

**CENTRO UNIVERSITÁRIO SAGRADO CORAÇÃO**

**LUCAS BARBOSA LOPES**

**PREPARAÇÃO DE TINTAS CONDUTORAS COMO MÉTODO PARA A  
PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DE METAIS**

**BAURU**

**2022**

**LUCAS BARBOSA LOPES**

**PREPARAÇÃO DE TINTAS CONDUTORAS COMO MÉTODO PARA A  
PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DE METAIS**

Relatório Parcial de IC apresentado à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Centro Universitário Sagrado Coração para o Programa Institucional Voluntário de Iniciação Científica (PIBIC), sob a orientação do Prof. Dr. Herbert Duchatsch Johansen

BAURU

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com  
ISBD

L864p	<p>Lopes, Lucas Barbosa</p> <p>Preparação de tintas condutoras como método para a proteção contra a corrosão de metais / Lucas Barbosa Lopes. -- 2022. 42f. : il.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Herbert Duchatsch Johansen</p> <p>Monografia (Iniciação Científica em Engenharia Química) - Centro Universitário Sagrado Coração - UNISAGRADO - Bauru - SP</p> <p>1. Proteção contra a corrosão. 2. Ligas de alumínio. 3. Polímeros condutores. 4. Recobrimento inteligente. 5. Polianilina. I. Johansen, Herbert Duchatsch. II. Título.</p>
-------	---

Dedico este trabalho aos meus pais, Natanael e  
Silvana , com todo carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus em primeiro lugar, que sempre me conduziu com as devidas lições de amor, fraternidade e compaixão hoje e sempre.

Ao meu pai Natanael, à minha mãe Silvana, ao meu irmão Daniel, que me deram forças e todo suporte durante o meu caminho.

Aos amigos do Centro Universitário, que estiveram sempre comigo nessa longa jornada, especialmente, à Técnica de Laboratório Geovana Rodrigues de Castilho pela força, companheirismo e compreensão.

Ao meu orientador, o Professor Doutor Herbert Duchatsch Johansen, pela dedicação, compreensão e aprendizado que me proporcionou.

À todos que colaboraram para que essa pesquisa fosse desenvolvida e concluída.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”  
(Theodore Roosevelt)

## RESUMO

A corrosão é um mecanismo de deterioração dos materiais causada pela interação físico-química entre um material e um meio operacional, podendo ser de forma natural ou forçada. Alternativamente, muitas pesquisas são feitas para que esses processos de degradação não ocorram, evitando-se que estas alterações prejudiciais e indesejáveis não acometam as estruturas metálicas. Estas incidências, associadas à falta de manutenção periódica, podem resultar no comprometimento da vida útil dos materiais, além de causarem diversos prejuízos econômicos e ainda riscos de acidentes. Para solucionar tanto os problemas econômicos advindos da constante troca de peças corroídas e minimizar os perigos de danos às estruturas, os pesquisadores têm se interessado por desenvolver sistemas anticorrosivos através de camadas de tintas, que atuam como barreiras físicas para proteção do contato entre o metal e o ambiente corrosivo. Essa estratégia surge como uma opção duradoura, permitindo o aumento da durabilidade dos materiais e a preservação de metais em relação aos processos corrosivos. Nesse contexto, este projeto de iniciação científica dedica-se à preparação de tintas condutoras como método para a proteção contra a corrosão de metais. Através do acréscimo de polímeros condutores aos sistemas de tintas tradicionais, pretendendo-se aumentar a eficiência dos recobrimentos frente à corrosão.

**Palavras-chave:** Proteção contra a corrosão. Tintas. Polímeros condutores.

## **ABSTRACT**

Corrosion is a mechanism of deterioration of materials caused by the physical-chemical interaction between a material and an operational environment, which can be natural or forced. Alternatively, many researches are done so that these degradation processes do not occur, avoiding that these harmful and undesirable alterations do not affect the metallic structures. These incidents, associated with the lack of periodic maintenance, can result in the compromise of the useful life of the materials, in addition to causing several economic losses and even risk of accidents. To solve both the economic problems arising from the constant replacement of corroded parts and minimize the dangers of damage to structures, researchers have been interested in developing anti-corrosion systems through layers of paint, which act as physical barriers to protect the contact between metal and the corrosive environment. This strategy emerges as a lasting option, allowing the increase in the durability of materials and the preservation of metals in relation to corrosive processes. In this context, this scientific initiation project is dedicated to the preparation of conductive paints as a method for the protection against corrosion of metals. By adding conductive polymers to traditional paint systems, with the aim of increasing the efficiency of coatings against corrosion.

