

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

EDUARDO JOSE ARCARO HILGERT
KELIN REGINA BONTORIN

**SÍNTESE DE REVESTIMENTO ANTI-CORROSIVO BASEADO EM
POLIANILINA APLICADO AO AÇO CARBONO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2016

EDUARDO JOSÉ ARCARO HILGERT
KELIN REGINA BONTORIN

SÍNTESE DE REVESTIMENTO ANTI-CORROSIVO BASEADO EM POLIANILINA APLICADO AO AÇO CARBONO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Carlos Marcus G. S. Cruz.

CURITIBA
2016

**EDUARDO JOSE ARCARO HILGERT
KELIN REGINA BONTORIN**

**SÍNTESE DE REVESTIMENTO ANTI-CORROSIVO BASEADO EM POLIANILINA
APLICADO AO AÇO CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof. Dr. Luiz Marcus Lira Faria
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – Profa. Dra. Juliana Regina Kloss Weber
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientador – Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 24 de novembro de 2016.

RESUMO

HILGERT, Eduardo J. BONTORIN, Kelin R. **Síntese de revestimento anti-corrosivo baseado em polianilina aplicado ao aço carbono**. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Os fenômenos corrosivos têm se mostrado como um grande embaraço no cotidiano da vida moderna. Sua ocorrência muitas vezes conduz a problemas como paradas industriais não programadas bem como no comprometimento da eficiência de vários equipamentos e estruturas. Como contribuição para mais uma solução alternativa de combate a corrosão, o presente trabalho procurou demonstrar que é possível desenvolver um compósito capaz de reduzir os efeitos danosos. Esse material está constituído por polianilina, aditivo e nano partículas de zinco, todos dispersos em solução de poliéster insaturado diluído com 60% de estireno, constituindo o que denominamos de *revestimento primário*. Esse revestimento foi aplicado sobre a superfície de peças de aço SAE 1020. A avaliação eletroquímica da eficiência do revestimento foi efetuada através de ensaios de potencial de circuito aberto (PCA) em condições de repouso. Experimentos preliminares mostraram que o estado de equilíbrio é atingido em um período próximo de três horas. Ensaios envolvendo curvas de polarização e outros fundamentados na técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permitiram avaliar o desempenho dos revestimentos, pelo acompanhamento da evolução dos espectros em função do tempo de imersão dos corpos de prova em solução 5% de cloreto de sódio. Os resultados obtidos mostraram que o revestimento sintetizado poderá constituir um material bastante eficiente.

Palavras-chave: corrosão geral, polímeros condutores, polianilina, proteção da corrosão.

ABSTRACT

HILGERT, Eduardo J. BONTORIN, Kelin R. **Synthesis of anti-corrosive coating based on polyaniline applied to carbon steel.** Course conclusion Work Project - Bachelor of Chemistry, Technical Federal University of Parana. Curitiba, 2016.

The corrosive phenomena has been shown as a major difficulty in daily modern life. Its occurrence very often leads to issues such as industrial unscheduled stoppages and compromising the efficiency of several equipments and structures. As a contribution to one more alternative solution of corrosion combat, the present project seek to demonstrate that it is possible to develop a composite able to reduce the harmful effects. This material will be constituted by polyaniline, additive and zinc nanoparticles, all dispersed in unsaturated polyester solution diluted with 60% styrene, constituting what we call Primary Coating .This coating will be applied over the surface of steel SAE 1020. The electrochemical evaluation of coating efficiency was made by means of open circuit potential test (OCP) in resting conditions. Preliminary experiments showed that the steady state is reached in the near three-hour period. The tests based on the polarization curves and other technique will allow the evaluation of the coatings performance, through the monitoring of the spectra evolution in function of immersion time of the samples in 5% sodium chloride solution. The results showed that the synthesized coating could be a very efficient material.

Keywords: general corrosion, conductive polymers, polyaniline, corrosion protection.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
2 JUSTIFICATIVA	6
3.1 CORROSÃO.....	7
3.2 AÇO CARBONO	10
3.3 POLÍMEROS CONDUTORES.....	11
3.3.1POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS COMO REVESTIMENTO ANTI CORROSIVO	14
3.3.2 POLIANILINA	15
3.3.3 POLIANILINA COMO ANTI-CORROSIVO.....	17
4 OBJETIVOS	19
4.1 OBJETIVO GERAL.....	19
4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	19
5 METODOLOGIA	20
5.1 SÍNTESE DA POLIANILINA.....	20
5.2 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	20
5.2.1 Revestimento padrão.....	21
5.2.2 Revestimento de poliéster.....	21
5.2.3 Revestimento contendo PAni e zinco.....	21
5.3 TRATAMENTO DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	21
5.4 RECOBRIMENTO DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	22
5.5 SISTEMA ELETROQUÍMICO DE TRABALHO.....	22
5.4.1 Célula eletroquímica	22
5.4.2 Potenciostato.....	23
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
6.1 CURVAS DE POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO	24
6.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO	25
6.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUIMICA	26
7 CONCLUSÃO	28
REFERÊNCIA	29

1 INTRODUÇÃO

Fenômenos corrosivos isolados ou associados a solicitações mecânicas têm sido amplamente reconhecidos como danosos, provocando muitas vezes prejuízos irrecuperáveis. Ainda que indesejáveis eles encontram-se presentes o tempo todo nos mais diversos ambientes. De maneira geral, os processos corrosivos, nas suas diferentes formas e estágios, resultam em apreciáveis perdas financeiras, principalmente se colocarmos em foco as perdas geradas por pausas de produção e paradas para manutenção de equipamentos. Ao encontro dessas perdas aparece o constante apelo que acompanha as questões ambientais bem como a crescente busca de novos meios para se evitar que a corrosão ocorra e com isso aumentar a vida útil de equipamentos, ferramentas, estruturas e etc. (GENTIL,2011).

Do ponto de vista ambiental encontram-se, à primeira vista, as massas metálicas que ao se deteriorarem, resultam na deposição localizada de óxidos em elevadas concentrações. Por outro lado atenta-se para as várias formas de proteção contra a corrosão, na qual a mais freqüente está relacionada ao uso de inibidores. Os mesmos aparecem em diversos setores industriais e muito embora algumas dessas substâncias sejam bastante eficientes, a maioria delas apresenta elevado grau de toxicidade. (GENTIL,2011).

Também com o objetivo de preservação e proteção encontram-se os revestimentos primários e de acabamento, polímeros orgânicos que correspondem a uma alternativa reconhecida como eficiente via de proteção contra corrosão de metais. Esses filmes de recobrimento desempenham o papel de barreira física, isolando ou dificultando o transporte de espécies da região catódica, como o oxigênio dissolvido em meio neutro, ou a remoção de produtos de corrosão sobre o metal. É observado também que eles reduzem fortemente o ingresso de espécies agressivas como cloreto. (H NGUYEN THI LE *et al.*,2001).

Devido as suas características de aplicação, os polímeros aparecem como uma excelente alternativa de revestimento, destacando-se os polímeros condutores que apresentam propriedades eletroquímicas que podem contribuir no combate a corrosão de maneira eficiente.

