (IQ-UNESP), pelas discussões e sugestões durante a defesa;
- À professora Elisabete Assaf e à Dra. Alessandra Lucrédio (IQSC-USP) pelas medidas de TG;
- Ao professor Valmor Mastelaro e ao Dr. Bruno Lima (IFSC-USP) pelas medidas de ERR;
- À equipe técnica da CAQI (IQSC-USP) pelas instruções e sugestões;
- À equipe da Secretaria de Pós-Graduação (IQSC-USP) pelas instruções;
- Ao Dr. Fernando Carmona Simões e à Dra. Mariana Beatriz dos Reis Silva (Centro de Tecnologia - CBMM) pela revisão do texto final.

#### Resumo

A utilização da polianilina (PAni) na proteção contra a corrosão metálica é promissora, considerando aspectos ambientais e industriais. A aplicação da PAni na forma de compósitos com nanoestruturas permite obter recobrimentos com características reforçadas. Neste caso, compósitos com nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np) são de especial interesse devido à melhora da eletroatividade da PAni provida pelas nanopartículas. Entretanto, o uso destes materiais para esta finalidade permanece um desafio devido a lacunas no conhecimento a respeito da relação entre parâmetros de síntese dos filmes, suas características e propriedades na proteção contra a corrosão. Neste trabalho foram obtidos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre o aço AISI 1020 utilizando o método eletroquímico potenciostático, variando-se os parâmetros operacionais do processo (potenciais de síntese dentre 0,9 e 1,3 V vs. Ag/AgCl e tempos de síntese dentre 20 e 40 min). As técnicas de caracterização utilizadas (MEV, ATR-FTIR e VC) mostram que a eletroatividade dos recobrimentos de PAni está intimamente relacionada com a porosidade dos filmes, uma vez que estes são estruturalmente semelhantes, mas diferem na quantidade de agregados poliméricos superficiais, que aumenta com o tempo de síntese. O mesmo foi observado em relação aos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, sendo que neste caso se observou que as nanopartículas têm um efeito catalítico na polimerização da anilina. Também se observou que o aumento da concentração das nanopartículas (de 100 a 300 mg L<sup>-1</sup>) influencia a porosidade e a eletroatividade dos filmes. O perfil de potencial de circuito aberto dos eletrodos recobertos, em solução contendo íons cloreto, mostra que os recobrimentos poliméricos e compósitos protegem o substrato metálico contra a corrosão, mas são permeáveis à solução eletrolítica. As curvas de polarização potenciodinâmica mostram que os recobrimentos, poliméricos e compósitos, sintetizados em potenciais mais baixos e por tempos mais curtos proporcionam deslocamentos de até +221 mV do potencial de corrosão do substrato, o que está relacionado com a baixa porosidade (P) destes recobrimentos. As densidades de corrente de corrosão do substrato foram reduzidas em até 90% pela ação dos recobrimentos compósitos. Os valores de P foram estimados a partir de parâmetros obtidos da extrapolação das retas de Tafel e da resistência de polarização linear. A variação de log P em função do potencial de corrosão das diferentes amostras mostrou que os recobrimentos de PAni menos porosos são inibidores mais efetivos da corrosão do aço. Os recobrimentos compósitos apresentam capacidade inibidora igual, ou superior, a dos filmes de PAni, ainda que possuam porosidades ligeiramente maiores. Neste trabalho foi verificado que os parâmetros operacionais da eletropolimerização têm grande efeito sobre a porosidade dos filmes à base de PAni. Embora esta característica determina a efetividade dos recobrimentos na proteção contra a corrosão, a presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np contribui com os mecanismos eletroquímicos de proteção contra a corrosão.

### Abstract

## **Title:** Polyaniline-magnetite nanoparticles composites electropolymerized on the AISI 1020 steel: correlations among operational variables, electrochemical characteristics and anticorrosion properties

The use of polyaniline (PAni) for corrosion protection is promising for environmental and industrial aspects. When PAni is applied as a composite film with nanostructures, an enhanced coating is obtained. In this case, composites with magnetite nanoparticles ( $Fe_3O_4$ -np) are especially interesting because the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np improve the electroactivity of PAni. The use of PAni composite films remains a challenge, nevertheless; there are blanks in the knowledge about the correlation among synthetic operational parameters, film characteristics and corrosion protection properties. In this study, PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np composites were synthesized on the surface of AISI 1020 steel by the electrochemical potentiostatic method. The operational parameters of this process were varied (synthesis potential from 0.9 to 1.3 V vs. Ag/AgCl and synthesis time from 20 to 40 min). Characterization techniques (SEM, ATR-FTIR and CV) show that the electroactivity of the PAni films is intimately related to their porosity, since they are structurally similar although differ in the amount of polymeric agglomerates on their surface. The amount of agglomerates increased with increasing synthesis time. The same trend was observed concerning the composite films. In this case, the nanoparticles presented a catalytic effect on the polymerization of aniline. The concentration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np (from 100 to 300 mg  $L^{-1}$ ) influences the porosity and the electroactivity of the composite films. Open circuit potential profiles of the coated electrodes in chloridecontaining solution show that the polymeric and composite films protect the steel against corrosion although they are permeable to the electrolytic solution. Potentiodynamic polarization curves show that the polymeric and the composite coatings synthesized in low potentials and for short times provide shifts of up to +221 mV, of the corrosion potential of the substrate. That is related to the porosity (P) of the coatings. The composite coatings provided a decrease of up to 90% of the corrosion current densities of the substrate. The values for P were estimated by parameters obtained from the Tafel extrapolation and the linear polarization resistance. The variation of log P with the corrosion potential of the coated steel samples shows that the PAni coatings effectively inhibit the corrosion of steel. The composite coatings presented an even, or higher, inhibition efficacy than the PAni films, although they were slightly more porous. In this study, an important effect of the synthetic operational parameters on the porosity of PAni-based films was observed. Porosity determined the effectiveness of the corrosion protective coatings; however, the presence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np contributes to the electrochemical corrosion protection mechanisms.

# Sumário

Lista de Figuras	XV
Lista de Tabelas	XXV
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	xxix
Prefácio	xxxi
Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Polímeros condutores e polianilina	2
1.2 Corrosão e utilização da polianilina em seu controle	7
1.3 Compósitos a base de polianilina e sua aplicação na proteção contra a	
corrosão	10
1.4 Propriedades e aplicações do aço AISI 1020 e das nanopartículas de $Fe_3O_4$	11
1.4.1 O aço AISI 1020	11
1.4.2 Nanopartículas de magnetita	13
1.5 Objetivos	14
1.6 Justificativa	14
Capítulo 2. Experimental	17
2.1 Reagentes e soluções	18
2.1.1 Limpeza das vidrarias	18
2.2 Procedimentos experimentais	19
2.2.1 Preparação das amostras de aço AISI 1020	19
2.2.2 Eletrossíntese dos recobrimentos, voltametria cíclica e polarização	10
polencioumunica de elerrodos recoberios	19
2.2.3 Reprodução dos resultados	22
2.2.4 Síntese e caracterização das nanopartículas de magnetita	22
2.2.5 Caracterização dos eletrodos recobertos por espectroscopias vibracionais	23
2.2.6 Caracterização morfológica dos recobrimentos de PAni e PAni/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -np	23

2.2.7 Determinação do teor de ferro nos filmes eletrossintetizados	24
2.3 Apresentação e interpretação dos resultados	24
2.3.1 Elaboração de gráficos e ilustrações	24
2.3.2 Identificação de bandas espectrais e picos voltamétricos	24
2.3.3 Determinação do tamanho das nanopartículas de magnetita	25
2.3.4 Análise das curvas de polarização potenciodinâmica	26
Capítulo 3. Eletrossíntese e caracterização de filmes de polianilina sobre o aço carbono	29
3.1 Comportamento eletroquímico do aço AISI 1020 em solução de ácido oxálico e anilina	30
3.2 Eletropolimerização pelo método potenciostático	33
3.3 Caracterização dos filmes de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020	39
3.3.1 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura	39
3.3.2 Caracterização da estrutura química por espectroscopia na região do infravermelho	47
3.3.3 Caracterização da eletroatividade pela voltametria cíclica	52
3.4 Conclusões parciais	60
Capítulo 4. Eletrossíntese e caracterização de filmes compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita sobre o aco carbono	63
4 1 Caracterização das nanonartículas de magnetita	64
4.2 Eletropolimerização de compósitos de PAni/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -np pelo método potenciostáticos	68
4.3 Caracterização dos compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020	72
4.3.1 Determinação do teor de ferro total nos filmes compósitos eletropolimerizados	73
4.3.2. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura	75

4.3.3 Caracterização da estrutura química por espectroscopia na região do	-0
infravermelho	78
4.3.4 Caracterização da eletroatividade pela voltametria cíclica	82
4.4 Efeito da concentração das nanopartículas de magnetita na solução precursora	89
4.5 Conclusões parciais	99
Capítulo 5. Propriedades de proteção contra a corrosão dos recobrimentos de	
polianilina e compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita	
eletrossintetizados sobre o aço AISI 1020	101
5.1 Proteção contra a corrosão do aço AISI 1020 por recobrimentos de PAni	
eletropolimerizados em diferentes condições	102
5.1.1 Perfis de potencial de circuito aberto	102
5.1.2 Curvas de polarização potenciodinâmica	107
5.2 Proteção contra a corrosão do aço AISI 1020 por recobrimentos	
compósitos de polianilina eletropolimerizados em diferentes condições	115
5.2.1 Perfis de potencial de circuito aberto	115
5.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica	118
5.3 Efeito da concentração das nanopartículas de magnetita na solução	
precursora sobre as propriedades de proteção contra a corrosão dos	
filmes compósitos	123
5.4 Estruturação dos recobrimentos compósitos	129
5.5 Conclusões Parciais	130
Capítulo 6. Considerações Finais	133
6.1 Conclusões	134
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	135
6.3 Contribuições à literatura	137
Referências	139

#### Lista de Figuras

**Figura 1.1.** Aplicações dos polímeros condutores em função de suas resistividades elétrica ( $\rho_{el.}$ ) e iônica ( $\rho_{iôn.}$ ), e de acordo com o meio. A: componentes eletrônicos e revestimentos anti-estática, B: proteção contra a corrosão, C: sensores, D: displays, E: baterias, F: eletrólitos sólidos, G: membranas. Na parte superior da são posicionados os condutores metálicos, semicondutores e isolantes ideais. Fonte: adaptado da referência [2].

**Figura 1.2.** (a) Estrutura da polianilina desdopada e de seus diferentes estados de oxidação: (b) leucoesmeraldina, (c) pernigranilina e (d) esmeraldina. (e) Esmeraldina dopada, em que A<sup>-</sup> representa um ânion. Estruturas destacadas são descritas no texto.

**Figura 1.3.** Representação simplificada dos processos envolvidos no mecanismo de proteção contra a corrosão metálica oferecido por filmes de polianilina. Fonte: adaptado da referência [37].

Figura 2.1. Eletrodo de aço AISI 1020 utilizado nos experimentos.

**Figura 2.2.** Representação da célula utilizada nos experimentos eletroquímicos. (a) Vista superior, (b) vista frontal com a conexão dos eletrodos ao potenciostato. ET: eletrodo de trabalho, CE: contra eletrodo, ER: eletrodo de referência.

**Figura 2.3.** Modelo esférico adotado para a estimativa do tamanho médio das partículas de magnetita e da camada de poli(etilenoglicol) a partir dos resultados da análise termogravimétrica e de microscopia eletrônica de transmissão.

**Figura 2.4.** Representação simplificada de uma curva de polarização e da extrapolação das retas de Tafel. São destacados o potencial e a corrente (ou densidade de corrente) de corrosão.

**Figura 3.1.** Voltamogramas cíclicos do aço AISI 1020 em solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina com velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>. (a) Intervalo de potencial entre -0,35 e 1,35 V. (b) Ampliação no intervalo de potencial entre 0,14 e 1,35 V. (--) Ciclo 1, (- -) ciclo 2.

**Figura 3.2.** Transientes de densidade de corrente em função do tempo durante a eletropolimerização de anilina sobre o aço AISI 1020. (a) Intervalo de 40 minutos. (b)

3

4

9

19

21

25

26

31

xvi

10 minutos iniciais. Potenciais aplicados: (---) 0,9 V, (---) 1,0 V, (---) 1,1 V, (---) 1,2 V e (---) 1,3 V. Solução precursora contém 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina.

**Figura 3.3.** Espectros Raman ressonantes ( $\lambda = 514,5$  nm) das amostras de aço AISI 1020 modificadas por eletrólise em solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina. Potenciais aplicados: (—) 0,9 V, (—) 1,1 V e (—) 1,3 V.

**Figura 3.4.** Estruturas do (a) dímero de anilina terminado em fenil e (b) sua forma oxidada, (c) segmento contendo ligações  $C-N^{+\bullet}$ , e (d) oligômero de anilina com estrutura fenazínica. Fonte: adaptado das referências [94,95].

**Figura 3.5.** Intensidades relativas das principais bandas atribuídas a diferentes espécies caracterizadas pela espectroscopia Raman ressonante durante a modificação do aço AISI 1020 nos diferentes potenciais aplicados. ( $\square$ )  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( $\square$ ) oligômeros de anilina e ( $\square$ ) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Figura 3.6.** Micrografias obtidas por MEV dos recobrimentos de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, em diferentes condições.  $E_{el} = 0,9$  V para (a), (b) e (c), 1,1 V para (d), (e) e (f), 1,3 V para (g), (h) e (i).  $t_{el} = 20$  min para (a), (d) e (g), 30 min para (b), (e) e (h), 40 min para (c), (f) e (i). Ampliação de 5.000 x.

**Figura 3.7.** (a) Representação de uma cadeia de polianilina crescendo a partir de um oligômero planar. (b) Representação de uma fibra de polianilina crescendo a partir do empacotamento  $\pi$  dos segmentos oligoméricos planares. Fonte: adaptado da referência [103].

**Figura 3.8.** Micrografias obtidas por MEV das regiões de morfologia compacta dos recobrimentos de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, em diferentes condições.  $E_{el} = 0,9$  V para (a), (b) e (c), 1,1 V para (d), (e) e (f), 1,3 V para (g), (h) e (i).  $t_{el} = 20$  min para (a), (d) e (g), 30 min para (b), (e) e (h), 40 min para (c), (f) e (i). Ampliação de 20.000 x, exceto em (i), na qual a ampliação é de 50.000 x.

**Figura 3.9.** Micrografias obtidas por MEV dos aglomerados presentes nos recobrimentos de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol  $L^{-1}$  de ácido oxálico e 0,1 mol  $L^{-1}$  de anilina, em diferentes

38

35

37

40

45

condições.  $E_{el} = 0.9$  V para (a), (b) e (c), 1,1 V para (d), (e) e (f), 1,3 V para (g), (h) e (i).  $t_{el} = 20$  min para (a), (d) e (g), 30 min para (b), (e) e (h), 40 min para (c), (f) e (i). Ampliação de 20.000 x.

**Figura 3.10.** Representação simplificada das etapas de formação dos recobrimentos de PAni sobre o aço AISI 1020 por método potenciostáticos a partir de soluções  $0,3 \text{ mol } L^{-1}$  de ácido oxálico e  $0,1 \text{ mol } L^{-1}$  de anilina.

**Figura 3.11.** Espectros no infravermelho dos recobrimentos de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina. Potenciais aplicados de (—) 0,9, (—) 1,1, e (—) 1,3 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 30 e (c) 40 min.

Figura 3.12. Representação de um segmento de cadeia da polianilina destacando anéis benzenoides com diferentes padrões de substituição decorrentes do acoplamento cabeça-cauda (verde), terminação (vermelho) e ramificação (azul) das cadeias.

**Figura 3.13.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes de polianilina eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 20 min: (—) 0,9 V, (—) 1,1 V e (—) 1,3 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre: (a) 0,21 e 0,85, e (b) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias: 2° ciclo, linhas tracejadas: 1° ciclo.

**Figura 3.14.** Perfis de carga catódica, em função do intervalo de varredura de potencial, durante os experimentos de voltametria cíclica dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por PAni eletropolimerizada em diferentes condições. Tempos de eletrólise de (a) 20 min, (b) 30 min e (c) 40 min. Potenciais aplicados de ( $\blacksquare$ ) 0,9 V, ( $\bullet$ ) 1,1 V e ( $\blacktriangle$ ) 1,3 V. Regiões I e II definidas no texto.

**Figura 3.15.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes de polianilina eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 30 min: (—) 0,9 V, (—) 1,1 V e (—) 1,3 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre: (a) 0,21 e 0,85, e (b) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias: 2° ciclo, linhas tracejadas: 1° ciclo.

**Figura 3.16.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes de polianilina eletropolimerizados, obtidos em solução  $0,5 \text{ mol } L^{-1}$  de

46

48

51

53

56

58

ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 40 min: (---) 0,9 V, (---) 1,1 V e (---) 1,3 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre: (a) 0,21 e 0,85, e (b) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias: 2° ciclo, linhas tracejadas: 1° ciclo.

**Figura 4.1.** Padrão de difração de raios X das nanopartículas de magnetita sintetizadas em pó. (—) Difratograma experimental e (—) padrão para o material, conforme a referência [134]. Entre colchetes, as famílias de planos cristalinos atribuídas às bandas de maior intensidade.

**Figura 4.2.** Micrografias por MET das nanopartículas de magnetita sintetizadas. (a) Ampliação de 100.000 x e (b) ampliação de 150.000 x.

**Figura 4.3.** Histograma de distribuição dos tamanhos das nanopartículas de magnetita sintetizadas. (|\\|) Tamanhos contados e (--) curva de distribuição normal.

**Figura 4.4.** Perfis (—) termogravimétrico e (—) termogravimétrico diferencial das nanopartículas de magnetita sintetizadas. Determinados em atmosfera de  $N_2$  com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> e varredura de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>.

**Figura 4.5.** Voltamogramas cíclicos do aço AISI 1020 em solução (—) 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina; (—) o mesmo, com adição de 100 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas de magnetita. Velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>, (a) no intervalo de potencial entre -0,35 e 1,35 V e (b) ampliação no intervalo de potencial entre 0,14 e 1,35 V. (—) Ciclo 1, (- -) ciclo 2.

**Figura 4.6.** Transientes de densidade de corrente em função do tempo durante a eletropolimerização de compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita sobre o aço AISI 1020. (a) Intervalo de 30 minutos. (b) 10 minutos iniciais. Potenciais aplicados: (--) 0,9 V, (--) 1,0 V e (--) 1,1 V. Solução precursora contém 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, (--) sem e (--) com adição de 100 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas.

**Figura 4.7.** (a) Espectros Raman ressonantes ( $\lambda = 514,5$  nm) das amostras de aço AISI 1020 modificadas por eletrólise em solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e 100 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas de magnetita. Potenciais aplicados: (—) 0,9 V, (—) 1,0 V e (—) 1,1 V. (b) Intensidades relativas das principais bandas atribuídas a diferentes espécies caracterizadas: ( $\blacksquare$ )  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( $\blacksquare$ ) oligômeros de

65

65

67

69

66

70

**Figura 4.8.** Micrografias por MEV dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e 100 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, pelo tempo de 20 min. (a), (b) e (c): imagens com ampliação de 5.000 x, (d), (e) e (f): ampliação de 20.000 x sobre as regiões compactas, (g), (h), (i): ampliação de 20.000 x sobre os aglomerados.  $E_{el} = 0,9$  V para (a), (d) e (g), 1,0 V pra (b), (e) e (h) e 1,1 V para (c), (f) e (i).

**Figura 4.9.** Micrografias por MEV dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e 100 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, no potencial de 1,0 V. (a), (b) e (c): imagens com ampliação de 5.000 x, (d), (e) e (f): ampliação de 20.000 x sobre as regiões compactas, (g), (h), (i): ampliação de 20.000 x sobre os aglomerados. t<sub>el</sub> = 20 min para (a), (d) e (g), 25 min pra (b), (e) e (h) e 30 min para (c), (f) e (i).

**Figura 4.10.** Espectros no infravermelho dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 a partir de solução 0,3 mol  $L^{-1}$  de ácido oxálico, 0,1 mol  $L^{-1}$  de anilina e 100 mg  $L^{-1}$  de nanopartículas. Potenciais aplicados de (—) 0,9, (—) 1,0, e (—) 1,1 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25, e (c) 30 min.

**Figura 4.11.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 20 min: (—) 0,9, (—) 1,0, e (—) 1,1 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre (a), (b) e (c) 0,21 e 0,85 V, e (d) 0,20 e 0,85 V. PAni: traço e traço-duplo ponto; compósitos: linha cheia e traço-ponto. 1º ciclo: traço-ponto e traço-duplo ponto; 2º ciclo: linha cheia e traço.

**Figura 4.12.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 25 min: (—) 0,9, (—) 1,0 e (—) 1,1 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre (a), (b) e (c) 0,21 e 0,85 V, e (d) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias e traço-ponto: 2° ciclo, linhas tracejadas e traço-duplo ponto: 1° ciclo.

76

78

**Figura 4.13.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 30 min: (—) 0,9, (—) 1,0, e (—) 1,1 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre (a), (b) e (c) 0,21 e 0,85 V, e (d) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias e traço-ponto: 2° ciclo, linhas tracejadas e traço-duplo ponto: 1° ciclo.

**Figura 4.14.** Perfis de carga catódica, em função do intervalo de varredura de potencial, durante os experimentos de voltametria cíclica dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos pelos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados em diferentes condições. Símbolos cheios: compósitos, símbolos vazios: PAni. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25 e (c) 30 min. Potenciais aplicados de ( $\blacksquare$ ) 0,9, ( $\bullet$ ) 1,0 e ( $\blacktriangle$ ) 1,1 V.

Figura 4.15. Transientes de densidade de corrente em função do tempo durante a eletropolimerização de compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre o aço AISI 1020, a 1,0 V. (a) Intervalo de 20 minutos. (b) 10 minutos iniciais. Solução precursora contém (--) 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, com adição de (--) 100, (--) 200 e (--) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas.

**Figura 4.16.** (a) Espectros Raman ressonantes ( $\lambda = 514,5$  nm) das amostras de aço AISI 1020 modificadas por eletrólise em solução (—) 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, com adição de (—) 100, (—) 200 e (—) 300 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np. (b) Intensidades relativas das principais bandas atribuídas a diferentes espécies caracterizadas: (**a**)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (**b**) oligômeros de anilina e (**b**) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Figura 4.17.** Micrografias por MEV dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de soluções 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e diferentes concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, no potencial de 1,0 V por 20 min. Concentrações de (a) 0 (PAni), (b) 100, (c) 200 e (d) 300 mg L<sup>-1</sup>. Imagens com ampliação de 5.000 x.

**Figura 4.18.** Espectros no infravermelho da (—) PAni e dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 a 1,0 V e 20 min, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e (—) 100, (—) 200 e (—) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np.

87

89

94

95

**Figura 4.19.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes de (—) polianilina e compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita eletropolimerizados, a 1,0 V por 20 min, para diferentes concentrações de nanopartículas: (—) 100 mg L<sup>-1</sup>, (—) 200 mg L<sup>-1</sup>, e (—) 300 mg L<sup>-1</sup>. Perfis obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, com varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre (a) 0,21 e 0,85 V, e (b) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias: 2° ciclo, linhas tracejadas: 1° ciclo.

Figura 4.20. Perfis de carga catódica em função do intervalo de varredura de potencial durante os experimentos de voltametria cíclica dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos pelos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados a 1,0 V por 20 min, para diferentes concentrações de nanopartículas: (■) 0 (PAni), (●) 100, (▲) 200 e (▼) 300 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 5.1.** Perfis de potencial de circuito aberto, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (—) recobrimentos de PAni eletrossintetizada nos potenciais de (—) 0,9, (—) 1,0, (—) 1,1, (—) 1,2 e (—) 1,3 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 30 e (c) 40 min.

**Figura 5.2.** Variação do PCA em função do logaritmo do tempo, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, de amostras de aço AISI 1020 recobertas por filmes de PAni eletrossintetizados nos potenciais de ( $\blacksquare$ ) 0,9, ( $\blacktriangle$ ) 1,1 e ( $\blacklozenge$ ) 1,3 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 30 e (c) 40 min. ( $\frown$ ) Regiões lineares.

Figura 5.3. Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C e após 3 h de imersão, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (--) recobrimentos de PAni eletrossintetizada nos potenciais de (--) 0,9, (--) 1,0, (--) 1,1, (--) 1,2 e (--) 1,3 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 30 e (c) 40 min.

**Figura 5.4.** Mecanismo de manutenção da eletroneutralidade em um recobrimento de PAni (a) efetivo e (b) não efetivo.

Figura 5.5. Variação (a) do potencial de corrosão e (b) da densidade de corrente de corrosão em função do potencial de eletropolimerização para os eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por PAni. Tempos de eletrólise: (■) 20, (●) 25, (▲) 30, (▼) 35 e (♦) 40 min. Valores indicados nos gráficos se referem ao aço não recoberto.

97

99

103

106

108

109

**Figura 5.6.** (a) Variação da porosidade estimada para os filmes de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em função do potencial aplicado durante diferentes tempos de eletrólise. (b) Variação do logaritmo da porosidade estimada em função do potencial de corrosão dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por PAni eletropolimerizada em diferentes condições. Tempos de eletrólise: ( $\bullet$ ) 20, ( $\bullet$ ) 25, ( $\blacktriangle$ ) 30, ( $\bigtriangledown$ ) 35 e ( $\diamond$ ) 40 min.

**Figura 5.7.** Perfis de PCA, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (--) recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nos potenciais de (--) 0,9, (--) 1,0, e (--) 1,1 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25 e (c) 30 min.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figura 5.8.** Variação do PCA em função do logaritmo do tempo, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, das amostras de aço AISI 1020 recobertas por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nos potenciais de ( $\blacksquare$ ) 0,9, ( $\bullet$ ) 1,0 e ( $\blacktriangle$ ) 1,1 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25 e (c) 30 min. (—) Regiões lineares.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figura 5.9.** Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C e após 3 h de imersão, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (--) recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nos potenciais de (--) 0,9, (--) 1,0, e (--) 1,1 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25 e (c) 30 min.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figura 5.10.** Variação (a) do potencial de corrosão e (b) da densidade de corrente de corrosão em função do potencial de eletropolimerização para os eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np (símbolos cheios) e de PAni (símbolos vazios) eletrossintetizados. Tempos de eletrólise: (**•**) 20, (**•**) 25, e (**•**) 30.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figura 5.11.** (a) Variação da porosidade estimada para os filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em função do potencial aplicado durante diferentes tempos de eletrólise. (b) Variação do logaritmo da porosidade estimada em função do potencial de corrosão dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados em diferentes condições. Tempos de eletrólise: (**n**) 20, (**o**) 25, e (**A**) 30.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

119

118

120

123

114

**Figura 5.12.** Perfis de PCA, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (—) recobrimentos de PAni (—) e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados a partir de soluções (—) 100, (—) 200 e (—) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas. Condições:  $E_{el} = 1,0$  V e  $t_{el} = 20$  min.

**Figura 5.13.** Variação do PCA em função do logaritmo do tempo, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl a 25 °C, de amostras de aço AISI 1020 recobertas por PAni ( $\blacksquare$ ) e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados a partir de soluções ( $\bullet$ ) 100, ( $\blacktriangle$ ) 200 e ( $\bigtriangledown$ ) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas. Condições:  $E_{\rm el} = 1,0$  V e  $t_{\rm el} = 20$  min.

**Figura 5.14.** Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C e após 3 h de imersão, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (—) recobrimentos de PAni (—) e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados a partir de soluções (—) 100, (—) 200 e (—) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas. Condições:  $E_{el} = 1,0$  V e  $t_{el} = 20$  min.

**Figura 5.15.** Variação do potencial de corrosão ( $\blacksquare$ ) e da densidade de corrente de corrosão ( $\Box$ ), em função da concentração de nanopartículas na solução precursora, para amostras de aço AISI 1020 recobertas por PAni e PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nas condições:  $E_{el} = 1,0$  V e  $t_{el} = 20$  min. 127

**Figura 5.16.** Variação da porosidade percentual em função da concentração de nanopartículas na solução precursora (**n**), e do logaritmo da porosidade em função do potencial de corrosão ( $\Box$ ), para amostras de aço AISI 1020 recobertas por PAni e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nas condições:  $E_{el} = 1,0$  V e  $t_{el} = 20$  min.

Figura 5.17. Ilustração das diferentes camadas que estruturam os recobrimentoscompósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados.130

125

124

126

### Lista de Tabelas

**Tabela 1.1.** Principais fases encontradas no diagrama de fases ferro-carbono, para0 < teor de C (% em massa)  $\leq 6.7$ %. Fonte: referência [60]12

**Tabela 2.1.** Composição química nominal do aço AISI 1020, de acordo com areferência [62]

**Tabela 3.1.** Identificação e atribuição das principais bandas observadas nosespectros no infravermelho dos filmes de PAni eletropolimerizados sobre o açoAISI 1020

**Tabela 3.2.** Potenciais de pico dos pares de oxirredução A/A', B/B' e C/C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes de PAni, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes condições, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

**Tabela 3.3.** Densidades de corrente de pico dos pares de redução B' e C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes de PAni, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes condições, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

**Tabela 4.1.** Teores de ferro total nos filmes compósitos eletrossintetizados em diferentes condições de eletrólise, a partir de soluções 0,3 mol  $L^{-1}$  de ácido oxálico, 0,1 mol  $L^{-1}$  de anilina e 100 mg  $L^{-1}$  de nanopartículas

**Tabela 4.2.** Identificação e atribuição das principais bandas observadas nosespectros no infravermelho dos filmes compósitos de PAni/Fe $_3O_4$ -npeletropolimerizados sobre o aço AISI 1020

**Tabela 4.3.** Potenciais de pico dos pares de oxirredução A/A', B/B' e C/C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes condições, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

**Tabela 4.4.** Densidades de corrente de pico dos pares de redução B' e C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes condições, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

88

55

19

49

59

74

80

**Tabela 4.5.** Teores de ferro total nos filmes compósitos eletrossintetizados em 1,0 V por 20 min, a partir de soluções 0,3 mol  $L^{-1}$  de ácido oxálico, 0,1 mol  $L^{-1}$  de anilina e diferentes concentrações de nanopartículas

**Tabela 4.6.** Identificação e atribuição das principais bandas observadas nos espectros no infravermelho dos filmes compósitos de  $PAni/Fe_3O_4$ -np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes concentrações de nanopartículas

**Tabela 4.7.** Potenciais de pico dos pares de oxirredução A/A', B/B' e C/C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 a 1,0 V por 20 min, para diferentes concentrações de nanopartículas, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

**Tabela 4.8.** Densidades de corrente de pico dos pares de redução B' e C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes de filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 a 1,0 V por 20 min, para diferentes concentrações de nanopartículas, em solução de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

**Tabela 5.1.** Potenciais de circuito aberto e derivadas do potencial em função do logaritmo do tempo para amostras de aço AISI 1020 recobertas por polianilina eletrossintetizada em diferentes condições

**Tabela 5.2.** Potenciais de circuito aberto, de corrosão e densidades de corrente decorrosão das amostras de aço AISI 1020 recobertas por polianilinaeletrossintetizada em diferentes condições

**Tabela 5.3.** Potenciais de circuito aberto e derivadas do potencial em função do logaritmo do tempo para amostras de aço AISI 1020 recobertas por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletrossintetizados em diferentes condições, com  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ 

**Tabela 5.4.** Potenciais e densidades de corrente de corrosão das amostras de aço AISI 1020 recobertas por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados em diferentes condições

**Tabela 5.5.** Potenciais de circuito aberto e derivadas do potencial em função dologaritmo do tempo para amostras de aço AISI 1020 recobertas por compósitos dePAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletrossintetizados a 1,0 V por 20 min, a partir de diferentes124

96

97

90

98

106

117

121

concentrações de nanopartículas

**Tabela 5.6.** Potenciais e densidades de corrente de corrosão para amostras de açoAISI 1020 recobertas por compósitos de PAni/Fe3O4-np, eletrossintetizados a 1,0V por 20 min, a partir de diferentes concentrações de nanopartículas128

### Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

AAA: área anodicamente ativa

AAS: atomic absorption spectroscopy, espectroscopia de absorção atômica

AISI: American Iron and Steel Institute

An: anilina

ATR-FTIR: attennuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada

B: anel benzenoide

*b*<sub>a</sub>: coeficiente de Tafel anódico

 $C_{np}$ : concentração de nanopartículas

DRX: difração de raios X

DTA: differential thermogravimetric analysis, análise termogravimétrica diferencial

DTF: dímero terminado em fenila

 $E_{CA}$ : potencial de circuito aberto (ao final do experimento)

**ECS:** eletrodo de calomelano saturado

 $E_{\rm corr}$ : potencial de corrosão

*E*<sub>el</sub>: potencial de eletropolimerização

ERR: espectroscopia Raman ressonante

ES: esmeraldina

*j*corr: densidade de corrente de corrosão

LE: leucoesmeraldina

MECQ: microbalança eletroquímica de cristal de quartzo

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MEV: microscopia eletrônica de varredura

NMP: N-metilpirrolidona

**np:** nanopartícula(s)

**nt:** nanotubo(s)

OAn: oligômeros de anilina

o-DTF: dímero terminado em fenila oxidado

*P*: porosidade

PAni: polianilina

**PC:** polímero(s) condutor(es)

**PEG:** poli(etilenoglicol); PEG400: poli(etilenoglicol) com massa molar de 400 g mol<sup>-1</sup>

**PG:** pernigranilina

**PPy:** polipirrol

**PTFE:** poli(tetrafluoroetileno)

PTh: politiofeno

**Q:** anel quinoide

*q*<sub>c</sub>: carga voltamétrica catódica

RRO: reação de redução do oxigênio

 $t_{\rm el}$ : tempo de eletropolimerização

**T:** temperatura

TG: análise termogravimétrica

v: velocidade de varredura

VC: voltametria cíclica

 $\Delta E$ : intervalo de varredura de potencial

**θ:** ângulo de Bragg

### Prefácio

De acordo com o dicionário<sup>1</sup>, *doutorado* é o "curso de pós-graduação que prepara um candidato para a obtenção desse título (doutor)". Por sua vez, *doutor* é "aquele que defendeu tese de doutorado em uma universidade". A definição de doutor, portanto, enfatiza a importância da tese, mas não considera todas as etapas formativas que compõem um doutorado. Frequentemente, a evolução da pesquisa durante o curso também não é refletida na tese uma vez que essa é composta por um conjunto "fechado" de resultados. Desta forma, aproveito este Prefácio para registrar o conjunto de atividades, formativas e de pesquisa, que fizeram parte do meu doutorado.

O curso das disciplinas do Programa de Pós-Graduação ocupou a maior parte dos primeiros semestres do doutorado. Além da "Termodinâmica Química Avançada", componente principal da área de concentração em Físico-Química, busquei construir minha formação com disciplinas relacionadas a temas importantes para a minha pesquisa, como a Eletroquímica e a Ciência dos Materiais. Uma disciplina relacionada à Docência me estimulou a participar do Programa de Aperfeiçoamento do Ensino, no qual pude contribuir com um estudo sobre a utilização de atividades do tipo "laboratório aberto" para o ensino da Físico-Química. Durante alguns semestres também contribuí com a representação discente em Colegiados e Comissões internas do IQSC.

Por influência de trabalhos anteriores<sup>2</sup>, os objetivos do meu projeto de pesquisa envolviam a investigação da influência de heterogeneidades presentes na superfície metálica e nos recobrimentos poliméricos condutores sobre a proteção contra a corrosão oferecida por estes. O projeto inicial focava em ligas de alumínio e compósitos de polianilina e polímeros naturais. Em um estudo preliminar<sup>3</sup>, compósitos de polianilina e látex de jaqueira, sintetizados quimicamente, mostraram-se bastante promissores na proteção contra a corrosão do aço AISI 1020. Apesar do bom desempenho, verificou-se que o recobrimento era heterogêneo, o que gerou o interesse em compreender o papel das heterogeneidades do recobrimento em seu desempenho.

Esta linha de pesquisa resultou em trabalhos interessantes, nos quais colaborei com diversos alunos de iniciação científica em seus projetos de incorporação de polímeros naturais à polianilina durante sua polimerização química. Outro trabalho interessante, apresentado em

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Dicionário Brasileiro Michaelis da Língua Portuguesa, disponível em: https://michaelis.uol.com.br/modernoportugues/.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Teses de doutorado de Herbert D. Johansen e Josias F. Pagotto, disponíveis em http://www.teses.usp.br/.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ver Referência 77.

meu exame de Qualificação, diz respeito à síntese química e caracterização de compósitos entre derivados de polianilina e goma de caju. Foram obtidos materiais com propriedades eletroquímicas aplicáveis na proteção contra a corrosão, embora os membros da banca examinadora me alertaram que a dificuldade em caracterizar, detalhadamente, aqueles materiais poderia prejudicar o estabelecimento de correlações entre composição, estrutura e propriedades de proteção contra a corrosão dos compósitos.

Desta forma, direcionei minha pesquisa à outra linha que era desenvolvida paralelamente: a síntese e aplicação na proteção contra a corrosão de compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita. Em um trabalho bastante promissor<sup>4</sup>, observamos que filmes compósitos com excelente eletroatividade podem ser obtidos por eletropolimerização, o que alterou o foco do projeto para recobrimentos obtidos por via eletroquímica. O próximo passo, portanto, foi investigar a eletropolimerização da anilina sobre ligas de alumínio. Esta etapa, entretanto, não chegou aos resultados desejados. Houve pouca repetibilidade com relação à qualidade (constatada visualmente) e a resposta eletroquímica (constatada por curvas de polarização potenciodinâmica e perfis de potencial de circuito aberto) dos filmes eletropolimerizados.

Logo, a pesquisa novamente rumou na direção de outra linha, desenvolvida paralelamente, e com resultados promissores: a eletropolimerização sobre o aço AISI 1020. Neste caso, houve repetibilidade e a resposta dos filmes foi satisfatória, o que possibilitou os estudos de eletropolimerização de filmes compósitos e sua aplicação na proteção contra a corrosão do aço. A partir deste ponto, os resultados obtidos passaram a compor esta tese.

Além do meu próprio projeto de pesquisa, tive oportunidade de atuar em diferentes projetos. Desde o início do meu doutorado estive em contato com projetos sobre a degradação eletroquímica de contaminantes orgânicos, uma das linhas de pesquisa presentes no grupo do qual fiz parte. Colaborei também com outros estudos envolvendo a aplicação de líquidos iônicos para a obtenção, por decomposição térmica ou anodização, de materiais anódicos utilizados nos processos de degradação eletroquímica, e para a anodização de ligas de alumínio para sua proteção contra a corrosão.

Agora, sem mais delongas, vamos à tese, que é estruturada em seis capítulos. No **Capítulo 1** são revistos, brevemente, aspectos de interesse a respeito dos polímeros condutores (em especial, a polianilina), e sua aplicação na proteção contra a corrosão. Também são revistos alguns trabalhos da literatura em que compósitos com matriz polimérica

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Ver Referência 141.

condutora foram utilizados para essa mesma finalidade. Por fim, são destacadas algumas propriedades e aplicações do aço AISI 1020 e das nanopartículas de magnetita.

No **Capítulo 2** são descritos os procedimentos experimentais adotados nas diferentes etapas deste estudo, como os de síntese e caracterização dos recobrimentos e sua avaliação na proteção contra a corrosão do aço AISI 1020.

Nos **Capítulos 3** e **4** são apresentados e discutidos os resultados referentes à eletropolimerização de filmes de polianilina e compósitos de polianilina com nanopartículas de magnetita. Através das técnicas de caracterização utilizadas, buscou-se estabelecer relações entre parâmetros operacionais das sínteses (como potencial, intervalo de tempo e concentração das nanopartículas) e propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos recobrimentos.

Os resultados referentes à aplicação dos recobrimentos eletropolimerizados na proteção contra a corrosão do aço AISI 1020 são apresentados e discutidos no **Capítulo 5**. Os diferentes comportamentos são explicados em termos das propriedades morfológicas e eletroquímicas dos filmes, que estão relacionadas aos parâmetros de síntese utilizados.

Por fim, o **Capítulo 6** resume as principais conclusões desta tese, trazendo também sugestões para trabalhos futuros tendo em vista as contribuições deste.

O autor.

# Capítulo 1

# Introdução

**N** a Introdução são apresentados aspectos fundamentais com relação às propriedades dos polímeros condutores, em especial a polianilina. Alguns pontos importantes sobre a síntese deste material são apontados. Considerando as aplicações da polianilina, é destaca a proteção contra a corrosão. São mencionados aspectos com relação à corrosão metálica e seu controle por recobrimentos poliméricos. Uma breve revisão da utilização da polianilina na proteção contra a corrosão é apresentada, enfatizando seu mecanismo de proteção e sua utilização em compósitos. Por fim, são apresentadas algumas características dos materiais investigados neste trabalho, o aço AISI 1020 e as nanopartículas de magnetita.

#### 1.1 Polímeros condutores e polianilina

Materiais poliméricos são tradicionalmente conhecidos por características físicas como baixa densidade, flexibilidade, elasticidade entre outras. As cadeias poliméricas, formadas por uma sequência de ligações simples, proporcionam baixa condutividade elétrica e térmica, de modo que os polímeros foram amplamente empregados onde características isolantes eram necessárias [1].

A condutividade elétrica era, portanto, uma característica proveniente de impurezas e indesejada em materiais poliméricos [2] até que, na década de 1970, foi demonstrado que o poliacetileno pode ser obtido, controladamente, com níveis de condutividade elétrica próxima à metálica [3]. A combinação das características físicas de um polímero a altos níveis de condutividade mostrou-se promissora para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos [2,3].

À classe de materiais poliméricos com condutividade elétrica foi atribuído o nome de polímeros condutores eletrônicos (em distinção aos condutores iônicos), ou intrinsecamente condutores – simplificadamente chamados de polímeros condutores (PC) [2,3]. A principal característica destes materiais é a presença de ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia polimérica, possibilitando a deslocalização eletrônica na mesma [4]. Exemplos típicos destes materiais, além do poliacetileno, são o poli*-p*-fenileno e o poli*-p*-fenileno-vinileno. Também são PC estruturas contendo hétero-átomos com elétrons não ligantes que podem se conjugar à cadeia polimérica, tais como polianilina (PAni), polipirrol (PPy) e politiofeno (PTh) [2–4].

Apesar da conjugação eletrônica, os PC apresentam baixas condutividades em sua forma eletricamente neutra devido à ausência de portadores de carga livre, podendo ser descritos, neste caso, pelo termo polímeros conjugados [2–5]. Entretanto, ao reagir com oxidantes como os halogênios ou ácidos fortes, formam-se portadores de carga nas cadeias poliméricas, o que pode resultar em um aumento de condutividade de até doze ordens de grandeza [3,5]; tal procedimento é chamado de dopagem.

O nível de dopagem do PC tem como consequência diferentes valores de condutividade, o que faz com que estes materiais se apresentem na forma de isolantes, semicondutores ou condutores metálicos [2–5]. Esta gama de propriedades permite que os PC sejam utilizados em diferentes aplicações, a depender de sua condutividade, conforme representado na **Figura 1.1**.