**Keywords:** Corrosion protection. Paints. Conducting polymers.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Processos Corrosivos .....	11
1.2 Sistema de Tintas .....	11
1.3 Proteção Anticorrosiva com Revestimentos de Pintura.....	12
1.4 Polímeros Condutores .....	14
1.5 Polianilina.....	17
1.6 Polianilina como Agente Protetor contra a Corrosão .....	19
2 JUSTIFICATIVAS .....	20
3 OBJETIVOS.....	21
3.1 Objetivo Geral.....	21
3.2 Objetivos Específicos .....	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 Preparação das Ligas de Alumínio .....	22
4.2 Diluição do Ácido Sulfúrico .....	22
4.3 Síntese do Recobrimento de Polianilina a 0,1% e a 1,0%.....	26
5 RESULTADOS .....	30
5.1 Produto Obtido .....	30
5.2 Comportamento das Ligas Frente à Corrosão.....	31
5.3 Retirada da Dopagem da PANi.....	34
6 DISCUSSÃO .....	36

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	37
REFERÊNCIAS .....	38

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1 Processos Corrosivos**

Desde a Idade dos Metais (3.300 a.C. a 700 a.C.), período em que a humanidade foi capaz de fabricar ferramentas a partir de metais, o principal contratempo do homem sempre foi a corrosão. Na atualidade, mais de 53 séculos após o início do uso dos metais, a corrosão ainda continua causando grandes transtornos em diversas atividades humanas necessárias para a sua evolução. (1)

O processo de corrosão pode ser definido como a deterioração espontânea de um material (geralmente metálico) devido à reação química ou eletroquímica com seu meio. Esse processo de transformação está constantemente transformando naturalmente os materiais, de modo que a durabilidade, desempenho e funções acabam sendo degradadas em função do tempo. (2–5)

As reações eletroquímicas que ocorrem na interface do metal e meio corrosivo geram diferentes formas de corrosão, sendo a mais comum relacionada ao mecanismo eletroquímico. Além disso, é necessário destacar a influência da corrosão em relação aos problemas ambientais, visto que o consumo desenfreado das reservas naturais diminuiu drasticamente a quantidade de minérios que o planeta fornece, fazendo com que cada vez mais as fontes de matéria-prima se esgotem. (6,7)

Dessa forma, a busca pela diminuição do processo corrosivo tem crescido muito devido à grande quantidade de materiais extraídos para constantes trocas e reparo de equipamentos. Dentre os diversos materiais que podem sofrer corrosão, o aço carbono é o mais usado na indústria de maneira geral e, cerca de 20% de todo o aço produzido no mundo destina-se à reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações que foram corroídas. (8)

### **1.2 Sistemas de Tintas**

As tintas, de maneira geral, são de composição líquida, comumente viscosas, com uma dispersão de partículas sólidas. Após a secagem, conhecido também como processo de cura das tintas, é formada uma película aderente ao substrato. Em função do local onde a tinta foi aplicada, sua finalidade pode ser tanto para aspectos de decoração como também para proteção. As tintas são constituídas por 4 componentes principais: (9,10)

- a) Resina: A resina é o aglutinante das partículas sólidas, sendo constituinte fundamental na tinta pela sua propriedade de agregar todos seus constituintes. As estruturas químicas das resinas são complexas, podem ser classificadas de acordo com o solvente utilizado. Em tintas à base de água, as resinas que são mais usuais são as acrílicas e as de látex vinílico (conhecido como acetato de polivinila, PVA), entretanto as tintas à base de solventes orgânicos são compostas de resinas alquídicas ou esmaltes sintéticos;
- b) Solventes: Os solventes são substâncias utilizadas para a solubilização da resina e para proporcionar o controle ideal da viscosidade para que as tintas sejam aplicadas. Um solvente de boa qualidade deve ter um baixo ponto de ebulição, possuir neutralidade, estabilidade química, alta solubilidade, cheiro ligeiro ou inodoro, além da baixa toxicidade, entre outros aspectos. A quantidade de solventes orgânicos empregados em tintas é grande, todavia, as classes mais usadas são os solventes oxigenados, clorados e hidrocarbonetos;
- c) Pigmentos: Os pigmentos são substâncias sólidas, geralmente insolúveis no meio, responsáveis pela cor, opacidade e podem também possuir algumas características anticorrosivas. Eles possuem a capacidade de encobrir os substratos, conferindo-lhes melhorias diversas às coberturas;
- d) Aditivos: Os aditivos, se comparado aos demais componentes, apesar de não serem os constituintes majoritários, têm como objetivo conferir às tintas as características desejadas como: acelerar a secagem (aditivos de cinética), evitar o escorrimento após a aplicação (aditivos de reologia), dispersar e umectar os pigmentos (aditivos de processo), prevenir o crescimento de micro-organismos (aditivos de preservação) etc.