Entre os polímeros condutores, a polianilina (PAni) e seus derivados se destacam por apresentarem grandes possibilidades de aplicações como proteção à corrosão. Uma das características importantes de usar polímeros condutores como

camadas protetoras, consiste na formação de pares redox, onde o polímero atua como dispersor de cargas com características anódicas. (TALLMAN,2002).

O trabalho proposto tem como objetivo desenvolver e avaliar a eficiência da proteção contra corrosão generalizada apresentada pelos revestimentos primários constituídos por polianilina (PAni), utilizada de forma intrínseca e também aditivada com partículas metálicas. Como substrato para aplicação do revestimento é utilizado o aço estrutural SAE 1020.

2 JUSTIFICATIVA

A perda de peças metálicas por ação a corrosão tem preocupado os mais diversos setores da economia, tornando-se objeto de pesquisa constante pelas diversas áreas da engenharia. Devido aos seus diversos tipos, esse processo está presente em diferentes situações, sempre associado à redução da vida útil de um determinado bem. De um modo geral, a corrosão é um processo resultante da ação do meio sobre um determinado material causando sua deterioração. Apesar da estreita relação com os metais, esse fenômeno ocorre em outros materiais, como concreto e polímeros orgânicos, entre outros. (GENTIL, 2007).

Com a vasta utilização de compostos metálicos no cotidiano, podemos considerar a corrosão como sendo um processo de degradação que deve ser analisado com todo o cuidado necessário por envolver custos diretos e indiretos, assim como por expor vidas ao perigo. Desta forma, se controlado adequadamente pode aumentar a vida útil das mais diversas formas dos equipamentos metálicos assim como assegurar a segurança das estruturas metálicas, e a diminuição de custos com a manutenção das mesmas. Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar futuros processos corrosivos, além dos custos indiretos envolvidos. (GENTIL, 2007).

Deve-se salientar também que além dos custos que a corrosão ocasiona, esta envolve também questões de segurança, interrupção de comunicações, preservação de monumentos históricos e poluição ambiental como sendo os fatores de maior importância para que se evite a sua ocorrência.

Neste contexto, o presente trabalho procura contribuir para o estudo de novas tecnologias de combate à corrosão.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CORROSÃO

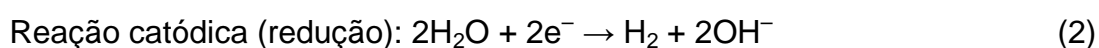
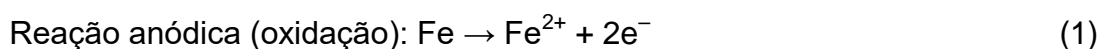
Segundo GENTIL (p.1, 2003)

“...pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos... Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam.”

Cientificamente, o termo corrosão tem sido empregado para designar o processo de destruição total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por um ataque químico ou eletroquímico. Com base nesta definição, pode-se classificar a corrosão em: química ou eletroquímica, sendo essa última subdividida em galvânica e eletrolítica. (GENTIL, 2007).

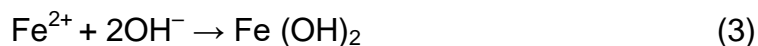
A corrosão galvânica é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. É mais freqüente na natureza e se caracteriza por realizar-se necessariamente na presença de água, normalmente em temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão. (GENTIL, 1996).

Como exemplo, tem-se a formação da ferrugem:

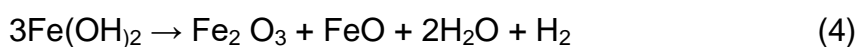


Neste processo, os íons Fe^{2+} difundem em direção à região catódica, enquanto os íons OH^- direcionam-se para a anódica.

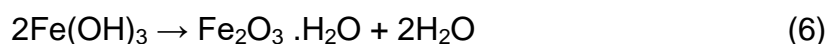
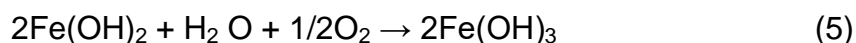
Assim, em uma região intermediária, ocorre a formação do hidróxido ferroso:



Em meio com baixo teor de oxigênio, o hidróxido ferroso sofre a seguinte transformação:



Por sua vez, caso o teor de oxigênio seja elevado, tem-se:



Assim, o produto final da corrosão, ou seja, a ferrugem, consiste nos compostos Fe_3O_4 (coloração preta) e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (coloração alaranjada ou castanho-avermelhada). Outro exemplo desse tipo de corrosão ocorre quando se colocam dois metais diferentes ligados na presença de um eletrólito. (GENTIL,1996).

A corrosão química, também conhecida como seca, por não necessitar de água, corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra. No caso de um metal, o processo consiste numa reação química entre o meio corrosivo e o material metálico, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a sua superfície. (GENTIL,1996).

A corrosão eletrolítica se caracteriza por ser um processo eletroquímico, que se dá com a aplicação de corrente elétrica externa, ou seja, trata-se de uma corrosão não-espontânea. Esse fenômeno é provocado por correntes de fuga, também chamadas de parasitas ou estranhas, e ocorre com frequência em tubulações de petróleo e de água potável, em cabos telefônicos enterrados, em tanques de postos de gasolina, etc. Geralmente, essas correntes são devidas a

deficiências de isolamento ou de aterramento, fora de especificações técnicas (GENTIL,1996).

A corrosão em aços carbono pode ocorrer sob diferentes formas considerando-se a sua aparência ou forma de ataque (GENTIL,1996; FONTANA, 1967; SHREIR, 1976).

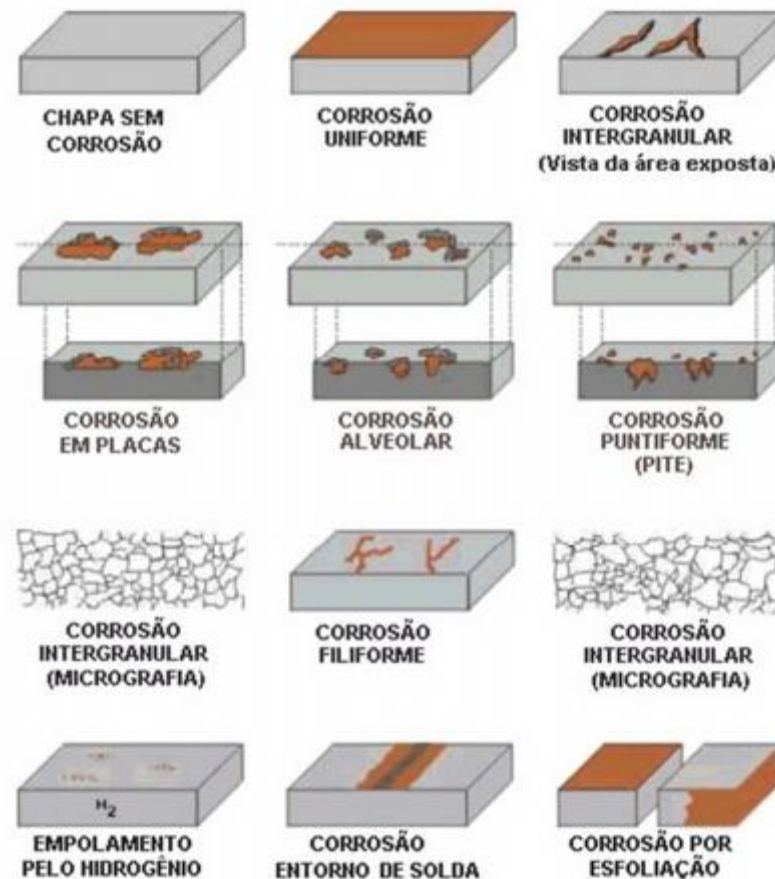


FIGURA 1. Diferentes formas de corrosão (GENTIL,1996)