Apesar desta característica promissora, as possibilidades de aplicação de PC como o poliacetileno e os polifenilenos foram prejudicadas por algumas de suas propriedades como


**Figura 1.1.** Aplicações dos polímeros condutores em função de suas resistividades elétrica ( $\rho_{el}$ ) e iônica ( $\rho_{iôn.}$ ), e de acordo com o meio. A: componentes eletrônicos e revestimentos anti-estática, B: proteção contra a corrosão, C: sensores, D: displays, E: baterias, F: eletrólitos sólidos, G: membranas. Na parte superior da são posicionados os condutores metálicos, semicondutores e isolantes ideais. Fonte: adaptado da referência [2].

baixas solubilidade, processabilidade e estabilidade ambiental [4]. A preparação de PC contendo heteroátomos, como a PAni, o PPy e o PTh, mostrou-se uma possível solução para este problema já que estes polímeros apresentam propriedades superiores aos anteriores, especialmente a polianilina e seus derivados [2–5].

PAni (**Figura 1.2 (a**)) é o termo que se refere à classe de materiais obtidos pela polimerização oxidativa da anilina (An) [6]. A PAni se destaca dentre os demais PC não apenas devido aos pontos mencionados anteriormente, mas também devido a sua variedade de estados de oxidação e condutividade elétrica controlável, ambas associadas aos átomos de



**Figura 1.2.** (a) Estrutura da polianilina desdopada e de seus diferentes estados de oxidação: (b) leucoesmeraldina, (c) pernigranilina e (d) esmeraldina. (e) esmeraldina dopada, em que A<sup>-</sup> representa um ânion. Estruturas destacadas são descritas no texto.

nitrogênio presentes na cadeia principal do polímero [7]. Além disso, a PAni apresenta a chamada processabilidade induzida pelo contra íon, ou seja, as propriedades do polímero dopado variam (podendo, portanto, ser ajustadas) em função do ácido utilizado durante sua síntese ou para sua dopagem [5,8]. Este conjunto de propriedades, associado ao relativo baixo custo para obtenção, faz com que a PAni seja considerada a melhor opção quanto a seu custo benefício em comparação a outros PC [3,5–7].

Os átomos de nitrogênio provenientes do monômero, bem como o próprio mecanismo de polimerização, fazem com que nas cadeias de PAni formem-se estruturas reduzidas do tipo p-difenilamina (B, detalhe em vermelho na **Figura 1.2**), oxidadas do tipo p-quinonadiimina (Q, detalhe em azul na **Figura 1.2**) e semi-oxidadas do tipo p-fenileno-iminoamina (detalhe em

verde na **Figura 1.2**) [7]. Desta forma, a depender da proporção entre os segmentos reduzidos e oxidados, a PAni se apresenta em diferentes estados de oxidação.

Os três estados de oxidação da PAni mais importantes são aqueles em que o polímero encontra-se completamente reduzido (y = 1, onde  $0 \le y \le 1$ , **Figura 1.2 (b)**), chamado de leucoesmeraldina (LE); completamente oxidado (y = 0, **Figura 1.2 (c)**), chamado de pernigranilina (PG); e semi-oxidado (y = 0,5, **Figura 1.2 (d)**), chamado de esmeraldina (ES) [6]. Destes três, apenas a ES apresenta alta condutividade na forma dopada (**Figura 1.2 (e**), onde A<sup>-</sup> representa o ânion proveniente do ácido dopante), sendo considerada um semicondutor na forma desdopada [7].

Além de condutor, a PAni é um material eletrocrômico, ou seja, cada um de seus estados de oxidação possui uma coloração típica que pode ser alterada, ainda, pelo processo de dopagem [3,6]. Na forma desdopada, a LE é incolor, já a ES e a PG são, respectivamente, azul-escuro e marrom escuro. Por sua vez, na forma dopada, LE, ES e PG são, respectivamente, amarelo-claro, verde e azul-escuro ou violeta [9]. Esta diversidade de cores decorre das diferentes estruturas eletrônicas da PAni em seus diferentes estados de oxidação e dopagem.

A ES é facilmente obtida pela polimerização oxidativa da An em meio ácido, tanto por via química (onde o oxidante mais usual é o persulfato de amônio,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ) quanto por via eletroquímica (onde a aplicação de potenciais ou correntes elétricas a um dado substrato promove a oxidação do monômero) [10]. Na primeira, o produto é obtido na forma de pó, sendo que as condições de síntese podem levar a polímeros com diferentes morfologias (desde agregados micrométricos a nanoestruturas diversas). Na segunda, o produto é obtido na forma de um filme na superfície do substrato, de forma que o método eletroquímico e as condições de síntese afetam a morfologia do polímero [6,9,10].

Dentre as condições de síntese por via química que afetam as propriedades da PAni podem ser destacadas o ácido utilizado e sua concentração, o solvente utilizado, e a proporção entre monômero e oxidante. Quanto à via eletroquímica pode-se destacar as duas primeiras condições acima, além do método utilizado para a eletropolimerização [6,10].

Embora tenha sido reportado que a PAni pode ser sintetizada em meios com pH entre -1 e 14 [10], é reconhecido que se necessita de um pH < 2 para que se obtenha o produto com características condutoras e eletrocrômicas [9]. Isto possivelmente se deve à diversidade de estruturas superoxidadas e ciclizadas que se formam em meios neutros ou alcalinos [11]. Em meios pouco ácidos também é possível obter PAni, embora normalmente com menor condutividade [10]. Diversos estudos discutem o efeito da natureza do ácido utilizado na polimerização da An sobre o produto formado.

De forma geral, ácidos inorgânicos em altas concentrações (pH < 2) levam a um polímero com morfologia agregada e levemente mais oxidado quanto maior a concentração do ácido [10,11]. Tipicamente, são utilizadas soluções dos ácidos clorídrico ou sulfúrico em que 0 < pH < 1 [12,13]. Um estudo em solução tampão de ácido fosfórico [14] mostrou não apenas o efeito deste, mas também da manutenção do pH do meio nas propriedades da PAni resultante. Por outro lado, ácidos orgânicos podem alterar propriedades da PAni, bem como sua morfologia, a depender do ácido e de sua concentração [10]. Motheo *et al.* [15] observaram que o ácido canforsulfônico e o poli(ácido vinilsulfônico), quando utilizados na polimerização da anilina, contribuem para aumentar a estabilidade da PAni frente à oxidação eletroquímica. Por sua vez, Konyushenko *et al.* [16] reportaram que, em determinadas condições, nanotubos de PAni são obtidos utilizando-se ácido acético no meio de síntese.

A eletropolimerização da anilina pode ser realizada por diferentes métodos eletroquímicos: potenciostático, galvanostático e potenciodinâmico [17–20]. As características e propriedades dos filmes eletrossintetizados podem ser ajustadas através dos parâmetros operacionais de cada método [19,20].

O crescimento potenciostático de filmes de PAni é caracterizado pela aplicação de um potencial constante e intensas variações de corrente elétrica durante os instantes iniciais [18], indicando que a taxa de formação do polímero não é constante em função do tempo. Os filmes resultantes possuem grande uniformidade e compactação para tempos suficientemente baixos. Entretanto, a rugosidade e a porosidade dos filmes aumentam com o decorrer da eletrólise [17]. O potencial aplicado também tem influência na morfologia do material, bem como em seu estado de oxidação, pureza [18] e grau de entrecruzamento das cadeias poliméricas [21].

No método galvanostático se aplicam correntes constantes enquanto o potencial varia de acordo com a resistência elétrica do filme formado. A taxa de formação do polímero é constante ao longo do tempo de eletrólise, o que favorece a formação de filmes uniformes [18]. O controle da espessura dos filmes é feito pelo ajuste do tempo de eletrólise [19]. Quando baixas densidades de corrente são utilizadas (da ordem de 1 mA cm<sup>-2</sup> ou menores, a depender do monômero e do meio), recobrimentos nano-estruturados podem ser sintetizados [17]. Já a utilização de altas correntes pode provocar a formação de produtos de degradação do polímero [20].

Por sua vez, o método potenciodinâmico permite o controle das características do filme de PAni pelo ajuste de variáveis como o intervalo de varredura de potencial, a velocidade de varredura e o número de ciclos voltamétricos [9]. Filmes com maior uniformidade são obtidos

em intervalos limitados de varredura de potencial e velocidades de varredura relativamente baixas (por exemplo, da ordem de 25 mV s<sup>-1</sup>), enquanto filmes mais espessos são obtidos com um maior número de ciclos voltamétricos [9,18]. O método potenciodinâmico favorece a formação de filmes porosos pois a interconversão dos estados de oxidação da PAni, que ocorre durante a varredura de potencial, requer o fluxo dos íons presentes em solução para que se mantenha a eletroneutralidade [18].

O fácil controle das características do polímero sintetizado faz com que a eletropolimerização seja preferida quando se deseja obter filmes de PAni como produto. Além do que já foi destacado, é importante mencionar que os métodos potenciostático e galvanostático levam diretamente à formação da PAni em seu estado de ES [17]. Já o método potenciodinâmico leva a produtos em diferentes estados de oxidação dependendo do potencial em que a varredura é encerrada [18]. Ainda que diferentes métodos levem a produtos com características específicas, o mecanismo da eletropolimerização da anilina independe do método eletroquímico utilizado [18,19].

#### 1.2 Corrosão e utilização da polianilina em seu controle

A corrosão é a deterioração espontânea de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforço mecânico [22,23]. Consiste de um grande problema em diversos setores da indústria e na sociedade, levando a perdas econômicas diretas (substituição de peças ou manutenção de equipamentos) ou indiretas (paralisações de plantas industriais, perda de eficiência de processos, perda ou contaminação de produtos) [24–26].

Estima-se que, ao todo, a corrosão gere um custo médio de 3,4% do produto interno bruto (PIB) mundial, dos quais 15 a 35% poderiam ser evitados por métodos adequados de controle da corrosão [27]. Entretanto, nos países do chamado BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul), a corrosão impacta o PIB em 4,2% [27]. Além dos fatores econômicos, a corrosão também pode levar a prejuízos por questões de segurança, degradação de monumentos e poluição ambiental [28].

A corrosão eletroquímica é um processo galvânico caracterizado pela oxidação de um metal por agentes presentes no meio. Como todas as reações eletroquímicas, é possível identificar as semi-reações que compõem o processo corrosivo. A semi-reação anódica é a de dissolução do metal (M) (**Eq. 1.1**) enquanto a semi-reação catódica depende do meio em questão.

De forma geral, a reação de redução do oxigênio (RRO) é esperada sempre que o

oxigênio molecular estiver presente (**Eq. 1.2**). Em meio aquoso, além da RRO (**Eq. 1.2 e 1.3**), a reação de evolução de hidrogênio (**Eq. 1.4 e 1.5**) também pode ocorrer, de acordo com o pH. Em ambos os casos a presença de água (na forma líquida ou de umidade atmosférica) é fundamental para a ocorrência da semi-reação catódica.

$$M \to M^{z+} + ze^{-}$$
 1.1

$$0_2 + 2H_20 + 4e^- \rightarrow 40H^-$$
 1.2

$$0_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_20$$
 1.3

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \to \mathrm{H}_{2}$$
 1.4

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
 1.5

Cada uma das semi-reações ocorre em sítios distintos do material metálico já que estes possuem regiões superficiais com diferentes potenciais eletroquímicos. Estas diferenças podem advir da composição (como no caso de ligas), da microestrutura e do processamento do material [22]. Desta forma, os produtos de cada semi-reação difundem-se e formam hidróxidos e óxidos (**Eq. 1.6 e 1.7**). Os produtos de corrosão dependem do metal e do meio.

$$M^{z+} + zOH^{-} \rightarrow M(OH)_{z} \rightarrow MO_{z/2} + {^{z}/_{2}}H_{2}O$$
 1.6

$$M^{z+} + zH_20 \rightarrow M(OH)_z + zH^+ \rightarrow MO_{z/2} + \frac{z}{2}H_20 + zH^+$$
 1.7

Em diferentes setores, a proteção contra a corrosão de estruturas metálicas é usualmente atingida pela aplicação de recobrimentos poliméricos [29]. Para tanto, é normalmente utilizado um pré-tratamento de superfície que resulta em uma camada de conversão, que tem como função proteger o substrato metálico e promover adesão entre este e o recobrimento polimérico [30]. Sobre a camada de conversão é depositado o *primer*, que é um revestimento polimérico contendo um pigmento ativo para a proteção contra a corrosão. Por fim, um *top coat*, também polimérico, é aplicado sobre o *primer* com funções de impermeabilização, proteção contra o meio ambiente e estética [30,31].

Tradicionalmente utilizam-se, em camadas de conversão ou em *primers*, fosfatos e cromatos, sendo estes últimos compostos de cromo (VI). A utilização destes compostos tem sido desencorajada – e até proibida, no caso do cromo (VI) – devido aos prejuízos causados à saúde humana e ao meio ambiente [24,26,30]. Diversos substitutos aos cromatos têm sido propostos desde a década de 1990, dentre eles compostos de cério, molibdênio e alguns compostos orgânicos [24,25,32]. Entretanto, a utilização da PAni se mostra bastante promissora desde que foi observado seu efeito protetor quando presente na forma de filmes sobre a



superfície de aços inoxidáveis [33], um aço carbono [34], alumínio [35], cobre e prata [36].

**Figura 1.3.** Representação simplificada dos processos envolvidos no mecanismo de proteção contra a corrosão metálica oferecido por filmes de polianilina. Fonte: adaptado da referência [37].

O mecanismo pelo qual a PAni protege um metal da corrosão foi intensamente discutido nas últimas décadas. A **Figura 1.3** apresenta, simplificadamente, os processos envolvidos no mecanismo de proteção de um metal pela PAni. Quando utilizados na forma de filmes, além de atuar como uma barreira física, a eletroatividade da PAni proporciona uma proteção anódica aos substratos metálicos [37]. Tal proteção é resultado da formação de uma camada de óxidos, através da reação entre metal e polímero: a oxidação do metal, por ação do meio, é eletroquimicamente compensada pela redução da PAni, de ES para LE.

A presença do filme polimérico condutor faz com que a reação catódica do processo corrosivo deixe de ocorrer na interface entre metal e solução e passe a ocorrer na interface entre polímero e solução. Isto evita o destacamento catódico do recobrimento protetor [37,38] e permite que a PAni retorne ao seu estado de oxidação original ao reagir com o meio (reação de redução do oxigênio).

Os produtos das duas reações mencionadas (os íons do metal oxidado e a água, ou íons hidróxido, proveniente da redução do oxigênio), combinam-se formando uma camada de produtos de corrosão na interface entre metal e polímero. Esta camada é estabilizada pela presença do recobrimento. Desta forma, em alguns casos, o substrato pode ter seu potencial de estado estacionário deslocado anodicamente para a região passiva [37].

Neste aspecto merecem destaque os trabalhos de Lu *et al.* [39], Kinlen *et al.* [40] e Schauer *et al.* [38] que, ao identificar os produtos de corrosão formados na interface entre o metal e o filme polimérico, contribuíram para a elucidação deste mecanismo de proteção. Devido a este conjunto de fatores, a utilização da PAni na proteção contra a corrosão metálica se mostrou bastante eficaz conforme discutido em diferentes trabalhos de revisão [37,41–43].

#### 1.3 Compósitos a base de polianilina e sua aplicação na proteção contra a corrosão

As propriedades de filmes de PAni, para uma dada aplicação, podem ser melhoradas através da síntese de materiais compósitos [44]. Diferentes métodos podem ser utilizados para a preparação de compósitos a base de PAni mas Li *et al.* [17] destacam a eletropolimerização uma vez que o segundo componente é incorporado à PAni durante o crescimento das cadeias poliméricas. Diferentes tipos de compósitos podem ser obtidos pela incorporação de materiais como outros polímeros, nanopartículas metálicas ou de óxidos metálicos e nanomateriais carbonáceos [17,44], sendo que as propriedades do filme compósito resultante dependem do segundo componente incorporado pela matriz de PAni.

No campo da proteção contra a corrosão, Kausar destaca que a incorporação de nanopartículas pode desfavorecer a difusão das espécies envolvidas no processo corrosivo, além de melhorar propriedades mecânicas dos recobrimentos [45]. A síntese de compósitos de PC e nanopartículas de óxidos metálicos, por via química ou eletroquímica, têm sido amplamente investigada [46–58], alguns dos quais sendo aplicados na proteção contra a corrosão. Para esta finalidade, destacam-se os compósitos de PAni e óxidos de titânio e de ferro, nos quais se observaram o reforço dos mecanismos eletroquímicos de proteção oferecido pela PAni.

Janáky *et al.* [54] descrevem o aumento da eletroatividade de compósitos de PAni e nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np), sendo este explicado pelo reforço da condutividade elétrica da PAni pelas nanopartículas e pela presença de cátions metálicos em diferentes estados de oxidação [59]. Já Radhakrishnan *et al.* propõem um efeito eletrônico – a formação de junções p-n – para explicar o distinto desempenho de recobrimentos protetores de PAni e nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-np) [52].

Recobrimentos de PAni/TiO<sub>2</sub>-np foram estudados por Sathiyanaranayan *et al.* [50], Radhakrishnan *et al.*[52], Karpakam *et al.* [53] e Pagotto *et al.*[55]. Todos os recobrimentos compósitos foram sintetizados quimicamente, exceto no trabalho de Karpakam *et al.* Em todos os casos se observou um aumento da proteção contra a corrosão de um aço carbono pelos filmes compósitos, comparativamente à PAni, que foi atribuído à maior homogeneidade dos recobrimentos compósitos, bem como ao reforço das propriedades de barreira e eletrônicas dos filmes pelas nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Sathiyanaranayan *et al.* [51] estudaram um compósito de PAni/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-np, sintetizado quimicamente, para a proteção contra a corrosão de um aço carbono e observaram que a

presença do óxido aumenta a capacidade protetora dos filmes. Os autores destacam que uma determinada proporção entre polímero e óxido favorece a homogeneidade e aderência dos filmes, melhorando a proteção oferecida pelo recobrimento compósito.

Bagherzhadeh *et al.* [56] estudaram recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, sintetizados quimicamente, sobre um aço carbono e verificaram a diminuição da taxa de corrosão do metal em comparação aos recobrimentos apenas de PAni. Os autores destacam ainda a capacidade de blindagem eletromagnética do compósito, que pode ser utilizado quando os dois tipos de proteção são necessários.

Izadi *et al.* [57] utilizaram um compósito quimicamente sintetizado de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np como reservatório para um extrato vegetal e observaram a melhora da proteção contra a corrosão de um aço carbono. Além da proteção oferecida pelo recobrimento compósito em si, o extrato vegetal contém compostos inibidores orgânicos que são liberados durante a exposição a um meio aquoso.

Jlassi *et al.* [58] aplicaram um compósito de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np modificado por uma argila na proteção contra a corrosão de um aço carbono. Os autores descrevem que o compósito resultante apresenta ótimas propriedades de proteção contra a corrosão, em parte por seu caráter hidrofóbico.

A literatura aponta que a utilização de compósitos de PAni e nanopartículas de óxidos metálicos é uma estratégia promissora para o controle da corrosão metálica. Diversos estudos descrevem a preparação destes materiais e outros tantos relatam a sua aplicação como recobrimentos protetores. Entretanto, o conhecimento a respeito das correlações entre as condições de síntese, as características dos recobrimentos e suas propriedades de proteção contra a corrosão ainda tem lacunas, especialmente no caso de materiais eletropolimerizados. Desta forma, é interessante explorar tais correlações utilizando, como como substrato a ser protegido, um metal com ampla gama de aplicações, como o aço carbono AISI 1020, e utilizando como segundo componente do recobrimento um material com propriedades únicas e de fácil obtenção, como as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np.

#### 1.4 Propriedades e aplicações do aço AISI 1020 e das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

#### 1.4.1 O aço AISI 1020

Os aços são materiais metálicos caracterizados pela presença de ferro e carbono. A adição de carbono ao ferro provê a este maior dureza e resistência mecânica, sendo estas características dependentes do teor de carbono e da microestrutura do material [1]. Aços com baixo teor de carbono, como o AISI 1020, são mais dúcteis e maleáveis, tendo utilidade em

Fase	Teor de C / % (em massa)	Temperatura em que observada / °C
Ferrita (ferro α)	Até 0,02	Até 912
Austenita (ferro γ)	Até 2,11	727 - 1495
Ferrita δ (ferro δ)	Até 0,09	1394 - 1538
Cementita* (Fe <sub>3</sub> C)	6,67	Até 1227

**Tabela 1.1.** Principais fases encontradas no diagrama de fases ferro-carbono, para 0 < teor de C (% em massa)  $\leq 6,7\%$ . Fonte: referência [60]

\*A cementita pode estar presente como fase secundária em estruturas ferríticas ou austeníticas quando seu teor de carbono está acima do limite de solubilidade para a temperatura em questão.

diversos setores, como o da construção civil, do automobilístico e da indústria do petróleo [60]. O aço AISI 1020 é amplamente utilizado na indústria, seja em estruturas, tubulações ou componentes de máquinas, devido a seu baixo custo [61].

Além do carbono, outros elementos normalmente estão presentes na composição dos aços [60,62]. No caso do aço AISI 1020, o manganês é presente a fim de aumentar a resistência mecânica e a temperabilidade do material. Outros elementos de liga comumente utilizados são o níquel, que aumenta a resistência à tração e a ductilidade do aço, e o cromo, que aumenta sua resistência contra a corrosão. Este último, quando em teores acima dos 10,5% (em massa), caracteriza os chamados aços inoxidáveis [60].

As propriedades dos aços são dependentes de sua microestrutura, a qual está relacionada às estruturas cristalinas que o ferro assume e sua capacidade de solubilizar o carbono. Como ferro e carbono não apresentam compatibilidade eletroquímica ou de tamanho, não é possível obter uma solução sólida substitucional entre eles [1]. O ferro pode assumir as estruturas cúbicas de corpo ou face centradas (CCC e CFC), de acordo com a temperatura. Ambas apresentam interstícios menores que o átomo de carbono, tornando baixa a solubilidade deste. Como os interstícios da rede CFC são maiores que os da CCC, a solubilidade do carbono é maior na primeira que na segunda (máximos de 2% e 0,02%, respectivamente) [1,60,62].

As fases que aparecem em um diagrama ferro-carbono são mostradas na **Tabela 1.1**. A ferrita é uma solução sólida de carbono em ferro, na qual o primeiro tem solubilidade máxima de 0,02% (em massa). Esta é a principal componente do aço AISI 1020 e contribui com a maleabilidade e a ductilidade deste aço. Já a cementita (Fe<sub>3</sub>C), também presente no aço AISI 1020, é formada pela precipitação do carbono excedente (ou seja, acima do limite de solubilidade), e contribui com a resistência mecânica e a dureza deste aço [62].

A precipitação da cementita leva à formação da perlita, uma estrutura composta por ferrita e cementita. Na análise micrográfica de uma amostra de aço AISI 1020, cuja superfície foi atacada por um agente químico adequado, é possível observar duas estruturas: uma totalmente branca e outra que alterna as cores branca e preta em finas estrias. A primeira corresponde à ferrita, e a segunda, a perlita. A ferrita é vista com a cor branca, pois é menos atacada pelo reagente que a cementita; assim, ela reflete a luz para a ocular do microscópio. Já a luz refletida pela cementita não é captada pela ocular, gerando uma região escura [60].

#### 1.4.2 Nanopartículas de magnetita

A magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é um mineral ferromagnético com estrutura do tipo espinélio, apresentando a fórmula genérica XY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (X e Y são cátions com valência variável, no caso da magnetita, X= Fe<sup>2+</sup> e Y= Fe<sup>3+</sup>) com uma disposição cúbica dos oxigênios e os cátions intersticiais ao arcabouço do oxigênio em coordenação octaédrica. Mais precisamente, a magnetita possui uma estrutura do tipo espinélio invertida uma vez que oito dos dezesseis cátions Y organizam-se em posicionamentos tetraédricos, o que se representa pela fórmula Fe<sup>3+</sup>(Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>)O<sub>4</sub> [63].

A característica ferromagnética da  $Fe_3O_4$  pode ser reforçada pela utilização deste material na forma de nanopartículas [64]. É conhecido que nanomateriais apresentam propriedades distintas de seus correspondentes macroscópicos devido a efeitos de tamanho finito e alta razão entre área de superfície e volume [65]. No caso das nanopartículas de  $Fe_3O_4$  ( $Fe_3O_4$ -np), são observados o superparamagnetismo, a alta coercividade e a alta suscetibilidade magnética [64]. Estas propriedades, aliadas a sua facilidade de obtenção e relativo baixo custo, tornamnas candidatas para diversas aplicações, principalmente na área biológica [22], como nos ramos de biossensores [66], biomedicina [67] e biotecnologia [68]. Além destas áreas, as  $Fe_3O_4$ -np também têm sido investigadas como reforço em materiais poliméricos com possíveis aplicações na indústria eletrônica [69].

A síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np pode ser feita por diversos métodos [65], como a co-precipitação de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> em meio alcalino, decomposição térmica, micro-emulsão, método hidrotérmico e método eletroquímico [70]. Independentemente do método de síntese, é necessário o uso de um surfactante que contribua com a estabilidade das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, tendo em vista sua tendência à aglomeração. A escolha do surfactante deve levar em conta a aplicação das nanopartículas uma vez que deve haver compatibilidade entre estas e a matriz à qual serão incorporadas [64,65]. Podem ser utilizados ácidos graxos ou seus derivados para a dispersão das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np

em meio apolar [65]. Já em meio aquoso pode-se optar pelo poli(etilenoglicol), PEG, que proporciona um caráter hidrofílico e biocompatível à superfície das nanopartículas [64].

#### 1.5 Objetivos

Considerando as características de proteção contra a corrosão dos filmes de PAni, as vantagens da utilização deste polímero na forma de compósitos, a relevância do aço AISI 1020 na indústria e as características das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, o objetivo geral desta tese é o estudo da síntese, via eletropolimerização, de recobrimentos compósitos de PAni e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre o aço AISI 1020 e a avaliação destes recobrimentos na proteção contra a corrosão do substrato metálico.

Para este estudo, portanto, traçou-se os seguintes objetivos específicos:

- Investigar o processo de eletropolimerização da anilina sobre o aço AISI 1020, buscando compreender a correlação entre parâmetros operacionais da síntese e propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos recobrimentos poliméricos;
- Investigar, da mesma forma, o processo de eletropolimerização dos compósitos de PAni e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre o aço AISI 1020, buscando compreender a correlação entre parâmetros operacionais da síntese e as propriedades dos recobrimentos compósitos, atentando especialmente ao teor de partículas incorporadas à matriz polimérica;
- Avaliar, por métodos eletroquímicos, as propriedades de proteção contra a corrosão, em meio de cloreto de sódio, dos recobrimentos poliméricos e compósitos eletrossintetizados, buscando estabelecer correlações entre os parâmetros de síntese, as características dos filmes e seu desempenho na proteção contra a corrosão do aço AISI 1020 em uma condição específica.

#### 1.6 Justificativa

A utilização de polímeros condutores na proteção contra a corrosão é um tema que vem sendo explorado há mais de trinta anos pela comunidade científica. Suas principais vantagens com relação a métodos tradicionais são [42,43]: i) a não utilização de metais pesados, ou outras substâncias com alto perigo à saúde humana ou ao meio ambiente; e ii) a possibilidade de implementação de processos eletroquímicos, seguros e facilmente escalonáveis na indústria, para o recobrimento das superfícies metálicas. Entretanto, esta tecnologia ainda não conquistou um espaço relevante no mercado devido a algumas lacunas em sua fundamentação. Por exemplo, diversos estudos reportam a eficácia de recobrimentos compósitos a partir de matrizes poliméricas condutoras, mas muitos não trazem detalhes a

respeito da influência dos parâmetros de síntese sobre as características dos recobrimentos e sua correlação com as propriedades de proteção contra a corrosão destes filmes. Além disto, os mecanismos de falha de recobrimentos poliméricos protetores ainda estão abertos ao debate pela comunidade [71], em especial no caso dos polímeros condutores [72], que apresentam propriedades distintas dentre os materiais poliméricos. Desta forma, são desejáveis estudos que contribuam com estes conhecimentos e, consequentemente, com o estabelecimento de uma tecnologia de proteção contra a corrosão mais amigável ao ser humano e ao meio ambiente.

## Capítulo 2

## **Experimental**

O s materiais e os métodos experimentais utilizados no trabalho desenvolvido são apresentados neste capítulo. Assim, são descritos os reagentes, soluções e células utilizados nos experimentos eletroquímicos (eletropolimerização da anilina, voltametria cíclica dos filmes crescidos e ensaios de corrosão dos eletrodos revestidos), bem como cada procedimento. As preparações de amostras e metodologia de análise empregadas nas diversas caracterizações – MEV, ATR-FTIR, ERR, DRX, TG, MET e AAS, são apresentadas bem como os métodos para a interpretação dos resultados obtidos.

#### 2.1 Reagentes e soluções

Os seguintes reagentes foram utilizados conforme recebidos durante os trabalhos experimentais: ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> (grau p.a. Qhemis), ácido oxálico, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (grau p.a. Synth), ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (grau p.a. Panreac), cloreto de ferro (II) tetra-hidratado, FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (grau p.a. Sigma-Aldrich), cloreto de ferro (III) hexa-hidratado, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (grau p.a. Synth), cloreto de sódio, NaCl (grau p.a. Synth), etanol absoluto (Synth), hidróxido de amônio, NH<sub>4</sub>OH (grau p.a. Synth), N-metilpirrolidona, NMP (grau p.a. Synth), peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (grau p.a. Synth), permanganato de potássio, KMnO<sub>4</sub> (grau p.a. Mallinkrodt), poli(etilenoglicol) de massa molar 400 g mol<sup>-1</sup>, PEG400 (Synth).

A anilina (Synth) antes de ser utilizada foi destilada duas vezes [73]. A destilação foi feita na presença de zinco em pó e sob pressão reduzida. Todo o material de vidro, inclusive balões de coleta e frascos âmbar para armazenamento do destilado, foram previamente limpos conforme descrito no item 2.1.1. Após a destilação, a anilina (An) foi purgada com nitrogênio e acondicionada em refrigerador para evitar sua oxidação.

As soluções foram preparadas pesando-se ou pipetando-se a quantidade adequada do reagente e transferindo-a para balões volumétricos de volume adequado. O volume final foi atingido pela adição de água purificada (18,2 M $\Omega$  cm<sup>2</sup>) proveniente de um sistema Milli-Q (Merck Millipore). As soluções não foram purgadas previamente ao uso, exceto quando indicado o contrário. Todas as soluções foram utilizadas no prazo máximo de uma semana.

#### 2.1.1 Limpeza das vidrarias

As vidrarias e os acessórios de PTFE foram limpos utilizando as soluções de KMnO<sub>4</sub> e  $H_2O_2$  acidificadas. A primeira é preparada em duas etapas: i) cerca de 1 g do KMnO<sub>4</sub> é dissolvido em 750 mL de água desionizada (*A*). ii) 10 mL de  $H_2SO_4$  são diluídos em água desionizada para o total de 250 mL (*B*). Por fim, a parte *B* é adicionada à parte *A* sob agitação em banho de gelo. A solução de  $H_2O_2$  acidificada é preparada pela adição de uma parte (em volume) de  $H_2SO_4$  a três partes (em volume) de  $H_2O_2$ , lentamente e em banho de gelo. Antes do uso, esta solução estoque é diluída de 1:3 em água desionizada.

Para a limpeza, as vidrarias são primeiramente imersas na solução de KMnO<sub>4</sub> acidificada por cerca de 24 h. Posteriormente, são enxaguadas com água pura e em seguida, com solução diluída de  $H_2O_2$  acidificada para remover as incrustações de óxidos de manganês. Em seguida, são realizados dois enxagues com água pura: o primeiro a quente e o segundo à temperatura ambiente. Por fim, as vidrarias são secas e condicionadas em recipientes apropriados.



Figura 2.1. Eletrodo de aço AISI 1020 utilizado nos experimentos.

Tabela 2.1. Composição química nominal do aço AISI 1020, de acordo com a referência [62]

	Elemento				
	С	Mn	Р	S	Fe
Teor (% em massa)	0,18 - 0,23	0,30 - 0,60	0,04	0,05	balanço

#### 2.2 Procedimentos experimentais

Os procedimentos de síntese, caracterização e aplicação dos materiais obtidos durante os estudos são descritos nesta seção.

#### 2.2.1 Preparação das amostras de aço AISI 1020

As amostras de aço AISI 1020, com área útil de cerca de 2 cm<sup>2</sup> (**Figura 2.1**), foram polidas manualmente com lixas d'água de diferentes granulometrias (100, 220, 320, 400 e 500) e desengraxadas previamente a todos os experimentos. A composição nominal deste aço [62] consta na **Tabela 2.1**.

Após o polimento, as amostras foram enxaguadas com água purificada e secas por um soprador térmico. O desengraxe foi feito em etanol, em banho ultrassônico por cerca de 3 min. Posteriormente, as amostras foram secas por um soprador térmico. As amostras polidas e desengraxadas foram acondicionadas em um dessecador para evitar sua oxidação.

#### 2.2.2 Eletrossíntese dos recobrimentos, voltametria cíclica e polarização potenciodinâmica de eletrodos recobertos

Os recobrimentos de PAni e PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np foram eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em uma célula eletroquímica, de vidro e aberta, com um compartimento e quatro eletrodos, conforme a **Figura 2.2**. Foram utilizados um eletrodo de trabalho (aço AISI 1020),

um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl saturado<sup>\*\*</sup>, e dois contra eletrodos de chapas de aço inoxidável (AISI 316, cada um com cerca de 8 cm<sup>2</sup> imersos na solução precursora). Na montagem da célula, o eletrodo de trabalho é posicionado entre os dois contra eletrodos. O eletrodo de referência é posicionado próximo a uma das faces do eletrodo de trabalho.

Para a eletropolimerização da An, foi utilizada como precursora uma solução aquosa contendo 0,3 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de An [74,75], preparada por agitação mecânica (agitador Gehaka AM-20). Utilizou-se, em cada síntese, o volume da solução suficiente para imergir completamente todos os eletrodos (aproximadamente 40 mL). Já para a eletrossíntese dos filmes compósitos, a solução precursora diferiu apenas pela adição das nanopartículas (cuja síntese é descrita na *seção 2.2.3*), em diferentes concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np.

As eletropolimerizações foram realizadas em modo potenciostático utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 (Metrohm Autolab) controlado pelo programa Nova 2.0 (Metrohm AG). Foram variados os parâmetros de potencial aplicado (dentre 0,9 e 1,3 V) e intervalo de tempo da eletrólise (dentre 20 e 40 min), conforme discutido no **Capítulo 3**.

Após as eletrólises, os eletrodos recobertos foram lavados com água purificada e secos em estufa a vácuo (SL-104, Solab) à 60 °C por cerca de 1 h. Em seguida, os filmes foram desdopados em solução contendo 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH. O tempo de imersão foi de 20 min sob agitação. As amostras desdopadas foram lavadas por imersão em água purificada e sob agitação. Por fim, os eletrodos recobertos foram secos em estufa a vácuo, à temperatura ambiente por cerca de 24 h, e armazenados em um dessecador.

O estudo do comportamento eletroquímico do aço AISI 1020 nas soluções precursoras (ou seja, na ausência e na presença das  $Fe_3O_4$ -np) foi realizado neste mesmo sistema (**Figura 2.2**), apenas substituindo os contra eletrodos de aço inoxidável pelos de platina, com áreas superficiais da mesma ordem de grandeza. Foram realizados experimentos de voltametria cíclica (VC), em um intervalo de varredura de potencial de -0,35 a 1,35 V, na velocidade de varredura (v) de 25 mV s<sup>-1</sup>. Em cada experimento, utilizou-se o volume da solução suficiente para imergir completamente todos os eletrodos (aproximadamente 60 mL).

A técnica de voltametria cíclica também foi empregada para a caracterização dos eletrodos de aço recobertos. Foi utilizado o mesmo sistema da **Figura 2.2** (contra eletrodos de platina, potenciostato/galvanostato PGSTAT30), exceto pela solução de trabalho. Nestes

<sup>&</sup>lt;sup>\*\*</sup> Ao longo deste documento, todos os potenciais de eletrodo são reportados em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, exceto quando indicada outra escala. Assim, por simplicidade, a notação "*vs.* Ag/AgCl" é omissa do texto.



**Figura 2.2.** Representação da célula utilizada nos experimentos eletroquímicos. (a) Vista superior e (b) vista frontal com a conexão dos eletrodos ao potenciostato. ET: eletrodo de trabalho, CE: contra eletrodo e ER: eletrodo de referência.

experimentos, utilizou-se uma solução contendo 0,5 mol  $L^{-1}$  de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (aproximadamente 60 mL). As voltametrias foram realizadas em diferentes intervalos de varredura de potencial, com potenciais de inversão variando no intervalo de 0,20 a 0,85 V, a 25 mV s<sup>-1</sup>, conforme discutido nos **Capítulos 3** e **4**.

A proteção contra a corrosão oferecida pelos filmes eletrossintetizados foi avaliada por polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. É comum utilizar-se soluções de maior concentração [55,76,77] (como as soluções a 3,0 e 3,5%, que equivalem a cerca de 0,5 e 0,6 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente). Entretanto, estas são demasiadamente agressivas ao aço AISI 1020, pelo que se optou pela menor concentração salina. Os experimentos foram realizados no sistema descrito na **Figura 2.2**.

Previamente às polarizações, os eletrodos permaneceram imersos na solução eletrolítica, em circuito aberto, com monitoramento de potencial, por 3 h. As polarizações foram realizadas entre -500 e +500 mV em relação ao potencial de circuito aberto final, a 1 mV s<sup>-1</sup>, para determinação do potencial e densidade de corrente de corrosão. Também foram realizadas polarizações em intervalos de -10 a +10 mV em relação ao potencial de circuito aberto final, a 0,5 mV s<sup>-1</sup>, para a determinação das resistências de polarização.

É importante destacar que: i) todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em condições ambientes. A temperatura manteve-se em  $25 \pm 2$  °C, sem a utilização de sistemas termostáticos. ii) Não foram utilizadas atmosferas controladas. iii) Os contra eletrodos passaram por limpeza antes dos experimentos. Os de aço inoxidável foram lixados (lixa grão 100) e desengraxados em etanol e os de platina foram limpos em solução de HCl, água e

posteriormente, submetidos ao recozimento em chama rica em oxigênio (flame annealing).

#### 2.2.3 Reprodução dos resultados

Os experimentos de eletropolimerização em modo potenciostático, voltametria cíclica, potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica foram repetidos de três a cinco vezes a fim de se confirmar os resultados obtidos. Foram considerados reprodutíveis os experimentos que apresentaram ao menos três resultados diferindo de  $\pm$  5 mV (no caso dos potenciais de pico voltamétrico, potenciais de circuito aberto e potenciais de corrosão); ou  $\pm$  5% com relação à densidade de corrente medida (no caso das curvas cronoamperométricas e densidades de corrente de pico voltamétricas).

#### 2.2.4 Síntese e caracterização das nanopartículas de magnetita

A síntese das nanopartículas de óxido de ferro (II,III) (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np) foi baseada em procedimento descrito na literatura [78]. Em um balão com pescoço triplo, equipado com um condensador de bolas e um termômetro, uma solução contendo 0,33 mol L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e 10% (em massa) de PEG400 foi adicionada a outra solução, contendo 0,16 mol L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Os volumes foram preparados considerando a quantidade de produto desejada, mantendo a proporção molar de 1:2 entre Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> existente na magnetita. Ambas as soluções foram purgadas com nitrogênio gasoso antes da mistura. A temperatura da mistura foi elevada para 80 °C em refluxo.

Atingida a temperatura, foi adicionado, rapidamente, 1 mL de NH<sub>4</sub>OH p.a. para cada 10 mL da mistura de sais de ferro. A suspensão foi mantida em agitação vigorosa a 80 °C por 1 h. Ao final deste tempo, o sistema foi resfriado naturalmente â temperatura ambiente e as  $Fe_3O_4$ - np foram separadas do meio reacional e lavadas com água desionizada com o auxílio de um ímã. Por fim, as nanopartículas foram transferidas para um vidro de relógio e secas em estufa a vácuo a cerca de 60 °C por 24 h, trituradas em almofariz e mantidas em recipiente hermético ao abrigo de luz.

As Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O padrão de difração de raios X das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np em pó foi determinado utilizando um difratômetro D8 Advance (Bruker). Foi utilizada a radiação K<sub> $\alpha$ </sub> do elemento cobre (0,154 nm). As intensidades de difração foram medidas para o intervalo de 2 $\theta$  entre 10 e 100°.

O perfil termogravimétrico das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np foi determinado em um analisador termogravimétrico TGA/DSC1 Star System (Metler Toledo). Aproximadamente 13 mg foram

adicionados a um porta amostras de cerâmica. A temperatura foi variada desde ~ 30 °C até 800 °C, com uma taxa de elevação de 10 °C min<sup>-1</sup>. Foi utilizada atmosfera de gás nitrogênio, com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>.

A morfologia das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np foi observada em um microscópio eletrônico de transmissão JEM2100 (JEOL) que opera com um filamento de elétrons LaB<sub>6</sub> a 200 kV. As nanopartículas foram dispersas em isopropanol, em concentração de cerca de 20 mg L<sup>-1</sup>. 20  $\mu$ L da dispersão foram gotejados sobre uma grade de cobre (300 *mesh*) com filme de carbono (Electron Microscopy Sciences - EMS). A grade foi seca à temperatura ambiente e sob vácuo. As imagens foram obtidas com ampliações de 100.000 a 150.000 vezes.

#### 2.2.5 Caracterização dos eletrodos recobertos por espectroscopias vibracionais

Os eletrodos de aço AISI 1020 modificados pela solução precursora após os primeiros instantes das eletrólises foram caracterizados por espectroscopia Raman ressonante (ERR). Foi utilizado um microscópio confocal Alpha 300 (WITec), com um *laser* de comprimento de onda de 514,5 nm (Nd:YAG) e potência de cerca de 150 mW. Diferentes combinações de número e tempo de acumulação de sinal foram realizadas para maximizar a relação sinal/ruído das medidas. Os espectros foram coletados para o intervalo de deslocamento Raman de 200 a 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de 6 cm<sup>-1</sup>. Antes da análise, as amostras recémpreparadas foram lavadas com água purificada, secas sob vácuo em temperatura ambiente e armazenadas em um dessecador.

Os recobrimentos de PAni e PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np desdopados foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (em inglês, *attenuated total reflectance Fourier-transformed infrared spectroscopy* – ATR-FTIR). Foi utilizado um espectrofotômetro Tensor 27 (Bruker) com aquisição de espectros no intervalo de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.2.6 Caracterização morfológica dos recobrimentos de PAni e PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np

A morfologia dos filmes eletropolimerizados foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. Para garantir a condutividade dos recobrimentos, as amostras foram metalizadas em ouro utilizando o *Coating System* MED 020 (BAL-TEC). As imagens foram obtidas por um microscópio LEO 440 (Zeiss) com um canhão de elétrons operando a 15 kV. Foi utilizado um detector de elétrons secundários (modelo 7060, Oxford). As imagens foram capturadas em ampliações entre 5.000 e 50.000 vezes.