### **1.3 Proteção Anticorrosiva com Revestimentos de Pintura**

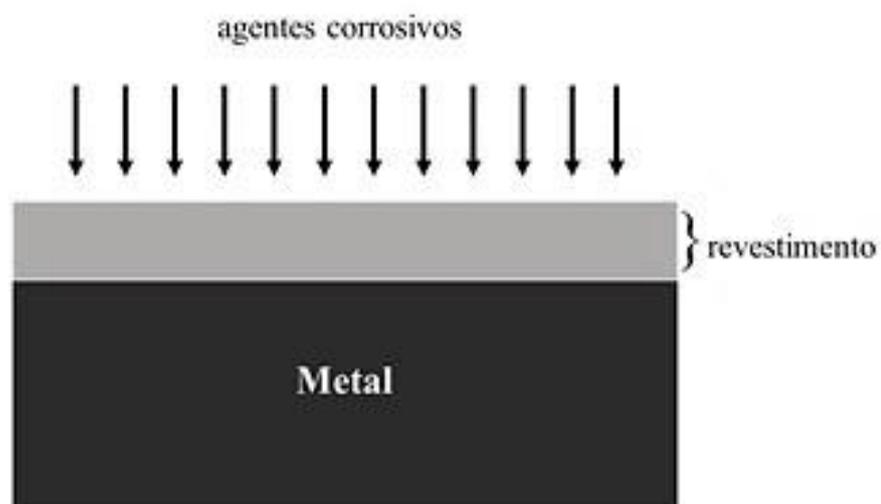
O custo total dos efeitos causados pela corrosão metálica nos Estados Unidos da América (EUA) alcança o montante de 280 bilhões de dólares anuais, o que é correspondente a 3,1% do seu produto interno bruto (PIB). Dessa forma, as pesquisas e desenvolvimentos (P&D) têm buscado formas de mitigar estes gastos através do aprimoramento das tintas anticorrosivas. Nesse sentido, existem, em geral, três mecanismos de proteção contra a corrosão: (11)

- a) Proteção por Efeito Barreira: Esse sistema isola o substrato dos agentes de corrosão, sendo fundamental nas tintas de acabamento. Ao ser aplicada em uma

superfície metálica, a película formada tem a função de barreira física entre o metal e o meio corrosivo; logo, quanto maior for a barreira, maior será a proteção conferida, como mostrado na Figura 1;

- b) Proteção por Pigmentos (Passivação): Este tipo de proteção é encontrado em películas de tinta de fundo, essa que possui pigmentos inibidores, protegendo através da inibição anódica. O processo é basicamente a formação de uma camada passiva sobre o metal, impedindo a sua passagem para a forma iônica;
- c) Proteção Catódica: Este mecanismo é encontrado em películas de tinta de fundo, que, neste caso, possuem altos teores de pigmentos metálicos anódicos em relação à superfície metálica que se pretende proteger. Nesse tipo de proteção, as únicas tintas que têm mostrado resultados satisfatórios são as ricas em zinco (Zn), apesar de outros metais também possuírem potenciais suficientes para o processo. Exemplo disso são os metais magnésio (Mg) e alumínio (Al) e isso ocorre, ora por não possuírem características favoráveis à corrosão, ora por suas altas densidades, atrapalhando a formação de uma película altamente pigmentada. Basicamente, é usado o chamado “metal de sacrifício”, ou seja, um primeiro metal que é colocado em contato com um segundo metal, que possui um maior potencial de corrosão e que se pretende proteger.