A fim de minimizar esses processos, podem ser utilizados revestimentos formando barreiras entre o metal e o meio corrosivo e, conseqüentemente, impedindo e/ou minimizando o processo de corrosão. As tintas, tais como as epoxídicas e o zarcão, são revestimentos muito utilizados na proteção de tubulações industriais, pontes, piers e outras estruturas metálicas. Outro método de proteção é a galvanização, que consiste na superposição de um metal menos nobre sobre o metal que será protegido. Além dos revestimentos, pode ser utilizados inibidores de corrosão, que são substâncias inorgânicas ou orgânicas que, adicionadas ao meio corrosivo, objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam elas na fase gasosa, aquosa ou oleosa. (GENTIL, 2007).

Nas últimas décadas, com o intuito de evitar e/ou minimizar os inconvenientes causados pelos processos corrosivos, têm sido desenvolvidos e estudados novos materiais mais resistentes e duradouros, como ligas metálicas, polímeros e cerâmicas. (GENTIL, 2007).

3.2 AÇO CARBONO

Aços são ligas ferro-carbono com teor de carbono de até 2% em peso. É de longe o material mais empregado na fabricação de bens de consumo e bens de produção, nas indústrias, na fabricação de máquinas, veículos automotores, na construção civil, etc. O aço é utilizado para fabricar quase tudo, desde uma agulha de costura até tanques de armazenamento de óleo. Além disso, as ferramentas, necessárias para construir e fabricar esses artigos, são também fabricadas em aço. (BELLEI, 2000).

O aço composto por ferro e pequenas quantidades de carbono, silício, enxofre, fósforo, manganês, etc. O carbono é o material que exerce o maior efeito nas propriedades do aço e tais propriedades são bem definidas. Entre elas, podemos citar: a alta resistência mecânica (comparada com qualquer material disponível) e a ductilidade (capacidade que o aço tem de se deformar antes da ruptura). Os aços utilizados em estruturas são divididos em dois grupos: aços carbono e aços de baixa liga. (BELLEI, 2000).

A utilização de ligas ferro-carbono representam materiais de grande utilização prática, isto se deve ao fato de que estas ligas podem apresentar uma grande variação nas suas propriedades pela simples variação na quantidade de carbono e ainda possibilitam que se tenha uma gama maior de propriedades se consideramos a possibilidade de deformação plástica e os tratamentos térmicos. A base para que este material tenha estas características está principalmente atrelado ao fato de que o ferro puro apresenta transformação alotrópica e que o carbono forma uma solução sólida intersticial com o ferro. Isto conduz a uma série de possibilidades de transformações, cada uma com suas microestruturas típicas, resultando na grande variação das propriedades. As transformações em uma liga ferro-carbono são influenciadas, basicamente, pela temperatura e pelo teor de carbono. (BELLEI, 2000).

Por sua usualidade o aço-carbono se torna objeto de estudo para previsão e controle dos processos corrosivos por aplicação de revestimentos ou inibidores de corrosão, sendo o aço SAE 1020 um dos aços carbono mais comum, utilizado como aço para cementação, com excelente relação custo benefício comparado com aços mais ligados para o mesmo propósito. Possui excelente plasticidade e soldabilidade (BELLEI, 2000).

De acordo com especificações técnicas fornecidas pela empresa Gerdau, o aço estrutural 1020 é regido pela norma SAE J403, sua composição química apresenta valores de carbono (0,18 – 0,23%), manganês (0,30 – 0,60), fósforo (valor máximo de 0,03) e enxofre (valor máximo de 0,05). O aço 1020 é um dos aços mais comuns utilizados para cementação e possui boa relação custo benefício comparados com outros aços.

3.3 POLÍMEROS CONDUTORES

Por muito tempo, as tentativas para obter um polímero condutor foram frustradas. Somente no início da década de 70, uma classe de polímeros foi preparada com significativa capacidade de conduzir eletricidade, embora a idéia de que sólidos orgânicos apresentassem alta condutividade elétrica, comparável à dos metais, tenha sido proposta há mais de meio século. (REZENDE, 2000).

A descoberta dos polímeros condutores teve início acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976, assim, a descoberta do poliacetileno na década de 80, como condutor, mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. Desta forma, outros polímeros condutores foram preparados. A utilização destas películas baseadas em polímeros condutores se deve a condutividade destes materiais, que varia de 10^{-11} a 10^5 S.cm⁻¹ e também pelas características redox dos mesmos. (KANATZIDIS,1990).

Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores, conforme demonstrado na Tabela 01. O mais adequado seria chamá-los de “polímeros conjugados” porque são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas. Por conter dupla ligação entre átomos de

carbonos os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon, neste caso polimérico. (SANTANA, 2012).

Tabela 1. Alguns polímeros condutores e suas condutividades máximas e o tipo de dopagem.

Polímero condutor	Condutividade máxima ($S\text{ cm}^{-2}$)	Tipo de dopagem
Poliacetileno (PA)	200-1000	n, p
Poliparafenileno (PPP)	500	n, p
Poliparavinileno(PPV)	1-1000	p
Polipirrol(PPY)	40-200	p
Politiofeno (PT)	10-100	p
Polianilina (PANI)	5	p

A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons), convertendo o polímero de isolante em condutor ou semicondutor. Esses agentes são chamados de “dopantes” em analogia com a dopagem dos semicondutores, porém são adicionados em quantidades muito superiores, pois a massa do dopante pode chegar a até 50% da massa total do composto. Nos semicondutores inorgânicos, a condutividade só é alcançada pela inserção de elementos (dopantes) que possam doar ou receber elétrons a fim de proporcionar um fluxo de elétrons e assim gerar portadores de corrente elétrica (REZENDE, 2000).

Da mesma forma que em qualquer sólido semicondutor, em um polímero o processo de ionização resulta na criação de uma lacuna no topo da banda de valência. Neste caso, três observações podem ser feitas:

1. Pela definição exata do processo nenhuma relaxação geométrica (distorção do retículo) ocorre na cadeia polimérica.

2. A carga positiva gerada permanece deslocalizada sobre toda a cadeia polimérica.

3. A presença da lacuna (nível desocupado) no topo da banda de valência confere um caráter metálico ao processo.

Contudo, em sólidos unidimensionais dos quais os polímeros condutores fazem parte, pode ser energeticamente favorável localizar a carga que aparece sobre a cadeia (criando um defeito) e ter ao redor desta carga uma distorção local do retículo (relaxação) - Teorema de Peierl. Esse processo resulta no aparecimento de estados. Considerando-se o caso da oxidação, isto é, a remoção de um elétron da cadeia, há a formação de um cátion radical, esta pode ser interpretada como a redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. (REZENDE, 2000).