#### 2.2.7 Determinação do teor de ferro nos filmes eletrossintetizados

Para se averiguar a incorporação das  $Fe_3O_4$ -np aos filmes poliméricos, o teor de ferro dos mesmos foi determinado por espectroscopia de absorção atômica (AAS). Utilizou-se um espectrofotômetro PinAAcle 900T (Perkin Elmer) com um forno modelo AS 900 (Perkin Elmer). A detecção dos íons  $Fe^{3+}$  nas amostras foi feita por sua absorção em 248,33 nm. Para a quantificação, foi gerada uma curva analítica com concentrações de  $Fe^{3+}$  entre 0,5 e 20 mg  $L^{-1}$ .

Previamente às análises, a PAni e o compósito PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np foram removidos da superfície dos eletrodos de aço AISI 1020 lavando-os com o mínimo volume necessário de NMP. Em seguida, o solvente foi removido por secagem em estufa a vácuo (60 °C por 12 h). Os materiais sólidos foram digeridos em frascos de vidro utilizando uma solução contendo aproximadamente 1 mL de água purificada, 1 mL de  $H_2O_2$  p.a. e 0,5 mL de  $H_2SO_4$  p.a. por miligrama de material polimérico.

A solução digestora foi adicionada aos frascos em frações de 1 mL a cada hora, sendo sua temperatura mantida a cerca de 80 °C. Os frascos foram mantidos nesta temperatura por 24 h para garantir a digestão completa da matriz orgânica e a evaporação da solução remanescente. O resíduo de cada material foi redissolvido em uma solução contendo 3% (em massa) de HNO<sub>3</sub>, em volume suficiente para que a concentração esperada de ferro em cada solução fosse próxima a 5,0 mg L<sup>-1</sup>. As soluções foram armazenadas em frascos âmbar hermeticamente fechados e acondicionados em geladeira.

#### 2.3 Apresentação e interpretação dos resultados

#### 2.3.1 Elaboração de gráficos e ilustrações

Todos os gráficos apresentados nos próximos capítulos foram construídos com o programa Origin<sup>®</sup> 2018 (Microcal), com licença institucional disponibilizada pela Universidade de São Paulo. As estruturas de moléculas orgânicas foram elaboradas pelo programa ChemSketch (Advanced Chemistry Development, Inc.) versão 12.01, que é de licença livre. As demais ilustrações foram feitas utilizando o programa Office PowerPoint (Microsoft), com licença própria do autor.

#### 2.3.2 Identificação de bandas espectrais e picos voltamétricos

Nos espectros por ATR-FTIR e Raman, a identificação das bandas foi realizada pela desconvolução dos espectros utilizando o programa Origin<sup>®</sup> 2018. Foram ajustadas funções

do tipo Lorentz às bandas.



**Figura 2.3.** Modelo esférico adotado para a estimativa do tamanho médio das partículas de magnetita e da camada de poli(etilenoglicol) a partir dos resultados da análise termogravimétrica e de microscopia eletrônica de transmissão.

Os picos voltamétricos foram identificados por desconvolução dos voltamogramas. Funções do tipo Gauss foram ajustadas aos perfis na região dos picos, utilizando o programa Origin<sup>®</sup> 2018.

#### 2.3.3 Determinação do tamanho das nanopartículas de magnetita

O tamanho médio das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np foi determinado por resultados de MET, DRX e TG. As imagens por MET foram submetidas à contagem e medição de partículas utilizando o programa ImageJ (National Institutes of Health, EUA), que é de licença livre. Cerca de 160 partículas, de diferentes imagens, foram medidas. O histograma e a curva de distribuição normal foram gerados com o programa Origin<sup>®</sup> 2018.

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado pela equação de Scherrer,

$$D = \frac{K\lambda}{W\cos\theta}$$
2.1

na qual D é o tamanho médio dos cristalitos; K é um fator de forma que tem valor unitário quando se considera o volume médio do tamanho aparente D, independentemente de uma forma específica;  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes (0,154 nm); W é o alargamento à meia altura do pico de difração com maior intensidade; e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do pico de difração com maior intensidade.

Os tamanhos determinados por MET e DRX foram comparados através de uma estimativa pelos resultados de TG. Considerando-se a proporção em massa entre o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o PEG400 determinada por esta técnica e as densidades dos dois materiais, o tamanho médio das partículas de óxido e da camada de polímero em sua superfície foi calculado admitindo que as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sintetizadas têm simetria esférica como na **Figura 2.3**. Nesta representação,  $r_e$  é o raio das partículas recobertas, estimado a partir do tamanho médio determinado por



**Figura 2.4.** Representação simplificada de uma curva de polarização e da extrapolação das retas de Tafel. São destacados o potencial e a corrente (ou densidade de corrente) de corrosão.

MET. Já o raio  $r_i$  é o raio das partículas de óxido não recobertas e foi determinado considerando a proporção mássica entre o óxido e o polímero determinada pela TG.

#### 2.3.4 Análise das curvas de polarização potenciodinâmica

Para análise das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas no intervalo entre -500 e +500 mV em relação ao valor de potencial de circuito aberto final, utilizou-se o método da extrapolação das retas de Tafel. Este método permite estimar o potencial e a densidade de corrente de corrosão ( $E_{corr}$  e  $j_{corr}$ , respectivamente) de amostras em uma dada solução eletrolítica pela extrapolação das regiões lineares dos ramos anódico e catódico das curvas de polarização potenciodinâmica.

A extrapolação das retas de Tafel (**Figura 2.4**) é um método baseado na equação homônima, que equivale à simplificação da equação de Butler-Volmer quando os sobrepotenciais aplicados são suficientemente altos [79]. Esta última, por sua vez, descreve a variação da corrente em função do sobrepotencial nos sistemas em regime de ativação, ou seja, cineticamente controlados pela transferência eletrônica [80]<sup>††</sup>. Na equação de Tafel, o sobrepotencial (e, consequentemente, o potencial) varia linearmente com o logaritmo da corrente (ou densidade de corrente).

Em estudos de corrosão, a extrapolação das retas de Tafel permite determinar o  $E_{corr}$ , um potencial de estado estacionário entre os processos anódicos e catódicos; também se determina  $j_{corr}$ , a densidade de corrente associada ao  $E_{corr}$ . Embora a equação de Butler-Volmer, idealmente, não descreva sistemas como um metal em corrosão [81] (principalmente, por se tratar de um processo irreversível), é demonstrado que a os valores de  $E_{corr}$  e  $j_{corr}$ ,

<sup>&</sup>lt;sup>††</sup> Discussões detalhadas a respeito das equações de Butler-Volmer e de Tafel podem ser encontradas nas referências [79,80].

determinados pelo método da extrapolação das retas de Tafel, apresentam correlação com resultados obtidos por outras técnicas.

Lorenz e Mansfeld [82] encontraram uma correlação entre as taxas de corrosão determinadas por métodos eletroquímicos em corrente contínua (polarização linear), corrente alternada (espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE) e a concentração de íons metálicos determinada por AAS. Amin *et al.* [83] encontraram uma correlação entre as taxas de corrosão determinadas por polarização potenciodinâmica, EIE e estudos de perda de massa. Estas observações podem ser explicadas pela revisão de McCafferty [81], na qual é discutida que a extrapolação das retas de Tafel, dentro das limitações, é válida quando o processo de corrosão é uniforme.

A resistência de polarização ( $R_P$ ) também pode ser estimada pela polarização linear em um intervalo de potencial bastante próximo do potencial de corrosão, tipicamente entre -10 mV e +10 mV em relação a este. A  $R_P$  é determinada pela tangente da curva de potencial aplicado em função da corrente resultante [82].

A determinação dos parâmetros de corrosão pela extrapolação das retas de Tafel e da  $R_P$  foram feitas utilizando o programa Nova 1.10 (Metrohm). Este dispõe de ferramentas específicas para o posicionamento de retas nas regiões lineares de cada ramo da curva de polarização, bem como para o ajuste linear de pontos experimentais.

Com os parâmetros determinados através da extrapolação das retas de Tafel e a resistência de polarização, é possível estimar a porosidade (*P*) dos filmes [84] pela **Eq. 2.2**.

$$P = \frac{R_{Ps}}{R_P} \cdot 10^{\left(\frac{-|\Delta E_{corr}|}{b_a}\right)}$$
 2.2

Nesta equação,  $R_{Ps}$  é a resistência de polarização do metal não recoberto;  $R_P$  é a resistência de polarização do metal recoberto;  $\Delta E_{corr}$  é o deslocamento do potencial de corrosão, considerando o metal recoberto em relação ao não recoberto;  $b_a$  é o coeficiente de Tafel anódico para o metal não recoberto. Esta estimativa é obtida pela relação entre as correntes anódicas de um metal nas condições recoberto e não recoberto. Considera-se que o substrato metálico sofre dissolução ativa e que o recobrimento não se degrada durante a polarização, o que é válido no caso de ligas de ferro recobertas por PAni [55].

### Capítulo 3

## Eletrossíntese e caracterização de filmes de polianilina sobre o aço carbono

**N** este capítulo são apresentados e discutidos aspectos a respeito do crescimento e da caracterização dos filmes de polianilina sobre o aço AISI 1020 em solução contendo ácido oxálico. A partir dos transientes de corrente em função do tempo e dos espectros de espalhamento Raman pôde-se inferir sobre as etapas de passivação da superfície do aço e início do crescimento polimérico. A análise morfológica dos filmes, através da microscopia eletrônica de varredura, permitiu discutir sobre as etapas de crescimento de camadas poliméricas com características distintas. Verificou-se, através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, que os parâmetros de eletrólise, potencial e intervalo de tempo aplicados, têm influência desprezível sobre a estrutura química dos polímeros eletrossintetizados. Por fim, o perfil voltamétrico em solução de ácido oxálico revelou que os filmes apresentam a eletroatividade característica da PAni e, principalmente, que a camada de passivação é suscetível ao ataque da solução eletrolítica em função dos diferentes níveis de porosidade dos filmes obtidos. Estes variam em função dos parâmetros de eletrólise.

# 3.1 Comportamento eletroquímico do aço AISI 1020 em solução de ácido oxálico e anilina

O processo de eletropolimerização da anilina (An) sobre superfícies metálicas foi investigado ao longo das últimas décadas, atentando-se a diferentes variáveis: método eletroquímico, composição da solução precursora e natureza do metal [17,18]. É conhecido que diferentes métodos podem ser utilizados (potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático) [20]. Entretanto, o substrato metálico deve se manter condutor e não sofrer corrosão para que haja o crescimento do filme polimérico [85]. Desta forma, a escolha da solução de trabalho depende do metal a ser recoberto.

Filmes de polianilina (PAni), em sua forma condutora, podem ser obtidos por eletropolimerização em meio aquoso a partir de soluções fortemente ácidas contendo An [17,18,20,85]. Quando o substrato é um metal nobre, diferentes ácidos podem compor a solução precursora, sendo mais comum o uso dos ácidos sulfúrico e clorídrico [9]. Por outro lado, tais ácidos provocam a dissolução de metais não-nobres como o aço AISI 1020.

Diversos trabalhos descrevem a eletropolimerização de An sobre o aço AISI 1020 em solução contendo ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) [74,75,86,87], já que a formação de uma camada de oxalato de ferro (II) na superfície do aço resulta em sua estabilidade eletroquímica. Adicionalmente, o ácido oxálico, em concentrações suficientemente altas, gera soluções fortemente ácidas (por exemplo, uma solução contendo 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina apresenta pH próximo a 1). Assim, tal solução é adequada para a eletropolimerização da anilina sobre o aço AISI 1020.

O comportamento eletroquímico de um material em uma dada solução pode ser estudado através da voltametria cíclica. A **Figura 3.1** mostra o primeiro e o segundo ciclos voltamétricos de um eletrodo de aço AISI 1020 em uma solução contendo 0,3 mol L<sup>-1</sup> de  $H_2C_2O_4 = 0,1 \text{ mol } L^{-1}$  de An (**Figura 3.1** (a)) e uma ampliação na região entre os potenciais de 0,14 e 1,35 V é mostrada na **Figura 3.1** (b).

Durante o primeiro ciclo voltamétrico, um pico de densidade de corrente anódica próximo a -0,25 V (região A da **Figura 3.1** (**a**)) é atribuído à oxidação do ferro proveniente do aço (Eq. 3.1). Posteriormente, a densidade de corrente se aproxima de zero devido a formação de oxalato de ferro (II) (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que ocorre na forma di-hidratada já que o meio é aquoso [88]) sobre a superfície do eletrodo, passivando-o. Os ânions oxalato (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) são provenientes da segunda ionização do H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Camalet *et al.* [75] e Martyak *et al.* [86] constataram, através da espectroscopia de foto-elétrons de raios X, que além do



**Figura 3.1.** Voltamogramas cíclicos do aço AISI 1020 em solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina com velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>. (a) Intervalo de potencial entre -0,35 e 1,35 V. (b) Ampliação no intervalo de potencial entre 0,14 e 1,35 V. (-) Ciclo 1, (- -) ciclo 2.

FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, a camada de passivação contém FeO, que resulta do equilíbrio entre os íons Fe (II) e o meio aquoso (Eq. 3.4).

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad \qquad 3.1$$

$$Fe^{2+} + C_2O_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow FeC_2O_4.2H_2O$$
 3.2

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-}$$

$$3.3$$

$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeO + 2H^+$$
 3.4

Com o aumento do potencial aplicado, volta-se a observar densidade de corrente anódica (região C, cuja ampliação é apresentada na **Figura 3.1 (b)**) resultante do processo de oxidação do FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, Eq. 3.5), bem como a adsorção do cátion anilínio (HAn<sup>+</sup>) na superfície do eletrodo. Para potenciais maiores que 1,2 V, ocorre um aumento acentuado da densidade de corrente devido à oxidação do HAn<sup>+</sup> na superfície do aço passivado (Eq. 3.6).

$$2FeC_2O_4. 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O + 2HC_2O_4^- + 4H^+ + 2e^-$$
 3.5

$$\mathrm{HAn}_{\mathrm{(ads)}}^{+} \to \mathrm{An}_{\mathrm{(ads)}}^{+} + \mathrm{H}^{+} + \mathrm{e}^{-}$$
 3.6

Na varredura catódica observa-se duas ondas de redução próximas a 0,2 e 0,45 V (**Figura 3.1 (b**)); a primeira é atribuída à redução da esmeraldina (ES) à leucoesmeraldina (LE), indicando a formação de PAni desde o primeiro ciclo voltamétrico. Já a segunda é atribuída à redução dos produtos de oxidação da An que são solúveis em meio aquoso. Espécies como a benzoquinona e a benzoquinona mono-imina são reduzidas a hidroquinona e 4-aminofenol

(Eq. 3.7 e 3.8, respectivamente).

$$O = O + 2H^{+} + 2e^{-} = HO - OH$$

$$HN = O + 2H^{+} + 2e^{-} = H_2N - OH$$

$$3.7$$

$$3.8$$

Entre 0,2 e 0,0 V (região B da **Figura 3.1 (a**)), se observa um intenso pico de densidade de corrente anódica, durante a varredura catódica. Este pico resulta, novamente, da formação de ferro (II) e sua precipitação na forma de oxalato e óxido. Este processo ocorre também na varredura catódica já que o óxido de ferro (III) formado anteriormente é dissolvido e torna a superfície do aço novamente suscetível à oxidação [74,75,86].

O segundo ciclo voltamétrico apresenta algumas diferenças em relação ao primeiro. Inicialmente, na varredura anódica, não se observa o pico de dissolução do ferro na região A (**Figura 3.1 (a**)), o que é resultado do total recobrimento do aço carbono pelos produtos das transformações ocorridas no primeiro ciclo. Na região C, vista em detalhes na **Figura 3.1 (b**), observa-se maiores densidades de corrente anódica em relação ao primeiro ciclo; este comportamento se deve a dois fatores. Primeiro, o aumento da área ativa do eletrodo devido à etapa inicial de crescimento da PAni (nucleação na superfície do eletrodo) [18]. Segundo, devido à natureza autocatalítica da polimerização da An [11].

O pico resultante do restabelecimento da camada de  $FeC_2O_4.2H_2O$  (região B) é visto também na varredura catódica durante o segundo ciclo voltamétrico. É interessante que sua intensidade é praticamente a mesma em relação ao pico observado no primeiro ciclo. A intensidade deste pico tende a diminuir com o decorrer dos próximos ciclos voltamétricos (resultado não apresentado), em concordância com o descrito por Camalet *et al.* [74]. Isto indica que, mesmo com a presença do filme de PAni, a camada de oxalato de ferro (II) ainda é suscetível à oxidação e dissolução devido à permeação de solução eletrolítica através do polímero.

A dissolução e restabelecimento da camada de  $FeC_2O_4.2H_2O$  com o decorrer dos ciclos voltamétricos não impedem o crescimento de filmes de PAni sobre o aço AISI 1020, mas provocam efeitos indesejados. Com o aumento do número de ciclos, tanto o filme polimérico quanto a camada de passivação tendem a ganhar espessura, resultando que o comportamento eletroquímico do eletrodo recoberto (especialmente, frente à corrosão) torna-se maioritariamente dependente da camada de FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O quando esta for suficientemente espessa.

A influência da camada de FeC2O4.2H2O sobre o comportamento eletroquímico do

recobrimento pode ser evitada limitando-se a janela de potencial para o crescimento do filme de PAni (ou seja, utilizando um segundo potencial de inversão igual a 0,15 V ou maior). Entretanto, neste intervalo, a conversão entre dois dos estados de oxidação da PAni (ES e LE) não é completa. Resulta deste fato que os filmes poliméricos têm baixa aderência sobre o aço, o que é indesejado para aplicações como recobrimentos protetores.

#### 3.2 Eletropolimerização pelo método potenciostático

Considerando as limitações para o crescimento de filmes de PAni sobre o aço AISI 1020 por voltametria cíclica, torna-se de interesse investigar outros métodos eletroquímicos para a eletropolimerização da An. Os métodos potenciostático e galvanostático podem ser utilizados e apresentam duas vantagens sobre o método potenciodinâmico.

A primeira vantagem é que os filmes produzidos encontram-se dopados (no caso da voltametria cíclica, a dopagem depende do potencial em que a varredura é encerrada) [17]. A segunda vantagem é que há uma menor taxa de incorporação de solvente no filme polimérico, resultando em recobrimentos morfologicamente mais uniformes (na voltametria cíclica, a conversão entre os diferentes estados de oxidação da PAni requer o fluxo dos íons presentes na solução eletrolítica, o que gera morfologias mais porosas) [18].

Por outro lado, a utilização de altos potenciais (maiores que 1,0 V vs. EPH) ou altas densidades de correntes (maiores que 10 mA cm<sup>-2</sup>) pode resultar em baixos rendimentos devido à superoxidação do monômero. Neste caso, o método potenciostático em potenciais relativamente baixos (entre 0,8 e 1,0 V vs. EPH) é vantajoso pois a grande diminuição da corrente durante a eletrólise favorece o conjunto de reações que resulta na eletropolimerização [17,18,20].

São apresentados na **Figura 3.2** os transientes de densidade de corrente para o processo de eletropolimerização da An sobre aço AISI 1020 em solução contendo 0,3 mol L<sup>-1</sup> de  $H_2C_2O_4 = 0,1 \text{ mol } L^{-1}$  de An. Foram aplicados os potenciais de 0,9, 1,0, 1,1, 1,2 e 1,3 V a fim de minimizar a taxa de superoxidação da An. Estes potenciais foram aplicados por diferentes intervalos de tempo (de 20 a 40 minutos). Deste ponto em diante os potenciais aplicados nas eletropolimerizações serão referidos como  $E_{el}$  e os intervalos de tempo como  $t_{el}$ . Tendo em vista a semelhança entre os perfis observados para um mesmo  $E_{el}$ , a **Figura 3.2 (a)** apresenta apenas os transientes para  $t_{el} = 40 \text{ min.}$  A **Figura 3.2 (b)** destaca os primeiros 10 min dos transientes, intervalo no qual ocorrem as maiores variações.

Os transientes resultantes do processo de eletropolimerização (**Figura 3.2 (a**)) apresentam intensa diminuição dos valores de densidade de corrente em função do tempo,



**Figura 3.2.** Transientes de densidade de corrente em função do tempo durante a eletropolimerização de anilina sobre o aço AISI 1020. (a) Intervalo de 40 minutos. (b) 10 minutos iniciais. Potenciais aplicados: (---) 0,9 V, (---) 1,0 V, (---) 1,1 V, (---) 1,2 V e (----) 1,3 V. Solução precursora contém 0,3 mol  $L^{-1}$  de ácido oxálico e 0,1 mol  $L^{-1}$  de anilina.

como é característico para os processos eletroquímicos potenciostáticos, durante os primeiros 15 min. Após este intervalo, a densidade de corrente aumenta ligeiramente.

Ao final dos 40 min, os valores de densidade de corrente são próximos, entre 0,21 e 0,26 mA cm<sup>-2</sup>, seguindo a tendência de maiores densidades de corrente para maiores valores de  $E_{el}$ . A exceção para este comportamento é o perfil para 1,3 V, em que se observa apenas a diminuição da densidade de corrente em função do tempo. Ao fim dos 40 min, a densidade de corrente para este valor de  $E_{el}$  é pouco menor que para 1,2 V.

Durante os primeiros 10 min de polarização do eletrodo de aço AISI 1020 observa-se, além da diminuição inicial, a formação de picos e ombros no perfil de variação da densidade de corrente, conforme apresentado na **Figura 3.2** (b), respectivamente nas regiões A e B. Este comportamento está relacionado com as transformações que ocorrem na superfície do aço: passivação e crescimento do filme de PAni.

Nos primeiros instantes (de 30 s a 1 min, início da região A) ocorre uma diminuição acentuada da densidade de corrente devido a formação da camada de  $FeC_2O_4.2H_2O$ . Este resultado está de acordo com o trabalho de Martyak [89], em que foi estudado o crescimento de filmes de PAni sobre o aço AISI 1018 por cronoamperometria a partir de soluções contendo  $H_2C_2O_4$ . O autor comparou amostras sem e com uma etapa prévia de passivação na solução precursora e observou que apenas as amostras não passivadas apresentaram uma intensa diminuição da densidade de corrente nos primeiros segundos de polarização. Logo, concluiu

que este comportamento é devido a passivação do eletrodo de aço.



**Figura 3.3.** Espectros Raman ressonantes ( $\lambda = 514,5$  nm) das amostras de aço AISI 1020 modificadas por eletrólise em solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina. Potenciais aplicados: (----) 0,9 V, (----) 1,1 V e (-----) 1,3 V.

Sazou e Georgolios observaram um comportamento semelhante em seu estudo sobre a eletropolimerização da An sobre o ferro [90], embora tenham reportado que o crescimento do filme não ocorre quando  $E_{el} < 1,3$  V vs. ECS. Neste caso, o pré-tratamento aplicado ao eletrodo de ferro (polarização por 3 a 5 min a -0,6 V vs. ECS na solução precursora) pode ter resultado no crescimento de uma espessa camada de FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, o que explica a necessidade de aplicação de altos potenciais para o crescimento dos filmes de PAni.

Um pico de densidade de corrente é observado entre os tempos de 1 min e 2 min (também na região A da **Figura 3.2 (b)**), sendo atribuído, na literatura [89,90], ao crescimento do filme polimérico. Entretanto, dentro dos primeiros 2 min de eletrólise, os eletrodos de aço AISI 1020 não apresentam a mudança de cor esperada (do cinza característico da camada de  $FeC_2O_4.2H_2O$  para o azul-esverdeado típico da PAni em seus primeiros estágios de crescimento). Isto indica que o pico observado pode estar relacionado a uma transformação da camada de  $FeC_2O_4.2H_2O$  ou à oxidação da An (etapa que precede o crescimento do filme).

Na **Figura 3.3** (a) são apresentados os espectros Raman ressonantes (ERR) das amostras de aço AISI 1020 modificadas pelos primeiros instantes da eletrólise na solução precursora. A polarização foi interrompida após a passagem de uma carga de aproximadamente 100 mC cm<sup>-</sup><sup>2</sup>, valor que coincide com o final do pico na região A da **Figura 3.2** (b). Embora não se

observe o final do pico para o perfil referente ao  $E_{el} = 1,3$  V, adotou-se o mesmo valor de carga como padrão.

Nos espectros, observam-se duas regiões principais: a primeira com bandas de espalhamento referentes a modos de vibração da ligação Fe-O em diferentes compostos (deslocamentos Raman menores que 900 cm<sup>-1</sup>). A segunda, com bandas referentes a modos de vibração em moléculas orgânicas (deslocamentos Raman maiores que 900 cm<sup>-1</sup>).

Na primeira região, as bandas com deslocamentos Raman próximos a 296, 407, 505 e 608 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à presença de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [63] e a banda próxima a 672 cm<sup>-1</sup> é atribuída à presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [63]. Os espectros das amostras com  $E_{el} = 0.9$  e 1,1 V apresentam um ombro próximo a 720 cm<sup>-1</sup>, atribuído à presença de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [63]. Estes óxidos podem resultar da decomposição do FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O inicialmente formado na superfície das amostras. A conversão de oxalatos de ferro a óxidos de ferro pode ocorrer devido às condições oxidantes [91] na superfície do aço AISI 1020 (que atuou como ânodo durante a eletrólise) ou devido à excitação promovida pelo *laser* durante a aquisição dos espectros [91,92].

A fim de observar possíveis efeitos do *laser*, foram utilizadas baixa potência e baixo tempo e número de aquisições durante a obtenção dos espectros por ERR. Ainda assim, a principal banda atribuída à presença do  $FeC_2O_4.2H_2O$  (próximo a 1470 cm<sup>-1</sup>, referente a um modo vibracional do grupo carbonila presente nos grupos carboxilato) [88] não foi observada. Desta forma, há indícios de que a transformação do  $FeC_2O_4.2H_2O$  tenha ocorrido durante a eletrólise, possivelmente conforme a Eq. 3.5.

Iroh *et al.* [93] observaram um resultado semelhante durante a eletropolimerização de filmes compósitos de PAni/polipirrol (PPy) sobre aço carbono em solução contendo  $H_2C_2O_4$ , em modo potenciostático a 1,2 V *vs.* ECS. Através das técnicas de espectrofotometria no infravermelho e difratometria de raios X, os autores observaram o aumento da intensidade das bandas atribuídos ao FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O durante os primeiros 50 s de eletrólise. Posteriormente, a intensidade destas bandas diminuiu até se tornarem imperceptíveis. Este comportamento foi atribuído à dissolução da camada de FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O previamente ao início do crescimento do filme compósito.

É conhecido que a decomposição do  $FeC_2O_4.2H_2O$  tem como intermediários diferentes óxidos de ferro, podendo apresentar o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como produto final a depender do poder oxidante do meio [91]; isto justifica a presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conforme as bandas identificadas na **Figura 3.3** (a).

Desta forma, se observa que a camada de passivação formada sobre o aço AISI 1020 é formada por uma mistura de óxidos de ferro, e não pelo FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O inicialmente formado.



**Figura 3.4.** Estruturas do (a) dímero de anilina terminado em fenil e (b) sua forma oxidada, (c) segmento contendo ligações C-N<sup>++</sup>, e (d) oligômero de anilina com estrutura fenazínica. Fonte: adaptado das referências [94,95].

É importante conhecer a composição da camada de passivação já que a adesão do filme de PAni eletropolimerizado pode variar em função desta característica.

Na segunda região dos espectros (**Figura 3.3 (a**)) é observado uma banda próxima a 1311 cm<sup>-1</sup> com um ombro centrado entre 1060 e 1120 cm<sup>-1</sup>. Uma análise da literatura mostra que estas bandas são atribuídas a oligômeros da An (OAn).

Em sua revisão sobre os espectros vibracionais da PAni, Quillard *et al.* [94] estudaram também os espectros de um dímero de An terminado em fenil (DTF) e sua forma oxidada (o-DTF) (**Figura 3.4 (a)** e (**b**), respectivamente). Os autores atribuem as bandas próximas a 1030 e 1170 cm<sup>-1</sup> a modos vibracionais característicos dos anéis benzenoides e quinoides presentes, respectivamente, no DTF e o-DTF.

Uma interpretação semelhante foi proposta por Trchová *et al.* [95] a respeito da banda próxima a 1170 cm<sup>-1</sup>, em um estudo que envolveu filmes de PAni desde seus estágios iniciais de crescimento. Estes autores ainda atribuem uma banda próxima a 1360 cm<sup>-1</sup> a um modo vibracional da ligação C-N<sup>++</sup> (**Figura 3.4** (c)), sendo este grupo característico das espécies propagadoras da polimerização da An.

De forma similar, Bernard *et al.* [96] associaram a vibração da ligação C-N<sup>+•</sup> a uma banda próxima a 1330 cm<sup>-1</sup>. A diferença, neste caso, é que estes autores estudaram amostras de natureza polimérica (em que, predominantemente, os monômeros são inseridos na cadeia via adição 1,4 no anel aromático); já Trchová *et al.* estudaram espécies oligoméricas em que se formam estruturas fenazínicas (**Figura 3.4 (d**)) devido a adição na posição 2 do anel

aromático [95].



**Figura 3.5.** Intensidades relativas das principais bandas atribuídas a diferentes espécies caracterizadas pela espectroscopia Raman ressonante durante a modificação do aço AISI 1020 nos diferentes potenciais aplicados. ( $\square$ )  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( $\square$ ) oligômeros de anilina ( $\square$ ) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Desta forma, e considerando deslocamentos das bandas de espalhamento Raman em função do substrato metálico, os sinais observados entre 1000 e 1400 cm<sup>-1</sup> são atribuídos à presença de OAn na superfície do eletrodo de aço AISI 1020 modificado. Conclui-se, portanto, que o comportamento observado na região A da **Figura 3.2** (b) deve-se à oxidação simultânea do FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O e do monômero. Consequentemente, o comportamento observado na região B da **Figura 3.2** (b) pode ser atribuído à nucleação dos filmes de PAni uma vez que, posteriormente, ocorre o lento aumento da densidade de corrente característico do crescimento do filme polimérico em regime potenciostático [18,89,90].

Além da atribuição das bandas de espalhamento Raman, é interessante reparar em suas intensidades relativas. A **Figura 3.5** mostra as intensidades relativas das bandas próximas a 296 cm<sup>-1</sup> ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 672 cm<sup>-1</sup> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e 1311 cm<sup>-1</sup> (OAn) para os diferentes valores de  $E_{el}$ . A intensidade relativa foi determinada pela normalização da intensidade de cada banda pela soma das intensidades dos três sinais.

É notável que em  $E_{el} = 1,1$  V a intensidade dos sinais referentes ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e aos OAn atinge um máximo, enquanto o sinal referente ao  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atinge um mínimo. Este
comportamento sugere que a polarização em 1,1 V favorece a deposição dos OAn, o que pode estar relacionado ao seu mecanismo de deposição. Oligômeros de menor massa molecular, que são solúveis, podem sofrer aumento de cadeia e precipitação sobre o ânodo [97] (o que leva ao crescimento do filme de PAni) ou sofrer degradação e formar produtos de superoxidação solúveis [11]. Consequentemente, observa-se uma menor conversão de  $FeC_2O_4.2H_2O$  para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> já que os oligômeros podem participar dos processos de oxidação na superfície do eletrodo [6,98].

Outros trabalhos também apontam para um potencial que favorece o crescimento da PAni em regime potenciostático. Por exemplo, as referências [89], [90], [99], [100], e [101] apresentam como melhores potenciais para o crescimento potenciostático da PAni, respectivamente, os valores de 1,1 V, 1,5 V *vs.* ECS, 0,7 V, 1,0 V e 1,1 V. Nestes estudos, diferentes configurações experimentais foram utilizadas, variando-se a solução eletrolítica, natureza dos eletrodos, geometria da célula e agitação da solução. Considerando-se as características do regime potenciostático (ou seja, a limitação dos processos eletroquímicos pela difusão), é natural que o potencial que favorece o crescimento da PAni varie de um sistema para outro.

### 3.3 Caracterização dos filmes de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020

O potencial aplicado durante o processo de eletropolimerização da An sobre o aço AISI 1020 tem influência nas etapas iniciais de crescimento dos filmes poliméricos. Desta forma, é necessário compreender o efeito desta e da segunda variável – o tempo de eletrólise – sobre as características dos recobrimentos de PAni.

É conhecido que as variáveis operacionais do método de eletropolimerização podem influenciar na morfologia, composição e eletroatividade dos filmes de PAni. Logo, os materiais foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (ATR-FTIR) e voltametria cíclica (VC).

#### 3.3.1. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura

A **Figura 3.6** apresenta as imagens obtidas por MEV dos recobrimentos obtidos, com ampliação de 5.000 vezes, para  $E_{el} = 0.9$ , 1,1 e 1,3 V e para  $t_{el} = 20$ , 30 e 40 min. De forma geral, os filmes apresentam morfologias semelhantes, em que uma camada inferior, de morfologia relativamente compacta, é recoberta por aglomerados de PAni. Este aspecto é melhor visualizado nas imagens dos filmes sintetizados pelo menor intervalo de tempo



**Figura 3.6.** Micrografias obtidas por MEV dos recobrimentos de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, em diferentes condições.  $E_{el} = 0,9$  V para (a), (b) e (c), 1,1 V para (d), (e) e (f), 1,3 V para (g), (h) e (i).  $t_{el} = 20$  min para (a), (d) e (g), 30 min para (b), (e) e (h), 40 min para (c), (f) e (i). Ampliação de 5.000 x.

(Figuras 3.6 (a), (d) e (g)), já que estas apresentam menor quantidade de aglomerados em relação aos demais tempos.

A variação da quantidade de aglomerados em função de  $t_{el}$  (para um dado  $E_{el}$ ) decorre do mecanismo de crescimento dos filmes poliméricos. Neste ponto é importante ressaltar que os eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por PAni foram enxaguados e desdopados em solução sob agitação. Desta forma, os aglomerados observados são de fato parte dos filmes, e não apenas partículas fracamente adsorvidas.

O crescimento de polímeros condutores por via eletroquímica, incluindo a PAni, apresenta

uma etapa em solução e uma etapa em estado sólido [18]. Em solução, a oxidação do monômero na superfície do ânodo leva à formação de uma espécie reativa que sofre dimerização [17,18].

Tratando-se da An, que na solução precursora se encontra na forma do cátion anilínio (HAn<sup>+</sup>), o processo de oxidação forma um cátion radical [73] (An<sup>++</sup>, Eq. 3.6). Em condições fortemente oxidantes, o produto pode ser um cátion nitrênio [73,102] (PhNH<sup>+</sup>, Ph denota o grupo fenil), sendo este produto da oxidação do An<sup>++</sup> (Eq. 3.9) ou do HAn<sup>+</sup> (Eq. 3.10). Em seguida, a dimerização ocorre por diferentes vias a depender da espécie reativa [11].

$$An^{+} \rightarrow PhNH^{+} + H^{+} + e^{-} \qquad 3.9$$

$$\mathrm{HAn^{+} \rightarrow PhNH^{+} + 2H^{+} + 2e^{-}}$$
 3.10

A espécie An<sup>+•</sup> pode sofrer dimerização ao reagir com um segundo cátion radical ou com o HAn<sup>+</sup> [11] (Eq. 3.11 e 3.12, respectivamente). No segundo caso, o dímero terá a forma de um cátion radical. Já a espécie PhNH<sup>+</sup>, que é um eletrófilo mais forte que o An<sup>+•</sup>, pode sofrer dimerização ao reagir com o HAn<sup>+</sup> [11] (Eq. 3.13). Em ambos os casos, são eliminados prótons para que se forme um dímero estável.



A aplicação de potenciais que não sejam excessivamente anódicos favorece a formação do  $An^{+}$  em relação ao PhNH<sup>+</sup>. Já uma solução com pH baixo (pH < 2) favorece o acoplamento cabeça-cauda das espécies reativas. Desta forma, o principal produto de

<sup>&</sup>lt;sup>‡‡</sup> Adaptados da referência 11.

dimerização é a 4-aminodifenilamina (4-ADFA) [11,102], ou seu cátion radical (4-ADFA<sup>\*</sup>).



**Figura 3.7.** (a) Representação de uma cadeia de polianilina crescendo a partir de um oligômero planar. (b) Representação de uma fibra de polianilina crescendo a partir do empacotamento  $\pi$  dos segmentos oligoméricos planares. Fonte: adaptado da referência [103].

O processo de polimerização segue pelo aumento da cadeia oligomérica. Gospodinova e Terlemezyan [6] destacam que a oligomerização segue pela oxidação dos dímeros e consequente formação de trímeros e tetrâmeros, uma vez que o potencial de oxidação dos OAn é mais baixo que o potencial de oxidação do próprio monômero. As etapas de oligomerização seguem um mecanismo semelhante ao proposto para a dimerização [6,11]. Eventualmente, o oligômero formado torna-se insolúvel e precipita na superfície do ânodo. A partir desta etapa, têm importância as reações em estado sólido [18,103].

Os OAn precipitados sofrem oxidação e posterior adição dos oligômeros solúveis. O crescimento da cadeia polimérica no estado sólido é, portanto, um processo de oxirredução em que os oligômeros precipitados atuam como agentes oxidantes [6]. A precipitação de oligômeros em diferentes pontos da superfície do ânodo e o subsequente crescimento das cadeias poliméricas resulta no crescimento de um filme polimérico. Stejskal *et al.* propõem que trímeros planares de baixa solubilidade apresentam empacotamento  $\pi$  e dão origem a nanofibras ou nanofios de PAni [103] (**Figura 3.7**). Com a incorporação de mais oligômeros, tais estruturas tendem a coalescer resultando em uma camada com morfologia compacta [17,18].

Na **Figura 3.8** são apresentadas as imagens por MEV das regiões de morfologia compacta vistas na **Figura 3.6**, com ampliação de 20.000 vezes. Apesar do tempo de eletrólise relativamente longo (20 min), pode-se observar que as estruturas fibrilares submicrométricas na **Figura 3.8** (a) não sofreram completa coalescência. Isto pode resultar do menor valor de potencial aplicado (0,9 V), que implica em menores taxas de polimerização.

Diferentemente, para as demais combinações de  $E_{el}$  e  $t_{el}$ , não se verificam estruturas fibrilares. Observa-se a presença de pequenas estruturas esféricas e alguns aglomerados poliméricos. Estas estruturas esféricas possivelmente estão relacionadas ao crescimento dos aglomerados. Para  $t_{el} > 20$  min, o tamanho e a dispersão das estruturas esféricas parece



**Figura 3.8.** Micrografias obtidas por MEV das regiões de morfologia compacta dos recobrimentos de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, em diferentes condições.  $E_{el} = 0,9$  V para (a), (b) e (c), 1,1 V para (d), (e) e (f), 1,3 V para (g), (h) e (i).  $t_{el} = 20$  min para (a), (d) e (g), 30 min para (b), (e) e (h), 40 min para (c), (f) e (i). Ampliação de 20.000 x, exceto em (i), na qual a ampliação é de 50.000 x.

independer dos parâmetros de síntese, mostrando que estes filmes já estão em estágios mais avançados de crescimento.

É importante destacar que na condição com  $E_{el} = 1,3$  V e  $t_{el} = 40$  min praticamente não se observa a região de morfologia compacta devido a presença de maiores quantidades de grandes aglomerados (**Figura 3.6 (i)**). Foi necessária a maior ampliação de uma pequena região para que se observasse a morfologia da região mais compacta. Por este motivo a **Figura 3.8 (i)** foi obtida com uma ampliação de 50.000 x (e não 20.000 como as demais).

Paralelamente ao processo de polimerização em estado sólido na superfície do eletrodo ocorre a formação, e posterior precipitação, de aglomerados poliméricos na solução eletrolítica. Estes aglomerados crescem por mecanismos semelhantes ao da polimerização química da An [11] e sua formação é favorecida pela ausência de agitação na célula eletroquímica [101,104]. A ausência de agitação implica na alta concentração de oligômeros solúveis na camada de solução em contato com o ânodo [104]. Embora uma parte destes oligômeros precipite, conforme discutido acima, outra parte pode continuar sofrendo polimerização formando sólidos suspensos [101].

No decorrer da eletrólise, o sólido suspenso pode precipitar na superfície do ânodo na forma de aglomerados ou no fundo da célula por ação da gravidade. A presença de mais aglomerados, conforme visto na **Figura 3.6**, em função de maiores valores de  $t_{el}$ , resulta do acúmulo dos mesmos ao longo da eletrólise. Por outro lado, a quantidade de aglomerados parece não variar significativamente em função de  $E_{el}$ . Isto se deve a uma espécie de efeito de blindagem [101,104] promovido pela camada de solução rica em oligômeros solúveis, de forma que o sólido suspenso está submetido a valores próximos de potencial apesar da variação dos valores de  $E_{el}$ .

Em todas as imagens na **Figura 3.9**, que mostram os aglomerados observados para as diferentes condições de síntese, podem se observar estruturas do tipo couve-flor e estruturas dendríticas. É notável que para  $t_{el} = 20$  min predominam as estruturas do tipo couve-flor, enquanto as estruturas dendríticas são abundantes para  $t_{el} = 40$  min.

A alteração da morfologia do material pode resultar de arranjos das cadeias poliméricas decorrente do fluxo iônico durante o processo de eletropolimerização [18,105]. A incorporação de monômeros às cadeias que crescem requer o fluxo de íons  $HAn^+$  em direção ao ânodo e promove um fluxo de íons  $H^+$  em direção ao cátodo. O ânion  $HC_2O_4^-$ , que atua como contra íon, está em fluxo nos dois sentidos.

Na medida em que o filme de PAni ganha espessura, os fluxos iônicos são dificultados devido à menor mobilidade dos íons através do polímero [18]. Desta forma, as cadeias poliméricas se rearranjam e formam canais por onde ocorrem os fluxos iônicos [105]. A morfologia dendrítica, especificamente, é característica da presença de fortes ligações de hidrogênio [106]; particularmente, o grupo carboxílico [107], presente no  $HC_2O_4^-$ , favorece sua ocorrência.

Considerando, por fim, os aspectos morfológicos observados e as discussões presentes na literatura, apresenta-se a **Figura 3.10**, que ilustra de forma simplificada as etapas de crescimento dos recobrimentos de PAni sobre o aço AISI 1020. (**a**) O eletrodo de aço em



**Figura 3.9.** Micrografias obtidas por MEV dos aglomerados presentes nos recobrimentos de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, em diferentes condições.  $E_{el} = 0,9$  V para (a), (b) e (c), 1,1 V para (d), (e) e (f), 1,3 V para (g), (h) e (i).  $t_{el} = 20$  min para (a), (d) e (g), 30 min para (b), (e) e (h), 40 min para (c), (f) e (i). Ampliação de 20.000 x.

contato com a solução precursora. (b) A formação da camada de  $FeC_2O_4.2H_2O$  sobre o aço. (c) A formação de uma camada porosa de óxidos a partir da oxidação do  $FeC_2O_4.2H_2O$ , concomitantemente à formação dos primeiros OAn insolúveis na superfície do eletrodo e de uma camada rica em OAn solúveis. (d) A formação de uma camada compacta de PAni através da coalescência das cadeias em crescimento, simultaneamente à formação de OAn insolúveis e suspensos na camada rica em OAn solúveis. (e) A formação dos aglomerados de PAni sobre a camada polimérica compacta.