**Figura 1.** Revestimento de proteção por efeito barreira.



Fonte: (12)

## 1.4 Polímeros Condutores

Os polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros conjugados, ou seja, polímeros que têm seus elétrons desemparelhados e deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. Este fato dá origem a uma distribuição aproximadamente contínua de estados energéticos que constituem as bandas de energia. Através disso, os elétrons  $\pi$  ( $\pi$ ) em polímeros conjugados estão principalmente deslocalizados por terem uma ligação química fraca, ao contrário dos elétrons  $\sigma$  ( $\sigma$ ), que possuem ligação química forte. Assim, estes sistemas, eletronicamente falando, são unidimensionais. (13)

Com início na década de 1970, uma nova classe de polímeros foi preparada com a capacidade de conduzir corrente elétrica. Naquela época não se tinha a ideia de que polímeros orgânicos poderiam ter condutividade elétrica comparada àquelas dos metais.

Em 1976, através de um procedimento inesperado no Laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia em Tóquio (Japão), ao tentar sintetizar poliacetileno (PAC), um estudante utilizou uma quantidade de catalisador 1.000 vezes superior a necessária, resultando em um lustroso filme prateado. Já no ano seguinte, em 1977, em colaboração de MacDiarmid e Heeger, Shirakawa, trabalhando na Universidade da Pensilvânia (EUA), os pesquisadores\* conseguiram verificar que após a dopagem do PAC com iodo o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, sendo sua condutividade elétrica sensivelmente aumentada. (14–17)

Na década seguinte, Naarmann e Theophilou, da *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* (BASF), em Ludwigshafen (Alemanha), incrementaram ainda mais a condutividade do PAC a usar um novo catalisador e orientar o filme por estiramento. Os pesquisadores obtiveram resultados surpreendentes com uma condutividade semelhante à do cobre metálico, à temperatura ambiente. Ao contrário do que se pensava na época, a descoberta do PAC provou que não existia razão para que um polímero orgânico não fosse um bom condutor elétrico. Através dessas descobertas, pode-se demonstrar que é possível que os compostos orgânicos conduzam eletricidade e isso motivou a busca por novos polímeros com características semelhantes àquelas

---

\* Alan Graham MacDiarmid, Alan Jay Heeger e Hideki Shirakawa foram laureados no ano 2000 com o Prêmio Nobel de Química, atribuído pela Academia Real de Ciências da Suécia.

descobertas. Devido à alta potencialidade de aplicação destes polímeros condutores, atualmente sua utilização tem crescido de forma exponencial, com a aplicação desde em dispositivos eletrônicos, baterias, usos militares, além da proteção contra agentes corrosivos. (18)

Os polímeros condutores possuem cadeias que permitem o fluxo de elétrons em condições específicas, através do deslocamento através das duplas ligações ( $>C=C<$ ) conjugadas existentes nestes compostos. Com o deslocamento dos orbitais  $\pi$ , eles podem, facilmente, receber ou doar elétrons, proporcionando a formação de íons. Os agentes que realizam esse processo de redução e oxidação no polímero recebem o nome de dopantes. Dessa forma, a entrada e saída de cátions ou ânions neutralizam as cargas deslocalizadas ao longo da cadeia polimérica resultantes do processo de dopagem. Conforme a terminologia da Física do Estado Sólido, o uso dos agentes redutores caracteriza a dopagem tipo-n e o uso de agentes oxidantes caracteriza a dopagem tipo-p (Tabela 1). (19,20)

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

Polímero Condutor	Condutividade Elétrica / $S\ cm^{-2}$	Dopagem
poliacetileno (PAC)	$200 < \sigma < 1000$	tipo-n e tipo-p
poliparafenileno (PPP)	500	tipo-n e tipo-p
poliparavinileno (PPV)	$1 < \sigma < 1000$	tipo-p
polipirrol (PPy)	$40 < \sigma < 200$	tipo-p
politiofeno (PT)	$10 < \sigma < 100$	tipo-p
polianilina (PAni)	5	tipo-p

Fonte: (19)

Nota: adaptado pelo autor.

Da mesma forma que em semicondutores inorgânicos, o Modelo de Bandas pode ser usado para explicar a condutividade em polímeros. As bandas eletrônicas são formadas através da interação da cela unitária com seus vizinhos, nessa explicação a banda de valência é ocupada pelos maiores níveis de energia, por outro lado, os níveis

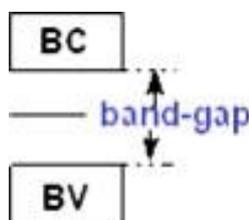
vazios de menor energia ocupam a banda de condução. As duas bandas são divididas por uma faixa denominada *band-gap* (banda-proibida), esta faixa determina as propriedades elétricas intrínsecas do material.