Os polímeros condutores (Tabela 2) podem ser sintetizados por três métodos de polimerização: química, eletroquímica e foto eletroquímica. Dentre estes métodos, a síntese química é a mais utilizada e industrialmente é a mais vantajosa por possibilitar a produção de grandes quantidades de material. (REZENDE, 2000).

Tabela 2. Algumas aplicações dos polímeros condutores.

Aplicação	Fenômeno	Uso
Eletrodos	transferência de carga	baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrocromicos	variação de cor com aplicação de potencial	janelas inteligentes
Músculos artificiais	movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	transdutor mecânico para robótica
LEDs	emissão de luz	monitores e mostradores
Protetor antiestático	eliminação de carga estática	microeletrônica
Anticorrosivos	proteção contra corrosão	tintas
Células solares	transformação de energia luminosa em energia elétrica	fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	absorção de radiação (diminui interferência nos equipamentos eletrônicos)	marinha, aeronáutica e telecomunicações

Algumas rotas de síntese são muito simples e podem ser adaptadas para escala piloto ou industrial, como no caso da polianilina. Outras requerem ambientes isentos de umidade (polifenilenos e politiofenos). (REZENDE, 2000)

3.3.1 POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS COMO REVESTIMENTO ANTI CORROSIVO

A partir dos estudos de Shirakawa et. al. (1977) sobre poliacetileno, muitas aplicações para as famílias dos polímeros condutores tem sido apresentadas. As primeiras sínteses de poliacetileno foram realizadas por oxidação do monômero em meio gasoso, mas, atualmente, polímeros conjugados tais como polianilina, polipirrol e politiofeno são obtidos através de oxidação química ou eletroquímica de seus respectivos monômeros em solução aquosa. (CHIANG et. al., 1977)

A utilização desses materiais na forma de filmes protetores contra a corrosão tem sido bastante estudada. Um dos trabalhos preliminares referente à aplicação de polímeros condutores na proteção contra corrosão foi publicado por DeBerry em 1985. Nesse exame está mostrado que o aço inoxidável recoberto com polianilina permaneceu em estado passivo por longo período. Em outro estudo, Wessling (1996) demonstrou que recobrimentos contendo polianilina e polipirrol atuam efetivamente na capacidade de auto reparo da camada de óxido passivante, entre o substrato metálico e o recobrimento polimérico. (DEBERRY, 1985), (WESSLING, 1996)

Trabalhos posteriores mostram que muitas investigações envolvendo polímeros conjugados na proteção anticorrosiva estão encontrando suporte para maior eficiência, quando ocorre a inclusão de dopantes e também incorporações físicas e químicas de substâncias que modificam progressivamente as propriedades da matriz polimérica. O material pode também adquirir particularidades, como é o caso mostrado por Kowalski et. al.(2010) onde o polipirrol é sintetizado e dopado com íons dodecilsulfato, produzindo um efeito íon seletivo, restringindo a incorporação de íons cloreto. (KOWALSKI; OHTSUKA, 2010)

Combinações envolvendo polianilina com octadeciltrimetóxisilano e também com propiltrimetóxisilano podem atuar como revestimentos protetores sobre liga de alumínio AA2024, uma vez que deslocam o potencial de corrosão para valores positivos, podendo ocorrer proteção catódica associada com o efeito barreira.

Santos et. al. (2015) demonstraram que polianilina sintetizada quimicamente em meio de ácido fítico e látex de jaca, tem sua resistência a corrosão aumentada. Esse recobrimento, que se mostra muito aderente, provoca o deslocamento do potencial de corrosão para regiões mais nobres. A síntese efetuada nessas condições proporciona a obtenção de filmes mais eficientes do que quando sintetizados tradicionalmente em ácido sulfúrico. (SANTOS et. al., 2015)

Estudos da PAni sintetizada em meio ácido contendo melamina, realizado por Santos et al. (2015), revelaram que esse material quando aplicado sobre aço de armaduras para concreto, se apresenta como um bom revestimento anti-corrosivo. Foi observado que a introdução da melamina na síntese da polianilina, conduz a formação de um material que se apresenta mais aderente ao metal. Essas constatações estão associadas a maior quantidade de nitrogênios disponíveis, em função da presença da melamina, proporcionando maior número de interações de retrodoação, quando o polímero se encontra no estado reduzido. (SANTOS et. al., 2015)

3.3.2 POLIANILINA

Dentre os polímeros condutores mais estudados, a polianilina (PAni) e seus derivados se destacam por apresentarem grandes possibilidades de aplicações como proteção à corrosão. Uma das características importantes de usar polímeros condutores como camadas protetoras, é o potencial de redução para seu par redox. No caso específico DA PAni, este potencial é positivo em relação ao do alumínio, ferro e cromo. (TALLMAN, 2002).

A Figura 2 apresenta a fórmula estrutural da anilina bem como seu polímero.

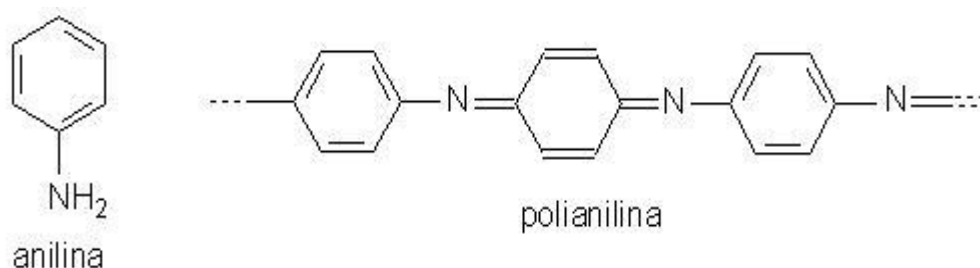


FIGURA 2. Fórmula estrutural de anilina e seu polímero.

Fonte: <http://polimeros.no.sapo.pt/poconduct.htm>.

A PANi é um dos polímeros condutores mais estudados, pois possui grande estabilidade em condições ambiente, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem e facilidade de caracterização. Também possui uma característica peculiar em relação aos outros polímeros: pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica¹⁻⁴. (TALLMAN, 2002).

Dos polímeros condutores conhecidos a PANi é um dos que apresenta o maior potencial para aplicações tecnológicas (JAGER, 2001; COTTEVIEILLE, 1997 e COSTOLO, 2000) devido a suas características como: baixo custo de polimerização (TRAVERS, 1990), estabilidade térmica e ambiental, simplicidade de síntese, baixo custo do monômero, condutividade (NEOH, 1993), solubilidade entre outras. O termo polianilina, comumente empregado hoje, se refere a uma família de polímeros consistindo de 1000 ou mais unidades repetitivas de p-fenilenoimina (MOTHEO, 1998), existindo em vários estados de oxidação com condutividade elétrica variando progressivamente de 10⁻¹¹ S/cm a mais de 10 S/cm (KANATZIDIS, 1990).