**Figura 3.10.** Representação simplificada das etapas de formação dos recobrimentos de PAni sobre o aço AISI 1020 por método potenciostáticos a partir de soluções 0,3 mol  $L^{-1}$  de ácido oxálico e 0,1 mol  $L^{-1}$  de anilina.

De forma geral, as morfologias observadas mostram que os filmes de PAni crescem por uma mistura dos mecanismos *i*) instantâneo bidimensional e *ii*) progressivo tridimensional [104,108,109]. A diferença entre estes mecanismos diz respeito ao número de sítios ativos em que ocorre o crescimento do filme (poucos no instantâneo e muitos no progressivo), à taxa de crescimento destes núcleos (alta no instantâneo e baixa no progressivo) e às dimensões de crescimento do filme (duas ou três) [104,108].

Um último aspecto importante diz respeito ao papel do ácido dopante. Uma consequência da utilização do  $H_2C_2O_4$  é a formação de um sistema tampão na solução eletrolítica. A reação do  $H_2C_2O_4$  com a An, nas concentrações utilizadas na solução precursora, faz com que haja ânions  $HC_2O_4^-$  e moléculas de  $H_2C_2O_4$  não ionizadas em solução. O resultado é a formação de uma solução tampão, conforme verificado por medidas de pH antes (1,10) e depois das eletrólises (entre 1,21 e 1,26, não variando sistematicamente em função de  $E_{el}$  ou  $t_{el}$ ).

A manutenção do pH do meio garante a formação de materiais com morfologia semelhantes, conforme discutido em uma série de trabalhos [16,95,103,110]. O pH do meio determina quais OAn são formados durante a nucleação do polímero, bem como a forma

como estes sofrem empacotamento durante o crescimento das cadeias. Logo, diferentes morfologias são obtidas para a PAni sintetizada e meios com diferentes valores de pH.

O efeito tampão promovido pelo sistema  $HC_2O_4/H_2C_2O_4$  também tem influência sobre a força iônica da solução eletrolítica, conforme verificado pela manutenção da condutividade da solução precursora ao final das eletrólises (variações menores que 10% em relação à condutividade inicial, não variando sistematicamente em função de  $E_{el}$  ou  $t_{el}$ ).

Sbaite *et al.* demonstraram que o aumento da força iônica promove o aumento da formação de aglomerados durante a polimerização da An [111]. Os autores atribuem este comportamento a uma espécie de *salting out*, onde maiores quantidades de PAni (que, no meio de síntese, é um eletrólito) precipitam em decorrência da maior concentração de íons em solução. A manutenção da força iônica mostra que a formação e precipitação dos aglomerados poliméricos, no caso dos materiais eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, está relacionada à taxa de formação da PAni e não a efeitos de *salting out*.

### 3.3.2. Caracterização da estrutura química por espectroscopia na região do infravermelho

Além da morfologia, a estrutura química da PAni também mostra informações a respeito do processo de crescimento dos filmes e de suas propriedades. Os espectros na região do infravermelho (ATR-FTIR) dos diferentes recobrimentos eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, na forma desdopada, são apresentados na **Figura 3.11**. Os perfis observados estão em concordância com a literatura [110,112–114] e não apresentam variações significativas em termos da variação dos parâmetros  $E_{el}$  e  $t_{el}$ .

Os espectros observados na **Figura 3.11** podem ser discutidos em três regiões distintas: a região dos modos vibracionais característicos da PAni (1700  $\ge v \ge 1100 \text{ cm}^{-1}$ ), a região dos modos vibracionais característicos das ligações de hidrogênio ( $v \ge 2800 \text{ cm}^{-1}$ ) e a região dos modos vibracionais característicos do padrão de substituição do anel benzenoide ( $1250 \ge v \ge 650 \text{ cm}^{-1}$ ). O comportamento dos espectros em função de  $E_{el}$  para um mesmo  $t_{el}$  pode ser observado em cada conjunto de espectros (**Figuras 3.11 (a)**, (**b**) ou (**c**)) e o comportamento em função de  $t_{el}$  para um mesmo  $E_{el}$  pode ser observado nos perfis correspondentes entre cada conjunto. As principais bandas e sua atribuição são relacionadas na **Tabela 3.1**.

As bandas atribuídas aos principais modos de vibração da PAni são observadas na região em que  $1700 \ge v \ge 1100 \text{ cm}^{-1}$ . O estiramento dos anéis quinoides resulta em uma banda centrada em 1591 cm<sup>-1</sup> [112]. Já a banda atribuída ao mesmo modo vibracional dos anéis benzenoides 1,4-dissubstituídos é observada em 1498 cm<sup>-1</sup> [112].



**Figura 3.11.** Espectros no infravermelho dos recobrimentos de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 a partir de solução 0,3 mol  $L^{-1}$  de ácido oxálico e 0,1 mol  $L^{-1}$  de anilina. Potenciais aplicados de (---) 0,9, (---) 1,1, e (---) 1,3 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 30 e (c) 40 min.

A intensidade relativa entre as bandas em 1591 cm<sup>-1</sup> e 1498 cm<sup>-1</sup> está associada ao grau de oxidação das cadeias poliméricas [112,115] e, se calculada para os espectros em modo de absorbância, está relacionada à condutividade elétrica do material [112]. Para os filmes eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, essa intensidade relativa varia entre 0,70 e 0,83. É observada uma pequena tendência de aumento das intensidades relativas em função dos parâmetros da eletrólise, especialmente  $E_{el}$ . Apesar das tendências, as variações são pequenas e assim, pode ser previsto que os polímeros eletrossintetizados possuam estados de oxidação muito próximos. Consequentemente, não são esperadas grandes variações de condutividade em função do estado de oxidação dos polímeros.

Três bandas centradas em 1380, 1306 e 1247 cm<sup>-1</sup> são relacionadas ao estiramento da ligação C-N em aminas aromáticas. Tang *et al.* [112] atribuíram a existência de três modos vibracionais distintos aos diferentes ambientes químicos desta ligação na cadeia polimérica.

Número de onda (v) / cm <sup>-1</sup>	Atribuição
3323	N-H (est.), fazendo ligações de hidrogênio
3050	C <sub>arom</sub> -H (est.)
1591	Anel quinoide, Q (est.)
1498	Anel benzenoide 1,4-dissubstituído, B (est.)
1450	C=C em anéis benzenoides (est.)
1380, 1306, 1247	C-N (est.) em diferentes ambientes químicos
1166	C-N=C em segmentos quinoides
647	Deformação do anel benzenoide
1214, 1110, 1009, 831	Anéis benzenoides 1,4-dissubstituídos
1029, 955, 853	Anéis benzenoides 1,2,4-trissubstituídos
747, 696	Anéis benzenoides 1,2-dissubstituídos

**Tabela 3.1.** Identificação e atribuição das principais bandas observadas nos espectros noinfravermelho dos filmes de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020

Os autores discutiram que os ângulos diedros formados entre anéis benzenoides e quinoides devido à hibridização do átomo de N fazem com que a ligação C-N exista em diferentes ambientes.

O comportamento das bandas em 1380, 1306 e 1247 cm<sup>-1</sup>, frente à dopagem por diferentes agentes, mostra que a banda em 1380 cm<sup>-1</sup> está relacionada a segmentos em que um anel benzenoide é ligado a dois anéis quinoides através de nitrogênios imínicos. Já a banda em 1247 cm<sup>-1</sup> é atribuída a segmentos contendo apenas anéis benzenoides. A banda em 1306 cm<sup>-1</sup>, por sua vez, resulta da contribuição de mais que um modo vibracional envolvendo estruturas com diferentes proporções entre os anéis quinoides e benzenoides.

Quillard *et al.* fazem uma atribuição idêntica e destacam que modos vibracionais com frequências próximas se sobrepõem [94]. Desta forma, o perfil alargado das bandas nesta região do espectro é explicado pela presença de segmentos com mesma composição (em termos dos anéis benzenoides e quinoides) mas com ângulos diedros ligeiramente diferentes. Colomban *et al.* associam a variedade de ângulos diedros possíveis às diferentes conformações das cadeias poliméricas e destacam a influência desta característica sobre propriedades elétricas da PAni [116].

Para os filmes eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a posição das bandas em 1380, 1306 e 1247 cm<sup>-1</sup> praticamente não varia em função dos parâmetros da eletrólise, o que evidencia a semelhança estrutural e de propriedades das cadeias poliméricas dos materiais sintetizados em diferentes condições.

Uma banda característica da PAni na região do infravermelho é centrada em 1166 cm<sup>-1</sup> e atribuída a um modo vibracional envolvendo os nitrogênios imínicos (-N=) [112]. A atribuição resulta de estudos de dopagem da PAni por diferentes agentes, nos quais se observou o aumento da intensidade desta banda em função de maiores concentrações do dopante.

Colomban *et al.* propõem que este modo vibracional está relacionado às ligações de hidrogênio intermoleculares entre os nitrogênios imínicos e os grupos amínicos [113]. Os autores destacam o papel das ligações de hidrogênio no empacotamento das cadeias poliméricas e sua consequente influência sobre a condutividade da PAni, uma vez que a transferência de carga entre as cadeias é acompanhada pela transferência de prótons. Esta banda não sofre deslocamentos em função dos parâmetros de síntese, mostrando que os filmes eletrossintetizados sobre o aço AISI 1020 têm grande semelhança em termos do empacotamento das cadeias poliméricas.

Com relação a região dos modos vibracionais característicos das ligações de hidrogênio, os espectros obtidos para todos os filmes possuem perfis semelhantes. Uma banda alargada centrada em 3323 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento da ligação N-H na presença de ligações de hidrogênio intermoleculares [112,117]. Ombros próximos a 3370 cm<sup>-1</sup> e 3200 cm<sup>-1</sup> são atribuídos ao estiramento da ligação N-H nos grupos -NH<sub>2</sub> e =NH, respectivamente. Estes grupos estão presentes em terminações de cadeia em segmentos reduzidos (grupo amina) e oxidados (grupo imina) [112].

Furukawa *et al.* discutem que a posição das bandas relacionadas às ligações de hidrogênio depende da intensidade destas interações [117]. Ligações mais fortes resultam em bandas deslocadas para menores números de onda. Este comportamento justifica pequenos deslocamentos observados em relação à literatura [110,112,114,117].

A região dos modos vibracionais característicos do padrão de substituição dos anéis benzenoides dá informações a respeito da ramificação das cadeias e da formação de estruturas cíclicas como as fenazínicas. O acoplamento cabeça-cauda dos monômeros, durante a polimerização, faz com que seja esperada a presença de anéis 1,4-dissubstituídos [11] (**Figura 3.12**, destaque em verde), que é confirmada pela presença das bandas em 1214 cm<sup>-1</sup>, 1110 cm<sup>-1</sup>, 1009 cm<sup>-1</sup> e 831 cm<sup>-1</sup> [112].

Uma série de outras bandas sugere a presença de anéis com outros padrões de substituição. As bandas em 1029 cm<sup>-1</sup>, 955 cm<sup>-1</sup> e 853 cm<sup>-1</sup> são características de anéis 1,2,4-trissubstituídos [112], que estão presentes em estruturas fenazínicas [103,110,114]. Tais estruturas se formam durante a iniciação e a terminação das cadeias, ou pela formação de estruturas



**Figura 3.12.** Representação de um segmento de cadeia da polianilina destacando anéis benzenoides com diferentes padrões de substituição decorrentes do acoplamento cabeça-cauda (**verde**), terminação (**vermelho**) e ramificação (**azul**) das cadeias.

ramificadas (**Figura 3.12**, destaque em azul) a partir da reação entre duas cadeias [103]. As estruturas fenazínicas também estão relacionadas às bandas observadas em 747 cm<sup>-1</sup> e 696 cm<sup>-1</sup>, atribuídas à presença de anéis 1,2-dissubstituídos (**Figura 3.12**, destaque em vermelho).

Geniès e Lapkowski evidenciaram que a presença de ramificações está associada ao potencial aplicado durante a eletropolimerização [73], sendo que potenciais mais anódicos favorecem a presença destas estruturas. Já Stejskal *et al.* consideram a ramificação como um dos mecanismos de terminação das cadeias poliméricas e não a associam ao poder oxidante do meio de síntese [103].

Os recobrimentos eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 apresentaram intensidades relativas das bandas atribuídas aos padrões de substituição invariáveis em função dos parâmetros de síntese. Uma análise da intensidade relativa das bandas de maior intensidade para cada padrão de substituição (696 cm<sup>-1</sup> para o padrão (1,2), 831 cm<sup>-1</sup> para o padrão (1,4) e 853 cm<sup>-1</sup> para o padrão (1,2,4)) mostra que estes apresentam uma pequena dependência com  $E_{el}$ , sendo que o aumento deste favorece ligeiramente os padrões 1,4 e 1,2,4 em relação ao padrão 1,2. Isto é coerente com o crescimento das cadeias já existentes em detrimento da nucleação de novas cadeias. Por outro lado, o tempo de eletrólise não influenciou os padrões de substituição. Neste caso, é possível que a formação de estruturas fenazínicas tenha ocorrido, predominantemente, conforme proposto por Stejskal *et al*.

As características observadas nos espectros na região do infravermelho indicam que os filmes eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 possuem grande semelhança estrutural, independentemente dos parâmetros da eletrólise. Este comportamento reforça o discutido inicialmente por Córdova *et al.* [104] e retomado por Syugaev *et al.* [101]. A eletropolimerização em modo potenciostático e na ausência de agitação conta com a formação de uma camada de solução rica em oligômeros solúveis e ânions em contato com o ânodo. Esta camada atua como uma espécie de blindagem, dificultando a chegada de monômeros aos

sítios reativos sobre o ânodo. Resulta que os filmes crescem com pouca influência do potencial aplicado. Já o tempo de eletrólise influencia apenas na quantidade de polímero formado (e consequentemente, na espessura dos filmes).

O primeiro grupo de autores destaca, ainda, que a presença de ânions na referida camada de solução possibilita que haja reações indesejáveis, como a adição de cloro ou do grupo sulfônico, quando a solução precursora contém o ácido clorídrico ou sulfúrico, respectivamente. Novamente, a utilização do ácido oxálico é vantajosa, pois a presença de grupos provenientes do ânion  $HC_2O_4^-$  não foi detectada nos espectros por FTIR; esta seria evidente pela presença de bandas atribuídas ao grupo carbonila em ácidos carboxílicos e carboxilatos (bandas intensos próximas a 1720 e 1600 cm<sup>-1</sup> [118], respectivamente).

### 3.3.3. Caracterização da eletroatividade pela voltametria cíclica

Os equilíbrios entre os diferentes estados de oxidação da PAni envolvem, em meio aquoso, processos de protonação e desprotonação, pelo que o comportamento eletroquímico de seus filmes é comumente estudado em soluções eletrolíticas fortemente ácidas [9]. Diferentes ácidos foram utilizados, como o sulfúrico, clorídrico, nítrico, perclórico, mono- e tricloro-acético [119–121].

Os perfis voltamétricos obtidos em diferentes ácidos podem diferir ligeiramente em função da concentração do ácido [119], mobilidade do ânion através do filme [120] e influência do ânion na estabilidade eletroquímica da PAni [119,121]. Assim como na eletropolimerização, a escolha do ácido deve levar em consideração a estabilidade do substrato metálico. Soluções de ácidos fortes inorgânicos, bem como de alguns ácidos orgânicos, provocam a corrosão do aço AISI 1020.

Em diferentes trabalhos [74,75,86,87,89,90,122] o  $H_2C_2O_4$  foi utilizado como eletrólito para o crescimento da PAni. Foi observado que o perfil voltamétrico na presença deste ácido apresenta os mesmos processos de oxirredução observados em  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$  [122]. Fenelon e Breslin [87] propõem que, ao utilizar o  $H_2C_2O_4$ , a PAni apresenta maior estabilidade frente aos processos de degradação oxidativa, nos quais ocorre o ataque nucleofílico dos cátions radicais por moléculas de água. As autoras atribuem este efeito à interação do ânion  $HC_2O_4^-$  com os grupos  $NH^{+\bullet}$ , que resulta em maior impedimento estérico comparativamente ao  $SO_4^{2^-}$ .

Outros ânions monovalentes apresentam o mesmo comportamento [15,119,121], indicando que o impedimento estérico está relacionado com a estequiometria entre os íons. Desta forma, considerando a maior estabilidade eletroquímica do substrato e da PAni em



**Figura 3.13.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes de polianilina eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 20 min: (—) 0,9 V, (—) 1,1 V e (—) 1,3 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre: (a) 0,21 e 0,85, e (b) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias: 2° ciclo, linhas tracejadas: 1° ciclo.

meio a este eletrólito, a eletroatividade dos filmes eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 foi estudada em solução de  $H_2C_2O_40.5$  mol L<sup>-1</sup>.

A **Figura 3.13** mostra os perfis voltamétricos dos filmes de PAni eletropolimerizados com  $t_{el} = 20$  min para dois intervalos de varredura de potencial ( $\Delta E$ ). Para o intervalo entre 0,21 e 0,85 V (**Figura 3.13** (a)), os perfis com  $E_{el} = 0,9$  V e  $E_{el} = 1,1$  V apresentam três pares de oxirredução, conforme esperado para a PAni [123], centrados<sup>§§</sup> em 0,257, 0,458 e 0,639 V. A atribuição destes pares foi confirmada através de técnicas espectroscópicas [124,125].

O primeiro par de oxirredução (A/A') é atribuído à transição entre os estados de leucoesmeraldina (LE) e esmeraldina (ES, Eq. 3.14). Huang *et al.* [123] destacam que a esta transição acompanha uma grande variação de condutividade elétrica do filme, uma vez que a LE é isolante e a ES protonada é condutora, bem como da sua coloração, devido ao eletrocromismo da PAni.

O segundo par de oxirredução (B/B') é atribuído à presença de produtos de oxidação das cadeias poliméricas; muito se debateu a respeito da identidade destes produtos. Com base em espectros de absorção no UV-Vis, Kobayashi *et al.* [126] propõem a formação da hidroquinona e do 4-aminofenol (e suas formas oxidadas, Eq. 3.7 e 3.8) pela hidrólise das

<sup>&</sup>lt;sup>§§</sup> Os centros dos pares de oxirredução foram determinados pela média aritmética dos potenciais de pico anódico e catódico.

cadeias de PAni. Esta possibilidade foi reforçada por Arsov *et al.* [127], que observaram bandas típicas destes compostos em um estudo por ERR.



Diferentemente, Geniès *et al.* demonstram que polímeros com estruturas fenazínicas (**Figura 3.11**, destaque em azul), provenientes do entrecruzamento das cadeias da PAni, apresentam eletroatividade na mesma região do par B/B' [128]. Posteriormente, evidências espectroscópicas de estruturas fenazínicas foram revistas por Sapurina *et al.* [110]. Desta forma, o par B/B' parece se referir à resposta conjunta dos diferentes produtos de oxidação das cadeias de PAni.

Por fim, o terceiro par de oxirredução (C/C') é atribuído à transição entre os estados de ES e pernigranilina (PG, Eq. 3.15). Novamente, mudanças de condutividade elétrica e coloração do filme acompanham a conversão entre os dois estados [123].



Os valores de potenciais de pico  $(E_p)$  para estes e outros perfis voltamétricos são apresentados na **Tabela 3.2**. Diferentemente, o perfil para  $E_{el} = 1,3$  V não mostra o par C/C' e se observa uma maior separação entre os picos B e B'. Considerando que os filmes obtidos nestes potenciais apresentam morfologia e estrutura química semelhante, este comportamento pode estar associado à camada de passivação, cujas características variam com o valor de  $E_{el}$ . A camada de passivação também pode ser a origem da divergência entre as varreduras anódicas do primeiro e segundo ciclos voltamétricos (**Figura 3.13 (a**)). Embora as varreduras catódicas coincidam, as varreduras anódicas diferem principalmente na região do pico A.

Explorando um segundo potencial de inversão um pouco inferior (**Figura 3.13 (b**)), observa-se, para os perfis com  $E_{el} > 0.9$  V, o intenso pico anódico associado à dissolução do

$E_{\rm el}/{ m V}$	t <sub>el</sub> / min	$E_{ m pA}$ / V	<i>E</i> <sub>pA</sub> , / V	$E_{ m pB}$ / V	$E_{\mathrm{pB}}$ , / V	$E_{ m pC}$ / V	$E_{ m pC'}$ / V
0,9		0,259	0,254	0,490	0,425	0,707	0,571
1,0		0,259	0,244	0,495	0,425	0,717	0,576
1,1	20	0,254	0,254	0,495	0,415	0,732	0,576
1,2		0,264	0,244	0,510	0,427	*	0,531
1,3		0,259	0,254	0,586	0,43	*	*
	20	0,259	0,254	0,490	0,425	0,707	0,571
	25	0,254	0,249	0,490	0,435	0,717	0,626
0,9	30	0,259	0,254	0,490	0,425	0,712	0,586
	35	**	0,253	0,485	0,425	0,702	0,581
	40	0,259	0,249	0,5	0,41	0,712	0,536

**Tabela 3.2.** Potenciais de pico dos pares de oxirredução A/A', B/B' e C/C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes de PAni, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes condições, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

\*Deslocado além do intervalo de varredura de potencial. \*\*Indetectável

aço AISI 1020 [75], conforme ocorre na **Figura 3.1** (a). Desta forma, o comportamento voltamétrico observado para E < 0.3 V é, provavelmente, uma resposta conjunta do filme de PAni e da camada de passivação que é modificada pela solução eletrolítica apesar do recobrimento.

Os perfis observados na **Figura 3.13** (b) diferem completamente daquele tipicamente observado para a PAni. Particularmente, o perfil para 1,3 V é condizente com um par de oxirredução em um sistema com uma grande queda ôhmica [80] (devido à grande separação entre as ondas anódica e catódica). A intensidade do pico de oxidação é bastante superior ao de redução, indicando que a superfície está sendo alterada por um processo oxidativo.

Este perfil mostra que a oxidação da camada de passivação altera drasticamente o comportamento do aço revestido. A exceção é o perfil para  $E_{el} = 0,9$  V que, apesar de um ligeiro aumento da intensidade do pico A, ainda mantém o perfil característico da PAni. É possível que a menor porosidade do filme crescido neste potencial minimize o contato da camada de passivação com a solução eletrolítica, amenizando o processo de oxidação.

Para compreender melhor a influência da camada de passivação sobre o perfil voltamétrico dos eletrodos recobertos por PAni, foi variado o intervalo de varredura de potencial durante os experimentos de voltametria cíclica. A variação da carga catódica ( $q_c$ ) em função de  $\Delta E$ , para filmes eletropolimerizados em diferentes condições, é apresentada na **Figura 3.14**. Nesta figura



são demarcadas duas regiões, I e II, de acordo com os potenciais de inversão utilizados.

**Figura 3.14.** Perfis de carga catódica, em função do intervalo de varredura de potencial, durante os experimentos de voltametria cíclica dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por PAni eletropolimerizada em diferentes condições. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) e (c) 40 min. Potenciais aplicados de ( $\blacksquare$ ) 0,9, ( $\bullet$ ) 1,1 e ( $\blacktriangle$ ) 1,3 V. Regiões I e II definidas no texto.

Na região I, partiu-se de um primeiro potencial de inversão igual a 0,24 V. A cada dois ciclos, o segundo potencial de inversão foi acrescido de 0,05 V, partindo de 0,50 até 0,85 V. Já na região II, o segundo potencial de inversão foi fixado em 0,85 V e o primeiro foi variado, a cada dois ciclos, de 0,01 V até atingir o valor final de 0,20 V. Desta forma, pela sucessão de ciclos voltamétricos em diferentes intervalos de potencial, foi garantida a permeação da solução eletrolítica através dos filmes evitando-se, inicialmente, a região em que o substrato é atacado.

Na **Figura 3.14** (a) se observa que os valores de  $q_c$  são maiores para os filmes eletropolimerizados no maior potencial, o que sugere a formação de uma maior quantidade de material [129], o que condiz com a maior taxa de polimerização atingida em maiores potenciais. Se observa, também, que o valor de  $q_c$  aumenta com  $\Delta E$ , o que se deve à maior quantidade de material envolvida nos processos eletroquímicos, bem como a ocorrência de novos processos conforme o potencial atinge valores mais positivos.

No limite entre as regiões I e II, a curva para  $E_{el} = 1,3$  V passa a decrescer. O mesmo ocorre com a curva para  $E_{el} = 1,1$  V, alguns pontos depois, mas não para 0,9 V. A diminuição de  $q_c$ , neste caso, pode indicar a degradação do polímero condutor [130] ou uma queda ôhmica devido a formação de uma interface resistiva entre o substrato e a solução eletrolítica [131].

Observando os perfis para os referidos valores de  $E_{el}$  na **Figura 3.13** (a), nota-se que no decorrer de dois ciclos voltamétricos, praticamente não houve variação da intensidade de densidade de corrente durante a varredura catódica o que sugere que a degradação da PAni nestas condições é desprezível. A variação mais evidente é o afastamento dos picos referentes ao par redox B/B' para  $E_{el} = 1,3$  V. A diferença entre os potencias de pico anódico e catódico para um processo de oxirredução aumenta com o aumento da resistividade da interface através da qual ocorre a transferência eletrônica.

O principal motivo da diminuição de  $q_c$  observado na **Figura 3.14** (a) é, possivelmente, a formação de uma camada resistiva proveniente do ataque da solução eletrolítica ao substrato de aço AISI 1020. A tendência observada sugere que a porosidade dos recobrimentos aumenta com  $E_{el}$ , uma vez que a suscetibilidade do substrato ao ataque pela solução também aumenta.

Comportamentos semelhantes são observados nas **Figuras 3.14** (b) e (c) com exceção dos valores de  $q_c$  relativos a  $E_{el} > 0.9$  V. Para a eletrólise de 30 min (**Figura 3.14** (b)), os valores de  $q_c$  para  $E_{el} = 1.3$  V são inicialmente maiores que para  $E_{el} = 1.1$  V, embora as diferenças sejam pequenas. Eventualmente, a tendência se inverte de modo que, nos maiores valores de  $\Delta E$ , os filmes eletropolimerizados a 1.1 V apresentam maiores valores de  $q_c$ .

Para  $t_{el} = 40 \text{ min}$  (**Figura 3.13** (c)), os valores de  $q_c$  são inicialmente idênticos, mas tornam-se maiores para  $E_{el} = 1,1$  V ainda nos primeiros valores de  $\Delta E$ . Estes comportamentos condizem com a maior porosidade dos recobrimentos obtidos em 1,3 V, uma vez que a exposição mais prolongada à solução eletrolítica leva à formação de uma camada de produtos de oxidação mais resistiva e, consequentemente, menores valores de  $q_c$ . O efeito dos níveis de porosidade dos recobrimentos eletropolimerizados em diferentes condições sobre seus perfis voltamétricos pode ser observado pela comparação dos voltamogramas nas Figuras 3.13, **3.15** e **3.16**.

A tendência observada na **Figura 3.13** (a) é notada também nas **Figuras 3.15** (a) e **3.16** (a). Os filmes sintetizados em  $E_{el} < 1,3$  V apresentam três pares de oxirredução cujos picos tendem a se deslocar e sua intensidade tende a aumentar em função de  $t_{el}$  (**Tabela 3.3**). Este comportamento condiz com a formação de filmes mais espessos em maiores tempos de eletrólise. Diferentemente, os filmes sintetizados em 1,3 V tendem a apresentar apenas uma onda de oxidação e uma onda de redução, com um grande distanciamento dos picos anódico e catódico. Este perfil é típico de processos faradaicos em sistemas afetados por quedas ôhmicas.

A intensidade de densidade de corrente relativa entre os picos C' e B' mostra a proporção entre a PAni e seus produtos de oxidação [15,130], de acordo com a atribuição de cada pico.



**Figura 3.15.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes de polianilina eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 30 min: (—) 0,9, (—) 1,1 e (—) 1,3 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre: (a) 0,21 e 0,85, (b) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias: 2° ciclo, linhas tracejadas: 1° ciclo.



**Figura 3.16.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes de polianilina eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 40 min: (—) 0,9, (—) 1,1 e (—) 1,3 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre: (a) 0,21 e 0,85, (b) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias: 2° ciclo, linhas tracejadas: 1° ciclo.

$E_{ m el}$ / V	t <sub>el</sub> /min	$j_{\rm pB'}$ / mA cm <sup>-2</sup>	$j_{ m pC'}$ / mA cm <sup>-2</sup>	$j_{ m pC'}/j_{ m pB'}$
0,9		-0,545	-0,797	1,46
1,0		-0,570	-0,730	1,28
1,1	20	-0,629	-0,799	1,27
1,2		-0,829	-0,883	1,07
1,3		-1,18	*	**
	20	-0,545	-0,797	1,46
	25	-0,520	-0,695	1,37
0,9	30	-0,697	-1,01	1,45
	35	-0,621	-0,912	1,47
	40	-0,976	-1,36	1,39

**Tabela 3.3.** Densidades de corrente de pico dos pares de redução B' e C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes de PAni, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes condições, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>.

\*Pico deslocado além do intervalo de varredura de potencial \*\*Indeterminável

Esta proporção pode ser utilizada como um indicador qualitativo da presença de produtos de oxidação oriundos da síntese do polímero [15] ou da degradação do mesmo por exposição a condições oxidantes [130]. Considerando a estabilidade da PAni na solução eletrolítica utilizada [87], a intensidade relativa entre as densidades de corrente de pico está relacionada, principalmente, com os produtos de oxidação formados durante a eletrólise.

Nota-se que a formação de produtos de oxidação é favorecida pela aplicação de maiores potenciais durante a eletrólise, mas é pouco influenciada pelos valores de  $t_{el}$ . Estes produtos podem ter grupos oxigenados (como C-OH e C=O) devido ao ataque nucleofílico da água aos cátions radicais durante a eletropolimerização [127]. Deve-se destacar que não se detectou, por ATR-FTIR, bandas atribuídas a estes grupos, possivelmente pela sua sobreposição às bandas referentes aos grupos C-NH-C e C=N-C.

As **Figuras 3.15** (b) e **3.16** (b) mostram o efeito da porosidade dos filmes ao ampliar o intervalo de varredura de potencial até a região em que ocorre o ataque do substrato. Ao contrário do observado na **Figura 3.13** (b), os perfis obtidos para  $E_{el} > 0.9$  V sofrem menos alterações devido à oxidação da camada de passivação. Este comportamento se deve ao fato de que, devido à maior porosidade destes filmes, a solução eletrolítica entra em contato com a camada de passivação desde o início da sucessão de ciclos voltamétricos, modificando-a. Resulta que, ao ampliar o intervalo de potencial, estas superfícies estão menos suscetíveis a ataques. Nota-se com mais clareza este efeito na curva para  $E_{el} = 1,3$  V na **Figura 3.16 (b)**. Este perfil é praticamente idêntico ao correspondente na **Figura 3.16 (a)**, sugerindo que a alteração do intervalo de potencial já não tem efeito sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de aço recoberto devido à formação de uma camada resistiva.

### **3.4 Conclusões parciais**

A caracterização dos filmes de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 permite concluir que:

- Filmes de PAni podem ser eletropolimerizados, pelo método potenciostático, a partir de soluções contendo 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina. Filmes de aparência uniforme podem ser obtidos aplicando-se potenciais entre 0,9 e 1,3 V por intervalos de 20 a 40 min.
- Inicialmente, pela dissolução do ferro presente no aço e reação de seus íons com o hidrogeno-oxalato presente em solução, forma-se uma camada de passivação sobre o ânodo. Esta é logo convertida a uma mistura de óxidos de ferro, cujas características são influenciadas pelo potencial aplicado durante a eletrólise, conforme verificado por espectroscopia Raman ressonante.
- A oxidação da anilina e seus primeiros estágios de oligomerização também ocorrem durante os primeiros instantes de polarização. A proporção de oligômeros formados em relação aos óxidos superficiais também é influenciada pelo potencial aplicado.
- Os filmes eletropolimerizados possuem morfologia composta por regiões de compactação e regiões contendo aglomerados poliméricos. A formação destas morfologias está relacionada ao mecanismo de crescimento dos filmes a partir de soluções quiescentes. O tempo de eletrólise apresenta maior influência sobre a quantidade e a morfologia dos aglomerados formados.
- A estrutura química dos filmes de PAni não variou em função dos parâmetros da eletrólise, o que também está relacionado ao mecanismo de formação dos filmes na ausência de agitação da solução. Além da presença das bandas características da PAni, observou-se pouca variação de suas posições e intensidades relativas.
- O meio de síntese utilizado contribuiu com as características morfológicas e estruturais dos filmes de PAni eletrossintetizados devido ao efeito tamponante de uma solução contendo ânions hidrogeno-oxalato e moléculas de ácido oxálico não ionizadas.
- A resposta eletroquímica dos materiais obtidos, verificada por voltametria cíclica em

solução de ácido oxálico, é coerente com o perfil tipicamente apresentado por filmes de PAni. A eletroatividade destes materiais depende fortemente de sua porosidade. O aumento do potencial e do intervalo de tempo de eletrólise contribuem para a formação de filmes mais porosos, o que torna a camada de passivação e o substrato mais suscetível a ataques pela solução eletrolítica.

## Capítulo 4

# Eletrossíntese e caracterização de filmes compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita sobre o aço carbono

A formação de recobrimentos compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita por via eletroquímica é estudada neste Capítulo. A composição da superfície do aço AISI 1020, estudada por espectroscopia Raman, mostra que a formação da camada de passivação é alterada na presença das nanopartículas, especialmente em função de sua concentração em solução. Por outro lado, a estrutura da polianilina tem poucas alterações devido à formação do compósito, exceto por um pequeno aumento de seu grau de oxidação e da proporção entre os diferentes padrões de substituição dos anéis benzenoides. A morfologia dos recobrimentos também varia pouco em função da incorporação das nanopartículas O teor de ferro total incorporado aos recobrimentos varia em função dos parâmetros de eletrossíntese indica que as nanopartículas têm um efeito catalítico sobre a polimerização da anilina. Os perfis voltamétricos dos recobrimentos compósitos mostram que as nanopartículas favorecem o crescimento das cadeias poliméricas em relação aos produtos de oxidação. Ainda, as nanopartículas incorporadas contribuem com a condução eletrônica dos filmes e, consequentemente, as transições entre os estados de oxidação da polianilina.

### 4.1 Caracterização das nanopartículas de magnetita

As  $Fe_3O_4$ -np sintetizadas conforme descrito no **Capítulo 2** foram caracterizadas a fim de se confirmar a obtenção da fase cristalina desejada e conhecer o tamanho médio das partículas. A primeira foi verificada através do padrão de difração de raios X das partículas, apresentado na **Figura 4.1**.

O padrão de difração de raios X das  $Fe_3O_4$ -np apresenta as características típicas para este material [132,133]. Um conjunto de picos com ângulos de difração (2 $\theta$ ) iguais a 20,8, 30,3, 35,6, 43,2, 53,7, 57,2, 62,8, 71,3, 74,3 e 79,3° caracterizam a fase cristalina Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os picos de maior intensidade têm sua atribuição na **Figura 4.1**, sendo eles referentes aos planos cristalinos (**220**), (**311**), (**400**), (**422**), (**511**) e (**440**) [134].

O tamanho médio dos cristalitos pode ser determinado pela equação de Scherrer [135], conforme descrito na *seção 2.3.3*. Para as  $Fe_3O_4$ -np, este parâmetro serve como uma estimativa do tamanho médio das partículas uma vez que este óxido tende a se precipitar da solução na forma monocristalina [136–138].

Aplicando a equação para o pico de maior intensidade ( $2\theta = 35,6^{\circ}$ ), cujo alargamento à meia altura é de 0,71°, resulta um tamanho médio de cristalitos igual a 13 nm. Este tamanho é relativamente grande comparado aos trabalhos citados, mas pode ser considerado médio em comparação a outros trabalhos [139–141]. É importante destacar que este valor é uma estimativa e que não considera efeitos morfológicos (já que se utilizou, no cálculo, um fator de forma que desconsidera formatos específicos de partículas [135]).

Mais informações a respeito da morfologia e do tamanho médio das partículas podem ser obtidas por análises microscópicas. A **Figura 4.2** apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np em diferentes ampliações. Na Figura **4.2** (**a**), obtida em ampliação de 100.000 vezes, se observam partículas com diferentes tamanhos e formatos. Algumas partículas têm uma silhueta arredondada enquanto outras têm silhuetas poliédricas.

Na região superior direita da imagem se observa uma grande estrutura, disforme, e com uma coloração mais intensa que as demais. Esta estrutura corresponde a um aglomerado de nanopartículas, que ocorre apesar da presença do PEG400 em suas superfícies. Na **Figura 4.2** (b) é apresentado um aglomerado de partículas com ampliação de 150.000 vezes. Observam-se as mesmas características a respeito da morfologia das nanopartículas. É possível estimar que seu tamanho médio é da ordem de 10 a 20 nm. As morfologias observadas estão de acordo com o reportado na literatura [133,137,138,140].



**Figura 4.1.** Padrão de difração de raios X das nanopartículas de magnetita sintetizadas em pó. (—) Difratograma experimental e (—) padrão para o material, conforme a referência [134]. Entre colchetes, as famílias de planos cristalinos atribuídas aos picos de maior intensidade.



**Figura 4.2.** Micrografias por MET das nanopartículas de magnetita sintetizadas. (a) Ampliação de 100.000 x, (b) ampliação de 150.000 x.



**Figura 4.3.** Histograma de distribuição dos tamanhos das nanopartículas de magnetita sintetizadas. (|\\|) Tamanhos contados e (--) curva de distribuição normal.

O tamanho médio das  $Fe_3O_4$ -np pode ser determinado através da medida de uma grande quantidade de partículas, utilizando uma ferramenta adequada, conforme descrito no **Capítulo 2**, *seção 2.3.3*. Pela contagem e medida das partículas, gera-se um histograma, o qual é apresentado na **Figura 4.3**. Observa-se que foram contadas partículas em um amplo intervalo de tamanhos, entre 6 e 30 nm. Utilizando uma distribuição normal para descrever a variação do tamanho das partículas, resulta um tamanho médio de 14,5 nm com um desvio padrão de 3,6 nm. A comparação deste valor com o tamanho médio dos cristalitos determinado por DRX mostra uma boa concordância já que este não considera a camada de PEG400 presente na superfície das partículas.

Além da identificação da fase cristalina e da caracterização morfológica das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, é importante conhecer sua constituição em termos da quantidade de PEG400 presente na superfície das partículas. A **Figura 4.4** mostra o comportamento das nanopartículas em termos da análise termogravimétrica (TG) e do perfil termogravimétrico diferencial (DTA). Uma série de etapas de perda de massa em função do aumento da temperatura (T) ocorrem devido aos diferentes processos térmicos e termoquímicos que ocorrem para o material analisado. Podem ser observados três principais regiões: uma para T  $\leq$  155 °C, outra para 155 < T  $\leq$  482 °C e uma última para T > 482 °C.



**Figura 4.4.** Perfis (—) termogravimétrico e (—) termogravimétrico diferencial das nanopartículas de magnetita sintetizadas. Determinados em atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> e varredura de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Na primeira região observam-se uma perda de massa de aproximadamente 6,7% no perfil de TG e dois picos endotérmicos no perfil de DTA, centrados em 61 e 96 °C. Neste intervalo de temperaturas ocorre a perda de água pelo material [142,143]. Inicialmente, evapora a água na superfície das partículas e, posteriormente, a água retida no PEG400, que é um polímero hidrofílico.

Na segunda região observam-se uma perda de massa de cerca de 9,5% no perfil de TG (a partir do patamar anterior) e um pico endotérmico no perfil de DTA, centrado em 227 °C. Nestas temperaturas ocorrem os processos de dessorção, volatilização e início da queima do PEG400 [142,143]. Por fim, na terceira região, observam-se uma perda de massa de 2,3% no perfil de TG (a partir do patamar anterior) e diversos picos no perfil de DTA, centrados em 514, 633, 660 e 706 °C. Neste intervalo de temperaturas ocorre a completa queima do PEG400, a oxidação do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e mudanças de fase para o produto final, que é o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [142,143].

É importante destacar que a etapa de oxidação do  $Fe_3O_4$  (Eq. 4.1) acarreta um ligeiro aumento de massa. Embora tenha-se utilizado uma atmosfera de N<sub>2</sub> durante a análise, o próprio PEG400 pode atuar como fonte de átomos de oxigênio para este processo. Obedecendo a estequiometria da reação, tem-se que 463 g de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2 mols) reagem para formar 479 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 mols), o que significa um aumento de 3,46% em massa. Assim, o teor final de massa determinado pela TG, que é de 81,5% e corresponde à massa do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deve ser corrigido a fim de se obter o teor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na amostra inicial. Efetuando-se a correção, obtém-se que o teor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é de 78,8%. Através de um balanço de massa, pode-se determinar o teor de PEG400 na amostra inicial, que é de 14,5%. Desconsiderando a umidade, o teor de óxido nas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sintetizadas é, portanto, de 84,5%.

$$2Fe_{3}O_{4} + \frac{1}{2}O_{2} \to 3Fe_{2}O_{3}$$

$$4.1$$

Conhecendo-se o teor de óxido nas nanopartículas e o seu tamanho médio, determinado por MET, é possível fazer uma estimativa da espessura da camada de PEG400 na superfície do óxido. Para tanto, são necessárias as densidades dos dois compostos (5,20 g cm<sup>-3</sup> para o óxido [134] e 1,13 g cm<sup>-3</sup> para o polímero [144]) e, por simplicidade, admitir que as partículas têm formato esférico com a camada de PEG400 na forma de uma casca esférica e concêntrica às partículas.

Com as considerações acima, determina-se que as partículas com tamanho médio de 14,5 nm são compostas por um núcleo de  $Fe_3O_4$  com tamanho médio de 11,9 nm recoberto por uma camada de PEG400 de 1,3 nm de espessura. O tamanho do núcleo é bastante próximo ao tamanho médio dos cristalitos determinado por DRX (13 nm). A concordância entre os resultados sugere que, de fato, as  $Fe_3O_4$ -np sintetizadas são formadas por partículas monocristalinas e com formato próximo ao esférico.

### 4.2 Eletropolimerização de compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np pelo método potenciostático

No **Capítulo 3** foi investigada a eletropolimerização da An sobre o aço AISI 1020. Considerando a resposta eletroquímica dos filmes sintetizados, avaliada por voltametria cíclica, verificou-se que os materiais obtidos a potenciais mais altos e a tempos mais longos são suscetíveis a ataques de suas camadas de passivação devido à maior porosidade. Desta forma, optou-se por estudar a eletropolimerização dos compósitos apenas para os valores de  $E_{el}$  dentre 0,9 e 1,1 V, e para os valores de  $t_{el}$  dentre 20 e 30 min.