Caso ocorra uma oxidação, os elétrons são retirados da banda de valência e ocorre a formação de um cátion-radical chamado *polaron*. Quando ocorre isto, a banda de valência fica cheia e a banda de condução vazia, cujo caráter metálico desaparece, visto que o orbital parcialmente ocupado está no *band-gap*. Quando o elétron é retirado do *polaron*, ocorre a formação de um *bipolaron*. (21–23)

Os *polarons* e *bipolarons* localizados ao longo da cadeia polimérica são os portadores de cargas, chamados de defeitos carregados e não os elétrons ou buracos localizados no interior das bandas.

Segundo o modelo de bandas, os elétrons podem ocupar dois diferentes níveis eletrônicos. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia formam a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia formam a banda de condução (BC). Entre as faixas ocorre uma separação de energia e é essa que denominamos como a *band-gap*. (24)

**Figura 2.** Esquema de separação das bandas BV e BC.



Fonte: (24)

Além do modelo apresentado, também há outro modelo, o Modelo SSH, criado por Sur, Schrieffer e Heeger. O Modelo SSH é muito importante para estudo das propriedades de condutividade do polímero caso ocorra remoção de elétrons. De acordo com este modelo, ao longo da cadeia polimérica é proposto que existam defeitos estruturais no momento da polimerização, com formação de íons-radicais no estado não-dopado. Nomeado de *soliton* neutro, cada defeito deslocalizado leva ao aparecimento de um nível eletrônico semipreenchido, ou seja, um elétron desemparelhado no meio da *band-gap*. Através do elétron gerado pelo defeito, um agente oxidante pode retirar elétrons da *band-gap*, gerando um *soliton* positivo e da

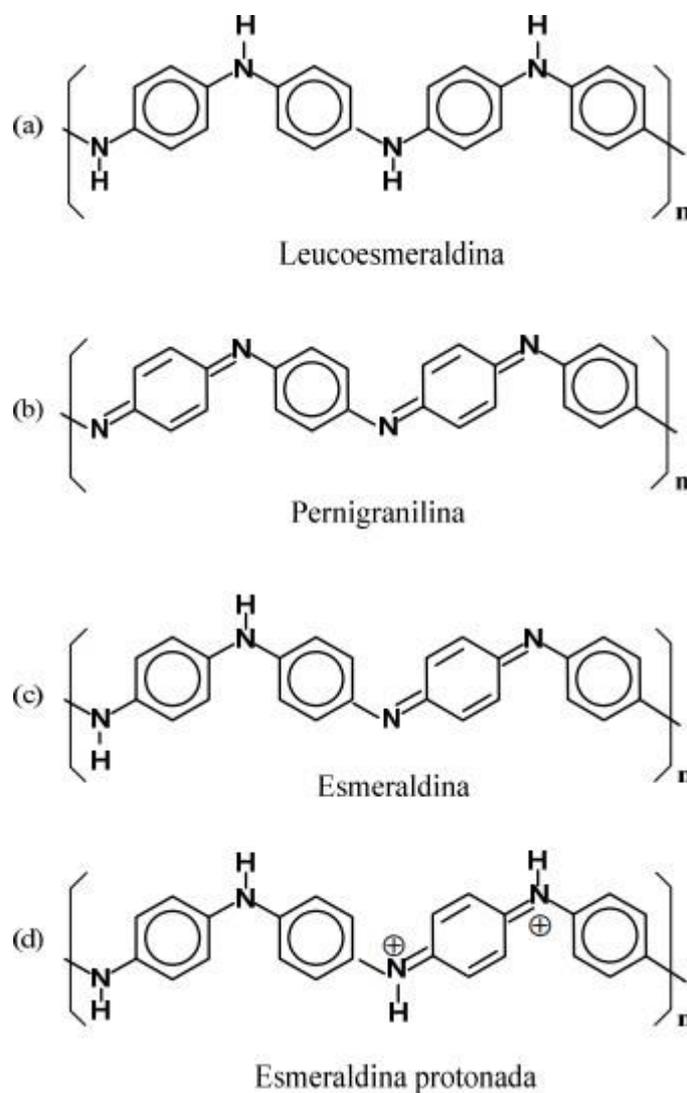
mesma forma um agente redutor pode adicionar elétrons, gerando um *soliton* negativo. Em seguida à dopagem, independente se o *soliton* tenha se carregado com carga positiva ou negativa, o sistema passa a apresentar portadores de cargas livres que respondem ao campo elétrico, conduzindo assim corrente elétrica. (14,21)