A polianilina e seus derivados formam outra classe de polímeros condutores em relação ao processo de dopagem. Ela pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica. A polianilina pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, dos quais a forma esmeraldina, 50% oxidada, é a mais estável. A forma base esmeraldina (isolante) do polímero pode reagir com ácidos (HCl) resultando na forma sal esmeraldina (condutora). A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos da polianilina (-N=). Este estado contém duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e a iminaquinona. Além da elevada condutividade elétrica, que chega à ordem de 10² S.cm⁻¹, outra propriedade interessante da polianilina é exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou o potencial elétrico. (TALLMAN, 2002).

Caracterizada pelo arranjo de unidades repetitivas, as quais contêm quatro anéis separados por átomos de nitrogênio, a polianilina apresenta três estados de oxidação bem definidos que possuem propriedades físicas e químicas distintas: leucoesmeraldina (amarela), esmeraldina (a base é azul e o sal é verde) e pernigranilina (púrpura). A base esmeraldina (PANi-EB), que é a forma não oxidada da polianilina, é isolante. Quando reage com ácido, ela é oxidada para o sal

esmeraldina (PAni-ES), que é a forma condutora, descritas na Figura 3. Analisando com mais rigor, a estrutura da polianilina tem a fórmula geral $[-B-NH-B-NH-]_y[-B-N=Q=N-]_x$ onde B e Q representam as formas benzenóide (aromática ou amina) e quinóide (ou imina) 2,5 respectivamente. (TALLMAN, 2002).

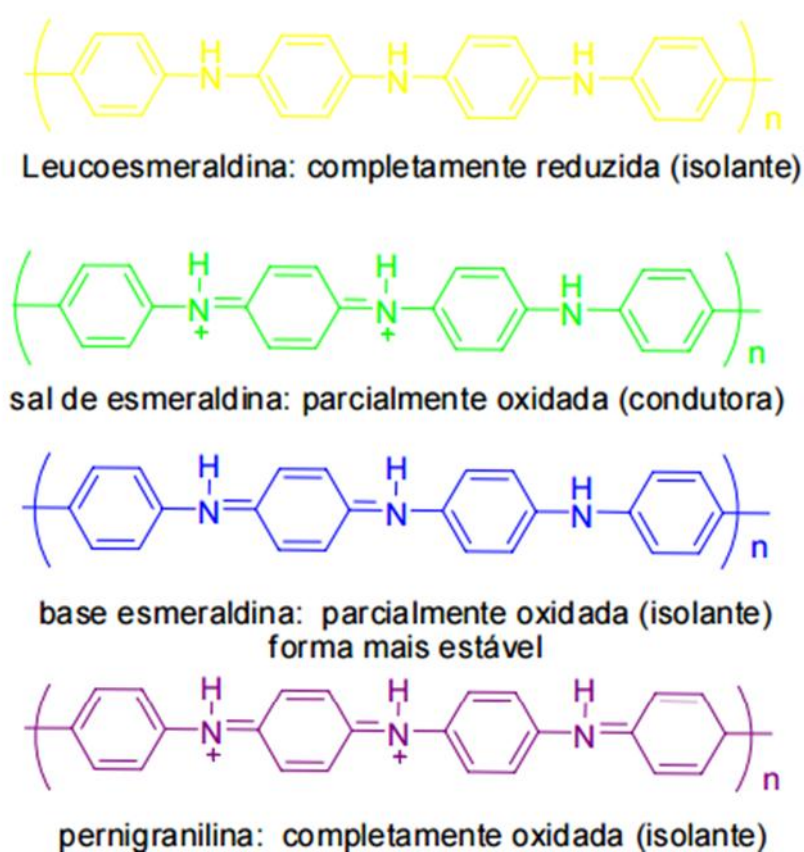


FIGURA 3. Diferentes formas da polianilina.

Em geral, a forma quinóide apresenta a fórmula geral com grupos ($-N=$) e a forma benzenóide ($-NH-$). A PAni-ES possui cerca de 50% de sua cadeia protonada nos nitrogênios quinóides, onde ocorre preferencialmente a reação de protonação 1. O restante da cadeia pode apresentar nitrogênios benzenóides, onde é possível a interação de íons metálicos (TALLMAN,2002).

3.3.3 POLIANILINA COMO ANTI-CORROSIVO

O estudo de revestimentos anti-corrosivos tem sido válido devido, principalmente aos custos envolvidos com a manutenção de estruturas metálicas dispostas sob as mais diversas condições e assim os polímeros condutores, devido

a sua boa aplicabilidade, tem sido utilizados na proteção à corrosão de aços, em especial a PANi, como revestimento base ou incorporada em tintas (GRGUR et. al., 2005).

O material é menos poluente que as tintas empregadas atualmente no interior dos dutos, feitas à base de metais pesados. A tinta à base de polianilina tem ação anti-corrosiva, assim como a feita de metais pesados. As paredes internas dos dutos de petróleo, feitos de aço carbono ou aço inox recebem as tintas anti-corrosivas convencionais, que são nocivas à saúde e ao meio ambiente, os polímeros puros, por sua vez, podem ser ecologicamente viáveis. (GENTIL, 2007).

Ao analisar o comportamento da corrosão do aço, comparando os aços recobertos por filme de PANi eletroquimicamente depositada, pintados com tinta epóxi, e recobertos com PANi/tinta epóxi, foi verificado que o filme de PANi proporciona boa proteção contra a corrosão no aço e que a proteção aumenta quando se utiliza o sistema PANi/epóxi. (GRGUR et. al., 2005)

Como se pode observar a PANi é considerado um polímero capaz de inibir ou retardar o processo de corrosão de diferentes metais, em diferentes situações e/ou meios, em seus diversos estados de oxidação, agindo como um mediador redox, fazendo com que a oxidação catódica ocorra sobre a sua superfície e não na interface polímero/metal. (MOTHEO et. al, 2004).

Apesar da PANi apresentar excelentes propriedades anti corrosivas, não é fácil obter um filme a base de PANi nas superfícies metálicas devido a sua insolubilidade em água, estrutura quebradiça e infusibilidade até mesmo após o aquecimento. Características que podem ser contornada pela adição de um agente protonante para facilitar o processo. (MOTHEO et. al, 2004).

De maneira geral a PANi pode proteger os metais através da formação de uma camada passiva de óxidos, através de uma segunda camada protetora de sais metálicos insolúveis ou através de repressão de reações indesejáveis que dariam origem a dissolução metálica. (MOTHEO et. al, 2004).

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da proteção contra corrosão generalizada apresentada pelos revestimentos primários constituídos de polianilina, utilizada de forma intrínseca, e também, aditivada com nanopartículas de zinco, tendo como dispersante a resina poliéster e estireno.