O comportamento eletroquímico do substrato metálico em meio a uma solução contendo as  $Fe_3O_4$ -np foi previamente avaliado. A **Figura 4.5** apresenta os perfis de voltametria cíclica do aço AISI 1020 nas soluções precursoras da PAni (mesmo perfil apresentado na **Figura 3.1**) e dos compósitos, sendo que esta difere da primeira apenas pela presença das  $Fe_3O_4$ -np em concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.5.** Voltamogramas cíclicos do aço AISI 1020 em solução contendo: (—) 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina; (—) o mesmo, com adição de 100 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas de magnetita. Velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>, (a) no intervalo de potencial entre -0,35 e 1,35 V e (b) ampliação no intervalo de potencial entre 0,14 e 1,35 V. (—) Ciclo 1, (- -) ciclo 2.

É possível observar, na **Figura 4.5** (**a**), que o aço AISI 1020 apresenta o mesmo comportamento em ambas as soluções precursoras com relação aos processos de dissolução do ferro, passivação, oxidação da camada de passivação, oxidação da An e repassivação do substrato [74,86]. A diferença mais notável corresponde ao pico atribuído à dissolução do ferro, que apresenta densidades de corrente ligeiramente inferiores na presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np. Este comportamento pode estar relacionado à adsorção de nanopartículas sobre a superfície do aço, o que inibiria o processo de dissolução [145].

Maiores diferenças entre os perfis obtidos nas diferentes soluções precursoras podem ser observadas na **Figura 4.5 (b)**. De modo geral, os perfis obtidos na presença das  $Fe_3O_4$ -np apresentam menores densidades de corrente, o que também sugere a adsorção de nanopartículas na superfície do aço. Adicionalmente, na varredura catódica, observa-se apenas uma onda de redução no perfil obtido na solução precursora dos compósitos. Esta onda, cujo centro é próximo a 0,2 V, está relacionada à redução da ES para a LE.

Considerando a menor intensidade da onda centrada em 0,2 V e a ausência da onda próxima a 0,45 V (relacionada aos produtos de oxidação da An), pode-se concluir que as  $Fe_3O_4$ -np de fato se adsorvem na superfície do aço, diminuindo a área ativa para outros processos, e desfavorecem a formação dos produtos de oxidação da An. Esta última característica é interessante uma vez que permite formar um polímero de maior pureza.



**Figura 4.6.** Transientes de densidade de corrente em função do tempo durante a eletropolimerização de compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita sobre o aço AISI 1020. (a) Intervalo de 30 minutos e (b) 10 minutos iniciais. Potenciais aplicados: (---) 0,9, (---) 1,0 e (---) 1,1 V. Solução precursora contém 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, (--) sem e (---) com adição de 100 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas.

Conhecendo o comportamento eletroquímico do substrato de aço na presença das nanopartículas, a eletropolimerização dos compósitos foi realizada nas condições descritas acima. A **Figura 4.6** apresenta os transientes de densidade de corrente obtidos para sínteses de 30 min (**Figura 4.6** (a)), mostrando em detalhes os primeiros 10 min (**Figura 4.6** (b)). Os transientes observados na presença das nanopartículas são semelhantes aos obtidos em sua ausência no que diz respeito aos picos de densidade de corrente associados às transformações da camada de passivação e à oxidação do monômero.

A semelhança entre os perfis aumenta com o aumento de  $E_{el}$ , sugerindo que o processo de eletropolimerização tem maior interferência das nanopartículas em menores potenciais. É notável que, na **Figura 4.6** (a), em 0,9 V, os valores de densidade de corrente são menores na presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np durante os primeiros minutos de eletrólise. Entretanto, nos perfis de

eletropolimerização dos compósitos, se observa um aumento da densidade de corrente após os primeiros 4 a 10 min, de forma que, eventualmente, estes perfis apresentam maiores densidades de corrente ao final de 30 min em relação aos de eletropolimerização da An. Para os compósitos, os valores finais de densidade de corrente são de 0,24, 0,25 e 0,26 mA cm<sup>-2</sup>; já para a PAni, os valores são de 0,20, 0,21 e 0,23 mA cm<sup>-2</sup>.

As maiores densidades de corrente observadas na eletropolimerização dos compósitos, bem como a maior taxa de aumento desta variável durante a eletrólise (em comparação aos transientes da eletrossíntese da PAni) podem ser atribuídos ao efeito catalítico das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre a eletropolimerização da An [141,146,147]. Este efeito resulta em maiores taxas de formação de polímero, como verificado pelos rendimentos de reação por Della Pina *et al.* [147], ou pelo monitoramento das variações de massa, utilizando uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ), por Franco *et al.* [141].

Alguns estudos descrevem o efeito catalítico das  $Fe_3O_4$ -np na polimerização química da An [146,147], relacionando-o a maiores taxas de formação de oxidantes capazes de gerar o radical HAn<sup>+\*</sup>; estes oxidantes seriam formados pela reação do ferro, presente no óxido, com o oxigênio molecular ou o peróxido de hidrogênio adicionado ao meio de síntese. No caso da eletropolimerização sobre o aço AISI 1020, é improvável que o efeito catalítico se deva a este mesmo comportamento já que a atividade do referido ânodo para a geração de espécies oxidantes de oxigênio, em meio ácido, é baixa [148]. Altos potenciais são necessários para estas reações e, nestas condições, predominaria a corrosão do aço [149].

Por outro lado, Syugaev *et al.* [101] demonstraram, por estudos da estrutura fina na proximidade da borda de absorção de raios X (em inglês, *near-edge X-ray absorption fine structure*, NEXAFS), que existe uma interação entre os átomos de nitrogênio da PAni e os átomos de ferro do aço. É possível que o efeito catalítico das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre a eletropolimerização da An tenha relação com esta interação. Entretanto, estudos específicos devem ser realizados de forma a esclarecer este mecanismo.

As superfícies modificadas após os primeiros instantes da eletropolimerização dos compósitos foram caracterizadas por ERR, assim como no caso da eletrossíntese da PAni. As sínteses foram interrompidas após a formação do primeiro pico de densidade de corrente. Para a PAni, em todos os casos estudados, uma carga de aproximadamente 100 mC cm<sup>-2</sup> havia sido consumida ao final deste período. Já para os compósitos, a carga variou entre 117 e 197 mC cm<sup>-2</sup>, sendo maior quanto menor o valor de  $E_{el}$ . Este comportamento indica que na presença das nanopartículas, a estruturação da camada de passivação não é idêntica ao que se observa na sua ausência. **A Figura 4.7 (a)** apresenta os espectros das superfícies de aço modificadas,



enquanto a **Figura 4.7** (b) mostra a comparação das intensidades relativas dos picos atribuídos a diferentes espécies.

A atribuição das bandas de espalhamento vistas na **Figura 4.7** (**a**) é idêntica àquela da *seção 3.2* [63,94–96]. Os sinais em 296, 407, 505 e 608 cm<sup>-1</sup> são atribuídos ao  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a banda próxima a 672 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Um ombro próximo a 720 cm<sup>-1</sup>, presente nos espectros das amostras com  $E_{\rm el} = 0.9$  e 1,0 V, é atribuído ao  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e a banda em 1310 cm<sup>-1</sup>, com um ombro próximo a 1100 cm<sup>-1</sup>, é atribuída aos OAn.

As intensidades relativas (**Figura 4.7 (b**)) se comportam diferentemente do observado na **Figura 3.5**. Em comum, existe um máximo observado para a intensidade relativa da banda atribuída aos OAn (1310 cm<sup>-1</sup>), neste caso em  $E_{el} = 1,0$  V. Assim como no caso da eletrossíntese dos filmes de PAni, há indícios de um potencial que favorece o crescimento do filme compósito. Entretanto, neste último caso, existe um favorecimento do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com o aumento de  $E_{el}$ . Este comportamento sugere que as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np que se adsorvem na superfície do aço sofrem oxidação em função da polarização.

### 4.3 Caracterização dos compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020

No Capítulo 3 os filmes de PAni eletrossintetizados foram caracterizados por diferentes

técnicas, a fim de se compreender a influência dos parâmetros de eletrólise sobre as propriedades dos recobrimentos. Igualmente, os filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np foram caracterizados pelas técnicas de MEV, ATR-FTIR e VC, para se observar o efeito da presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre as características dos filmes. Desta forma, a caracterização dos compósitos se iniciou pela identificação da presença de ferro nos filmes compósitos.

### 4.3.1 Determinação do teor de ferro total nos filmes compósitos eletropolimerizados

O teor de ferro presente nos filmes eletropolimerizados foi determinado por espectroscopia de absorção atômica (AAS). As amostras dos compósitos foram digeridas conforme o procedimento descrito na *seção 2.2.6*. A **Tabela 4.1** apresenta os teores de ferro nos filmes compósitos obtidos em diferentes condições de eletropolimerização.

É importante mencionar que os filmes de PAni eletrossintetizados em  $0.9 \le E_{el} \le 1.1$  V com  $t_{el} = 20$  min apresentaram teores de ferro total entre 2,2 e 2,3%. Isto ocorre porque compostos de ferro, como óxidos e sais, apresentam solubilidade em NMP. Desta forma, durante o isolamento dos filmes prévio à digestão, as camadas de passivação foram também solubilizadas. O ferro presente nas amostras de PAni, portanto, é proveniente das camadas de passivação presentes entre o substrato metálico e o filme polimérico.

Apesar desta interferência, foi possível detectar um maior teor de ferro total nos filmes compósitos, entre 2,6 e 3,4%, sendo este relacionado à incorporação das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np presentes na solução precursora. Entretanto, não é possível afirmar que o teor de nanopartículas nos filmes compósitos pode ser calculado a partir da diferença entre os teores de ferro total nos filmes compósitos e nos filmes de PAni correspondentes. Isto porque a estruturação da camada de passivação difere em função da presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, conforme discutido na seção anterior. Desta forma, o teor de ferro total foi adotado como parâmetro indicativo da incorporação de nanopartículas na matriz polimérica.

Analisando os teores na **Tabela 4.1**, pode-se verificar duas tendências. Com relação à variação de  $E_{el}$ , para um mesmo valor de  $t_{el}$ , observa-se um teor máximo de ferro total para o potencial de 1,0 V. Este comportamento coincide com o observado na seção anterior com relação à formação dos OAn. Desta forma, considerando as características do regime potenciostático (ou seja, a limitação dos processos pela difusão e/ou migração das espécies ao eletrodo), são reforçados os indícios de que o potencial de 1,0 V forneça as melhores condições para o crescimento dos filmes compósitos, dentre as estudadas.

$E_{\rm el}$ / V vs. Ag/AgCl	t <sub>el</sub> / min	Teor de Fe total / % em massa
0,9		2,6
1,0	20	3,4
1,1		3,0
	20	3,4
1,0	25	3,2
	30	3,0

**Tabela 4.1.** Teores de ferro total nos filmes compósitos eletrossintetizados em diferentes condições de eletrólise, a partir de soluções 0,3 mol  $L^{-1}$  de ácido oxálico, 0,1 mol  $L^{-1}$  de anilina e 100 mg  $L^{-1}$  de nanopartículas

A segunda tendência observada diz respeito à variação de  $t_{el}$ , para um mesmo valor de  $E_{el}$ . Há um decréscimo do teor de ferro total com o aumento do tempo de eletrólise. Este comportamento está associado ao efeito catalítico das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np na polimerização da An. Em outras palavras, a quantidade de polímero formada tende, naturalmente, a aumentar com o tempo de eletropolimerização. A presença das nanopartículas faz com que esta quantidade aumente ainda mais, de forma que a concentração de ferro total no material diminua.

Embora existam, na literatura, diversos trabalhos sobre síntese e caracterização de compósitos entre polímeros condutores e  $Fe_3O_4$ -np (por exemplo, as referências [54,141,147,150–153]), poucos trabalhos fazem a quantificação do teor de óxido no produto final. A maioria dos trabalhos se limita a demonstrar a variação de características de interesse em função da proporção entre nanopartículas e monômero na solução de partida. Para efeito de comparação com os resultados deste trabalho, merecem destaque as contribuições de Della Pina *et al.* [147], Montoya *et. al.* [152] e Franco *et al.* [141].

No primeiro, os autores reportam o efeito catalítico das  $Fe_3O_4$ -np na polimerização química da An pela análise dos rendimentos das sínteses em função do teor de nanopartículas na solução precursora [147]. Os autores determinaram o teor de óxido nos produtos e verificaram que é muito próximo, embora sistematicamente inferior, ao teor de óxido nas soluções precursoras. Assim, concluíram que todo o óxido presente no meio foi incorporado nos compósitos resultantes.

A tendência observada pelos autores pode ter ocorrido devido ao método de síntese. Na polimerização química, o produto é precipitado da solução precursora e isolado por filtração. Desta forma, e supondo que as  $Fe_3O_4$ -np não sofram corrosão no meio de síntese, é natural que o teor de óxido no produto coincida com o teor na solução precursora. Desta forma, é difícil comparar as observações destes autores, a respeito do efeito catalítico das
nanopartículas, com o observado neste trabalho.

Por sua vez, o segundo grupo de autores estudou a eletropolimerização de pirrol na presença de  $Fe_3O_4$ -np em diferentes concentrações [152]. Utilizando os resultados do monitoramento do processo por uma MECQ, os autores estimaram o teor de óxido nos filmes resultantes. Os autores reportam que a taxa de aumento de massa dos filmes aumenta com o teor de óxido incorporado. Este resultado sugere um efeito catalítico das nanopartículas na eletrossíntese do PPy.

Resultados semelhantes foram observados por Franco *et al.* [141] em um estudo sobre a eletropolimerização da An na presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, no qual se destaca a importância da estabilidade das nanopartículas no meio de síntese para que seu efeito catalítico seja observado. Os resultados reportados por estes autores estão em concordância com o observado neste trabalho.

## 4.3.2 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura

Sabendo que as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np são incorporadas à PAni durante o processo de eletropolimerização e que o teor de ferro incorporado varia em função dos parâmetros da eletrólise, é importante verificar a influência destas partículas na morfologia dos recobrimentos crescidos. A **Figura 4.8** apresenta as imagens obtidas por MEV dos recobrimentos compósitos sintetizados nos diferentes potenciais para  $t_{el} = 20$  min.

De forma geral, as morfologias observadas para os filmes compósitos nas **Figuras 4.8** (a), (b) e (c) são semelhantes às obtidas para a PAni (**Figura 3.6**). Regiões de morfologia compacta são recobertas por aglomerados, sugerindo que os filmes compósitos crescem pelos mesmos mecanismos que os filmes poliméricos. Os aspectos observados diferem daqueles verificados em compósitos sintetizados por via química, que apresentam uma morfologia granular [147,150,154], o que mostra a influência do método de síntese.

Na polimerização química, a PAni cresce na superfície das nanopartículas causando a coalescência e precipitação do material. Por outro lado, na via eletroquímica, a polimerização é controlada pelo potencial na superfície do ânodo, favorecendo a estruturação morfológica do compósito. Entretanto, a morfologia de compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sintetizados por via eletroquímica também pode ser predominantemente granular se o filme crescer a uma taxa muito alta [141].

As morfologias das regiões compactas podem ser observadas nas ampliações mostradas nas **Figuras 4.8 (d)**, (e) e (f). Nestas regiões os filmes são compactos e apresentam pequenos aglomerados, semelhantemente ao verificado para os filmes de PAni (**Figura 3.8**).



**Figura 4.8.** Micrografias por MEV dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e 100 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, pelo tempo de 20 min. (a), (b) e (c): imagens com ampliação de 5.000 x. (d), (e) e (f): ampliação de 20.000 x sobre as regiões compactas. (g), (h), (i): ampliação de 20.000 x sobre os aglomerados.  $E_{el} = 0.9$  V para (a), (d) e (g), 1,0 V pra (b), (e) e (h) e 1,1 V para (c), (f) e (i).

A aparência destas regiões também é semelhante ao observado para um compósito de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np [54] e um compósito de poli(ácido 3-tiofeno-acético)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np [155], sendo o primeiro livre dos pequenos aglomerados.

É interessante que, em ambos os casos, foram utilizadas altas concentrações de nanopartículas (10 e 5 g  $L^{-1}$ , respectivamente) de forma que os filmes alcançaram altos teores de óxido (até 80% [155]). Este resultado sugere que a morfologia compacta não está

ligada, necessariamente, à concentração das partículas em solução, e sim ao mecanismo de crescimento dos filmes.

As **Figuras 4.8** (g), (h) e (i) mostram, em ampliação de 20.000 vezes, a morfologia dos aglomerados formados sobre a camada mais compacta dos filmes compósitos. Neste caso também se observam semelhanças com relação à morfologia dos recobrimentos de PAni (**Figura 3.9**), especificamente no que diz respeito à presença de estruturas dendríticas. Entretanto, existem pequenos aglomerados disformes, cuja quantidade aumenta em função do potencial aplicado. Para  $E_{\rm el} = 1,1$  V chegam a predominar pequenas estruturas de morfologia granular. Este comportamento pode estar associado à maior taxa de crescimento do material neste potencial [141].

O efeito do tempo de eletrólise durante o processo de eletropolimerização sobre a morfologia dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, obtidos em  $E_{el} = 1,0$  V, pode ser observado na **Figura 4.9**, cujas ampliações são as mesmas da **Figura 4.8**. São observadas as mesmas características morfológicas presentes nos compósitos apresentados na **Figura 4.8**, bem como nos filmes de PAni apresentados nas **Figuras 3.6**, **3.8** e **3.9**.

De forma geral, o aumento de t<sub>el</sub> contribui com o aumento da quantidade de aglomerados formados sobre a camada compacta (**Figuras 4.9 (a), (b)** e (c)). Com relação a esta última, o aumento do tempo de eletrólise também contribui para o aumento da quantidade de pequenos aglomerados formados em sua superfície (**Figuras 4.9 (d), (e)** e (f)). Os grandes aglomerados visualizados nas **Figuras 4.9 (g), (h)** e (i) também apresentam estruturas dendríticas e estruturas disformes, cuja proporção parece variar pouco em função de  $t_{el}$ . Esta observação está em concordância com o transiente de densidade de corrente durante a eletrossíntese do compósito em 1,0 V (**Figura 4.6 (b)**, perfis em azul), no qual se observa um aumento relativamente pequeno da densidade de corrente para os tempos de 25 e 30 min em relação ao tempo de 20 min.

Através das morfologias observadas para os filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, há indícios de que estes crescem de acordo com etapas semelhantes ao proposto para a PAni na **Figura 3.10**. De modo geral, o crescimento dos compósitos difere apenas pela presença nas nanopartículas durante a formação das diferentes estruturas e camadas.

O efeito das variáveis de eletrólise sobre a morfologia dos filmes compósitos também coincide com o observado para os filmes de PAni, ou seja, o aumento do potencial aplicado contribui para a variação das estruturas formadas já que este tem relação com a taxa de formação dos materiais. Por outro lado, o aumento do tempo de eletrólise parece contribuir mais com a quantidade de material formado do que com a morfologia em si.



**Figura 4.9.** Micrografias por MEV dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e 100 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, no potencial de 1,0 V. (a), (b) e (c): imagens com ampliação de 5.000 x. (d), (e) e (f): ampliação de 20.000 x sobre as regiões compactas. (g), (h), (i): ampliação de 20.000 x sobre os aglomerados. t<sub>el</sub> = 20 min para (a), (d) e (g), 25 min pra (b), (e) e (h) e 30 min para (c), (f) e (i).

## 4.3.3 Caracterização da estrutura química por espectroscopia na região do infravermelho

As pequenas alterações morfológicas provocadas pela incorporação das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np durante a eletropolimerização da An sugerem que a estrutura química do polímero pode, também, ser influenciada pela presença das nanopartículas. A **Figura 4.10** apresenta os espectros por ATR-FTIR dos filmes compósitos eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 nas diferentes condições estudadas.



**Figura 4.10.** Espectros no infravermelho dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e 100 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas. Potenciais aplicados de (—) 0,9, (—) 1,0, e (—) 1,1 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25, e (c) 30 min.

De forma geral, os espectros dos recobrimentos compósitos são bastante semelhantes aos dos polímeros, apresentados na **Figura 3.11**. As principais bandas características da PAni, como as relacionadas aos grupos N-H, anel benzenoide, anel quinoide, C-N e C-N=C estão presentes, conforme as atribuições listadas na **Tabela 4.2**.

Existem duas principais diferenças entre os espectros dos recobrimentos compósitos e os recobrimentos poliméricos. A primeira é o surgimento de um par de novas bandas, próximas a 2925 e 2853 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas são atribuídas ao estiramento da ligação C-H em compostos alifáticos [118] e sua presença se deve ao PEG400 presente na superfície das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np incorporadas à PAni durante a eletrossíntese [78]. Sua baixa intensidade é consequência da baixa concentração de nanopartículas nos compósitos. Este resultado, junto das tendências de variação de ferro total e da morfologia dos filmes sintetizados, confirma a obtenção dos

materiais compósitos.

Número de onda (v) / cm <sup>-1</sup>	Atribuição
3312	N-H (est.), fazendo ligações de hidrogênio
3050	C <sub>arom</sub> -H (est.)
2925, 2853	C <sub>alif</sub> -H (est.)
1591	Anel quinoide, Q (est.)
1498	Anel benzenoide 1,4-dissubstituído, B (est.)
1450	C=C em anéis benzenoides (est.)
1380, 1308, 1246	C-N (est.) em diferentes ambientes químicos
1165	C-N=C em segmentos quinoides
647	Deformação do anel benzenoide
1215, 1110, 1008, 831	Anéis benzenoides 1,4-dissubstituídos
955, 853	Anéis benzenoides 1,2,4-trissubstituídos
747, 696	Anéis benzenoides 1,2-dissubstituídos

**Tabela 4.2.** Identificação e atribuição das principais bandas observadas nos espectros no infravermelho dos filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020

A segunda principal diferença observada é o deslocamento da banda atribuída ao estiramento das ligações N-H, de 3323 cm<sup>-1</sup> nos filmes de PAni para 3312 cm<sup>-1</sup> nos filmes compósitos. A posição deste pico é bastante sensível à intensidade das ligações de hidrogênio das quais participa o grupo N-H e o deslocamento para menores números de onda está relacionado ao estabelecimento de ligações de hidrogênio mais fortes [117].

Na ausência de modificadores de superfície, é esperado que a PAni forme ligações de hidrogênio com as  $Fe_3O_4$ -np pela interação entre os grupos N-H do polímero e  $O^{2-}$  do óxido [156]. Entretanto, devido à presença do PEG400 na superfície das nanopartículas, as ligações de hidrogênio devem ocorrer pela interação entre os grupos N-H da PAni e os grupos O-H do PEG400 [157]. A interação entre estes grupos indica que as  $Fe_3O_4$ -np estão bem dispersas na matriz polimérica.

As demais bandas relacionadas aos grupos presentes na PAni [94,112,113,115,116] não sofreram deslocamentos significativos, o que possivelmente decorre da baixa concentração das nanopartículas. A baixa concentração implica que a maior parte do polímero crescido não está em contato direto com as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np.

Em diversos estudos, a caracterização das  $Fe_3O_4$ -np, ou de sua presença em compósitos pode ser confirmada pelos bandas próximas a 590 e 400 cm<sup>-1</sup>, que são atribuídas a modos de vibração da ligação Fe-O [78,138,140,141,143,150,158]. Neste trabalho, estas bandas não

foram identificadas por limitações instrumentais, uma vez que o espectrofotômetro utilizado se limita aos números de onda entre 4000 e 600 cm<sup>-1</sup>. Desta forma, a presença das nanopartículas recobertas é confirmada pelos picos relacionados ao PEG400.

Detalhes dos espectros mostram outras diferenças com relação às intensidades de sinais de interesse. As intensidades relativas das bandas em 1591 e 1498 cm<sup>-1</sup>, relacionadas ao estado de oxidação da PAni [112,115], variam entre 0,78 e 0,92 para os compósitos. Estes valores são ligeiramente mais altos do que os obtidos para a PAni (0,70 e 0,83), o que se deve à ação oxidante das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np em relação ao polímero. Assim como para a PAni, observa-se uma tendência de aumento das intensidades relativas em função dos parâmetros de eletrólise, ainda que as diferenças sejam relativamente pequenas. Desta forma, novamente, não se espera que os compósitos sintetizados em diferentes condições tenham estados de oxidação significativamente diferentes entre si ou em relação aos recobrimentos de PAni.

A região dos espectros dos compósitos abaixo de 1250 cm<sup>-1</sup> apresenta um conjunto de bandas condizente com anéis benzenoides 1,4-dissubstituídos, 1,2,4-trissubstituídos e 1,2-dissubstituídos [11,103,110,112,114]. As intensidades relativas da banda de maior intensidade para cada um destes padrões (831, 853 e 696 cm<sup>-1</sup>, respectivamente) mostram que, para os compósitos, o padrão (1,4) é ligeiramente favorecido em relação ao padrão (1,2), comparativamente aos filmes de PAni.

Conforme apresentado na **Figura 3.12**, o padrão (1,4) resulta do acoplamento cabeçacauda dos monômeros [11]. Já o padrão (1,2) resulta da formação dos trímeros planares que dão início ao crescimento das cadeias [103]. A variação observada sugere que a presença das  $Fe_3O_4$ -np favorece o crescimento de cadeias mais longas em detrimento da nucleação de novas cadeias. Entretanto, a variação das intensidades relativas dos referidos sinais é baixa (~ 5%) e não se espera observar alterações das propriedades do polímero em função do aumento de sua massa molar média.

Assim como o observado para os recobrimentos de PAni, o tempo de eletrólise não apresenta influência sobre as intensidades relativas das bandas de cada padrão de substituição. Entretanto, o aumento de  $E_{el}$  favorece ligeiramente o padrão (1,2) em relação aos demais para os filmes compósitos, o que sugere que as nanopartículas alteram o processo de nucleação das cadeias poliméricas. Para os filmes compósitos, as condições mais anódicas podem favorecer a nucleação de novas cadeias uma vez que as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np estão impregnadas com o monômero.

Diferentemente, para a PAni, condições mais anódicas favorecem o crescimento das cadeias já existentes pois os monômeros a ser incorporados estão em solução. Apesar dos indícios, são necessários estudos específicos para se conhecer em detalhes o efeito das

nanopartículas sobre a nucleação e a propagação das cadeias poliméricas durante o processo de eletropolimerização da An sobre o aço AISI 1020.

## 4.3.4 Caracterização da eletroatividade pela voltametria cíclica

Os filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np tiveram sua eletroatividade estudada em solução contendo 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, conforme foi feito para os filmes de PAni. Esta solução contribui com a estabilidade eletroquímica do substrato de aço AISI 1020, além de fornecer a acidez necessária para os equilíbrios de oxirredução entre os diferentes estados de oxidação da PAni [87]. **A Figura 4.11** apresenta os perfis voltamétricos dos recobrimentos compósitos eletrossintetizados em diferentes potenciais, pelo mesmo intervalo de tempo. Cada perfil é apresentado com aquele obtido para a PAni nas mesmas condições de eletrólise.

De forma geral, os perfis observados na **Figura 4.11** mostram muita semelhança entre os filmes compósitos e poliméricos. Os pares de oxirredução A/A', B/B' e C/C' podem ser vistos para os três potenciais de síntese, sendo mais definidos para  $E_{el} = 0.9$  V (**Figura 4.11 (a)**) e  $E_{el} = 1,0$  V (**Figura 4.11 (b)**). A diferença mais marcante é a intensidade de densidade de corrente que, para todos os valores de  $E_{el}$ , é maior para os filmes compósitos. Como resultado, a carga catódica dos recobrimentos compósitos é cerca de 1,6 vezes maior que a dos filmes de PAni.

Este resultado indica que a presença das  $Fe_3O_4$ -np propicia a formação de maiores quantidades de material [129], o que condiz com o efeito catalítico destas partículas sobre a polimerização da An [141,147]. A diferença entre as cargas também pode resultar de um reforço na eletroatividade proporcionado pelas  $Fe_3O_4$ -np incorporadas à matriz de PAni, conforme discutido por Janáky *et al* [54]. Este efeito está possivelmente relacionado à presença de íons Fe (II) e Fe (III) no óxido, o que permite a mobilidade eletrônica necessária para os processos de oxirredução.

A posição dos picos voltamétricos para os diferentes perfis observados é apresentada na **Tabela 4.3**. A comparação destes valores aos reportados para a PAni (**Tabela 3.2**) permite observar algumas tendências. Apesar de visível, o par A/A' não é incluído nesta comparação uma vez que a janela de potencial aplicada não permitiu a interconversão completa entre as formas ES e LE.

Sobre o par C/C', relacionado à transição entre os estados de ES e PG, verifica-se que seu potencial é deslocado para valores ligeiramente menos anódicos para os recobrimentos compósitos (0,642, 0,637 e 0,611 V para  $E_{el} = 0.9$ , 1,0 e 1,1 V, respectivamente), em comparação aos recobrimentos de PAni correspondentes (0,639, 0,647 e 0,654 V,



**Figura 4.11.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 20 min: (—) 0,9, (—) 1,0, e (—) 1,1 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre (a), (b) e (c) 0,21 e 0,85 V, e (d) 0,20 e 0,85 V. PAni: traço e traço-duplo ponto; compósitos: linha cheia e traço-ponto. 1º ciclo: traço-ponto e traço-duplo ponto; 2º ciclo: linha cheia e traço.

respectivamente). Este resultado difere de outros reportados na literatura; Jaramillo-Tabares *et al.* observaram um deslocamento do par C/C' para valores pouco mais anódicos nos filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np em relação aos de PAni [153].

**Tabela 4.3.** Potenciais de pico dos pares de oxirredução A/A', B/B' e C/C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes condições, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

$E_{ m el}/{ m V}$	t <sub>el</sub> / min	$E_{ m pA}$ / V	$E_{\mathrm{pA}^{\prime}}$ / V	$E_{ m pB}$ / V	$E_{\mathrm{pB}^{,}}$ / V	$E_{ m pC}$ / V	$E_{ m pC'}$ / V
0,9		0,254	0,233	0,505	0,478	0,702	0,580
1,0	20	0,259	0,235	0,505	0,474	0,702	0,572
1,1		0,284	0,223	0,506	0,452	0,671	0,551
	20	0,254	0,233	0,505	0,478	0,702	0,580
0,9	25	0,254	0,226	0,505	0,468	0,692	0,571
	30	0,268	0,231	0,510	0,456	0,692	0,569

Os autores destacam que este comportamento favorece a existência da ES, tornando a PG menos provável. Espectros Mössbauer mostram uma interação entre a PAni e o óxido que resulta na estabilização do polímero, sendo o par A/A' mais beneficiado que o par C/C'. Castro *et al.* observaram um deslocamento semelhante, destacando que a presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- np contribui para uma melhor definição dos picos voltamétricos comparativamente à PAni [159].

Apesar das divergências, é importante notar que, nos trabalhos mencionados, os compósitos foram obtidos por via química. Franco *et al.* [141] e Cong *et al.* [46] realizaram estudos de eletropolimerização de recobrimentos compósitos por via eletroquímica. O primeiro grupo de autores, estudando compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, observou um deslocamento do par A/A' para valores menos anódicos nas condições em que as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np tinham maior estabilidade na solução precursora [141]. Este resultado é semelhante ao observado neste trabalho em relação ao par C/C'.

Já o segundo grupo de autores estudou a eletropolimerização de compósitos de PPy e nanopartículas de ferritas de níquel e cobalto. Os perfis voltamétricos, obtidos em solução alcalina, mostram um deslocamento catódico do par de oxirredução atribuído ao polímero condutor [46]. Os autores não dispunham de informações suficientes para explicar este comportamento, mas destacam que a ocorrência do processo de oxirredução na presença nas nanopartículas mostra que estas não alteraram o comportamento de transporte de carga nos recobrimentos.

O deslocamento observado para o par C/C' pode estar relacionado à estrutura química dos polímeros. A análise dos espectros por ATR-FTIR mostrou pequenas variações da proporção entre os anéis quinoides e benzenoides em função dos parâmetros de síntese. Devido às diferentes hibridizações do átomo de nitrogênio em cada uma destas estruturas, formam-se ângulos diedros entre os anéis. A geometria planar do N(sp<sup>2</sup>) favorece a formação de segmentos planares em que a deslocalização eletrônica é maior [113,116]. Este efeito favorece a estabilização dos cátions radicais formados durante a interconversão entre os estados de oxidação da PAni, de forma que cadeias com maior teor de anéis quinoides podem oferecer maior estabilidade aos cátions radicais e, consequentemente, ter seus pares de oxirredução deslocados para valores menos anódicos.

O par B/B' apresenta uma tendência de variação diferente. Seu potencial é deslocado para valores ligeiramente mais anódicos nos perfis dos filmes compósitos (0,492, 0,490 e 0,479 V para  $E_{el} = 0,9, 1,0$  e 1,1 V, respectivamente), em comparação aos de PAni (0,458, 0,460 e 0,455 V, respectivamente). Desta forma, a janela de potencial em que predomina a ES é maior

85

na presença das nanopartículas. Este resultado sugere uma estabilização eletroquímica do polímero em função da interação com as partículas de óxido e está de acordo com o proposto por Jaramillo-Tabares *et al.* [153], embora estes autores não tenham detectado um deslocamento do par de oxirredução atribuído aos produtos de oxidação da PAni. Os demais autores citados também não relatam deslocamentos deste par [54,141,159].

Um ponto de interesse sobre os perfis voltamétricos dos recobrimentos compósitos é a separação entre os picos anódico e catódico de um determinado par de oxirredução. Este parâmetro, que está relacionado à resistência elétrica dos filmes para um determinado processo eletroquímico [80], varia com a estruturação dos filmes compósitos. Comparando-se os valores nas **Tabelas 3.2** e **4.3**, verifica-se que os recobrimentos compósitos apresentam menores separações entre os picos referentes aos pares B/B' e C/C'. Desta forma, há indícios de que as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np contribuem com a condução eletrônica através dos filmes, diminuindo a resistência elétrica associada aos processos eletroquímicos.

Diferentes autores reportam que compósitos de PAni e nanopartículas com estruturas cristalinas do tipo espinélio têm condutividade elétrica mais alta que a própria PAni [59,150,160]. Este efeito parece estar relacionado com a presença de íons metálicos em diferentes estados de oxidação, uma vez que o mesmo não se observa em compósitos em que o metal ocorre em um único estado de oxidação [161,162].

A condutividade elétrica dos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sintetizados por via química, para certos teores de óxido, é ligeiramente maior que a da PAni, conforme apontado por Gu *et al.* [150]. Os autores atribuem este efeito à maior ordenação das cadeias poliméricas induzida pela presença das nanopartículas. A interação da PAni com as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np cria domínios poliméricos de alta cristalinidade, que favorecem o deslocamento dos portadores de carga elétrica entre as cadeias de PAni. O aumento da condutividade dos compósitos em função do teor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np ocorre até que se atinja um limite de percolação; acima deste, as partículas de óxido atuam como barreiras à deslocalização eletrônica [150].

Araújo *et al.* também destacam o limite de percolação como uma característica do mecanismo de condução elétrica nos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np [59]. É proposto que os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no óxido têm maior contribuição para a condução dentro dos domínios de alta cristalinidade, enquanto a deslocalização eletrônica na PAni tem maior contribuição para a condução através de maiores distâncias. Desta forma, a incorporação das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np na matriz polimérica durante a eletrossíntese dos recobrimentos compósitos resulta em um aumento da condutividade da PAni pela maior ordenação das cadeias poliméricas próximas às nanopartículas [59,150].



**Figura 4.12.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 25 min: (—) 0,9, (—) 1,0 e (—) 1,1 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre (a), (b) e (c) 0,21 e 0,85 V, e (d) 0,20 e 0,85 V. PAni: traço e traço-duplo ponto; compósitos: linha cheia e traço-ponto. 1º ciclo: traço-ponto e traço-duplo ponto; 2º ciclo: linha cheia e traço.

Os perfis voltamétricos dos recobrimentos obtidos para os tempos de eletrólise de 25 e 30 min são apresentados nas **Figuras 4.12** e **4.13**, respectivamente. Observam-se as mesmas tendências descritas para os perfis da **Figura 4.11** com relação a posição dos pares de oxirredução e à carga catódica. Mais precisamente, esta última tem valores entre 1,7 e 2,1 para  $t_{el} = 25$  min e entre 1,3 e 1,7 para  $t_{el} = 30$  min.

Estas variações não se devem apenas à quantidade de material sintetizado, mas também à influência da camada de passivação sobre o perfil voltamétrico, que é discutida para a PAni na *seção 3.3.3* e será discutida para os compósitos em seguida. Já com relação aos pares de oxirredução, o efeito do tempo de eletrólise sobre os deslocamentos é mais sutil comparado ao de  $E_{el}$ . Ainda assim, é perceptível o deslocamento do par C/C' para potenciais pouco menos anódicos, e do par B/B' no sentido oposto, em função do aumento de  $t_{el}$ .

As diferenças entre os valores de densidade de corrente de pico para os filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np são mais evidentes que as diferenças entre os potenciais dos pares de



**Figura 4.13.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados, obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico. Potenciais aplicados pelo tempo de 30 min: (—) 0,9, (—) 1,0, e (—) 1,1 V. Varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre (a), (b) e (c) 0,21 e 0,85 V, e (d) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias e traço-ponto: 2° ciclo, linhas tracejadas e traço-duplo ponto: 1° ciclo.

oxirredução. A **Tabela 4.4** apresenta os valores de densidade de corrente de pico para os processos C' e B', bem como a relação entre os dois. Comparando-se estes valores aos dos recobrimentos de PAni correspondentes (**Tabela 3.3**), verifica-se um aumento por fatores entre 1,54 a 2,30 das densidades de corrente de pico para os filmes compósitos em relação aos filmes de PAni. Novamente, este resultado é atribuído à maior quantidade de polímero formado devido ao efeito catalítico das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np na polimerização da An.

O principal efeito das nanopartículas na resposta eletroquímica dos filmes compósitos é verificado pelos valores da relação entre as densidades de corrente dos picos C' e B'. Os valores determinados para os recobrimentos compósitos são mais altos que para os filmes de PAni, mostrando o favorecimento da formação do polímero em relação aos seus produtos de oxidação [15,130]. Este resultado é importante pois mostra que o efeito oxidante das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- np, verificado pelos espectros por ATR-FTIR, tem maior influência sobre o crescimento do polímero, bem como o aumento de seu estado de oxidação, do que sobre a degradação do mesmo (e consequente formação de produtos de oxidação).

$E_{ m el}$ / V	t <sub>el</sub> /min	$j_{\rm pB'}$ / mA cm <sup>-2</sup>	$j_{\rm pC'}$ / mA cm <sup>-2</sup>	$j_{ m pC'}/j_{ m pB'}$
0,9		-0,842	-1,502	1,78
1,0	20	-0,917	-1,433	1,56
1,1		-1,080	-1,365	1,26
	20	-0,842	-1,502	1,78
0,9	25	-0,986	-1,600	1,62
	30	-1,182	-1,866	1,58

**Tabela 4.4.** Densidades de corrente de pico dos pares de redução B' e C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes condições, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

Por fim, é importante notar o comportamento dos recobrimentos compósitos frente à oxidação da camada de passivação. As **Figuras 4.11 (d)**, **4.12 (d)** e **4.13 (d)** mostram os perfis obtidos em uma janela de varredura de potencial ligeiramente maior que os demais (segundo potencial de inversão expandido de 0,21 para 0,20 V). É notável que não se observa o intenso pico de redissolução do substrato metálico nos perfis para  $t_{el} = 20$  min (**Figura 4.11 (d)**).

Comparados aos filmes de PAni correspondentes (**Figura 3.13**), verifica-se que a presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np parece contribuir com uma menor *P* dos recobrimentos, protegendo o aço de ataques pela solução eletrolítica. Este comportamento é coerente com o aumento do ordenamento das cadeias poliméricas devido às nanopartículas. Entretanto, com o aumento do tempo de eletrólise, a dissolução do substrato ocorre para as amostras com maiores valores de  $E_{el}$ .

A **Figura 4.14** mostra a variação da carga catódica em função do intervalo de varredura de potencial para os recobrimentos eletrossintetizados em diferentes condições e dos filmes de PAni correspondentes. Além dos maiores valores, os perfis para os filmes compósitos mostram que, conforme o segundo potencial de inversão é ampliado para 0,20 V, há uma tendência de estabilização e até diminuição de  $q_c$ . Este comportamento sugere que a camada de passivação dos recobrimentos compósitos está sofrendo oxidação e, consequentemente, aumentando sua resistência à transferência eletrônica entre eletrodo e solução. Para os filmes compósitos, a queda de  $q_c$  com o aumento de  $\Delta E$  ocorre sistematicamente. Primeiro, para  $E_{el} = 1,1$  V e  $t_{el} = 25$  min; em seguida, para os potenciais de 1,0 e 1,1 V com o tempo de eletrólise de 30 min.

A tendência observada sugere que o espessamento dos filmes compósitos resulta no aumento da porosidade. O mesmo se observa com os perfis da **Figura 3.14**, embora neste



**Figura 4.14.** Perfis de carga catódica, em função do intervalo de varredura de potencial, durante os experimentos de voltametria cíclica dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos pelos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados em diferentes condições. Símbolos cheios: compósitos, símbolos vazios: PAni. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25 e (c) 30 min. Potenciais aplicados de ( $\blacksquare$ ) 0,9, ( $\bullet$ ) 1,0 e ( $\blacktriangle$ ) 1,1 V.

caso os parâmetros de eletrólise tenham chegado a 1,3 V e 40 min. A incorporação das  $Fe_3O_4$ -np, portanto, contribui para o aumento da porosidade. Embora isto seja contraintuitivo, já que partículas de óxidos são comumente utilizadas como pigmentos em recobrimentos orgânicos e contribuem com o efeito barreira dos mesmos.

Pagotto *et al.* [55] observaram o mesmo comportamento para recobrimentos compósitos de PAni e nanotubos de TiO<sub>2</sub>. É possível que isto seja característico da PAni quando utilizada como matriz para compósitos. Apesar da ordenação das cadeias poliméricas a curtas distâncias, a incorporação de nanopartículas pode também induzir a formação de defeitos no filme polimérico. A presença de defeitos, por sua vez, resulta no aumento da porosidade dos filmes.

## 4.4 Efeito da concentração das nanopartículas de magnetita na solução precursora

A incorporação das  $Fe_3O_4$ -np à matriz polimérica de PAni resultou em pequenas alterações morfológicas e estruturais que tiveram efeito sobre as propriedades eletroquímicas dos filmes compósitos. Estas mudanças se verificam através dos ligeiros deslocamentos dos

**Tabela 4.5.** Teores de ferro total nos filmes compósitos eletrossintetizados em 1,0 V por 20 min, a partir de soluções 0,3 mol  $L^{-1}$  de ácido oxálico, 0,1 mol  $L^{-1}$  de anilina e diferentes concentrações de nanopartículas

$C_{\rm np}$ / mg L <sup>-1</sup>	Teor de Fe total / % em massa
0 (PAni)	2,3
100	3,4
200	2,7
300	2,5

pares de oxirredução e proporção entre o polímero e seus produtos de oxidação. A porosidade dos recobrimentos também é sensível à presença das nanopartículas. Para obter mais informações a respeito das propriedades dos compósitos eletropolimerizados, a concentração das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np ( $C_{np}$ ) na solução precursora foi variada. Neste estudo, adotou-se como padrão os valores de  $E_{el}$  e  $t_{el}$  iguais a 1,0 V e 20 min, respectivamente, já que nestas condições o crescimento dos filmes é favorecido e sua porosidade parece ser minimizada.