### **1.5 Polianilina**

Dentre os polímeros condutores estudados, a polianilina (PAni) tem se mostrado como preferência devido a sua condutividade elétrica controlável, estabilidade ambiental, facilidade de síntese e monômero de baixo custo. Um dos maiores diferenciais da PAni é a facilidade de dopagem, que pode ser realizada por protonação, sem alterar o número de elétrons de sua cadeiapolimérica. (13)

A PAni pode ser encontrada sob 4 diferentes estados de oxidação. A forma totalmente reduzida e a forma totalmente oxidada são denominadas como base leucoesmeraldina e base pernigranilina, respectivamente. Já a forma parcialmente oxidada é chamada de base esmeraldina (isolante e condutora). A forma base esmeraldina (50% oxidada) é a mais estável e é a única forma que se torna condutora no estado dopado. A base esmeraldina (isolante) pode reagir com ácidos fortes, geralmente ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) ou ácido clorídrico (HCl), resultando na forma sal esmeraldina (condutora). (13)

**Figura 3.** Esquema da composição geral da PANi indicando unidades reduzidas e oxidadas.



Fonte: (13)

A PANi não dopada é um isolante com um *band-gap* de 3,8 eV. Após a dopagem, a condutividade incrementa por 10 a 12 ordens de magnitude. Este aumento foi observado como consequência do tratamento ácido ou de oxidação eletroquímica da forma base esmeraldina. (25,26)

Dessa forma, diferente dos demais polímeros que sofrem dopagem por agentes oxidantes ou redutores, a PANi não possui seus elétrons alterados. A PANi apresenta reação isolante-metal reversível e comportamento electrocromico (apresenta as cores verde, amarelo, azul ou violeta, dependendo do seu estado de oxidação e do pH). Com todas essas características combinadas, a PANi se torna útil para inúmeras aplicações,

dentre elas: em baterias recarregáveis (27,28), diodos emissores de luz (29,30), transistores (31,32), sensores moleculares (33), dispositivos ópticos não lineares (34), blindagem de interferência eletromagnética (35,36) e janelas eletrocromáticas (37,38). Entretanto, para que seja aplicada industrialmente foram apresentadas certas limitações como baixa solubilidade em solventes comuns e infusibilidade. (13)

### **1.6 Polianilina como Agente Protetor contra a Corrosão**

A partir da análise da corrosão do aço (39) e fazendo-se a comparação entre os aços recobertos por um filme de PANi eletroquimicamente depositada, os pintados com tinta epóxi, e os recobertos com PANi/epóxi foi possível perceber que o filme de PANi pode fornecer uma boa proteção. Porém, quando a PANi estava aliada à tinta epóxi, a proteção foi aumentada significativamente. Como observado, a PANi é capaz de reduzir ou até mesmo impedir o processo de corrosão em vários metais, em seus variados estados de oxidação, agindo como um mediador redox, ou seja, fazendo com que a oxidação catódica ocorra sobre a sua superfície e não na interface do metal. (40–43)

Ainda que a PANi possua uma grande capacidade anticorrosiva, devido a sua insolubilidade em água, estrutura quebradiça e infusibilidade mesmo após o aquecimento, faz com que não seja tão fácil obter um filme a base de PANi, características essas que podem ser contornadas através da adição de um agente protonante, tornando o processo mais fácil. (40,41)

De forma genérica, através de uma camada passiva de óxidos, a PANi consegue proteger os metais, através de uma segunda camada formada por sais metálicos insolúveis ou através da supressão de reações indesejáveis que dariam origem a dissolução metálica. (42,43)

Ao realizar testes sobre o efeito das camadas de PANi sobre corrosão de aço (44), as camadas de PANi foram eletrodepositadas sobre amostras de aço usando ácidos sulfúrico e ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) como eletrólitos suporte. A partir da investigação, foi possível a percepção de que a PANi, quando no estado oxidado e protonado (sal de esmeraldina), protege o aço inoxidável da corrosão na solução de ambos os ácidos através da formação de uma camada de óxido formada sobre a superfície do aço durante a polimerização da PANi, prevenindo o processo de dissolução do metal. (45)

Diversas formas usando a PANi para a proteção de alumínio e suas ligas já

foram exploradas, como a forma de sal esmeraldina sobre a liga de alumínio AA2024–T3 (44), a base de esmeraldina sobre a liga AA3003 e a liga AA2024–T3 (45) e formas sulfonatadas autodopadas. Através do estudo (45), as ligas de alumínio AA3003 e AA2024–T3 foram testadas com camadas de PANi nas formas base esmeraldina sulfonada e autodopada. Após a exposição das amostras de alumínio em inúmeros ambientes corrosivos, como a solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, foi possível a visualização de uma severa corrosão nas amostras não cobertas por PANi. Por outro lado, as amostras de alumínio revestidas com PANi mostraram um baixo processo de corrosão. (46)