4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar a polianilina em meio de ácido sulfúrico;
- Preparar os revestimentos de poliéster, poliéster + polianilina, poliéster + zinco, poliéster + polianilina + zinco;
- Promover ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto, curva de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Avaliar a eficiência dos revestimentos em comparação com o substrato sem revestimento e aquele revestido com produto comercial de elevado padrão de qualidade.

5 METODOLOGIA

5.1 SÍNTESE DA POLIANILINA

A PANi foi sintetizada por via química oxidativa, em meio ácido, de forma semelhante à descrita por MACDIARMID et. al.(2001b).

Em um béquer de 500 mL, dissolveu-se sob agitação magnética e sob aquecimento a 40°C, 10 mL (0,11 mol) de anilina em 300 mL da solução aquosa de HCl 1,0 mol.L⁻¹ por 30 min. Em um funil de separação dissolveu-se 6,85g de persulfato de amônio em 200 mL de HCl 1 mol.L⁻¹. Após completa dissolução das partes, ambas as soluções foram levadas a geladeira onde a solução que continha a anilina foi transferida para um balão de 3 bocas sobre um banho de gelo e a que continha o oxidante foi acoplada a esse balão, formando deste modo o sistema reacional, o oxidante foi gotejado de forma muito lentamente sobre a solução de anilina. A mistura reacional ficou sobre agitação por 48h, mantendo-se a temperatura próxima a 0°C.

Após a síntese, a solução foi filtrada em funil de Büchner com papel filtro quantitativo. O precipitado foi lavado com cerca de 750 mL de solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹. O polímero obtido na forma de sal de esmeraldina foi desdopado em 1,5 L de solução de NH₄OH 0,1 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada durante 30 minutos e filtrada em seguida. Este procedimento foi repetido 5 vezes para obtenção da pernigralina. Para polimento do produto o pó foi seco em estufa por 24h na temperatura de 40°C e posteriormente triturado com o auxílio de gral e pistilo até obtenção de um pó fino.

5.2 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Os primeiros corpos de prova a serem submetidos ao meio corrosivo foram distribuídos em dois grupos e considerados como resultados de controle, já que o primeiro deles não continha qualquer revestimento e o segundo encontrava-se recoberto com um produto comercial de qualidade superior, como será descrito a seguir.

5.2.1 Revestimento padrão

Com a finalidade de obter dados experimentais referentes a um revestimento padrão, foram realizados ensaios com corpos de prova revestidos com um “prime” comercial conhecido como zarcão (Suvinil).

5.2.2 Revestimento de poliéster

Tendo em vista que o material compósito cujo efeito protetor desejava-se ter conhecimento está constituído por polianilina e zinco distribuídos em resina de poliéster e estireno, foram promovidos ensaios com corpos de prova revestidos apenas com a mistura dispersante, isolando assim seu efeito. Esse meio foi constituído por 60% de estireno e 40% de poliéster.

5.2.3 Revestimento contendo PAni e zinco

Para esse novo revestimento, foi utilizada a solução contendo 60% (5,95g) de estireno, na qual foram incorporados nano partículas de zinco (quantidade desconhecida) e 0,30 gramas de polianilina. Logo após, a solução foi completada com 40% (4,00g) de poliéster, formando assim, o “primer” utilizado para recobrimentos dos corpos de prova.

5.3 TRATAMENTO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho são de aço carbono 1020 não galvanizado, com as seguintes dimensões 2,5 cm X 6,0 cm X 0,1 cm.

Primeiramente foi realizada uma limpeza nos eletrodos de trabalho, pois os mesmos estavam contaminados com resíduos da indústria. Essa preparação foi efetuada com lavagens em hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e, logo após, lavados com água deionizada (procedimento denominado decapagem alcalina). Em seguida, os eletrodos passaram por uma nova lavagem com ácido clorídrico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, para neutralização do excesso de base que, possivelmente, possam ter permanecido nas

placas metálicas (procedimento denominado decapagem ácida). Posteriormente realizada uma nova lavagem com água deionizada.

Na sequência, os eletrodos foram lixados com lixa 600, umedecida com solução de álcool etílico contendo 0,1% de hidróxido de amônio, a fim de causar rugosidades uniformes nas superfícies dos eletrodos. Após lavagem com água destilada os eletrodos foram acondicionados em solução de etanol contendo 0,1% de hidróxido de amônio até sua utilização.

5.4 RECOBRIMENTO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Com o auxílio de um pequeno rolo de pintura, recobrimos cada corpo de prova com seu respectivo revestimento. Para cada novo revestimento foi usado um novo rolo de pintura. A pintura foi realizada de maneira manual, visando sempre alcançar o completo recobrimento das faces. Depois de cada procedimento, os eletrodos de trabalho foram secos em uma estufa por aproximadamente 48 horas.

Ressaltando que tal procedimento foi realizado para cada variável dos revestimentos (poliéster; poliéster + zinco; poliéster + PAni; poliéster + PAni + zinco e zarcão).

5.5 SISTEMA ELETROQUÍMICO DE TRABALHO

5.4.1 Célula eletroquímica

Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, tendo como eletrodo de trabalho os corpos de prova de aço SAE 1020 com e sem revestimento. O eletrodo auxiliar era composto por uma grade de paládio com superfície eletroativa muito superior ao de trabalho e como referencia de potencial foi utilizado um eletrodo reversível de hidrogênio. Todos os ensaios foram realizados com uma solução eletrolítica de 20 mL de NaCl 5%. A Figura 4 mostra a célula utilizada durante os experimentos.



FIGURA 4. Célula eletroquímica

5.4.2 Potenciostato

Para medidas de eficiência dos revestimentos foi utilizado o potenciostato (Potentiostat/Galvanostat Model 273A acoplado ao Potentiostat Model 5210 Lock-in Amplifier), a fim de analisar os seguintes testes:

- Potencial de circuito aberto (OCP):

O tempo de estabilização usado para os testes foi de 3 horas postergadas para mais 1 hora caso não houvesse estabilizado.

- Curva de polarização (POL):

Foram estipulados os extremos de potencial de -400 mV até 1,0 V com uma rampa de voltagem de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

- Espectroscopia de impedância eletroquímica (IMP):

Tomando os resultados de OCP como potenciais de equilíbrio, o potencial variou $\pm 10\text{ mV}$ com uma frequência inicial de 0,1 Hz até 10 kHz.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CURVAS DE POTENCIAIS DE CIRCUITO ABERTO

Com os ensaios de potenciais de circuito aberto (OCP) foi construído o gráfico que será apresentado na figura a seguir, a Figura 5 representa o ensaio de OCP para todas as variáveis em 3 horas de estabilização para placa com revestimento poliéster, poliéster adicionado PANi, revestimento poliéster partículas de zinco e revestimento poliéster com PANi e partículas de zinco e de 4 horas de estabilização para os revestimentos zarcão e sem revestimento.