A **Tabela 4.5** apresenta os teores de ferro total para os filmes compósitos obtidos com diferentes concentrações iniciais de nanopartículas. Os recobrimentos compósitos apresentam teores de ferro maiores que o de PAni, sintetizados nas mesmas condições de eletrólise, logo, a incorporação das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np ocorre para todas as concentrações estudadas. Entretanto, o teor de ferro total tende a diminuir em função do aumento de  $C_{np}$ . Este comportamento pode indicar uma menor taxa de incorporação das nanopartículas com o aumento de sua concentração [152], ou que o efeito catalítico das nanopartículas sobre a polimerização da An é mais pronunciado para maiores valores de  $C_{np}$  [141,147].

Montoya *et al.* descrevem, em seu trabalho sobre a eletropolimerização de compósitos de PPy e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, que o aumento da concentração das nanopartículas no meio resulta no aumento do teor de óxido nos filmes compósitos [152]. Entretanto, este teor foi determinado através de experimentos em uma MECQ através de um modelo que admite a não interferência das nanopartículas no processo de polimerização (ou seja, as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np são apenas incorporadas ao filme, mas não têm efeito catalítico sobre a polimerização do pirrol).

Latonen *et al.* [163] estudaram a eletrossíntese de compósitos de poli-azuleno (PAz) e TiO<sub>2</sub> por voltametria cíclica. O teor de Ti nos filmes foi determinado por ablação a *laser* associada a um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (em inglês, *laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*, LA-ICP-MS). Os autores verificaram o aumento drástico do teor de Ti nos recobrimentos em função do aumento da concentração de TiO<sub>2</sub> na solução precursora. A deposição massiva de óxido, neste caso, pode ter ocorrido pela desestabilização coloidal das partículas de  $TiO_2$  durante a varredura de potencial [141].

Apesar dos resultados observados para o PPy e para o PAz, não é esperado que o mesmo ocorra para a PAni neste caso. O efeito catalítico das  $Fe_3O_4$ -np sobre a polimerização da An já é demonstrado na literatura [141,146,147]. Adicionalmente, as nanopartículas mostraram-se bastante estáveis na solução precursora, mesmo sob polarização eletródica, conforme verificado *seção 4.2* (o perfil voltamétrico da **Figura 4.5** mostra que há adsorção de  $Fe_3O_4$ -np sobre a superfície do aço, mas não em quantidades massivas, como verificado no espectro Raman da **Figura 4.7**). Logo, é improvável que os teores de ferro determinados significam uma menor taxa de incorporação das nanopartículas com o aumento de  $C_{np}$ . O resultado observado provavelmente se deve ao fato de que quanto maior a concentração de nanopartículas, maior a quantidade de polímero formado, de forma que o teor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np se torna proporcionalmente menor.

A presença de maiores concentrações das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np é perceptível nos transientes de densidade de corrente durante as eletropolimerizações. **Na Figura 4.15 (a)** se observa que, passados os minutos iniciais nos quais ocorrem as primeiras modificações superficiais do aço AISI 1020, o aumento da densidade de corrente segue o aumento de  $C_{np}$ . Os valores de densidade de corrente ao final da eletropolimerização são de 0,20, 0,24, 0,31 e 0,33 mA cm<sup>-2</sup>.

A partir do sexto minuto os perfis para as concentrações de 200 e 300 mg L<sup>-1</sup> são bastante próximos, mostrando pouca influência deste parâmetro sobre a eletrossíntese para valores maiores que 200 mg L<sup>-1</sup>. Esta espécie de saturação pode estar associada ao efeito catalítico das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np no processo de polimerização, uma vez que a concentração do monômero foi a mesma em todos os experimentos [164].

Os minutos iniciais dos transientes para a eletropolimerização dos compósitos com diferentes concentrações de nanopartículas podem ser vistos em detalhes na **Figura 4.15 (b).** No primeiro minuto ocorre uma onda de oxidação, mais pronunciada para  $C_{np} = 300 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta onda está relacionada a uma transformação da camada de passivação inicialmente formada e à oxidação do HAn<sup>+</sup> na superfície do ânodo, conforme discutido na *seção 3.2*.

Observa-se, entretanto, que a segunda onda de oxidação, que ocorre entre o primeiro e o quarto minuto, é mais sensível à variação da concentração das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np. A intensidade desta onda é semelhante para todos os valores de  $C_{np}$ , mas sua posição é deslocada para maiores tempos com o aumento desta variável. Este comportamento sugere uma interferência das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np no processo de nucleação dos filmes e está de acordo com resultados observados para outros compósitos eletropolimerizados [47–49].



**Figura 4.15.** Transientes de densidade de corrente em função do tempo durante a eletropolimerização de compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre o aço AISI 1020, a 1,0 V. (a) Intervalo de 20 minutos; (b) 10 minutos iniciais. Solução precursora contém (—) 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, com adição de (—) 100, (—) 200 e (—) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas.

Liu e Ger [47] e Liu *et al.* [49] estudaram a eletropolimerização de compósitos de PPy e montmorilonita e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Em ambos os casos os autores descrevem que a nucleação dos filmes segue, inicialmente, um mecanismo progressivo tridimensional na presença dos nanomateriais e instantâneo tridimensional na ausência destes. Após a coalescência dos núcleos, o mecanismo tridimensional instantâneo é observado para os filmes poliméricos e compósitos [47,49]. Este comportamento é coerente com as observações feitas na seção anterior, nas quais se sugere que as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np podem contribuir para o aumento do número de cadeias poliméricas iniciadas durante o processo de polimerização.

Em um terceiro estudo, Liu *et al.* [48] observaram que, no crescimento de filmes compósitos de PPy e nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os modelos de nucleação só descrevem o comportamento do sistema após a coalescência dos núcleos de crescimento. Antes disto, a deposição massiva de nanopartículas impregnadas com o monômero faz com que o comportamento observado seja diferente do esperado. Logo, a estabilidade das nanopartículas na solução precursora também influencia no processo de nucleação dos filmes compósitos.

As amostras de aço modificadas após os primeiros instantes das eletrólises foram caracterizadas por ERR. Como nos outros casos, o processo foi interrompido ao final da primeira onda de oxidação. Para todas as amostras, a carga consumida durante a eletrólise foi



**Figura 4.16.** (a) Espectros Raman ressonantes ( $\lambda = 514,5$  nm) das amostras de aço AISI 1020 modificadas por eletrólise em solução (—) 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina, com adição de (—) 100, (—) 200 e (—) 300 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np. (b) Intensidades relativas das principais bandas atribuídas a diferentes espécies caracterizadas: ( $\blacksquare$ )  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( $\blacksquare$ ) oligômeros de anilina e ( $\blacksquare$ ) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

próxima de 100 mC cm<sup>-2</sup>, sugerindo que a quantidade de material formado na superfície do ânodo praticamente não varia em função da concentração das  $Fe_3O_4$ -np.

Os espectros apresentados na **Figura 4.16 (a)** indicam a presença das mesmas espécies em todas as amostras. A desconvolução dos espectros mostra sinais atribuídos ao  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (296, 407, 505 e 608 cm<sup>-1</sup>), ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (670 cm<sup>-1</sup>), ao  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (720 cm<sup>-1</sup>) [63] e aos OAn (1310 cm<sup>-1</sup> e 1070 cm<sup>-1</sup>) [94–96]. Entretanto, a intensidade relativa dos sinais atribuídos a estas espécies é alterada pelo aumento de  $C_{np}$ , especialmente para seu valor mais alto.

A **Figura 4.16 (b)** apresenta a variação das intensidades relativas dos sinais de maior intensidade atribuídos às principais espécies presentes nas superfícies modificadas. É notável que a intensidade relativa do sinal atribuído ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aumenta com  $C_{np}$ , o que provavelmente se deve à adsorção das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre o ânodo. A quantidade de nanopartículas adsorvidas tende a ser maior quanto maior sua concentração em solução.

As intensidades relativas dos sinais atribuídos ao  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e aos OAn também variam em função de  $C_{np}$ . De forma geral, a presença dos OAn aumenta no mesmo sentido que a do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este comportamento evidencia a participação das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np na polimerização da An. Por outro lado, a presença do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminui com o aumento de  $C_{np}$ , o que sugere que a adsorção das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np e a oligomerização da An tornam a superfície modificada menos suscetível à oxidação devido à polarização do substrato [98,145].



**Figura 4.17.** Micrografias por MEV dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020, a partir de soluções 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e diferentes concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, no potencial de 1,0 V por 20 min. Concentrações de (a) 0 (PAni), (b) 100, (c) 200 e (d) 300 mg L<sup>-1</sup>. Imagens com ampliação de 5.000 x.

O aumento da concentração das  $Fe_3O_4$ -np em solução não altera drasticamente a morfologia dos recobrimentos compósitos, conforme se verifica nas imagens por MEV apresentadas na **Figura 4.17**. Para todas as condições estudadas, se observam grandes aglomerados sobre uma camada de morfologia compacta, conforme obtido para os demais recobrimentos de PAni e compósitos. Apesar da influência das  $Fe_3O_4$ -np nos estágios iniciais do crescimento dos recobrimentos [47–49], poucas diferenças se observam após 20 min de eletrólise já que, neste caso, os filmes se encontram em estágios avançados de crescimento.

A influência mais evidente da concentração das nanopartículas sobre a morfologia dos recobrimentos compósitos tem relação à quantidade de grandes aglomerados formados sobre a camada de morfologia mais compacta. As imagens por MEV mostram que a maior quantidade de grandes aglomerados é formada para maiores valores de  $C_{np}$ , o que é coerente com a maior taxa de formação de material nestas condições. O mesmo foi observado para a eletropolimerização de pirrol na presença de diferentes concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np [152] ou de CdS [162]. Ainda assim,



**Figura 4.18.** Espectros no infravermelho da (---) PAni e dos recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 a 1,0 V e 20 min, a partir de solução 0,3 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina e (---) 100, (---) 200 e (----) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np.

estes aglomerados apresentam estruturas dendríticas e disformes em todas as condições avaliadas, o que sugere que a concentração Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np na solução precursora não têm um papel importante na formação destas estruturas.

Alguns trabalhos reportam que a presença de nanopartículas inorgânicas resulta na formação de recobrimentos poliméricos com morfologia mais compacta [47–49,54,155,163]. Entretanto, neste trabalho, os compósitos aparentam ter morfologias porosas independentemente da concentração das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np utilizadas. Este comportamento pode estar relacionado aos tempos de eletropolimerização utilizados, que são longos comparativamente aos estudos citados.

Assim como os parâmetros de eletrólise, a concentração das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np tem pouco efeito sobre as características estruturais dos filmes compósitos, conforme os espectros por ATR-FTIR apresentados na **Figura 4.18**. A identificação e a atribuição das bandas na **Tabela 4.6** mostram que os sinais referentes aos diferentes grupos presentes na PAni [11,16,94,103,112–117] não são deslocados em função da incorporação das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np.

A principal diferença diz respeito a posição da banda atribuída ao estiramento do grupo N-H. O aumento de  $C_{np}$  faz com que este sinal seja deslocado de 3329 cm<sup>-1</sup> (PAni) para 3315 cm<sup>-1</sup> (compósito sintetizado com  $C_{np} = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ). Conforme discutido na seção anterior, este

Número de onda (v) / cm <sup>-1</sup>	Atribuição
3321	N-H (est.), fazendo ligações de hidrogênio
3050	C <sub>arom</sub> -H (est.)
2922, 2853	C <sub>alif</sub> -H (est.)
1591	Anel quinoide, Q (est.)
1499	Anel benzenoide 1,4-dissubstituído, B (est.)
1450	C=C em anéis benzenoides (est.)
1380, 1309, 1247	C-N (est.) em diferentes ambientes químicos
1166	C-N=C em segmentos quinoides
647	Deformação do anel benzenoide
1219, 1110, 1009, 832	Anéis benzenoides 1,4-dissubstituídos
955, 850	Anéis benzenoides 1,2,4-trissubstituídos
747, 696	Anéis benzenoides 1,2-dissubstituídos

**Tabela 4.6.** Identificação e atribuição das principais bandas observadas nos espectros no infravermelho dos filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em diferentes concentrações de nanopartículas

comportamento está associado ao estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias de PAni e de PEG400.

A intensidade relativa entre as bandas atribuídas ao estiramento dos anéis quinoides (1591 cm<sup>-1</sup>) e benzenoides (1498 cm<sup>-1</sup>), que está relacionada ao grau de oxidação das cadeias de PAni [112,115], varia pouco em função da concentração de nanopartículas na solução precursora. Os valores, entre 0,78 e 0,85, indicam que os compósitos formados têm cadeias poliméricas com estados de oxidação semelhantes. Um pequeno aumento desta relação com o aumento de  $C_{np}$  pode indicar que mudanças conformacionais das cadeias poliméricas [116], que têm influência sobre as propriedades eletroquímicas dos recobrimentos, tenham ocorrido em função de diferentes teores de nanopartículas incorporadas [59,150].

Por outro lado, as intensidades relativas dos sinais referentes aos diferentes padrões de substituição dos anéis benzenoides (696, 832 e 850 cm<sup>-1</sup>) é praticamente invariável em relação aos valores de  $C_{np}$ , indicando que os compósitos obtidos possuem graus de ramificação semelhantes.

No que diz respeito às propriedades eletroquímicas, a incorporação das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np a partir de soluções precursoras com diferentes concentrações das nanopartículas tem pequenas influências no perfil voltamétrico dos filmes compósitos. Os voltamogramas cíclicos observados na **Figura 4.19** (a) mostram que os pares de oxirredução A/A', B/B' e C/C' praticamente não sofrem deslocamentos em função de  $C_{np}$ . Os potenciais de pico destes pares são apresentados na **Tabela 4.7**.



**Figura 4.19.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por filmes de (—) polianilina e compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita eletropolimerizados, a 1,0 V por 20 min, para diferentes concentrações de nanopartículas: (—) 100, (—) 200 e (—) 300 mg L<sup>-1</sup>. Perfis obtidos em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, com varreduras a 25 mV s<sup>-1</sup> entre (a) 0,21 e 0,85 V e (b) 0,20 e 0,85 V. Linhas cheias: 2° ciclo, linhas tracejadas: 1° ciclo.

Com um aumento de  $C_{np}$ , observa-se um deslocamento do par C/C' para potenciais menos anódicos (potenciais de 0,647, 0,637, 0,633 e 0,637 V, respectivamente). O par B/B' sofre um deslocamento no sentido oposto (potenciais de 0,460, 0,490, 0,492 e 0,487 V, respectivamente). Estas pequenas variações acompanham as do estado de oxidação dos materiais sintetizados, verificados por ATR-FTIR. Em outras palavras, o aumento do grau de oxidação das cadeias poliméricas altera sua reatividade frente às conversões entre os estados de oxidação da PAni e às interações com seus produtos de oxidação.

**Tabela 4.7.** Potenciais de pico dos pares de oxirredução A/A', B/B' e C/C' observados nos perfis voltamétricos dos filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 a 1,0 V por 20 min, para diferentes concentrações de nanopartículas, em solução de  $H_2C_2O_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> a 25 mV s<sup>-1</sup>

$C_{\rm np}$ / mg L <sup>-1</sup>	$E_{ m pA}$ / V	$E_{\mathrm{pA}}$ , / V	$E_{ m pB}$ / V	$E_{\mathrm{pB}}$ , / V	$E_{ m pC}$ / V	$E_{ m pC'}$ / V
0	0,259	0,244	0,495	0,425	0,717	0,576
100	0,259	0,235	0,505	0,474	0,702	0,572
200	*	0,225	0,515	0,468	0,697	0,569
300	0,279	0,225	0,510	0,464	0,700	0,574

Tabela 4.8. Densidades de corrente de pico dos pares de redução B' e C' observados nos perfis
voltamétricos dos filmes de filmes compósitos de PAni/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -np, eletropolimerizados sobre o aço
AISI 1020 a 1,0 V por 20 min, para diferentes concentrações de nanopartículas, em solução de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
$0.5 \text{ mol } L^{-1} \text{ a } 25 \text{ mV } \text{ s}^{-1}$

$C_{\rm np}$ / mg L <sup>-1</sup>	$j_{ m pB'}$ / mA cm <sup>-2</sup>	$j_{\rm pC'}$ / mA cm <sup>-2</sup>	$j_{ m pC'}/j_{ m pB'}$
0	-0,570	-0,730	1,28
100	-0,917	-1,433	1,56
200	-1,071	-1,623	1,52
300	-1,114	-1,719	1,54

Além deslocar o potencial dos pares de oxirredução, a incorporação reduz a separação entre os picos anódico e catódico dos mesmos. Considerando os pares B/B' e C/C', as reduções de 24 e 15 mV, respectivamente, indicam que as nanopartículas interagem quimicamente com a PAni [152] e têm um papel importante na condução eletrônica através dos filmes eletropolimerizados [59,150,156,160].

A maior diferença entre os perfis voltamétricos observados para as diferentes concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np diz respeito à intensidade das densidades de corrente e, consequentemente, às cargas voltamétricas dos diferentes recobrimentos. O aumento de  $C_{np}$  proporciona maiores densidades de corrente, o que condiz com maiores quantidades de material eletropolimerizado (os valores de  $q_c$  para os perfis da **Figura 4.19** (a) são de 9,7 mC cm<sup>-2</sup> para a PAni e 15,8, 18,4 e 19,8 mC cm<sup>-2</sup> para os compósitos obtidos em concentrações crescentes de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np). O aumento da carga voltamétrica é menor quanto maior o valor de  $C_{np}$ , sugerindo que o efeito catalítico das nanopartículas na eletropolimerização da An é menos pronunciado quanto maior sua concentração na solução precursora.

Além de influenciar na quantidade de material eletropolimerizado, as  $Fe_3O_4$ -np favorecem a formação de cadeias poliméricas em detrimento dos produtos de oxidação, conforme se verifica pelas intensidades de densidade de corrente relativas entre os picos C' e B' [15,130] apresentadas na **Tabela 4.8**. Entretanto, o aumento da concentração das nanopartículas na solução precursora praticamente não afeta esta proporção, o que sugere que a seletividade para o crescimento do polímero varia pouco em função do teor de  $Fe_3O_4$ -np incorporadas aos recobrimentos.

Por fim, é importante notar que, ao se expandir o intervalo de varredura de potencial para os valores de 0,20 a 0,85 V, não se observa o pico de dissolução da camada de passivação, conforme observado para outros recobrimentos (**Figura 4.19** (**d**)). Este comportamento ocorre para todos os valores de  $C_{np}$  para os quais os filmes compósitos foram eletropolimerizados.



**Figura 4.20.** Perfis de carga catódica em função do intervalo de varredura de potencial durante os experimentos de voltametria cíclica dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos pelos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados a 1,0 V por 20 min, para diferentes concentrações de nanopartículas: ( $\blacksquare$ ) 0 (PAni), ( $\bullet$ ) 100, ( $\blacktriangle$ ) 200 e ( $\bigtriangledown$ ) 300 mg L<sup>-1</sup>.

Desta forma, há indícios de que os recobrimentos de PAni e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np têm porosidades semelhantes independentemente da quantidade de nanopartículas incorporadas à matriz polimérica, o que está em concordância com as morfologias observadas por MEV (**Figura 4.17**).

Os perfis de carga catódica em função do intervalo de varredura de potencial apresentados na **Figura 4.20** também sugerem que  $C_{np}$  tem pouca influência sobre a porosidade dos recobrimentos, já que em nenhum caso se observou a diminuição de qc com o aumento de  $\Delta E$ . É evidente, portanto, que os parâmetros que mais influenciam os valores da porosidade dos recobrimentos são o potencial aplicado e o tempo de eletrólise. O efeito da incorporação das nanopartículas sobre a porosidade para os recobrimentos à base de polímeros condutores requer estudos adicionais, uma vez que diferentes resultados são obtidos em função do polímero, nanopartículas e método de síntese utilizados [46,54,55,155].

## 4.5 Conclusões parciais

Os resultados apresentados e discutidos levam às seguintes conclusões a respeito dos recobrimentos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020:

- Os recobrimentos compósitos podem ser eletrossintetizados pelo método potenciostáticos em diferentes condições de potencial aplicado e intervalo de tempo, bem como a partir de soluções contendo diferentes concentrações de nanopartículas.
- Análises por espectroscopia Raman ressonante mostram que a composição da superfície do aço, modificado após os primeiros instantes da eletrólise, varia em função do potencial aplicado e da concentração das nanopartículas em solução. Menores potenciais e maiores concentrações favorecem o acúmulo de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na superfície do eletrodo de aço.
- A presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np na superfície do aço pode alterar o mecanismo de nucleação dos filmes, conforme indicam os transientes de densidade de corrente observados para diferentes concentrações de nanopartículas e os padrões de substituição dos anéis benzenoides, verificados por ATR-FTIR, para diferentes potenciais aplicados.
- O teor de ferro incorporado aos recobrimentos compósitos, determinado por AAS, varia em função dos parâmetros de eletrólise e da concentração de nanopartículas em solução. Nas condições em que maiores quantidades de material são formadas (potenciais, tempos e concentrações mais altas), o teor percentual de ferro diminui devido ao efeito catalítico das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sobre a polimerização da An.
- Os recobrimentos compósitos eletrossintetizados têm morfologias semelhantes às dos recobrimentos de PAni, embora certas condições favoreçam a formação de aglomerados poliméricos disformes, conforme observado por MEV. Estas condições (maiores potenciais e concentrações de nanopartículas) são as mesmas que proporcionam maiores taxas de formação dos compósitos.
- A estrutura química dos compósitos, verificada pelos espectros por ATR-FTIR, varia pouco em função dos parâmetros de eletrólise e da concentração das nanopartículas. De forma geral, observam-se apenas pequenas variações em relação ao estado de oxidação das cadeias poliméricas e ao padrão de substituição dos anéis benzenoides.
- A eletroatividade dos recobrimentos compósitos é afetada pela presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, principalmente, em função da quantidade de material presente nos filmes, da proporção entre polímero e produtos de oxidação formados, e da contribuição das nanopartículas à condução eletrônica. Os parâmetros de eletrólise afetam a porosidade dos recobrimentos compósitos assim como da PAni, embora a concentração das nanopartículas em solução parece ter pouca influência sobre esta característica.

## Capítulo 5

# Propriedades de proteção contra a corrosão dos recobrimentos de polianilina e compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita eletrossintetizados sobre o aço AISI 1020

A s características de proteção contra a corrosão dos recobrimentos de PAni e compósitos de PAni com nanopartículas de magnetita foram investigadas pelas técnicas de potencial de circuito aberto e curva de polarização potenciodinâmica. Observou-se que todos os recobrimentos eletrossintetizados inibem a corrosão do aço AISI 1020, embora a capacidade protetora dos filmes seja limitada por sua porosidade. Verificou-se que esta propriedade varia em função de todos os parâmetros de eletrossíntese, estando relacionada a maiores taxas de crescimento ou quantidade de material formado. A porosidade também varia em função das características da camada passivadora formada durante a eletropolimerização, o que é particularmente notável no caso de filmes compósitos obtidos a partir de diferentes concentrações iniciais de nanopartículas. Observou-se, portanto, que os recobrimentos com melhores desempenhos são obtidos, como esperado, nas condições que geram recobrimentos de menor porosidade.

# 5.1 Proteção contra a corrosão do aço AISI 1020 por recobrimentos de PAni eletropolimerizados em diferentes condições

Uma das principais aplicações de filmes de PAni, bem como de outros polímeros condutores, é a proteção contra a corrosão de um substrato metálico. As propriedades de proteção contra a corrosão dos recobrimentos eletropolimerizados foram avaliadas pela análise da variação do potencial de circuito aberto e pelas curvas de polarização potenciodinâmicas, ambas em uma solução eletrolítica corrosiva.

## 5.1.1 Perfis de potencial de circuito aberto

Em contato com uma solução eletrolítica, o potencial de circuito aberto (PCA) de um eletrodo varia em função das transformações que ocorrem na interface entre eletrodo e solução [79]. Superfícies nobres são caracterizadas por potenciais relativamente mais anódicos, de forma que variações do PCA neste sentido caracterizam a formação de uma camada estável e protetora sobre a superfície do eletrodo [80]. Por outro lado, variações no sentido catódico caracterizam a corrosão da superfície do eletrodo, sendo que, neste caso, pode ocorrer a dissolução de uma camada protetora inicialmente presente ou a dissolução do próprio metal [165].

Os perfis de PCA dos eletrodos de aço AISI 1020, recobertos ou não com camadas de PAni eletrossintetizada em diferentes condições, são apresentados na **Figura 5.1**. Estes perfis foram obtidos em soluções aeradas contendo 0,1 mol  $L^{-1}$  de NaCl e à temperatura ambiente, conforme descrito na *seção 2.2.2*.

A variação do PCA para o aço AISI 1020 não recoberto (melhor observada na Figura 5.1 (a)) ocorre no sentido catódico durante todo o experimento (3 h), indicando a corrosão do metal nas condições estudadas [55,77,165]. A dissolução do ferro presente no aço é a principal semi-reação anódica no processo corrosivo (Eq. 3.1), enquanto a redução do oxigênio molecular é a principal semi-reação catódica (Eq. 5.1) [37]. A alcalinização das regiões catódicas e a presença de oxigênio no meio aquoso resultam, a partir dos íons presentes em solução, na precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície do eletrodo, a partir dos íons presentes em solução [166] (por exemplo, Eqs. 5.2 a 5.7).

$$0_2 + 2H_20 + 4e^- \to 40H^-$$
 5.1

$$Fe^{2+} + 20H^- \rightarrow Fe(0H)_2$$
 5.2

$$6Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 6H_2O$$
 5.3

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \to 4Fe(OH)_3$$
 5.4



**Figura 5.1.** Perfis de potencial de circuito aberto, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (--) recobrimentos de PAni eletrossintetizada nos potenciais de (--) 0,9, (--) 1,0, (--) 1,1, (--) 1,2 e (--) 1,3 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 30 e (c) 40 min.

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \to 4Fe^{3+} + 4OH^-$$
 5.5

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$
 5.6

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeOOH + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$
5.7

Wolynek e Escalante [167] demonstraram que, em meio de NaCl, o PCA varia em função da área anodicamente ativa (AAA) de eletrodos de aço: potenciais mais anódicos estão relacionados a menores frações de AAA. Esta observação ajuda a compreender as tendências de variação do PCA do aço AISI 1020: *i*) durante os primeiros 15 a 30 min, o potencial varia bruscamente no sentido catódico devido à dissolução do ferro e consequente aumento da AAA; *ii*) posteriormente, a taxa de variação do PCA diminui devido ao acúmulo de produtos

de corrosão sólidos na superfície do eletrodo; *iii*) O estado estacionário atingido entre as espécies envolvidas no processo corrosivo resulta na estabilização do PCA após cerca de 2,5 h, atingindo um valor final ( $E_{CA}$ ) de -0,609 V.

Um comportamento semelhante se observa para as amostras de aço AISI 1020 recobertas pelos filmes de PAni. Embora o recobrimento tenha propriedades protetoras, sua porosidade permite a permeação da solução eletrolítica que ataca o substrato de aço. Desta forma, a camada de óxidos proveniente do processo de eletropolimerização é gradualmente dissolvida pela ação dos íons Cl<sup>-</sup>. Embora este não seja um oxidante, seu acúmulo na superfície do eletrodo favorece a formação de complexos clorados solúveis, o que contribui para a acidificação da interface (**Eq. 5.8**) [166], e os prótons formados contribuem para que a dissolução do ferro e seus óxidos prossiga.

A presença da PAni, no estado de ES, contribui com o controle do processo corrosivo de diferentes formas [37], e a dopagem do polímero favorece a neutralização da interface (**Eq. 5.9**), diminuindo os efeitos da acidificação promovida pelos íons Cl<sup>-</sup>. A dopagem de um recobrimento de PAni sobre um substrato de ferro, após exposição a uma solução corrosiva, foi verificada por Bernard *et al.* utilizando ERR [168].

$$\operatorname{Fe}(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_6^{2+} + \operatorname{Cl}^- \rightleftharpoons \operatorname{Fe}(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_4(\operatorname{OH})\operatorname{Cl} + \operatorname{H}^+$$
 5.8

 $\text{ES}_{\text{desdopada}} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{ES}_{\text{dopada}}$ 

A PAni dopada também pode reagir com a íons de ferro presentes nos óxidos interfaciais, estabilizando-os (**Eq. 5.10**). Ao ser reduzida pelos óxidos, a PAni pode retornar ao seu estado de oxidação original ao reagir com o oxigênio molecular (**Eq. 5.11**). Atenção que nas **Eq. 5.9** a **5.11** a denominação ES refere-se ao segmento polimérico contendo dois anéis benzenoides e dois anéis quinoides, e LE refere-se ao segmento polimérico contendo quatro anéis benzenoides.

5.9

$$\mathrm{ES}_{\mathrm{dopada}} + 2\mathrm{Fe}_{\mathrm{\acute{o}xidos}}^{2+} \rightarrow \mathrm{LE}_{\mathrm{desdopada}} + 2\mathrm{Fe}_{\mathrm{\acute{o}xidos}}^{3+} + 2\mathrm{Cl}^{-}$$
 5.10

$$2LE_{desdopada} + O_2 \rightarrow 2ES_{desdopada} + 2H_2O$$
 5.11

A atuação da PAni é mais evidente nos perfis apresentados na **Figura 5.1** (a), onde se observa um deslocamento de  $E_{CA}$  para valores ligeiramente mais anódicos (entre -0,544 e - 0,573 V), ao final de 3h, para as amostras recobertas em comparação ao aço AISI 1020. Schauer *et al.* observaram que o deslocamento anódico de  $E_{CA}$  para substratos de aço recobertos por *primers* de PAni está relacionado com a capacidade destes em manter o substrato em condição de passividade [38], sendo que esta última diminui com o aumento da

hidrofilicidade do recobrimento. O efeito protetor dos recobrimentos não é evidente nas **Figuras 5.1 (b)** e (c), já que em alguns perfis se observam valores de  $E_{CA}$  deslocados no sentido catódico em relação ao aço AISI 1020 (valores de  $E_{CA}$  entre -0,589 e -0,608 V, e - 0,581 e -0,629 V, respectivamente).

É importante destacar que o potencial medido durante o experimento resulta do conjunto de reações eletroquímicas que ocorre na superfície do eletrodo [80,165]. Os filmes de PAni espessos e de alta porosidade (como os obtidos para  $t_{el} = 30$  e 40 min) podem contribuir, predominantemente, com processos catódicos (como a redução do oxigênio pela PAni e a evolução de hidrogênio a partir da PAni dopada) [37,40]. Desta forma, o PCA tende a se deslocar para neste sentido. Outro aspecto diz respeito à escala de tempo do experimento, ou seja, um intervalo de 3 h é suficiente para detectar as primeiras transformações devido ao contato do substrato recoberto com a solução eletrolítica, mas especialmente no caso dos filmes espessos, pode não ser suficiente para que se atinja o estado estacionário.

Sendo assim, os perfis de PCA relativos às primeiras horas de imersão são mais informativos quanto às transformações na interface entre eletrodo e solução do que quanto à efetividade da proteção oferecida pelos recobrimentos. Brett *et al.* [169] descrevem que o PCA de um eletrodo imerso em solução eletrolítica varia linearmente com o logaritmo do tempo de imersão quando as transformações na interface são limitadas pelo crescimento de uma camada de óxido anódico. Os autores investigaram eletrodos de alumínio em soluções contendo íons Cl<sup>-</sup> e íons inibidores de corrosão.

Analogamente, o PCA deve variar linearmente com o logaritmo do tempo de imersão quando as transformações são limitadas pela dissolução de óxidos presentes na superfície do eletrodo. Neste caso, a inclinação da reta  $(dE/d(\log t))$  é proporcional à taxa de dissolução dos óxidos. A **Figura 5.2** apresenta perfis de potencial em função de log *t* para algumas das amostras de aço AISI 1020 recobertas por filmes de PAni eletrossintetizados.

De forma geral, pode-se observar que há linearidade entre E e log t entre os tempos de 20 e 125 s, ou seja, logo após a permeação da solução eletrolítica ocorre uma etapa limitada pela dissolução dos óxidos interfaciais. Considerando os recobrimentos eletropolimerizados por um mesmo intervalo de tempo, o início da região linear segue a tendência esperada para a diminuição da porosidade dos filmes, ou seja, filmes com menor porosidade postergam a dissolução dos óxidos interfaciais. Comparando filmes eletrossintetizados em um mesmo potencial, a mesma tendência não se observa, sugerindo que a espessura dos filmes também tem influência sobre o início da dissolução dos óxidos.



**Figura 5.2.** Variação do PCA em função do logaritmo do tempo, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, de amostras de aço AISI 1020 recobertas por filmes de PAni eletrossintetizados nos potenciais de ( $\bullet$ ) 0,9, ( $\blacktriangle$ ) 1,1 e ( $\diamond$ ) 1,3 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 30 e (c) 40 min. (-) Regiões lineares.

$E_{ m el}$ / V	t <sub>el</sub> / min	$E_{ m ca}$ / ${ m V}$	$dE/d(\log t) / V$
0,9		-0,544	-0,04
1,1	20	-0,571	-0,06
1,3		-0,567	-0,09
0,9		-0,584	-0,22
1,1	30	-0,619	-0,20
1,3		-0,588	-0,14
0,9		-0,597	-0,13
1,1	40	-0,627	-0,14
1,3		-0,581	-0,13

**Tabela 5.1.** Potenciais de circuito aberto e derivadas do potencial em função do logaritmo do tempo<sup>\*</sup> para amostras de aço AISI 1020 recobertas por polianilina eletrossintetizada em diferentes condições

<sup>\*</sup>*Referentes às regiões lineares apresentadas na Figura 5.2.* 

Fang *et al.* [170] demonstraram que filmes de PAni, crescidos por voltametria cíclica, oferecem proteção a um aço inoxidável por mais tempo em função do aumento de sua espessura. Neste caso, os recobrimentos apresentaram porosidades semelhantes em razão das condições de síntese, logo, a permeação da solução eletrolítica e o ataque ao substrato é limitado pela espessura do recobrimento.

A **Tabela 5.1** apresenta os valores de  $dE/d(\log t)$  e os correspondentes valores de  $E_{CA}$  para os eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por PAni eletrossintetizada em diferentes condições. A variação de  $dE/d(\log t)$  em função dos parâmetros de eletrólise sugere que a taxa de dissolução dos óxidos interfaciais é favorecida pelas condições que geram maior porosidade, embora seja limitada pelo aumento da espessura dos filmes. Não se observa uma correlação entre os valores de  $E_{CA}$  e  $dE/d(\log t)$ , o que reforça a diferença entre os comportamentos das amostras nos primeiros instantes de imersão e após atingir o estado estacionário.

#### 5.1.2 Curvas de polarização potenciodinâmica

Os perfis de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão mostram que a presença de filmes de PAni na superfície dos eletrodos de aço AISI 1020 altera seu comportamento eletroquímico, havendo uma tendência ao enobrecimento da superfície. Entretanto, os recobrimentos não isolam fisicamente o substrato do meio corrosivo, sendo que a dissolução dos óxidos interfaciais está relacionada a características como porosidade e espessura dos filmes poliméricos. Mais informações a respeito da proteção contra a corrosão oferecida pelos recobrimentos de PAni podem ser obtidas das curvas de polarização potenciodinâmica, apresentadas na **Figura 5.3**.

A varredura de potencial realizada iniciou-se na extremidade catódica das curvas e avançou no sentido anódico. Desta forma, os eletrodos de trabalho atuaram inicialmente como cátodo e, depois, como ânodo. Considerando a presença de oxigênio molecular na solução eletrolítica, é esperado que o processo catódico seja a reação de redução do oxigênio [80,165]. Gasparac e Martin [171] evidenciaram a participação do O<sub>2</sub> no processo em um estudo envolvendo soluções eletrolíticas purgadas com N<sub>2</sub>, ar e O<sub>2</sub>. A reação de redução do oxigênio, nestas condições, é caracterizada pela alta inclinação dos ramos catódicos em potenciais distantes do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) [79].

A alta inclinação é característica de processos cineticamente controlados pela difusão, ou sob controle misto entre a transferência de carga e o transporte de massa. A limitação difusional pode ocorrer quando os reagentes encontram-se em baixas concentrações, como no



**Figura 5.3.** Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C e após 3 h de imersão, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (--) recobrimentos de PAni eletrossintetizada nos potenciais de (--) 0,9, (--) 1,0, (--) 1,1, (--) 1,2 e (--) 1,3 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 30 e (c) 40 min.

caso do oxigênio em meio aquoso [79,80]. O controle difusional – ou o misto – é observado nas amostras recobertas e sem recobrimento, embora seja mais evidente nas amostras recobertas pela PAni eletrossintetizada com  $t_{el} = 20$  min. Isto é condizente com a menor porosidade esperada para estes recobrimentos, uma vez que esta propriedade limita a chegada do oxigênio à superfície do eletrodo.

Com o aumento do potencial aplicado, os eletrodos de trabalhos atingem o potencial de corrosão, a partir do qual passam a atuar como ânodos. A reação anódica predominante é a dissolução do ferro presente no aço, tanto para os eletrodos recobertos como para os não recobertos [38,40]. Entretanto, os perfis diferem em função da composição da superfície dos eletrodos. A amostra de aço AISI 1020 apresenta um ramo anódico com alta inclinação em um intervalo de potenciais logo acima de  $E_{corr}$ .

Este comportamento é semelhante à passivação observada, em certas condições, para os aços inoxidáveis, e resulta do acúmulo de uma camada de óxidos formados durante o período de imersão prévio à polarização potenciodinâmica [76,172]. As amostras recobertas com PAni eletropolimerizada pelo tempo de 40 min (**Figura 5.3** (c)) apresentam curvas de polarização com perfis semelhantes de seus ramos anódicos, o que sugere que estas amostras possuem uma espessa camada de óxidos interfaciais gerados durante o tempo de imersão na solução

eletrolítica, o que condiz com a maior porosidade esperada para estes recobrimentos.



**Figura 5.4.** Mecanismo de manutenção da eletroneutralidade em um recobrimento de PAni (a) efetivo e (b) não efetivo.

As amostras recobertas por PAni com  $t_{el} = 20 \text{ min}$  (**Figura 5.3** (a)) apresentam um perfil diferente de seus ramos anódicos. Um contínuo aumento da densidade de corrente em função do aumento do potencial aplicado são característicos da dissolução ativa do substrato [173].

Tan e Blackwood descrevem, em uma situação semelhante, que os filmes de PAni chegam a acelerar o processo corrosivo [173]. Para casos como este, Rohwerder e Michalik, em estudos por varredura por sonda Kelvin (*scanning Kelvin probe*, SKP) [72], identificaram que filmes poliméricos condutores podem não ser efetivos na proteção contra a corrosão se sua morfologia favorecer o transporte de cátions. Este mecanismo de falha está relacionado ao mecanismo de redução do polímero condutor e o consequente destacamento do recobrimento.

O mecanismo de falha do recobrimento polimérico condutor pela sua redução e destacamento envolve a formação da LE a partir dos elétrons provenientes da semi-reação anódica (**Eq. 3.1**). Em filmes efetivos, o polímero retorna ao estado de ES pela reação com o oxigênio molecular e re-incorporação dos ânions (A<sup>-</sup>) liberados na etapa de redução (**Eq. 5.12**), de forma que o filme mantém sua eletroneutralidade (**Figura 5.4 (a)**). Já em filmes não efetivos a eletroneutralidade é atingida pela incorporação de cátions presentes no meio o que resulta na formação de frentes de redução em que o polímero não retorna ao estado de ES (**Figura 5.4 (b**)). A formação de frentes de redução resulta na falha do recobrimento e seu destacamento, que facilita a incorporação de cátions pelo filme.

$$LE_{(desdopada)} + O_2 + 2A^- \rightarrow ES_{(dopada)} + 20H^-$$
5.12

Herrasti *et al.* explicam, porém, que na presença de uma camada passivadora estável, os filmes de PAni oferecem proteção ao substrato metálico [174]. Isto está de acordo com os resultados de Rohwerder *et al.*, que apontam a formação de tal camada como o melhor cenário em termos da efetividade do recobrimento protetor [175]. Este comportamento sugere que as camadas de óxidos interfaciais formadas durante a imersão destas amostras são relativamente



**Figura 5.5.** Variação (a) do potencial de corrosão e (b) da densidade de corrente de corrosão em função do potencial de eletropolimerização para os eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por PAni. Tempos de eletrólise: (■) 20, (●) 25, (▲) 30, (▼) 35 e (♦) 40 min. Valores indicados nos gráficos se referem ao aço não recoberto.

finas e suscetíveis ao ataque pela solução eletrolítica durante a polarização, apesar da presença dos recobrimentos [176].

Adicionalmente, a dopagem parcial dos filmes, devido às reações decorrentes da exposição ao meio agressivo, torna os recobrimentos mais condutores e pode contribuir para densidades de corrente anódica relativamente altas [172]. Por sua vez, as amostras recobertas por PAni com  $t_{el} = 30$  min apresentam ramos anódicos com perfis intermediários aos observados para as demais amostras recobertas, resultando da porosidade intermediária esperada para estes recobrimentos.

O método da extrapolação das retas de Tafel, permite determinar os parâmetros de corrosão ( $E_{corr}$  e densidade de corrente de corrosão,  $j_{corr}$ ) das amostras de aço AISI 1020 sem e com recobrimentos. Os valores obtidos para o aço e os eletrodos recobertos por PAni eletrossintetizada nas diferentes condições são apresentados na **Tabela 5.2** e na **Figura 5.5**, na qual a dependência destes valores com os parâmetros de eletrólise é melhor observada.

Os valores de  $E_{corr}$  para as amostras recobertas são deslocados no sentido anódico em relação ao aço não recoberto, o que se deve ao efeito protetor dos filmes de PAni. O deslocamento anódico de  $E_{corr}$  pode ocorrer devido a um mecanismo de proteção anódico (em que a semi-reação anódica é inibida) [177] ou misto (em que também a reação catódica é
$E_{ m el}$ / V	t <sub>el</sub> / min	$E_{ m ca}$ / V	$E_{\rm corr}$ / V	$j_{\rm corr}$ / $\mu { m A~cm}^{-2}$
0,9		-0,544	-0,537	2,00
1,0		-0,564	-0,567	1,59
1,1	20	-0,571	-0,583	1,27
1,2		-0,573	-0,590	0,89
1,3		-0,567	-0,591	1,39
0,9		-0,584	-0,574	2,77
1,0		-0,588	-0,594	1,48
1,1	25	-0,619	-0,648	0,87
1,2		-0,573	-0,623	0,52
1,3		-0,588	-0,625	0,62
0,9		-0,592	-0,669	0,21
1,0		-0,608	-0,675	0,66
1,1	30	-0,606	-0,686	0,37
1,2		-0,594	-0,693	0,50
1,3		-0,589	-0,694	0,43
0,9		-0,599	-0,677	0,30
1,0		-0,609	-0,693	0,34
1,1	35	-0,602	-0,694	0,31
1,2		-0,593	-0,706	0,36
1,3		-0,584	-0,743	0,85
0,9		-0,597	-0,675	0,29
1,0		-0,600	-0,711	0,38
1,1	40	-0,627	-0,713	0,48
1,2		-0,629	-0,740	0,89
1,3		-0,581	-0,737	1,11
AIS	1020	-0,609	-0,758	2,77

**Tabela 5.2.** Potenciais de circuito aberto, de corrosão e densidades de corrente de corrosão das amostras de aço AISI 1020 recobertas por polianilina eletrossintetizada em diferentes condições

inibida) [76]. Nas curvas da **Figura 5.3**, observa-se que as densidades de corrente anódica e catódica são mais baixas para as amostras recobertas comparativamente à amostra de aço AISI 1020. Este comportamento é indicativo de um mecanismo misto de proteção contra a corrosão.