## **2. JUSTIFICATIVA**

O presente projeto de iniciação científica tem caráter investigativo de objetivo exploratório. Através de um levantamento de referências bibliográficas (livros, dissertações, teses, artigos científicos nacionais e internacionais) foi possível executar a elaboração da proposta científica, tal como a pesquisa às normas e parâmetros técnicos relacionados ao processo de corrosão e proteção anticorrosiva dos metais proporcionadas através dos polímeros condutores e pelos sistemas de tintas comerciais.

A análise das fontes e o levantamento bibliográfico inicial forneceu as informações necessárias para que o cenário atual da proteção anticorrosiva fosse desvendado para apresentar uma proposta de investigação. Dessa forma, foi incentivada a incorporação dos polímeros condutores aos sistemas de tintas tradicionais, buscando um melhoramento da proteção anticorrosiva de metais.

A partir dos estudos dos polímeros condutores a evolução mundial nos sistemas anticorrosivos tem sido caracterizada por várias inovações, tanto no processamento, manutenção, como também uma enorme ampliação tecnológica que proporcionam cada vez mais o desenvolvimento de processos inovadores. Além disso, com o aumento das restrições para descartar dejetos industriais e para a manipulação de substâncias prejudiciais à saúde, não sobram opções além de substituir os recobrimentos tóxicos atuais por novos recobrimentos anticorrosivos inofensivos.

Felizmente, as aplicações dos polímeros condutores já se iniciaram. Todavia, a evolução e os avanços em pesquisa são necessários para a substituição total por essas novas coberturas. Desse modo, os estudos relacionados à linha de pesquisa na área de Corrosão são extremamente necessários para que o conhecimento desenvolvido nessa área de investigação seja ampliado e difundido, de modo a que os prejuízos ao meio ambiente sejam minimizados.

### **3. OBJETIVOS**

O projeto apresenta como objetivo geral e específicos:

#### **3.1 Objetivo geral**

O presente relatório tem como objetivo o processo de síntese de polímeros anticorrosivos.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- a) Sintetizar o polímero condutor Polianilina;
- b) Verificar o comportamento da formação do polímero condutor durante todo processo;
- c) Observar se os resultados obtidos foram satisfatórios;

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico descreve-se os materiais e métodos utilizados de acordo com Manohar et al. (47).

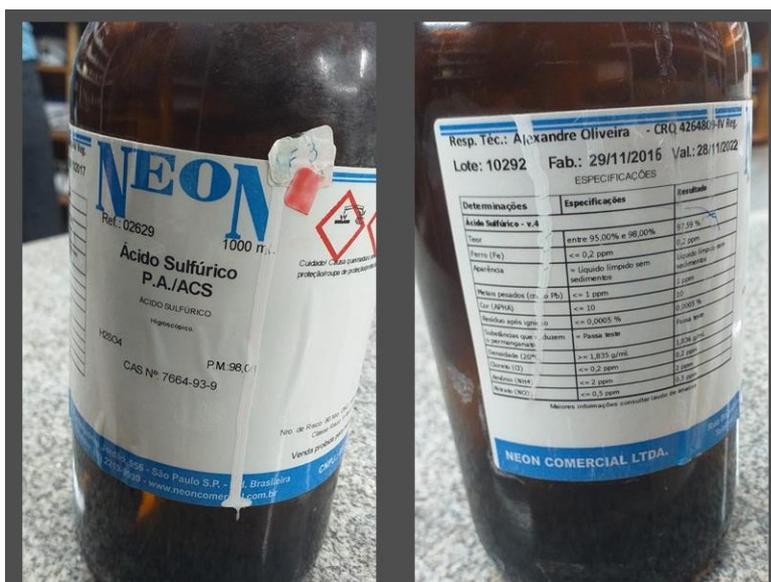
### 4.1 Preparação das Ligas de Alumínio

As ligas de alumínio AA6063 foram usinadas em círculos (20 mm de diâmetro) e retângulos (20 x 25 x 5 mm), polidas mecanicamente com lixas d'água de 200 a 1200 *mesh*, lavadas com água deionizada e secas à temperatura ambiente.