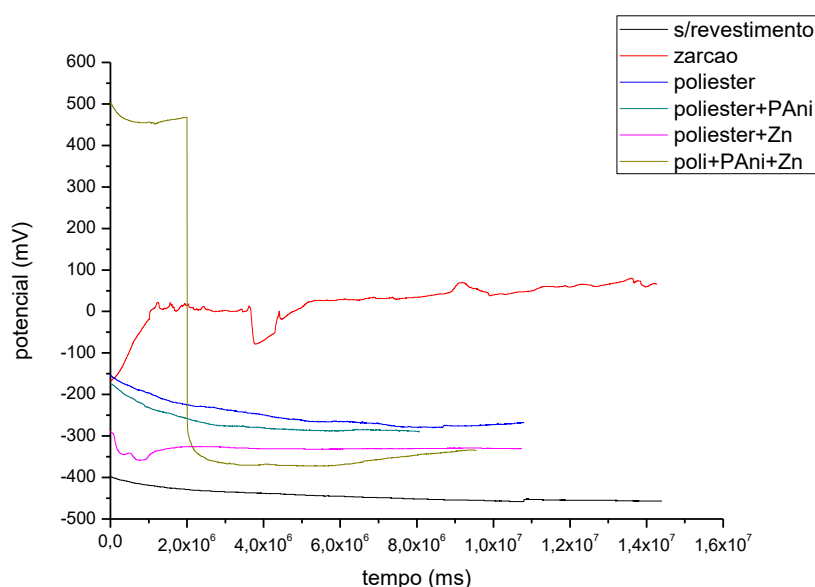


FIGURA 5. Gráfico de OCP contendo todos os ensaios

Como já esperado, a placa sem revestimento apresentou o menor potencial de equilíbrio -457,1 mV e o revestimento anti-corrosivo zarcão apresentou o maior potencial 63,2 mV quando comparados ao revestimento em estudo (poli+PANi+Zn) - 336,3mV. Tais dados se tornaram nossos extremos comparativos para nossa proposta de revestimento primário. Contudo, precisávamos saber qual parcela de contribuição cada variável do revestimento inédito apresentava, por isso realizamos os experimentos com cada variável isolada e depois todas juntas, por isso a presença delas na Figura 5.

Era esperada uma crescente variação nos potenciais de equilíbrio e isso se mostrou verdadeiro com o revestimento contendo apenas o poliéster, porém ao adicionarmos as partículas de zinco houve uma queda nos potenciais quando comparados aqueles que não tinham as partículas. Tal acontecimento foi atribuído ao fato que talvez o zinco esteja sendo corroído, ou seja, está atuado como elemento de sacrifício. Esse efeito ficará mais claro nos ensaios de polarização.

6.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A sequência de apresentação seguirá a mesma utilizada para as curvas de OCP, a Figura 6 tem o intuito de demonstrar de maneira mais comparativa todos os ensaios em um único gráfico.

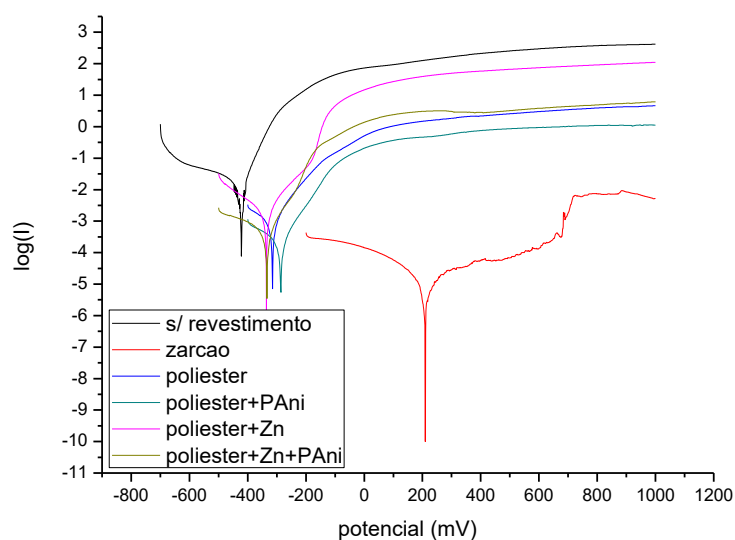


FIGURA 6: Gráfico da curva de polarização contendo todos os ensaios.

Observamos novamente os extremos de comparação, nos quais o maior potencial de corrosão e menor corrente de corrosão foi do zarcão e o menor potencial e maior corrente de corrosão foi da placa sem revestimento. Nosso revestimento manteve as respostas intermediárias e, mais uma vez, o efeito de elemento de sacrifício (zinco) fez com que o potencial e corrente facilitassem a corrosão, entretanto, esse efeito não implica na degradação do ferro e sim na

oxidação do zinco. Com esses dados foi construída a tabela a seguir adicionada os potenciais de equilíbrio descrito nos ensaios de OCP.

Tabela 3. Potenciais de equilíbrio dos ensaios de OCP e POL.

	Pot. Equi (mV)	Pot. Equi. Cor (mV)	I de cor.(A)
s/revestimento	-456,9	-452	2,34E-02
Zarcão	66	189,7	1,25E-05
Poliéster	-267	-317	5,01E-04
Poliéster+Pani	-290	-283	1,48E-04
Poliéster+Zn	-331	-338,5	9,60E-04
Poliéster+Pani+Zn	-336,3	-330,5	3,02E-04

6.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUIMICA

A Figura 7 mostra a variação do módulo da impedância em função da frequência imposta. Nessa figura é possível ver com destaque que o zarcão constitui o melhor dos revestimentos, ao longo de toda fração espectral estudada. Esse resultado já era esperado, uma vez que se trata de um produto acabado, composto pela resina, pigmentos, plastificantes e outros coadjuvantes constituindo um material com excelentes propriedades adesivas e de cobertura, fatos que explicam o elevado efeito barreira, provocando a resistência observada.

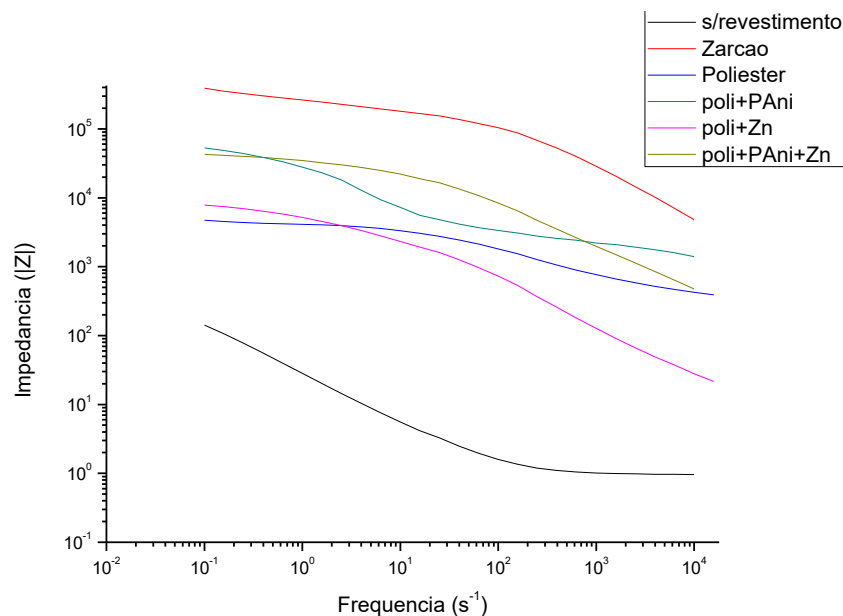


FIGURA 7: Curvas relacionando a dependência do módulo da impedância com a frequência imposta ao sistema.