É esperado que filmes de PAni atuem na proteção anódica do substrato uma vez que este polímero, ao participar de reações eletroquímicas com o metal e com o meio, promova o enobrecimento da superfície metálica. Diferentes mecanismos de proteção anódica foram propostos, incluindo a passivação [39,40,178] e a inibição da dissolução do ferro [177,179].

Cook *et al.* [177] destacam que a passivação é um mecanismo de proteção pouco provável para o aço carbono devido ao alto deslocamento de  $E_{corr}$  necessário para manter o ferro na região de passividade. Uma consulta ao digrama de Pourbaix para este elemento mostra que, em pH = 7, potenciais iguais ou maiores que 0,244 V (ou 0,0 V *vs.* EPH) são requeridos para a passivação. Esta observação é corroborada por Zhu *et al.* que observaram a necessidade de altas correntes anódicas para obter uma camada passivadora sobre um aço carbono [180].

A utilização da PAni em sua forma desdopada resulta na formação de uma barreira física que dificulta a chegada de espécies como o  $Cl^-$  e o  $O_2$  à superfície metálica, bem como a difusão de produtos de corrosão solúveis para o seio da solução. Este efeito contribui com a inibição dos processos anódicos e catódicos [37,76]. Desta forma, é provável que a proteção oferecida pelos recobrimentos de PAni eletrossintetizados ocorra por um mecanismo misto.

A **Figura 5.5** (a) mostra que os valores de  $E_{corr}$  são menos anódicos em função do aumento de ambos os parâmetros de síntese. Fatores estruturais e morfológicos podem influenciar a eficiência de proteção contra a corrosão por filmes de PAni [55,181–183]. Os resultados discutidos na *seção 3.3* mostram que os parâmetros de eletrólise têm pouca influência sobre as propriedades estruturais dos polímeros eletrossintetizados.

Por outro lado, a caracterização por VC mostra que os filmes obtidos diferem em espessura e porosidade. Desta forma, o comportamento de  $E_{corr}$  em função de  $t_{el}$  e  $E_{el}$  parece ocorrer em função da morfologia dos recobrimentos eletropolimerizados. Menores deslocamentos de  $E_{corr}$  ocorrem para os filmes que, de acordo com o comportamento frente à voltametria cíclica, apresentam maior porosidade. Esta observação está de acordo com o proposto na **Eq. 2.2**, que relaciona a corrente anódica de uma superfície metálica recoberta à de uma não recoberta.

Outros autores também descrevem a variação de  $E_{corr}$  em função de características morfológicas dos recobrimentos de PAni. Cecchetto *et al.* investigaram a proteção contra a corrosão de uma liga de alumínio por filmes multicamadas de PAni sintetizada quimicamente [181]. A espessura dos filmes variou entre 0,6 e 6,0 µm. Os autores observaram que o  $E_{corr}$ das superfícies recobertas varia no sentido anódico com o aumento da espessura dos filmes, ressaltando a vantagem das múltiplas camadas sobre recobrimento com camada única.

Bandeira *et al.* demonstraram, para uma liga de alumínio recoberta por PAni sintetizada quimicamente, que o  $E_{corr}$  apresenta um valor máximo em função da espessura dos filmes protetores (que variaram entre 5,0 e 35,0 µm) [182]. Os autores explicam os resultados em

termos da rugosidade e da porosidade dos recobrimentos, que atinge um mínimo relacionado ao máximo de proteção. Qualitativamente, Moraes [183] e Pagotto *et al.* [55] também observaram a variação do  $E_{corr}$  de superfícies de diferentes aços recobertas com, respectivamente, a carga voltamétrica dos filmes de PAni e com o número de camadas depositadas; ambas características estão relacionadas à espessura dos filmes.

Diferentemente de  $E_{corr}$ , os valores de  $j_{corr}$  não apresentam uma tendência de variação única em função dos parâmetros de síntese (**Figura 5.5 (b**)). As amostras de aço AISI 1020 recobertas com PAni eletrossintetizada com  $t_{el}$  maior ou igual a 30 min apresentam valores de  $j_{corr}$  que aumentam com o aumento de  $E_{el}$ . Esta tendência está de acordo com o verificado para  $E_{corr}$ , uma vez que recobrimentos protetores mais eficientes promovem maiores deslocamentos de  $E_{corr}$  e maiores reduções de  $j_{corr}$ . Estas variações podem decorrer de menores porosidades dos recobrimentos. A diminuição de  $j_{corr}$  em função do aumento de  $E_{corr}$  é explicada em diferentes trabalhos, sendo associada a fatores morfológicos (como a menor porosidade dos recobrimentos) [55,181] e fatores eletroquímicos que dependem da morfologia (como o aumento da resistência ao fluxo iônico decorrente da menor porosidade) [182].

As amostras recobertas pela PAni eletrossintetizada com menores valores de  $t_{el}$  apresentam, entretanto, uma tendência diferente de variação de  $j_{corr}$ . Um ponto de mínimo é verificado para  $E_{el} = 1,2$  V, sendo que valores relativamente altos de  $j_{corr}$  são observados nos menores valores de  $E_{el}$ . Este resultado é inesperado tendo em vista que estes recobrimentos, de acordo com os experimentos de voltametria cíclica, apresentam menores porosidades. Desta forma, o comportamento observado provavelmente não tem explicação morfológica e pode estar relacionado a modificações da PAni durante o período de imersão na solução eletrolítica, como a sua dopagem.

Conforme discutido na seção anterior, a permeação da solução eletrolítica através do filme de PAni e posterior ataque ao substrato de aço resulta na formação de espécies solúveis de ferro e acidificação da região atacada [166]. A diminuição do pH nestas regiões pode levar à dopagem do filme de PAni [168] e, consequentemente, um aumento de sua condutividade elétrica. Adicionalmente, sais de ferro podem agir como dopantes para a PAni, o que também contribui para um aumento da condutividade do polímero.

Embora tais transformações possam ter ocorrido em todas as amostras recobertas, seus efeitos devem ser mais pronunciados apenas para os filmes de menor espessura. Outros fatores ainda podem influenciar no comportamento destas amostras, como a menor quantidade de óxidos formados durante a imersão na solução eletrolítica em função da menor porosidade destes recobrimentos [184].



Figura 5.6. (a) Variação da porosidade estimada para os filmes de PAni eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em função do potencial aplicado em diferentes tempos de eletrólise. (b) Variação do logaritmo da porosidade estimada em função do potencial de corrosão dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por PAni eletropolimerizada em diferentes condições. Tempos de eletrólise: (■) 20, (●) 25, (▲) 30, (▼) 35 e (♠) 40 min.

A porosidade se mostra, portanto, um parâmetro decisivo para o comportamento e capacidade protetora dos recobrimentos de PAni. Esta propriedade pode ser estimada através de métodos eletroquímicos, conforme apresentado na *seção 2.3.4*. Os valores percentuais da porosidade são apresentados na **Figura 5.6** (a), sendo que se optou pela escala logarítmica uma vez que os valores da porosidade variam em um intervalo de quatro ordens de grandeza. Imediatamente, observa-se a confirmação das tendências observadas na caracterização por voltametria cíclica: o aumento dos parâmetros de eletrólise resulta no aumento da porosidade, sendo maior a influência de  $t_{el}$ . Este resultado corrobora com as observações feitas a respeito dos perfis de PCA e dos parâmetros de corrosão das amostras recobertas, especialmente nos casos em que a proteção contra a corrosão foi predominantemente influenciada por fatores morfológicos.

Um importante aspecto referente às amostras recobertas é observado na **Figura 5.6 (b)**. Decorre da **Eq. 2.2** que o logaritmo da porosidade (log *P*) varia linearmente com  $E_{corr}$ , sendo a inclinação da reta inversamente proporcional ao coeficiente de Tafel da reação de dissolução do metal ( $b_a$ ). O gráfico de log *P* em função de  $E_{corr}$  para as amostras de aço AISI 1020 recobertas por PAni eletrossintetizada em diferentes condições mostra duas regiões lineares. A primeira, relacionada aos valores mais anódicos de  $E_{corr}$ , descreve o comportamento dos recobrimentos de menor espessura e porosidade. Para esta região, determina-se um valor de  $b_a = 66 \text{ mV dec}^{-1}$ . Já a segunda região está relacionada aos valores menos anódicos de  $E_{corr}$  e descreve o comportamento dos recobrimentos mais espessos e porosos. O valor de  $b_a$  associado a esta região é de 37 mV dec<sup>-1</sup>. O valor de  $b_a$  determinado para o aço AISI 1020 sem recobrimento foi de 46 mV dec<sup>-1</sup>.

Maiores valores de  $b_a$  são característicos da inibição de um processo eletroquímico [79,80]. Logo, verifica-se que os filmes eletropolimerizados por intervalos de tempo menores e potenciais mais baixos apresentam melhores características de proteção contra a corrosão em comparação aos demais. Esta maior efetividade está relacionada, portanto, à formação de recobrimentos menos porosos que favorecem o mecanismo de proteção anódica oferecido pelos filmes de PAni.

# 5.2 Proteção contra a corrosão do aço AISI 1020 por recobrimentos compósitos de polianilina eletropolimerizados em diferentes condições

A presença das  $Fe_3O_4$ -np nos compósitos eletropolimerizados resultou em filmes com propriedades eletroquímicas reforçadas, conforme verificado no **Capítulo 4**. Considerando este efeito ao de barreira, característico de partículas de óxidos, as propriedades de proteção contra a corrosão dos filmes compósitos devem diferir daquelas dos filmes de PAni. A proteção contra a corrosão oferecida pelos recobrimentos compósitos foi estudada, comparativamente ao caso da PAni, em termos da variação de potencial de circuito aberto e das curvas de polarização potenciodinâmica em solução corrosiva.

#### 5.2.1 Perfis de potencial de circuito aberto

A **Figura 5.7** mostra os perfis de PCA das amostras de aço AISI 1020 recobertas por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados em diferentes condições. De forma geral, os perfis observados são semelhantes aos presentes na **Figura 5.1**, indicando que os recobrimentos compósitos têm características semelhantes aos poliméricos no que diz respeito à permeabilidade da solução eletrolítica e ao ataque ao substrato metálico. A caracterização dos filmes compósitos por voltametria cíclica sugere um aumento da porosidade dos filmes em função da incorporação das nanopartículas. Esta observação está de acordo com a intensa variação do PCA durante os primeiros instantes do monitoramento.

Os valores de  $E_{CA}$  observados na **Tabela 5.3** são próximos dos obtidos para os filmes de PAni, o que sugere que a presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np tem pouco efeito sobre o enobrecimento dos



**Figura 5.7.** Perfis de PCA, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (--) recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nos potenciais de (--) 0,9, (--) 1,0, e (--) 1,1 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25 e (c) 30 min.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

eletrodos de aço. Exceto pela condição com maior  $t_{el}$  e  $E_{el}$ , os filmes compósitos apresentam valores de  $E_{CA}$  mais anódicos que o substrato metálico, o que se deve à proteção oferecida pelos recobrimentos ao substrato.

Bagherzadeh *et al.* [56] observaram o efeito oposto em seu estudo de proteção contra a corrosão de um aço carbono por recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sintetizados quimicamente. Além do método de preparação, é possível que a divergência entre os resultados ocorra em função do teor de óxido incorporado aos polímeros, que é bastante alto (entre 33 e 67% em massa) no caso do trabalho citado. Um deslocamento dos valores de  $E_{CA}$  em função da presença de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em recobrimentos a base de PAni, sintetizados por via química, foi observado por Pagotto *et al.* [55] e Radhakrishnan *et al.* [52].

**Tabela 5.3.** Potenciais de circuito aberto e derivadas do potencial em função do logaritmo do tempo<sup>\*</sup> para amostras de aço AISI 1020 recobertas por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletrossintetizados em diferentes condições, com  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ 

$E_{ m el}$ / V	$t_{\rm el}$ / min	$E_{ m ca}$ / V	$dE/d(\log t) / V$
0,9		-0,565	-0,06
1,0	20	-0,560	-0,08
1,1		-0,599	-0,09
0,9		-0,584	-0,06
1,0	25	-0,603	-0,12
1,1		-0,608	-0,13
0,9		-0,593	-0,11
1,0	30	-0,601	-0,08
1,1		-0,629	-0,09

<sup>\*</sup>*Referentes às regiões lineares apresentadas na Figura 5.7.* 

Nestes dois trabalhos, os autores destacam o reforço da proteção por efeito barreira em decorrência da presença das nanopartículas.

A **Figura 5.8** apresenta as regiões em que o PCA varia linearmente em função de log t, o que caracteriza uma etapa em que a dissolução do óxido interfacial é a limitante do processo corrosivo [169]. O comportamento dos filmes compósitos em função dos parâmetros de síntese é, nesse caso, mais complexo que o observado para os filmes de PAni. Naquele caso, se observou uma tendência de variação do início da região linear em função de  $t_{el}$ , o que não se observa na **Figura 5.8**.

Por outro lado, a variação de  $dE/d(\log t)$  mostra que o ataque ao substrato metálico ocorre a uma taxa ligeiramente menor quando se utiliza os recobrimentos compósitos. Considerando que a presença das partículas resulta em maior porosidade para os recobrimentos, conforme sugere a caracterização por voltametria cíclica, o efeito inibidor observado para os recobrimentos compósitos pode vir do reforço à eletroatividade da PAni.

Um efeito semelhante foi observado por Karpakam *et al.* [53] em um estudo sobre recobrimentos compósitos de PAni/TiO<sub>2</sub>-nt eletropolimerizados sobre aço, no qual se observou uma melhora da eletroatividade eletroquímica dos recobrimentos (em termos da ocorrência dos processos de oxirredução característicos da PAni e de sua estabilidade) em função da presença das nanopartículas. Desta forma, com suas propriedades eletroquímicas reforçadas devido à presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, a PAni oferece melhor inibição da dissolução da camada de óxidos interfaciais, por exemplo, pelo mecanismo das **Eq. 5.9** e **5.10**.



**Figura 5.8.** Variação do PCA em função do logaritmo do tempo, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, das amostras de aço AISI 1020 recobertas por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nos potenciais de ( $\blacksquare$ ) 0,9, ( $\bullet$ ) 1,0 e ( $\blacktriangle$ ) 1,1 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25 e (c) 30 min. (—) Regiões lineares.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### 5.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de aço AISI 1020 recobertas por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletrossintetizados em diferentes condições, são apresentadas na **Figura 5.9**, juntamente com as curvas das amostras recobertas com a PAni eletropolimerizada em condições comparáveis. De forma geral, observa-se perfis semelhantes uma vez que o processo anódico (dissolução do ferro) e o catódico (redução do oxigênio) não variam em função da presença das nanopartículas.

Considerando o ramo catódico das curvas, em especial na região próxima ao  $E_{corr}$  de cada superfície, verifica-se que menores densidades de corrente são obtidas quando se utiliza os recobrimentos compósitos. Este efeito é mais evidente para as amostras com  $t_{el} = 20$  min (**Figura 5.9 (a**)) e se torna desprezível para  $t_{el} = 40$  min (**Figura 5.9 (b**)). O comportamento



**Figura 5.9.** Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C e após 3 h de imersão, de amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (--) recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nos potenciais de (--) 0,9, (--) 1,0, e (--) 1,1 V. Tempos de eletrólise de (a) 20, (b) 25 e (c) 30 min.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

das amostras é devido não apenas às características dos recobrimentos, mas também da camada de óxidos formada durante o período de imersão na solução contendo NaCl. Os filmes com maior porosidade (maiores  $E_{el}$  e  $t_{el}$ ) permitem a formação de uma espessa camada de óxidos devido à permeação da solução eletrolítica através do recobrimento.

Desta forma, diferenças são mais notáveis quando os filmes apresentam uma menor porosidade (menores  $E_{el} e t_{el}$ ). Da mesma forma, a porosidade justifica o melhor desempenho dos recobrimentos compósitos observado na **Figura 5.9** (a) e, assim, é esperado que estes possuam uma maior porosidade em relação aos filmes de PAni, o que resulta na formação de uma camada de óxidos interfaciais mais espessa e menores densidades de corrente no ramo catódico.

O reforço às propriedades eletroquímicas da PAni oferecido pelas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np pode também contribuir para a formação de maiores quantidades de óxidos. Comumente, o melhor desempenho dos recobrimentos compósitos do tipo PAni/nanopartículas de óxidos metálicos é explicado em termos de um melhor efeito barreira [51,53,55,56,185]. Entretanto, o trabalho de Pagotto *et al.* demonstra que esta justificativa é válida apenas quando os recobrimentos compósitos são uniformes [55]. No caso de filmes porosos, a modificação da interface entre metal e polímero pela solução eletrolítica deve, portanto, ser considerada.



**Figura 5.10.** Variação (a) do potencial de corrosão e (b) da densidade de corrente de corrosão em função do potencial de eletropolimerização para os eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np (símbolos cheios) e de PAni (símbolos vazios) eletrossintetizados. Tempos de eletrólise: (**■**) 20, (**●**) 25, e (**▲**) 30 min.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Por sua vez, os ramos anódicos das curvas de polarização dos recobrimentos compósitos são semelhantes aos dos filmes de PAni exceto nos valores extremos dos parâmetros de síntese. Para os maiores valores de  $t_{el}$  e  $E_{el}$ , nos quais é esperado um aumento da porosidade dos filmes, observa-se para os filmes compósitos um comportamento semelhante à passivação, que é indicativo da presença de uma espessa camada de óxidos interfaciais formada pelo ataque do substrato pela solução eletrolítica [76,172,174].

Por outro lado, para os menores valores de  $t_{el}$  e  $E_{el}$ , se observam maiores densidades de corrente anódica para os filmes compósitos. Este comportamento pode ser devido a um aumento da condutividade (elétrica e iônica) dos filmes pela sua dopagem, uma vez que a formação de produtos de corrosão solúveis acidifica o meio [72,166,173].

Os valores de  $E_{corr}$  e  $j_{corr}$  das amostras de aço AISI 1020 recobertas por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np são apresentados na **Tabela 5.4** e sua variação com os parâmetros de síntese, comparativamente aos recobrimentos de PAni, podem ser vistos na **Figura 5.10**. As variações de  $E_{corr}$  e  $j_{corr}$  em função da presença das nanopartículas nos recobrimentos parece depender dos parâmetros de síntese.

Os recobrimentos compósitos apresentam deslocamentos catódicos dos valores de  $E_{corr}$ , o que pode se dever a dois fatores: a inibição do processo catódico ou o aumento da porosidade dos filmes. Bagherzadeh *et al.* [56] observaram deslocamentos catódicos dos valores de  $E_{corr}$ 

$E_{ m el}$ / V	t <sub>el</sub> / min	$E_{ m corr}$ / V	$j_{\rm corr}$ / $\mu { m A~cm}^{-2}$
0,9		-0,593	1,48
1,0	20	-0,584	1,62
1,1		-0,622	1,87
0,9		-0,607	1,27
1,0	25	-0,640	1,17
1,1		-0,695	1,06
0,9		-0,657	1,03
1,0	30	-0,671	0,94
1,1		-0,713	0,87

**Tabela 5.4.** Potenciais e densidades de corrente de corrosão das amostras de aço AISI 1020 recobertas por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados em diferentes condições

em seu estudo sobre a proteção contra a corrosão de um aço por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>np sintetizados quimicamente. Os resultados destes autores mostram que a presença das nanopartículas contribui para a inibição dos ramos catódicos dos perfis de polarização potenciodinâmica.

O mesmo foi observado por Kumar *et al.* [185] em um estudo sobre recobrimentos compósitos de PAni/SiO<sub>2</sub> eletropolimerizados. Neste trabalho não se observou variações significativas das densidades de corrente catódica em função da presença das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np. Desta forma, é provável que os deslocamentos catódicos observados tenham ocorrido pelo aumento da porosidade dos recobrimentos. Isto está de acordo com o comportamento das amostras com  $t_{el} = 30 \text{ min}$  (**Figura 5.10 (a)**). Espera-se que estes filmes possuem alta porosidade devido ao alto valor de  $t_{el}$ . Praticamente não se observa deslocamentos de  $E_{corr}$  para esta condição, o que sugere que estes filmes possuem valores de porosidade altos o suficiente para que seus comportamentos frente a corrosão sejam semelhantes.

O comportamento de  $E_{corr}$  em função de  $E_{el}$  também sugere que os deslocamentos catódicos observados ocorrem em função do aumento da porosidade dos filmes. A **Figura 5.11** (a) mostra que os valores da porosidade aumentam com o aumento dos parâmetros de síntese, assim como ocorre para os filmes de PAni e discutido na *seção 5.1.2*. É notável que os valores de porosidade são mais próximos para  $t_{el} = 30$  min em relação aos demais valores de t<sub>el</sub>, o que está de acordo com os menores deslocamentos de  $E_{corr}$ .

É importante destacar que os recobrimentos compósitos com  $t_{el} = 20$  min apresentam um comportamento inesperado para a variação de  $E_{corr}$  em função de  $E_{el}$ . Neste caso, a estruturação da camada de passivação pode desempenhar um papel importante no

desempenho dos filmes, conforme apontado na seção 4.2.

Diferentemente do caso de  $E_{corr}$ , os valores de  $j_{corr}$  não variam de forma sistemática em função da presença das nanopartículas, como se observa na **Figura 5.10** (b). Este resultado pode estar relacionado à camada de óxidos interfaciais formada durante o período de imersão das amostras na solução eletrolítica. A presença desta barreira pode fazer com que as amostras apresentem comportamentos semelhantes apesar de recobertas por filmes com propriedades distintas.

Desta forma, estudos complementares podem ajudar na compreensão do desempenho dos recobrimentos compósitos [22]. Por exemplo, ensaios de polarização potenciodinâmica em menores tempos de imersão podem trazer informações sobre condições em que a camada de óxidos interfaciais é menos espessa. Adicionalmente, a espectroscopia de impedância eletroquímica, em condições adequadas, pode fornecer detalhes a respeito das propriedades das diferentes camadas presentes nos eletrodos recobertos (ou seja, a camada de óxidos e o recobrimento compósito) [82].

A variação de log *P* em função de  $E_{corr}$  para os recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>np é apresentada na **Figura 5.11 (b)**. Ao contrário do observado para os filmes de PAni, uma única reta é observada para as amostras com  $t_{el}$  dentre 20 e 30 min. Da inclinação desta reta é possível determinar, conforme a **Eq. 2.2**, um valor de  $b_a$  igual a 59 mV dec<sup>-1</sup> para a dissolução do ferro nas amostras recobertas pelos filmes compósitos. Este valor é bastante próximo ao observado para os filmes de PAni com menores valores de  $t_{el}$  (66 mV dec<sup>-1</sup>), mostrando que os dois tipos de recobrimentos têm capacidades semelhantes para a inibição da semi-reação anódica. Esta informação sugere que a presença das nanopartículas nos filmes não altera os mecanismos de proteção contra a corrosão da PAni.

Rohwerder *et al.* destacam, ainda, que a presença de partículas com condutividade elétrica favorece a atuação dos filmes poliméricos condutores pois possibilita que o acoplamento galvânico entre o polímero condutor e o metal não se perca pela formação de uma camada isolante de produtos de corrosão [175]. Apesar de apresentar uma condutividade elétrica relativamente baixa, as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np não são isolantes elétricas e permitem que o acoplamento galvânico entre a PAni e o aço ocorra. Entretanto, uma das fases cristalinas presentes na camada passivadora é, também, a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Desta forma, é natural que se observe poucas diferenças de efetividade na proteção contra a corrosão entre os recobrimentos de PAni e os compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np.



**Figura 5.11.** (a) Variação da porosidade estimada para os filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 em função do potencial aplicado durante diferentes tempos de eletrólise. (b) Variação do logaritmo da porosidade estimada em função do potencial de corrosão dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados em diferentes condições. Tempos de eletrólise: (**n**) 20, (**o**) 25, e (**A**) 30 min.  $C_{np} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

# 5.3 Efeito da concentração das nanopartículas de magnetita na solução precursora sobre as propriedades de proteção contra a corrosão dos filmes compósitos

O aumento da concentração das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np causou pequenas variações na resposta eletroquímica dos recobrimentos compósitos, principalmente associadas à modificação da camada passivadora formada durante a eletropolimerização. Desta forma, é esperado que o comportamento dos eletrodos de aço AISI 1020 recobertos pelos filmes compósitos também varie em função desta variável de síntese. A **Figura 5.12** apresenta os perfis de PCA em função do tempo de imersão para os eletrodos recobertos por compósitos eletropolimerizados a partir de diferentes valores de  $C_{np}$ .

Os perfis de PCA mostram duas características principais; primeira, o decaimento mais rápido do potencial em função do tempo, durante a primeira hora, em função do aumento de  $C_{np}$ . Este comportamento indica que recobrimentos mais porosos são formados na presença de maiores concentrações de nanopartículas. O mesmo foi observado por Bagherzadeh *et al.* em seu estudo sobre recobrimentos compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sintetizados quimicamente [56]. Entretanto, Radhakrishnan *et al.* observaram o comportamento oposto para o caso de recobrimentos compósitos de PAni/TiO<sub>2</sub>-nt [52]. Filmes compósitos de polímeros condutores e



**Figura 5.12.** Perfis de PCA, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C, das amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (--) recobrimentos de PAni (--) e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados a partir de soluções (--) 100, (--) 200 e (--) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas. Condições:  $E_{el} = 1,0$  V e  $t_{el} = 20$  min.

TiO<sub>2</sub>-nt eletrossintetizados têm morfologia compacta, conforme descrito por Karpakam *et al.* [53], o que resulta em baixa porosidade e menores taxas de variação do PCA durante a imersão.

A segunda característica diz respeito aos valores de  $E_{CA}$ , apresentados na **Tabela 5.5**. Todos os recobrimentos estudados neste ponto apresentam valores de  $E_{CA}$  mais nobres que o substrato de aço AISI 1020 não recoberto, o que evidencia a proteção oferecida pelos filmes compósitos. Entretanto, o aumento de  $C_{np}$  resulta em um deslocamento catódico dos valores de  $E_{CA}$ . Este comportamento é devido a uma maior quantidade de óxidos formados pelo ataque pela solução eletrolítica durante a imersão: maiores quantidades são formadas quando o recobrimento é mais poroso. Novamente, estes resultados estão de acordo com o exposto e discutido na literatura, embora Radhakrishnan *et al.* destaquem que efeitos eletrônicos (como a criação de junções p-n no caso de nanopartículas semicondutoras) podem contribuir para o mecanismo de proteção [52].

**Tabela 5.5.** Potenciais de circuito aberto e derivadas do potencial em função do logaritmo do tempo<sup>\*</sup> para amostras de aço AISI 1020 recobertas por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletrossintetizados a 1,0 V por 20 min, a partir de diferentes concentrações de nanopartículas

$C_{\rm np}$ / mg L <sup>-1</sup>	$E_{ m ca}$ / V	$dE/d(\log t) / V$
0 (PAni)	-0,564	-0,06
100	-0,560	-0,08
200	-0,580	-0,07
300	-0,595	-0,13

<sup>\*</sup>Referentes às regiões lineares apresentadas na Figura 5.13.



**Figura 5.13.** Variação do PCA em função do logaritmo do tempo, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl a 25 °C, de amostras de aço AISI 1020 recobertas por PAni ( $\blacksquare$ ) e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados a partir de soluções ( $\bullet$ ) 100, ( $\blacktriangle$ ) 200 e ( $\triangledown$ ) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas. Condições:  $E_{el} = 1,0$  V e  $t_{el} = 20$  min.

A **Figura 5.13** apresenta a variação do PCA em função do log *t* para os eletrodos recobertos por filmes compósitos partindo de diferentes concentrações de nanopartículas.

Novamente se observa linearidade entre estas variáveis, indicando a existência de uma etapa do processo corrosivo em que a dissolução dos óxidos interfaciais é limitante [169]. Assim como no caso dos recobrimentos compósitos investigados na *seção 5.2*, não se observa uma tendência clara com relação ao início da região linear. Isto pode estar relacionado às características protetoras dos filmes, que não dependem apenas de sua porosidade.

A variação de  $C_{np}$  provocou pequenas alterações na eletroatividade dos filmes compósitos, conforme discutido na *seção 4.4*. Estas modificações podem interferir no acoplamento galvânico entre metal e recobrimento o que também pode afetar o processo corrosivo no que diz respeito a etapa limitante em cada momento da imersão [72,186]. Os valores de  $dE/d(\log t)$  para amostras de aço AISI 1020 recobertas pela PAni e pelos compósitos obtidos a partir de diferentes valores de  $C_{np}$  são apresentados na **Tabela 5.5**. É notável que  $dE/d(\log t)$  apresenta valores muito próximos para  $C_{np} < 300 \text{ mg L}^{-1}$ . Este resultado sugere que apenas para o maior valor de  $C_{np}$  exista uma porosidade significativamente mais alta a ponto de influenciar a taxa de dissolução dos óxidos interfaciais.

As curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de aço AISI 1020 recobertas por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados partindo de diferentes valores de  $C_{np}$  são mostradas na **Figura 5.14**. São observados perfis semelhantes com relação às curvas das **Figuras 5.3** e **5.9**, indicando a ocorrência dos mesmos processos anódicos e catódicos. É



**Figura 5.14.** Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl à 25 °C e após 3 h de imersão, de amostras de aço AISI 1020 sem (--) e com (--) recobrimentos de PAni (--) e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados a partir de soluções (--) 100, (--) 200 e (--) 300 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas. Condições:  $E_{el} = 1,0$  V e  $t_{el} = 20$  min.

notável que, com o aumento de  $C_{np}$ , as densidades de corrente dos ramos catódicos são deslocadas para menores valores.

Como já discutido, este comportamento é indicativo da formação de uma maior quantidade de óxidos interfaciais durante o tempo de imersão na solução eletrolítica, o que está relacionado a maiores valores de porosidade dos recobrimentos. A inibição do processo catódico em função do aumento da concentração de nanopartículas na solução precursora também é descrita em outros trabalhos [52,56,185], sendo explicada apenas em termos das propriedades de barreira dos recobrimentos. Neste estudo, a barreira física observada está relacionada aos produtos de corrosão formados durante o tempo de imersão.

Os ramos anódicos apresentam perfis característicos da dissolução ativa do substrato, exceto a curva obtida para  $C_{np} = 300 \text{ mg L}^{-1}$ . Neste caso, se observa um comportamento semelhante a passivação, o que indica a presença de uma espessa camada de óxidos interfaciais. Os dois tipos de perfis são descritos na literatura para amostras de aço carbono recobertas por diferentes tipos de compósitos, como PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np [56], PAni/TiO<sub>2</sub>-nt [52,53] e PAni/SiO<sub>2</sub>-np [185]. Estes trabalhos mostram que a existência de regiões de passivação está relacionada não apenas às características do recobrimento, mas também às do meio. Ou seja, meios mais agressivos como as soluções contendo NaCl a 3,5% [52,53,56] ou



**Figura 5.15.** Variação do potencial de corrosão ( $\blacksquare$ ) e da densidade de corrente de corrosão ( $\Box$ ), em função da concentração de nanopartículas na solução precursora, para amostras de aço AISI 1020 recobertas por PAni e PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nas condições:  $E_{el} = 1,0$  V e  $t_{el} = 20$  min.

HCl a 1,0 mol  $L^{-1}$  [185] podem contribuir para a formação de uma camada de passivação devido à formação de maiores quantidades de produtos de corrosão. Naturalmente, a passivação só ocorre nos casos em que o recobrimento é capaz de evitar a dissolução destes óxidos.

Os valores de  $E_{corr}$  e  $j_{corr}$  determinados para as amostras de aço AISI 1020 recobertas por filmes compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados a partir de diferentes valores de  $C_{np}$ são apresentados na **Tabela 5.6**. A variação destes parâmetros em função de  $C_{np}$  é observada na **Figura 5.15**. Observa-se um deslocamento catódico dos valores de  $E_{corr}$  em função de  $C_{np}$ e, considerando os perfis de PCA da **Figura 5.12** e de polarização potenciodinâmica da **Figura 5.13**, o deslocamento pode ser atribuído a um aumento da porosidade dos recobrimentos e à inibição do processo catódico.

Este comportamento foi observado por Bagherzadeh *et al.* [56] em seu estudo sobre eletrodos de aço recobertos por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np sintetizados quimicamente. Embora os autores tenham observado um deslocamento catódico de  $E_{corr}$  para todas as condições de recobrimento, o deslocamento máximo ocorre para diferentes concentrações iniciais do compósito na solução precursora dos filmes em função da proporção entre PAni e nanopartículas utilizada. O oposto ocorre quando se utilizam recobrimentos do tipo PAni/TiO<sub>2</sub>-nt, o que é explicado em termos da maior uniformidade dos filmes compósitos em

**Tabela 5.6.** Potenciais e densidades de corrente de corrosão para amostras de aço AISI 1020 recobertas por compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np, eletrossintetizados a 1,0 V por 20 min, a partir de diferentes concentrações de nanopartículas

$C_{\rm np}$ / mg ${ m L}^{-1}$	$E_{\rm corr}$ / V	$j_{\rm corr}$ / $\mu { m A~cm}^{-2}$
0 (PAni)	-0,567	1,59
100	-0,584	1,08
200	-0,618	0,44
300	-0,699	0,35

relação aos de PAni (ou seja, a diminuição da porosidade dos filmes) [53,55] e de efeitos eletrônicos promovidos pela presença de nanopartículas semicondutoras dispersas na matriz de PAni [52].

Os valores de  $j_{corr}$ , da mesma forma, diminuem em função do aumento de  $C_{np}$ . Este comportamento também decorre da formação de espessas camadas de óxidos interfaciais para os recobrimentos com maiores porosidades. De fato, conforme se observa na **Figura 5.16**, os valores de porosidade aumentam em função do aumento de  $C_{np}$ , especialmente para 300 mg L<sup>-1</sup>. É importante destacar que o comportamento para esta concentração pode ocorrer não apenas devido aos óxidos formados durante o ataque pela solução eletrolítica, mas também à camada formada durante o processo de eletropolimerização, conforme discutido na *seção 4.2*. A diminuição de j<sub>corr</sub> em função do aumento da concentração de nanopartículas utilizadas é reportada por outros autores, sendo normalmente explicada em termos da melhora da proteção pelo efeito barreira dos recobrimentos [52,56].

Na **Figura 5.16** pode se observar, ainda, que existe uma relação linear entre log *P* e  $E_{corr}$ , para as condições em que esta última apresenta valores mais nobres, conforme previsto de acordo com a **Eq. 2.2**. Este resultado sugere que os recobrimentos formados para  $C_{np} = 300$  mg L<sup>-1</sup> possuem propriedades diferentes dos demais. Esta é a mesma tendência observada quanto ao teor relativo da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formada durante o início da eletropolimerização, conforme mostra a **Figura 4.16**.

Desta forma, é possível que esta condição favoreça a formação de recobrimentos com maior porosidade devido à deposição massiva de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np durante a eletrossíntese dos filmes. Por sua vez, às condições que apresentam linearidade, pode-se determinar um valor de  $b_a = 113$  mV déc<sup>-1</sup>. Este valor é significativamente maior que os determinados anteriormente e indica maior inibição do processo anódico. É possível que esta característica também decorra da deposição das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np na superfície do eletrodo durante o processo de eletropolimerização.



**Figura 5.16.** Variação da porosidade percentual em função da concentração de nanopartículas na solução precursora (**■**), e do logaritmo da porosidade em função do potencial de corrosão ( $\Box$ ), para amostras de aço AISI 1020 recobertas por PAni e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletrossintetizados nas condições:  $E_{el} = 1,0$  V e  $t_{el} = 20$  min.

### 5.4 Estruturação dos recobrimentos compósitos

Com base nos resultados observados pelas diferentes técnicas de caracterização e pelos testes de corrosão, é possível concluir que os recobrimentos compósitos se estruturam conforme ilustrado na **Figura 5.17**.

A camada de passivação que se forma sobre a superfície do aço AISI 1020 é composta por uma mistura de diferentes óxidos de ferro. Estes óxidos provêm da dissolução do  $FeC_2O_4.2H_2O$  inicialmente formado devido à reação entre os íons  $Fe^{2+}$  (provenientes da dissolução do aço) e dos íons  $HC_2O_4^-$  (provenientes da solução precursora). A camada de passivação também contém  $Fe_3O_4$ -np que se adsorvem devido à polarização do eletrodo de aço durante a eletropolimerização. Esta camada contribui com a proteção do substrato, já que atua como uma barreira física, embora sua porosidade possa prejudicar esta proteção. A principal contribuição desta camada é, portanto, a adesão do polímero que se forma em sua superfície.



Figura 5.17. Ilustração das diferentes camadas que estruturam os recobrimentos compósitos de  $PAni/Fe_3O_4$ -np eletrossintetizados.

A camada de PAni contendo as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np é a principal responsável pela proteção contra a corrosão do substrato metálico. Nas condições de síntese que favorecem a menor porosidade, esta camada pode dificultar a difusão das espécies envolvidas no processo corrosivo. Entretanto, a principal contribuição desta camada vem dos efeitos eletroquímicos que proporcionam a proteção contra a corrosão, conforme a representado pela **Figura 1.3**. A presença das nanopartículas contribui para este efeito protetor devido ao reforço das propriedades eletroquímicas da PAni.

### 5.5 Conclusões Parciais

Os resultados discutidos neste Capítulo permitem concluir que:

- Os recobrimentos de PAni e compósitos de PAni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np eletropolimerizados sobre o aço AISI 1020 apresentam características protetoras, conforme verificado pelos perfis de potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica.
- Os deslocamentos de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão variam de parâmetros operacionais como o potencial e o tempo de eletropolimerização, bem como da concentração de nanopartículas de magnetita.
- Verificou-se, por métodos eletroquímicos, que a porosidade é um parâmetro decisivo no que diz respeito à proteção contra a corrosão. Apenas os recobrimentos com baixa porosidade apresentam características satisfatórias na proteção contra a corrosão.
- O aumento de todos os parâmetros de síntese resulta em maiores valores de porosidade, o que decorre da maior taxa de formação da PAni ou maior quantidade de produto formado. Pode-se obter recobrimentos com desempenhos satisfatórios nas condições: 0,9 ≤ E<sub>el</sub> ≤ 1,1 V, 20 ≤ t<sub>el</sub> ≤ 30 min e C<sub>np</sub> ≤ 200 mg L<sup>-1</sup>.
- A porosidade dos filmes influencia os parâmetros de corrosão. O potencial de corrosão é afetado pela porosidade na medida em que esta prejudica a inibição da dissolução do

substrato. Já a densidade de corrente de corrosão é afetada pela porosidade na medida em que maiores quantidades de óxidos interfaciais se formam durante o tempo de imersão na solução eletrolítica. Assim, neste trabalho, o potencial de corrosão dá melhores indícios a respeito do desempenho dos recobrimentos poliméricos e compósitos.

Considerando o potencial de corrosão, filmes de PAni com melhor desempenho podem ser obtidos nas condições: E<sub>el</sub> = 0,9 V e t<sub>el</sub> = 20 min. Já para os filmes compósitos, melhores desempenhos frente à corrosão podem ser obtidos nas condições: E<sub>el</sub> = 1,0 V, t<sub>el</sub> = 20 min e C<sub>np</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>.

## Capítulo 6

## **Considerações Finais**

**E** m vista dos resultados apresentados e discutidos nos Capítulos de 3 a 5, são apresentadas as conclusões desta Tese. Sugestões de trabalhos futuros também são apresentadas, não apenas com base nos pontos deste trabalho que ainda podem ser explorados, mas também considerando as tendências dos estudos observados nos últimos anos. As contribuições geradas por este trabalho são listadas, incluindo as que estão em etapa de redação.

### 6.1 Conclusões

O trabalho realizado permite concluir a respeito de diferentes aspectos relacionados ao crescimento de filmes de polianilina e compósitos de polianilina e nanopartículas de  $Fe_3O_4$ , pelo processo de eletropolimerização sobre o aço AISI 1020 em potenciais constantes, bem como sobre a proteção contra a corrosão do substrato metálico oferecida por estes recobrimentos.

O método potenciostático é adequado para a eletropolimerização da anilina em solução contendo ácido oxálico a 0,3 mol L<sup>-1</sup>. A variação dos parâmetros de eletrólise, ou seja, o potencial e o intervalo de tempo da eletropolimerização, resulta em diferentes características dos filmes obtidos. Assim, neste trabalho, foram utilizados potenciais entre 0,9 e 1,3 V e tempos entre 20 e 40 minutos. O aumento do potencial de eletrólise resulta em modificações das características da camada passivadora formada sobre o aço. Por sua vez, o aumento de ambos os parâmetros altera a morfologia dos recobrimentos sintetizados devido à formação de aglomerados poliméricos da superfície dos eletrodos de aço. Tais aglomerados contribuem com o aumento da porosidade dos filmes, o que influencia a resposta eletroquímica destes.

Um estudo por voltametria cíclica mostrou que os diferentes eletrodos recobertos apresentam maiores porosidades em função dos parâmetros de eletrólise, conforme verificado pela redução de carga voltamétrica durante o decorrer dos ciclos. O aumento da porosidade favorece a modificação da interface entre o eletrodo de aço e o recobrimento de PAni, aumentando sua resistividade e prejudicando os processos de oxirredução característicos da PAni. Por outro lado, os recobrimentos eletropolimerizados não apresentam alterações de suas estruturas químicas, conforme verificado por espectroscopia na região do infravermelho, em função da alteração dos parâmetros de eletrólise.

Da mesma forma, a variação dos parâmetros de eletrólise resultou em alterações morfológicas dos filmes compósitos de polianilina e nanopartículas de magnetita. A presença das nanopartículas na solução precursora também resulta em alterações das características das camadas passivadoras formadas sobre o aço, principalmente para maiores concentrações iniciais de nanopartículas. Os resultados sugerem que a presença das nanopartículas na solução precursora pode interferir no mecanismo de nucleação dos filmes. A incorporação das nanopartículas provoca um pequeno aumento da porosidade dos filmes, conforme indicado pelo estudo por voltametria cíclica. Adicionalmente, esta incorporação também favorece a formação de aglomerados disformes, enquanto os aglomerados de PAni são formados preferencialmente por estruturas dendríticas. Este efeito pode estar relacionado com a taxa de

crescimento do recobrimento, que é maior na presença das nanopartículas.