Com relação ao revestimento em estudo (poliéster + polianilina + zinco), observa-se que ele apresenta o mesmo perfil de resistência em função da frequência que aquele visto para o zarcão. Nota-se também que ao longo de todo espectro as resistências encontram-se cerca de uma ordem de grandeza inferiores.

Tendo em vista tratar-se de um material puro, ou seja, não contém plastificante e outros coadjuvantes necessários ao melhor desempenho do revestimento, esses resultados devem ser considerados bastante promissores.

Outras observações importantes estão ligadas as contribuições individuais dos componentes do revestimento. Assim, é possível notar que nas regiões de baixas, médias e altas frequências, o material de base puro e somado com cada um dos outros componentes, contribui para o aumento da resistência, mantendo-a muito acima daquela relativa ao metal sem revestimento.

7 CONCLUSÃO

Após o presente estudo, pudemos constatar que os revestimentos desenvolvidos apresentaram os resultados esperados, tendo em vista que o objetivo principal era alcançar a proteção tanto física como química contra a corrosão generalizada sobre o substrato escolhido (aço SAE 1020).

Com os desempenhos apresentados pelo revestimento preterido (Poliéster+PAni+Zn) observamos uma eficiência aceitável quando comparada ao revestimento de referência, tal consideração pode ser confirmada analisando os gráficos de impedância, nos quais o revestimento em estudo obteve uma resposta próxima ao do zarcão.

Cabe ressaltar que o “primer” utilizado como referência encontra-se constituído por uma mistura de várias substâncias mutuamente coadjuvantes do ponto de vista do efeito barreira, promovendo a hidrofobicidade da superfície metálica sem a ocorrência de porosidade. Por outro lado, o revestimento ora desenvolvido e em estudo, encontra-se praticamente puro, desprovido de aditivos umectantes e/ou plastificantes. Dessa forma, é possível expectar uma eficiência maior quando nele forem adicionados os equivalentes aditivos do zarcão.

REFERÊNCIA

BELLEI , I. H., **Edifícios Industriais em Aço**, ed. São Paulo: Pini, 2000

CHIANG, C. K.; FINCHER, JR. C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, **Phys. Rev. Lett.** 39 (1977) 1098.

COSTOLO M., Heeger A.J. **Anisotropic conductivity in polyaniline and image processing applications**. Synthetic Metals, 114 (2000), 85.

COTTEVIEILLE D., LeMéhauté A., Challioui C., Demay J.N. **Industrial applications of polyaniline**. Synthetic Metals, 101 (1999), 703.

DEBERRY, D. W., **Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating**, Journal of the Electrochemical Society, 1985.

DEMARQUETE, N. R. **Estrutura e Propriedade de Polímeros**. Rio de Janeiro: UFRJ PMT 2100 - Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia. Disponível em: www.pmt.usp.br/pmt5783/Polímeros.pdf acessado em 16 de agosto de 2016.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. **Corrosion Engineering**. New York: **Mc Graw Hill**, 1967. 300 p.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 6 Ed., 2011

GONÇALVES, V., MENDES, A., MACHADO, J. *et al.* **Uso de Polímeros Condutores na Protecção Catódica em Estrutura de Aço**. Artigo publicado no Scielo Portugal - Corros. Prot. Mater, v. 28, n. 1, p. 14-20. Jan. 2009.

GRGUR, B.N.; POPOVIC, M.M.; MISKOVIC-STANKOVIC, V.B. **Corrosion studies on electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution.** Progress in Organic Coatings, nº 52, p. 359-365, 2005.

H. NGUYEN THI LE; B. GARCIA; C. DESLOUIS; Q. LE XUAN. Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron. **Electrochimica Acta**, 46 (2001) 4259.

JAGER W. H. Jager, nganäsO.I, Lundström I. **Perpendicular actuation with individually controlled polymer microactuators.** Advanced Materials, 13 (2001), 76.

KANATZIDIS, M.G., **Conductive Polymer**, Chemical and Engineering News, v. 3, p. 36, 1990.

KANG E. T.; TING Y. P.; NEOH K. G.; TAN K. L. **Polymer**, 34 (1993) 4994

KENDIG, M. W., MANSFELD, F. Electrochemical Impedance Tests for Protective Organic Coatings. G. Haynes, R. Baboian (Eds.). ASTM STP 886. 1985.

KOWALSKI, D.; UEDA, M.; OHTSUKA, T. Self-healing ion-permselective conducting polymer coating, Journal of Materials Chemistry, **J. Mater. Chem.**, 20 (2010) 7630.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Quím. Nova**, 19 (1996) 388.

MORAES, S.R.; MOTHEO, A.J; PANI-CMC: Preparation, Characterization and Application to Corrosion Protection, **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 448 (2006) 261.

MORAES, V.R.; REGO, L.R. . **Concreto, Ensino, Pesquisas e Realizações - Inspeção e Diagnóstico de Estruturas de Concreto com Problemas de Corrosão da Armadura**. 1ª Edição. V.1. P.234-263. IBRACON São Paulo. 2005.

SANTANA, Anderson. 2012. **“Polímeros Condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores”** UESO (Centro Universitário Estadual da Zona Oeste). Disponível em: <<http://www.uezo.rj.gov.br/tccs/capi/anderson-tomas-santana.pdf>> Acessado em 17 de agosto de 2016

SANTOS, L. H. E. ; BRANCO, J. S. C. ; GUIMARÃES, I. S. ; MOTHEO, A. J. Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials, **Surface & Coatings Technology**, 275 (2015) 26.

SHREIR, L. L. **Corrosion – Metal Environment Reactions**. London: Newness-Butlerworths, 1976. v. 1

SOUSA, R.A.; ARAUJO, O.A.; FREITAS, P.S.; DE PAOLI, M.A. **Tratamento dos Resíduos Gerados na Síntese de Polianilina em Escala Pré-Piloto**. Química Nova, vol.26, no6, p. 938-942,2003.

TALLMAN, D. E., Spinks, G., Dominis, A., Wallace, G. G., **Electroactive conducting polymers for corrosion control part 1: general introduction and a review of non ferrous metals**, Journal of Solid State Electrochemistry, 6 (2), 73-84, 2002.

TRAVERS J.P., Genoud F., Menardo C., Nechtschein M. **Polyaniline: A material still under discussion**. Synthetic Metals, 35 (1990), 159.

WESSLING, B., **Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surfaceenobling, passivation, corrosion test results**, Materials and Corrosion, 47 (8), 439- 445, 1996.