Os estudos por voltametria cíclica também indicam que a incorporação das nanopartículas contribui para o aumento da eletroatividade dos recobrimentos, o que está de acordo com o ligeiro aumento do estado de oxidação do polímero constatado pela espectroscopia na região do infravermelho. A variação da concentração das nanopartículas na solução precursora mostrou que este parâmetro contribui para eletroatividade e o aumento do estado de oxidação dos recobrimentos embora também provoque um aumento de suas porosidades. O teor de ferro incorporado aos recobrimentos é menor para com o aumento dos parâmetros de eletrólise e da concentração das nanopartículas em solução, o que é coerente com o efeito catalítico das nanopartículas na polimerização da anilina.

A aplicação dos recobrimentos poliméricos e compósitos na proteção contra a corrosão do aço AISI 1020 em solução contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl mostrou que, uma vez que os recobrimentos tinham propriedades semelhantes em termos de eletroatividade e estrutura química, o fator decisivo para seus desempenhos foi a porosidade. Os recobrimentos de polianilina e compósitos proporcionaram deslocamentos do potencial de corrosão do aço de até 221 mV e reduções da densidade de corrente de corrosão em até 90%, após 3 h de imersão na solução eletrolítica. Os maiores deslocamentos do potencial de corrosão estão relacionados com as menores porosidades enquanto as maiores reduções das densidades de corrente de corrosão foram observadas para os recobrimentos mais porosos, o que se explica pela maior formação de produtos de corrosão na interface entre metal e recobrimento.

Por fim, conclui-se que recobrimentos constituídos de polímeros condutores e nanopartículas de óxidos metálicos com bons desempenhos na inibição da corrosão podem ser obtidos pela eletropolimerização dos compósitos diretamente sobre a superfície metálica, o que torna o processo de recobrimento mais simples. A efetividade dos recobrimentos pode ser melhorada pelo ajuste de variáveis operacionais facilmente controladas, como os parâmetros da eletrólise e a composição da solução precursora. É necessário que os parâmetros sejam otimizados para a obtenção de filmes com baixas porosidades, uma vez que esta característica está intimamente relacionada ao desempenho dos recobrimentos protetores.

### 6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Considerando os resultados obtidos e tópicos de interesse no estudo de recobrimentos protetores, algumas sugestões podem ser feitas:

• Em diversos estudos os recobrimentos de polianilina são utilizados como *primer*; desta forma, a utilização de uma segunda camada polimérica, sobre o recobrimento

compósito à base de polianilina é uma evolução natural deste trabalho. Polímeros do tipo epóxido [187], poli(acrilato) [188] e poli(uretana) [189] apresentam fortes interações químicas com a polianilina, tornando-os candidatos promissores em termos de adesão entre as camadas protetoras.

- Além do desempenho dos recobrimentos multicamadas, avaliado por ensaios de corrosão eletroquímica, é importante a determinação da adesão dos recobrimentos sobre a superfície metálica por ensaios normatizados, conforme a ABNT NBR 11003-2009 (Tintas Determinação da aderência) ou a ASTM D3359-17 (*Standard test methods for rating adhesion by tape test*).
- Diferentes nanoestruturas podem ser utilizadas como reforço para os recobrimentos eletropolimerizados. Diversos estudos utilizam TiO<sub>2</sub> [52], CeO<sub>2</sub> [190] e ZnO [191] na obtenção de compósitos com matrizes poliméricas, embora a utilização de materiais como ZrO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> podem ainda ser exploradas [192], tendo em vista as características inibidoras destes óxidos. Adicionalmente, nanoestruturas condutoras como nanopartículas metálicas [175] e nanomateriais carbonáceos [193] podem ser utilizadas a fim de garantir o contato elétrico entre a matriz polimérica condutora e o substrato metálico. A morfologia das nanoestruturas também pode ser variada, uma vez que nanopartículas esféricas permitem que a solução eletrolítica permeie pelo recobrimento com facilidade comparativamente a estruturas alongadas ou lamelares [71].
- A espessura e a homogeneidade dos recobrimentos compósitos podem influenciar em seu desempenho. A concentração e a distribuição das nanopartículas no recobrimento compósito, bem como sua espessura, podem ser avaliadas pela espectroscopia de emissão óptica em descargas luminescentes (*glow discharge optical emission spectroscopy*, GDOES) [194].
- Lyon *et al.* destacam que heterogeneidades presentes nos recobrimentos poliméricos são decisivas para seu desempenho, uma vez que regiões com menores graus de entrecruzamento entre as cadeias poliméricas também permitem que a solução eletrolítica permeie com facilidade através dos recobrimentos [71]. Assim, estudos futuros devem contribuir para a compreensão das condições que geram recobrimentos compósitos mais uniformes, o que deve levar em consideração, também, as heterogeneidades superficiais provenientes da microestrutura do substrato metálico. Nestes estudos, técnicas eletroquímicas com alta resolução espacial, como a técnica de

varredura por eletrodo vibrante (*scanning vibrating electrode technique*, SVET) e a espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (*localized electrochemical impedance spectroscopy*, LEIS), poderão contribuir para a observação de nãouniformidade nos recobrimentos. Adicionalmente, a técnica de varredura por eletrodo íon-seletivo (*scanning ion-selective electrode technique*, SIET) pode ser uma importante ferramenta no monitoramento das variações de pH decorrentes do processo corrosivo e pode ser utilizada complementarmente à SVET ou à LEIS.

### 6.3 Contribuições à literatura

Além das apresentações em eventos científicos, o trabalho desenvolvido resultou na publicação de um artigo. Outros três trabalhos estão em fase de redação, conforme listado.

- Franco GT, Santos LHE, Cruz CMGS, Motheo AJ. Effect of the solvent on growth and properties of polyaniline-based composite films. J Solid State Electrochem. 2018; 22(5):1339-1347.
- Santos LHE, Motheo AJ. *Electrochemical properties of polyaniline films electrosynthesized on carbon steel*. **Em redação**.
- Santos LHE, Motheo AJ. Electropolymerization of polyaniline/magnetite nanoparticles composite films on carbon steel: effect of the operational variables on the electrochemical properties of the films. Em redação.
- Santos LHE, Motheo AJ. Effect of coating porosity on the corrosion protection of carbon steel by electropolymerized polyaniline/magnetite nanoparticles composite films. Em redação.

### Referências

- 1. CALLISTER JR WD. *Materials Science and Engineering: an Introduction*. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd; 2007. 953 p.
- 2. INZELT G, PINERI M, SCHULTZE JW, VOROTYNTSEV MA. *Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects*. **Electrochim Acta**. 2000;45(15–16):2403–21.
- 3. MACDIARMID AG. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). Angew Chemie Int Ed. 2001;40(14):2581–90.
- 4. PRON A, RANNOU P. *Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors*. **Prog Polym Sci**. 2002;27(1):135–90.
- 5. HEEGER AJ. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). Angew Chemie Int Ed. 2001;40(14):2591–611.
- 6. GOSPODINOVA N, TERLEMEZYAN L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. **Prog Polym Sci**. 1998;23(8):1443–84.
- 7. KANG E. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Prog Polym Sci**. 1998;23(2):277–324.
- 8. CAO Y, SMITH P, HEEGER AJ. *Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers*. **Synth Met.** 1992;48(1):91–7.
- 9. GENIÈS EM, BOYLE A, LAPKOWSKI M, TSINTAVIS C. *Polyaniline: A historical survey*. **Synth Met**. 1990;36(2):139–82.
- 10. SAPURINA IY, SHISHOV MA. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. In: GOMES AS, editor. New Polymers for Special Application. 1st ed. Rijeka: InTech Open; 2012. p. 251–312.
- 11. CIRIC-MARJANOVIC G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synth Met**. 2013;177:1–47.
- 12. MACDIARMID AG, CHIANG J-C, HALPERN M, HUANG W-S, MU S-L, NANAXAKKARA LD, WU SW, YANIGER SI. "Polyaniline": Interconversion of Metallic and Insulating Forms. Mol Cryst Liq Cryst. 1985;121(1–4):173–80.
- 13. CAO Y, ANDREATTA A, HEEGER AJ, SMITH P. *Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline*. **Polymer (Guildf)**. 1989;30(12):2305–11.
- 14. MORAES SR, HUERTA-VILCA D, MOTHEO AJ. *Characteristics of polyaniline synthesized in phosphate buffer solution*. **Eur Polym J**. 2004;40(9):2033–41.
- 15. MOTHEO AJ, SANTOS JR, VENANCIO EC, MATTOSO LHC. Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. Polymer (Guildf). 1998;39(26):6977–82.

- 16. KONYUSHENKO EN, STEJSKAL J, ŠEDĚNKOVÁ I, TRCHOVÁ M, SAPURINA I, CIESLAR M, PROKES J. *Polyaniline nanotubes: Conditions of formation*. **Polym Int**. 2006;55(1):31–9.
- 17. LI C, BAI H, SHI G. *Conducting polymer nanomaterials: Electrosynthesis and applications*. **Chem Soc Rev**. 2009;38(8):2397–409.
- 18. HEINZE J, FRONTANA-URIBE BA, LUDWIGS S. *Electrochemistry of Conducting Polymers* - *Persistent Models and New Concepts*. **Chem Rev**. 2010;110(8):4724–71.
- GVOZDENOVIĆ MM, JUGOVIĆ BZ, STEVANOVIĆ JS, TRIŠOVIĆ TL, GRGUR BN. Electrochemical Polymerization of Aniline. In: SCHAB-BALCERZAK E, editor. Electropolymerization. 1st ed. Rijeka: InTech Open; 2011. p. 77–96.
- 20. BOEVA ZA, SERGEYEV VG. *Polyaniline: Synthesis, properties, and application.* Polym Sci Ser C. 2014;56(1):144–53.
- 21. MEERHOLZ K, HEINZE J. Influence of chain length and defects on the electrical conductivity of conducting polymers. **Synth Met**. 1993;55–57(2–3):5040–5.
- 22. REVIE RW, UHLIG HH. Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering. 4th ed. Hoboken: Wiley-Interscience Publications; 2008. 513 p.
- 23. GENTIL V. Corrosão. 5a. Rio de Janeiro: LTC; 2007. 353 p.
- 24. HUGHES AE, COLE IS, MUSTER TH, VARLEY RJ. Designing green, self-healing coatings for metal protection. NPG Asia Mater. 2010;2(4):143–51.
- 25. ZHELUDKEVICH ML, TEDIM J, FERREIRA MGS. "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. Electrochim Acta. 2012;82:314–23.
- 26. DENNIS R V, PATIL V, ANDREWS JL, ALDINGER JP, YADAV GD, BANERJEE S. *Hybrid nanostructured coatings for corrosion protection of base metals: a sustainability perspective.* **Mater Res Express**. 2015;2:032001.
- KOCH G, VARNEY J, THOMPSON N, MOGHISSI O, GOULD M, PAYER J. International measures of prevention, application and economics of corrosion technology study [Internet]. Houston: NACE International. Disponível em: http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf. Acesso em: 15 jun 2019; 2016.
- 28. MOTHEO AJ, BISANHA LD. Adhesion of polyaniline on metallic surfaces. In: MOTHEO AJ, editor. Aspects on Fundaments and Applications of Conducting Polymers. 1st ed. Rijeka: InTech Open; 2012. p. 19–40.
- 29. CROLL SG. Electrolyte transport in polymer barrier coatings: perspectives from other disciplines. **Prog Org Coatings**. 2018;124:41–8.
- 30. TWITE RL, BIERWAGEN GP. *Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys.* **Prog Org Coatings**. 1998;33(2):91–100.
- 31. OLAJIRE AA. *Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures.* **J Mol Liq**. 2018;269:572–606.

- 32. MONTEMOR MF. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. Surf Coatings Technol. 2014;258:17–37.
- 33. DEBERRY DW. *Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating.* **J Electrochem Soc**. 1985;132(5):1022.
- TROCH-NAGELS G, WINAND R, WEYMEERSCH A, RENARD L. Electron conducting organic coating of mild steel by electropolymerization. J Appl Electrochem. 1992;22(8):756– 64.
- RACICOT R, CLARK RL, LIU H-B, YANG SC, ALIAS MN, BROWN R. Thin film conductive polymers on aluminum surfaces: interfacial charge-transfer and anticorrosion aspects. In: YANG SC, CHANDRASEKHAR P, editors. Proceedings of the SPIE volume 2528, Optical and Photonic Applications of Electroactive Conducting Polymers. Bellingham: SPIE; 1995. p. 252–8.
- 36. BRUSIC V, ANGELOPOULOS M, GRAHAM T. Use of Polyaniline and Its Derivatives in Corrosion Protection of Copper and Silver. J Electrochem Soc. 1997;144(2):436–42.
- 37. SPINKS GM, DOMINIS AJ, WALLACE GG, TALLMAN DE. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals. J Solid State Electrochem. 2002;6(2):85–100.
- 38. SCHAUER T, JOOS A, DULOG L, EISENBACH CD. *Protection of iron against corrosion with polyaniline primers.* **Prog Org Coatings**. 1998;33(1):20–7.
- 39. LU W-K, ELSENBAUMER RL, WESSLING B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. **Synth Met**. 1995;71(1–3):2163–6.
- 40. KINLEN PJ, SILVERMAN DC, JEFFREYS CR. *Corrosion protection using polyaniline coating formulations*. **Synth Met**. 1997;85(1–3):1327–32.
- 41. TALLMAN DE, SPINKS G, DOMINIS A, WALLACE GG. Electroactive conducting polymers for corrosion control, Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals. J Solid State Electrochem. 2002;6(2):73–84.
- 42. DESHPANDE PP, JADHAV NG, GELLING VJ, SAZOU D. Conducting polymers for corrosion protection: a review. J Coatings Technol Res. 2014;11(4):473–94.
- 43. ATES M. A review on conducting polymer coatings for corrosion protection. J Adhes Sci Technol. 2016;30(14):1510–36.
- 44. ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ G. *Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals*. **Synth Met**. 2013;170:31–56.
- 45. KAUSAR A. Corrosion prevention prospects of polymeric nanocomposites: A review. J Plast Film Sheeting. 2018;35(2):181–202.
- CONG HN, DE LA GARZA GUADARRAMA V, GAUTIER JL, CHARTIER P. Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Mixed Valence Oxide Nanoparticles/Polypyrrole Composite Electrodes for Oxygen Reduction. J New Mater Electrochem Syst. 2002;5(1):35–40.
- 47. LIU Y-C, GER M-D. *Modification of electropolymerized polypyrrole with Na+montmorillonite*. Chem Phys Lett. 2002;362(5–6):491–6.

- 48. BAGHERZADEH M, HADDADI H, IRANPOUR M. Electrochemical evaluation and surface study of magnetite/PANI nanocomposite for carbon steel protection in 3.5% NaCl. Prog Org Coatings. 2016;101:149–60.
- 49. IZADI M, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. Synthesis and characterization of an advanced layer-by-layer assembled  $Fe_3O_4$ /polyaniline nanoreservoir filled with Nettle extract as a green corrosion protective system. J Ind Eng Chem. 2018;57:263–74.
- 50. JLASSI K, RADWAN AB, SADASIVUNI KK, MRLIK M, ABDULLAH AM, CHEHIMI MM, KRUPA I. Anti-corrosive and oil sensitive coatings based on epoxy/polyaniline/magnetite-clay composites through diazonium interfacial chemistry. Sci Rep. 2018;8(1):13369.
- 51. LIU Y-C, TSAI C-J. Characterization and enhancement in conductivity and conductivity stability of electropolymerized polypyrrole/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. J Electroanal Chem. 2002;537(1–2):165–71.
- 52. LIU Y-C, HUANG J-M, TSAI C-E, CHUANG TC, WANG C-C. *Effect of TiO*<sub>2</sub> nanoparticles on the electropolymerization of polypyrrole. **Chem Phys Lett**. 2004;387(1–3):155–9.
- 53. SATHIYANARAYANAN S, AZIM SS, VENKATACHARI G. A new corrosion protection coating with polyaniline–TiO<sub>2</sub> composite for steel. **Electrochim Acta**. 2007;52(5):2068–74.
- 54. SATHIYANARAYANAN S, AZIM SS, VENKATACHARI G. *Preparation of polyaniline– Fe*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> *composite and its anticorrosion performance*. **Synth Met**. 2007;157(18–20):751–7.
- 55. RADHAKRISHNAN S, SIJU CR, MAHANTA D, PATIL S, MADRAS G. Conducting polyaniline–nano-TiO<sub>2</sub> composites for smart corrosion resistant coatings. Electrochim Acta. 2009;54(4):1249–54.
- KARPAKAM V, KAMARAJ K, SATHIYANARAYANAN S. Electrosynthesis of PANI-Nano TiO<sub>2</sub> Composite Coating on Steel and Its Anti-Corrosion Performance. J Electrochem Soc. 2011;158(12):C416.
- 57. JANÁKY C, KORMÁNYOS A, VISY C. *Magnetic hybrid modified electrodes, based on magnetite nanoparticle containing polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. J Solid State Electrochem. 2011;15(11–12):2351–9.
- 58. PAGOTTO JF, RECIO FJ, MOTHEO AJ, HERRASTI P. *Multilayers of PAni/n-TiO2 and PAni* on carbon steel and welded carbon steel for corrosion protection. **Surf Coatings Technol**. 2016;289:23–8.
- 59. DE ARAÚJO ACV, DE OLIVEIRA RJ, ALVES S, DE AZEVEDO WM. Localized to longrange conductivity in polyaniline/magnetite nanocomposites followed by dielectric relaxation spectroscopy. **Colloid Polym Sci**. 2015;293(6):1675–83.
- 60. SILVA ALVC, MEI PR. Aços e ligas especiais. 3a. São Paulo: Edgard Blucher; 2010. 664 p.
- 61. SELÇUK B, IPEK R, KARAMIŞ MB. A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels. J Mater Process Technol. 2003;141(2):189–96.
- 62. SOUZA SA DE. Composição química dos aços. São Paulo: Edgard Blücher; 2006. 134 p.

- 63. CORNELL RM, SCHWERTMANN U. *The Iron Oxides. In: Iron Oxides in the Laboratary.* 2nd ed. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2007. p. 703.
- 64. VIALI WR, NUNES ES, SANTOS CC, SILVA SW, ARAGÓN FH, COAQUIRA JAH, MORAIS PC, JAFELICCI JR M. *PEGylation of SPIONs by polycondensation reactions: A new strategy to improve colloidal stability in biological media*. J Nanoparticle Res. 2013;15(8):1824.
- 65. LU A-H, SALABAS EL, SCHÜTH F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. Angew Chemie Int Ed. 2007;46(8):1222–44.
- 66. GEE SH, HONG YK, ERICKSON DW, PARK MH, SUR JC. Synthesis and aging effect of spherical magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles for biosensor applications. **J Appl Phys**. 2003;93(10):7560–2.
- 67. MÜRBE J, RECHTENBACH A, TÖPFER J. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. Mater Chem Phys. 2008;110(2–3):426–33.
- 68. DEL CAMPO A, SEN T, LELLOUCHE J-P, BRUCE IJ. Multifunctional magnetite and silicamagnetite nanoparticles: Synthesis, surface activation and applications in life sciences. J Magn Magn Mater. 2005;293(1):33–40.
- 69. TSONOS C, ZOIS H, KANAPITSAS A, SOIN N, SIORES E, PEPPAS GD, PYRGIOTI EC, SANIDA A, STAVOPROULOS SG, PSARRAS GC. *Polyvinylidene fluoride/magnetite nanocomposites: Dielectric and thermal response.* **J Phys Chem Solids**. 2019;129:378–86.
- CABRERA L, GUTIERREZ S, MENENDEZ N, MORALES MP, HERRASTI P. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. Electrochim Acta. 2008;53(8):3436–41.
- 71. LYON SB, BINGHAM R, MILLS DJ. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Prog Org Coatings**. 2017;102:2–7.
- 72. ROHWERDER M, MICHALIK A. Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success? Electrochim Acta. 2007;53(3):1300–13.
- 73. GENIES EM, LAPKOWSKI M. Spectroelectrochemical evidence for an intermediate in the electropolymerization of aniline. J Electroanal Chem. 1987;236(1–2):189–97.
- 74. CAMALET JL, LACROIX JC, AEIYACH S, CHANE-CHING K, LACAZE PC. *Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel*. **J Electroanal Chem**. 1996;416(1–2):179–82.
- 75. CAMALET JL, LACROIX JC, AEIYACH S, CHANE-CHING K, LACAZE PC. *Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium*. **Synth Met**. 1998;93(2):133–42.
- 76. SANTOS JR, MATTOSO LHC, MOTHEO AJ. *Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films*. **Electrochim Acta**. 1998;43(3–4):309–13.
- 77. SANTOS LHE, BRANCO JSC, GUIMARÃES IS, MOTHEO AJ. Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials. Surf Coatings Technol. 2015;275:26–31.

- CHEN J, ZHU X. Ionic liquid coated magnetic core/shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles for the separation/analysis of linuron in food samples. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc. 2015;137:456–62.
- 79. BOCKRIS JO, REDDY AKN. *Modern Electrochemistry. Volume 1: Ionics*. 2nd ed. New York: Kluwer Academic Publishers; 2002. 824 p.
- 80. BRETT CMA, BRETT AMO. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford: Oxford University Press; 1993. 443 p.
- 81. MCCAFFERTY E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. Corros Sci. 2005;47(12):3202–15.
- 82. LORENZ WJ, MANSFELD F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. Corros Sci. 1981;21(9–10):647–72.
- 83. AMIN MA, ABD EL-REHIM SS, EL-SHERBINI EEF, BAYOUMI RS. *The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies.* Electrochim Acta. 2007;52(11):3588–600.
- 84. HERRASTI P, DEL RIO AI, RECIO J. *Electrodeposition of homogeneous and adherent polypyrrole on copper for corrosion protection.* **Electrochim Acta**. 2007;52(23):6496–501.
- 85. INZELT G. Conductinh polymers: past, present and future. J Electrochem Sci Eng. 2018;8(1):3–37.
- 86. MARTYAK NM, MCANDREW P, MCCASKIE JE, DIJON J. *Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium*. **Prog Org Coatings**. 2002;45(1):23–32.
- 87. FENELON AM, BRESLIN CB. An investigation into the degradation of polyaniline films grown on iron from oxalic acid. **Synth Met**. 2004;144(2):125–31.
- 88. D'ANTONIO MC, WLADIMIRSKY A, PALACIOS D, COGGIOLA L, GONZÁLEZ-BARÓ AC, BARAN EJ, MERCADER RC. Spectroscopic investigations of iron(II) and iron(III) oxalates. J Braz Chem Soc. 2009;20(3):445–50.
- 89. MARTYAK NM. Chronoamperometric studies during the polymerization of aniline from an oxalic acid solution. Mater Chem Phys. 2003;81(1):143–51.
- 90. SAZOU D, GEORGOLIOS C. Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions. J Electroanal Chem. 1997;429(1–2):81–93.
- 91. ANGERMANN A, TÖPFER J. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate. J Mater Sci. 2008;43(15):5123–30.
- 92. SHEBANOVA ON, LAZOR P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe2O4): A new assignment for the vibrational spectrum. J Solid State Chem. 2003;174(2):424–30.
- 93. IROH JO, ZHU Y, SHAH K, LEVINE K, RAJAGOPALAN R, UYAR T, DONLEY M, MANTZ R, JOHNSON J, VOEVODIN NN, BALBYSHEV VN, KHRAMOV AN. Electrochemical synthesis: A novel technique for processing multi-functional coatings. **Prog Org Coati**ngs. 2003;47(3–4):365–75.

- QUILLARD S, LOUARN G, LEFRANT S, MACDIARMID AG. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. Phys Rev B. 1994;50(17):12496–508.
- 95. TRCHOVÁ M, MORÁVKOVÁ Z, BLÁHA M, STEJSKAL J. Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films. **Electrochim Acta**. 2014;122:28–38.
- 96. BERNARD M-C, HUGOT-LE GOFF A. *Raman spectroscopy for the study of polyaniline*. Synth Met. 2002;85(1–3):1145–6.
- 97. SMIE A, SYNOWCZYK A, HEINZE J, ALLE R, TSCHUNCKY P, GÖTZ G, BAUERLE P. β,β-Disubstituted oligothiophenes, a new oligomeric approach towards the synthesis of conducting polymers. J Electroanal Chem. 1998;452(1):87–95.
- 98. GRGUR BN. *On the role of aniline oligomers on the corrosion protection of mild steel*. Synth Met. 2014;187(1):57–60.
- 99. ABALYAEVA V V., EFIMOV ON. Synthesis and electrochemical behavior of polyaniline doped by electroactive anions. **Russ J Electrochem**. 2011;47(11):1299–306.
- KIM E, KANG N, MOON J-J, CHOI M. A Comparative Study of Potentiodynamic and Potentiostatic Modes in the Deposition of Polyaniline. Bull Korean Chem Soc. 2016;37(9):1445–52.
- 101. SYUGAEV A V., MARATKANOVA AN, SHAKOV AA, LYALINA N V., SMIRNOV DA. Polyaniline films electrodeposited on iron from oxalic acid solution: spectroscopic analysis of chemical structure. J Solid State Electrochem. 2018;22(10):3171–82.
- 102. MARJANOVIĆ B, JURANIĆ I, ĆIRIĆ-MARJANOVIC G. Revised mechanism of Boyland-Sims oxidation. J Phys Chem A. 2011;115(15):3536–50.
- 103. STEJSKAL J, SAPURINA I, TRCHOVÁ M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Prog Polym Sci**. 2010;35(12):1420–81.
- 104. CÓRDOVA R, DEL VALLE MA, ARRATIA A, GÓMEZ H, SCHREBLER R. Effect of anions on the nucleation and growth mechanism of polyaniline. J Electroanal Chem. 1994;377(1– 2):75–83.
- OTERO TF, BOYANO I. Comparative Study of Conducting Polymers by the ESCR Model. J Phys Chem B. 2003;107(28):6730–8.
- 106. GUO Y, ZHOU Y. Polyaniline nanofibers fabricated by electrochemical polymerization: A mechanistic study. Eur Polym J. 2007;43(6):2292–7.
- 107. ZHANG L, LONG Y, CHEN Z, WAN M. *The effect of hydrogen bonding on self-assembled polyaniline nanostructures*. **Adv Funct Mater**. 2004;14(7):693–8.
- 108. HWANG BJ, SANTHANAM R, WU CR, TSAI YW. Nucleation and growth mechanism for the electropolymerization of aniline on highly oriented pyrolytic graphite at higher potentials. J Solid State Electrochem. 2001;5(4):280–6.
- 109. VENANCIO EC, COSTA CAR, MACHADO SAS, MOTHEO AJ. *AFM study of the initial stages of polyaniline growth on ITO electrode*. **Electrochem commun**. 2001;3(5):229–33.

- 110. SAPURINA I, STEJSKAL J. *The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures*. **Polym Int**. 2008;57(12):1295–325.
- 111. SBAITE P, HUERTA-VILCA D, BARBERO C, MIRAS MC, MOTHEO AJ. *Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline*. **Eur Polym J**. 2004;40(7):1445–50.
- 112. TANG J, JING X, WANG B, WANG F. *Infrared spectra of soluble polyaniline*. **Synth Met**. 1988;24(3):231–8.
- 113. COLOMBAN P, GRUGER A, NOVAK A, RÉGIS A. Infrared and Raman study of polyaniline Part I. Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts. J Mol Struct. 1994;317(3):261–71.
- 114. TRCHOVÁ M, STEJSKAL J. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). **Pure Appl Chem**. 2011;83(10):1803–17.
- 115. ASTURIAS GE, MACDIARMID AG, MCCALL RP, EPSTEIN AJ. *The oxidation state of "emeraldine" base*. Synth Met. 1989;29(1):157–62.
- 116. COLOMBAN P, FOLCH S, GRUGER A. Vibrational study of short-range order and structure of polyaniline bases and salts. Macromolecules. 1999;32(9):3080–92.
- 117. FURUKAWA Y, UEDA F, HYODO Y, HARADA I, NAKAJIMA T, KAWAGOE T. *Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline*. Macromolecules. 1988;21(5):1297–305.
- 118. SILVERSTEIN RM, WEBSTER FX, KIEMLE DJ, BRYCE DL. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 8th ed. Hoboken: Wiley; 2014. 464 p.
- 119. KALAJI M, NYHOLM L, PETER LMM. A microelectrode study of the influence of pH and solution composition on the electrochemical behaviour of polyaniline films. J Electroanal Chem. 1991;313(1–2):271–89.
- 120. NEOH KG, KANG ET, TAN KL. *Protonation of polyaniline films: effects of anion size and film structure*. **Polymer (Guildf)**. 1994;35(13):2899–901.
- 121. PRUNEANU S, VERESS E, MARIAN I, ONICIU L. Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. J Mater Sci. 1999;34(11):2733–9.
- 122. ERDEM E, SAÇAK M, KARAKIŞLA M. Synthesis and properties of oxalic acid-doped polyaniline. **Polym Int**. 1996;39(2):153–9.
- 123. HUANG WS, HUMPHREY BD, MACDIARMID AG. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases. 1986;82(8):2385–400.
- 124. GENIES EM, LAPKOWSKI M. Spectroelectrochemical study of polyaniline versus potential in the equilibrium state. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem. 1987;220(1):67–82.
- SNAUWAERT P, LAZZARONI R, RIGA J, VERBIST JJ, GONBEAU D. A photoelectron spectroscopic study of the electrochemical processes in polyaniline. J Chem Phys. 1990;92(4):2187–93.
- 126. KOBAYASHI T, YONEYAMA H, TAMURA H. Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes. J Electroanal Chem. 1984;177(1–2):293–7.
- 127. ARSOV LD, PLIETH W, KOBMEHL G. Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; Influence of the potential on the degradation of polyaniline. J Solid State Electrochem. 1998;2(5):355–61.
- 128. GENIÈS EM, LAPKOWSKI M, PENNEAU JF. *Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak*. J Electroanal Chem. 1988;249(1–2):97–107.
- 129. CRUZ CMGS, TICIANELLI EA. *Electrochemical and ellipsometric studies of polyaniline films grown under cycling conditions*. **J Electroanal Chem**. 1997;428(1–2):185–92.
- 130. CUI CQ, SU XH, LEE JY. *Measurement and evaluation of polyaniline degradation*. **Polym Degrad Stab**. 1993;41(1):69–76.
- 131. WESSLING B, POSDORFER J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): Corrosion test results. Electrochim Acta. 1999;44(12):2139–47.
- 132. CHENG F. Characterization of aqueous dispersions of  $Fe_3O_4$  nanoparticles and their biomedical applications. **Biomaterials**. 2005;26(7):729–38.
- DEMORTIÈRE A, PANISSOD P, PICHON BP, POURROY G, GUILLON D, DONNIO B, BEGIN-COLIN S. Size-dependent properties of magnetic iron oxidenanocrystals. Nanoscale. 2011;3(1):225–32.
- 134. FIZ KARLSRUHE. Informações cristalográficas. Collection Code 26410: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [Internet]. Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: https://icsd.fiz-karlsruhe.de. Acesso em: 16 abr 2019; 2019.
- 135. KLUG HP, ALEXANDER LE. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience Publications; 1974. 992 p.
- ZHU Y, WU Q. Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Precipitation with Forced Mixing. J Nanoparticle Res. 1999;1(3):393–6.
- 137. LEE Y, LEE J, BAE CJ, PARK J-G, NOH H-J, PARK J-H, HYEON T. Large-Scale Synthesis of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles Using Reverse Micelles as Nanoreactors under Reflux Conditions. Adv Funct Mater. 2005;15(3):503–9.
- 138. ROCA AG, MORALES MP, O'GRADY K, SERNA CJ. Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors. Nanotechnology. 2006;17(11):2783–8.
- WU S, SUN A, ZHAI F, WANG J, XU W, ZHANG Q, VOLINSKY AA. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. Mater Lett. 2011;65(12):1882–4.
- 140. ANBARASU M, ANANDAN M, CHINNASAMY E, GOPINATH V, BALAMURUGAN K. Synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by chemical co-precipitation method for biomedical applications. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc. 2015;135:536–9.
- FRANCO GT, SANTOS LHE, CRUZ CMGS, MOTHEO AJ. Effect of the solvent on growth and properties of polyaniline-based composite films. J Solid State Electrochem. 2018;22(5):1339–47.

- 142. WAN S, HUANG J, YAN H, LIU K. Size-controlled preparation of magnetite nanoparticles in the presence of graft copolymers. J Mater Chem. 2006;16(3):298–303.
- 143. MUKHOPADHYAY A, JOSHI N, CHATTOPADHYAY K, DE G. A Facile Synthesis of PEG-Coated Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles and Their Prevention of the Reduction of Cytochrome C. ACS Appl Mater Interfaces. 2012;4(1):142–9.
- 144. SIGMA-ALDRICH. 202398. Poly(ethylene glycol). Average Mn 400. Product Catalog (on line). Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/202398?lang=pt&region=BR. Acesso em: 16 abr 2019; 2019.
- 145. HARVEY TJ, WALSH FC, NAHLÉ AH. A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. J Mol Liq. 2018;266:160–75.
- 146. YANG C, DU J, PENG Q, QIAO R, CHEN W, XU C, SHUAI Z, GAO M. Polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Nanoparticle Composite: Synthesis and Reaction Mechanism. J Phys Chem B. 2009;113(15):5052–8.
- 147. DELLA PINA C, ROSSI M, FERRETTI AM, PONTI A, LO FARO M, FALLETTA E. Onepot synthesis of polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites with magnetic and conductive behaviour. Catalytic effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Synth Met**. 2012;162(24):2250–8.
- BANDAL H, REDDY KK, CHAUGULE A, KIM H. Iron-based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction; change in perspective from activity promoter to active catalyst. J Power Sources. 2018;395:106–27.
- 149. BEVERSKOG B, PUIGDOMENECH I. *Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C*. **Corros Sci**. 1996;38(12):2121–35.
- 150. GU H, HUANG Y, ZHANG X, WANG Q, ZHU J, SHAO L, HALDOLAARACHCHIGE N, YOUNG DP, WEI S, GUO Z. *Magnetoresistive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties*. **Polymer (Guildf)**. 2012;53(3):801–9.
- 151. APHESTEGUY JC, JACOBO SE. *Composite of polyaniline containing iron oxides*. **Phys B** Condens Matter. 2004;354(1–4):224–7.
- 152. MONTOYA P, JARAMILLO F, CALDERÓN J, CÓRDOBA DE TORRESI SI, TORRESI RM. Evidence of redox interactions between polypyrrole and  $Fe_3O_4$  in polypyrrole– $Fe_3O_4$  composite films. Electrochim Acta. 2010;55(21):6116–22.
- 153. JARAMILLO-TABARES BE, ISAZA FJ, TORRESI SIC DE. *Stabilization of polyaniline by the incorporation of magnetite nanoparticles*. Mater Chem Phys. 2012;132(2–3):529–33.
- 154. KIM JH, FANG FF, CHOI HJ, SEO Y. *Magnetic composites of conducting polyaniline/nanosized magnetite and their magnetorheology*. **Mater Lett**. 2008;62(17–18):2897–9.
- 155. JANÁKY C, VISY C, BERKESI O, TOMBÁCZ E. Conducting Polymer-Based Electrode with Magnetic Behavior: Electrochemical Synthesis of Poly(3-thiophene-acetic-acid)/Magnetite Nanocomposite Thin Layers. J Phys Chem C. 2009;113(4):1352–8.
- 156. ELSAYED AH, ELDIN MSM, ELSYED AM, ELAZM AHA, YOUNES EM, MOTAWEH HA. Synthesis and Properties of Polyaniline/ferrites Nanocomposites. Int J Electrochem Sci. 2011;6(1):206–21.

- 157. BHADRA J, MADI NK, AL-THANI NJ, AL-MAADEED MA. Polyaniline/polyvinyl alcohol blends: Effect of sulfonic acid dopants on microstructural, optical, thermal and electrical properties. Synth Met. 2014;191:126–34.
- 158. DE ARAÚJO ACV, DE OLIVEIRA RJ, ALVES JÚNIOR S, RODRIGUES AR, MACHADO FLA, CABRAL FAO, AZEVEDO WM. Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites. Synth Met. 2010;160(7–8):685–90.
- CASTRO EG, ZANOTTO C, RATUCHNE F, MELQUIADES FL, MARQUES PT. Síntese, caracterização e estudo eletroquímico de material híbrido formado entre polianilina e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Rev Virtual Química. 2017;9(6):2494–505.
- 160. HUSAIN J, SRIDHAR BC, PRASAD MVNA. Studies on Properties and Fabrication of Polyaniline/Zinc Ferrite Nanocomposites. J Adv Phys. 2015;4(3):204–9.
- 161. BANDGAR DK, NAVALE ST, VANALKAR SA, KIM JH, HARALE NS, PATIL PS, PATIL VB. Synthesis, structural, morphological, compositional and electrical transport properties of polyaniline/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanocomposites. Synth Met. 2014;195:350–8.
- MADANI A, NESSARK B, BOUKHERROUB R, CHEHIMI MM. Preparation and electrochemical behaviour of PPy–CdS composite films. J Electroanal Chem. 2011;650(2):176–81.
- 163. LATONEN R-M, MEANA ESTEBAN B, KVARNSTRÖM C, IVASKA A. Electrochemical polymerization and characterization of a poly(azulene)-TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite film. J Appl Electrochem. 2009;39(5):653–61.
- 164. ADAMSON AW, GAST AP. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed. New York: Wiley-Interscience Publications; 1997. 804 p.
- 165. WOLYNEK S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1a. São Paulo: EdUSP; 2003. 176 p.
- 166. SCHMUKI P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. J Solid State Electrochem. 2002;6(3):145–64.
- 167. WOLYNEK S, ESCALANTE E. Relation between corrosion potential and corrosion rate of steel in NaCl stagnant solution. In: VIII International Congress on Metallic Corrosion. Frankfurt am Main: DECHEMA; 1981. p. 99–104.
- BERNARD M-C, DESLOUIS C, MOUSTAFID T EL, HUGOT-LEGOFF A, JOIRET S, TRIBOLLET B. Combined impedance and raman analysis in the study of corrosion protection of iron by polyaniline. Synth Met. 1999;102(1–3):1381–2.
- 169. BRETT CMA, GOMES IAR, MARTINS JPS. *The electrochemical behaviour and corrosion of aluminium in chloride media. The effect of inhibitor anions.* Corros Sci. 1994;36(6):915–23.
- 170. FANG J, XU K, ZHU L, ZHOU Z, TANG H. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. Corros Sci. 2007;49(11):4232–42.
- 171. GASPARAC R, MARTIN CR. Investigations of the mechanism of corrosion inhibition by polyaniline. Polyaniline-coated stainless steel in sulfuric acid solution. J Electrochem Soc. 2001;148(4):B138–45.

- 172. MORAES SR, HUERTA-VILCA D, MOTHEO AJ. Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions. **Prog Org Coatings**. 2003;48(1):28–33.
- 173. TAN CK, BLACKWOOD DJ. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. Corros Sci. 2003;45(3):545–57.
- 174. HERRASTI P, RECIO FJ, OCÓN P, FATÁS E. Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel: Comparison with polymers containing Zn microparticles. Prog Org Coatings. 2005;54(4):285–91.
- 175. ROHWERDER M, ISIK-UPPENKAMP S, AMARNATH CA. Application of the Kelvin Probe method for screening the interfacial reactivity of conducting polymer based coatings for corrosion protection. **Electrochim Acta**. 2011;56(4):1889–93.
- 176. SOKOLOVA MP, SMIRNOV MA, KASATKIN IA, DMITRIEV IY, SAPRYKINA NN, TOIKKA AM, LAHDERANTA E, ELYASHEVICH GK. *Interaction of Polyaniline with Surface of Carbon Steel*. Int J Polym Sci. 2017;2017:1–9.
- 177. COOK A, GABRIEL A, LAYCOCK N. On the Mechanism of Corrosion Protection of Mild Steel with Polyaniline. J Electrochem Soc. 2004;151(9):B529.
- 178. ZHANG Y, SHAO Y, LIU X, SHI C, WANG Y, MENG G, ZENG X, YANG Y. A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel. Prog Org Coatings. 2017;111:240–7.
- 179. IROH JO, SU W. *Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process.* **Electrochim Acta**. 2000;46(1):15–24.
- 180. ZHU H, ZHONG L, XIAO S, GAN F. Accelerating effect and mechanism of passivation of polyaniline on ferrous metals. Electrochim Acta. 2004;49(28):5161–6.
- CECCHETTO L, DELABOUGLISE D, PETIT J-P. On the mechanism of the anodic protection of aluminium alloy AA5182 by emeraldine base coatings. Electrochim Acta. 2007;52(11):3485–92.
- 182. BANDEIRA RM, VAN DRUNEN J, GARCIA AC, TREMILIOSI-FILHO G. Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. Electrochim Acta. 2017;240:215–24.
- 183. MORAES SR. Síntese e caracterização da mistura de polianilina em diferentes matrizes poliméricas para a proteção contra a corrosão de ligas metálicas. Universidade de São Paulo; 2005.
- 184. FAHLMAN M, JASTY S, EPSTEIN AJ. Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study. Synth Met. 1997;85(1–3):1323–6.
- 185. KUMAR AS, BHANDARI H, SHARMA C, KHATOON F, DHAWAN SK. A new smart coating of polyaniline-SiO<sub>2</sub> composite for protection of mild steel against corrosion in strong acidic medium. **Polym Int**. 2013;62:1192–201.
- 186. MONTOYA P, MARTINS CR, DE MELO HG, AOKI I V, JARAMILLO F, CALDERÓN JA. Synthesis of polypyrrole-magnetite/silane coatings on steel and assessment of anticorrosive properties. **Electrochim Acta**. 2014;124:100–8.

- 187. ARMELIN E, PLA R, LIESA F, RAMIS X, IRIBARREN JI, ALEMÁN C. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. Corros Sci. 2008;50(3):721–8.
- 188. PEREIRA DA SILVA JE, CÓRDOBA DE TORRESI SI, TORRESI RM. *Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions*. **Corros Sci**. 2005;47(3):811–22.
- 189. DOMINIS AJ, SPINKS GM, WALLACE GG. *Comparison of polyaniline primers prepared* with different dopants for corrosion protection of steel. **Prog Org Coatings**. 2003;48(1):43–9.
- MONTEMOR MF, PINTO R, FERREIRA MGS. Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO<sub>2</sub> nanoparticles. Electrochim Acta. 2009;54(22):5179–89.
- 191. MOSTAFAEI A, NASIRPOURI F. *Epoxy/polyaniline–ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints.* **Prog Org Coatings**. 2014;77(1):146–59.
- 192. ARDELEAN H, FRATEUR I, MARCUS P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. Corros Sci. 2008;50(7):1907–18.
- 193. CHANG C-H, HUANG T-C, PENG C-W, YEH T-C, LU H-I, HUNG W-I, WENG C-J, YANG T-I, YEH J-M. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites. Carbon N Y. 2012;50(14):5044–51.
- 194. WILKE M, TEICHERT G, GEMMA R, PUNDT A, KIRCHHEIM R, ROMANUS H, SCHAAF P. Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films. **Thin Solid Films**. 2011;520(5):1660–7.