### 4.2 Diluição do Ácido Sulfúrico

Esta etapa visou realizar a conversão do ácido fornecido para 0,5 mol/L que seria utilizado durante todo processo de síntese. Dessa forma, dentro de uma capela foram inseridos 54,7mL de ácido sulfúrico à 97,59% para uma proveta de 100mL. Após o preenchimento, inseriu-se cerca de 150mL de água destilada em um béquer de 250mL, adicionou-se 15mL de ácido sulfúrico e foi agitado até encontrar homogeneidade, essa solução foi passada para um balão volumétrico de 2 litros, esse procedimento foi realizado até que se diluísse totalmente os 54,7mL de ácido. Após a diluição, inseriu-se água destilada devagar e com agitação até que o volume total do balão fosse preenchido e a solução a 0,5 mol/L foi dividida em um béquer de 1 litro de e outro de 2 litros.

Figura 4. Ácido Sulfúrico utilizado para síntese da PANi.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.3 Síntese da Polianilina

Para iniciar a síntese da Polianilina, foi pesado 9,3462g do monômero Anilina e 22,8378g do reagente Persulfato de Amônio em dois pesa filtro.

**Figura 5.** Anilina e Persulfato de Amônio utilizados na síntese da Pani.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, foi realizada a diluição do reagente em 1 litro da solução de ácido sulfúrico e a solução em béquer de 2L foi colocada em agitação magnética para diluição da anilina, que, ao entrar em contato com o ácido, dá para a solução uma coloração amarelada com flocos brancos na superfície.

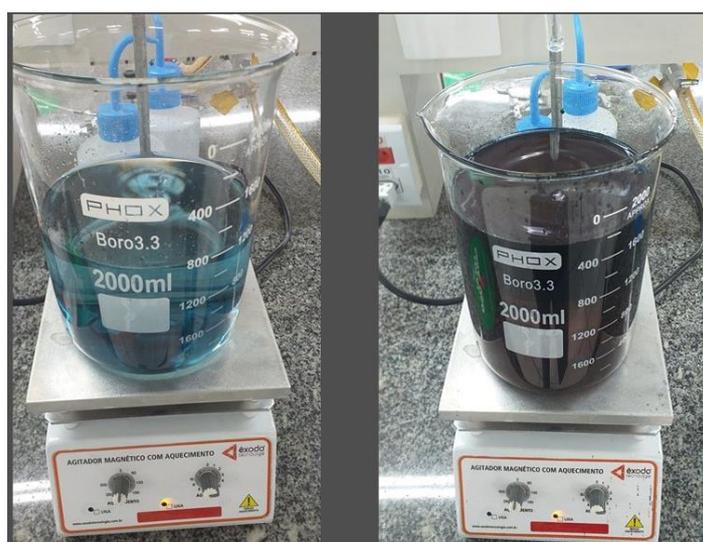
**Figura 6.** Diluição de 3,3462 de Anilina em 1 litro de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 mol/L.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No final da diluição, através de um funil de separação foi gotejada a solução com Persulfato de Amônio sobre a solução com Anilina, após cerca de 15 minutos, a solução anteriormente amarelada começa a adquirir uma coloração azul-escuro devido aos processos intermediários de oxidação. Novamente após um período a solução começa a tender para uma coloração verde-escuro com um filme metálico na parede do béquer, ao final da diluição do reagente ainda se agitou a solução por mais 30 minutos.

**Figura 7.** Transição da coloração após a diluição da solução de Persulfato de Amônio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após uma semana, foi realizada a filtração a vácuo de toda solução e secagem em estufa por 24 horas à 30°C.

**Figura 8.** Filtração a vácuo da Pani.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 9.** Amostras obtidas após a filtração a vácuo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 10.** PANi após secagem em estufa a 30°C por 24 horas



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.1 Síntese do Recobrimento de Polianilina a 0,1% e a 1,0%

Para iniciar a síntese da tinta com base Polianilina, foi pesado 10g uma resina composta por 80% de acetato de polivinila (PVAc). 0,1g do polímero polianilina em um vidro de relógio (diluição a 1,0%) e 0,001g do polímero (diluição a 0.1%).

**Figura 11.** Polianilina e PVAc utilizados na síntese da tinta anticorrosiva.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 12.** Quantidade de reagentes utilizados, respectivamente, PANi a 1.0%, PANi a 0.1% e PVAc.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando um almofariz e um pistilo foi aos poucos diluindo-se o polímero na resina, porém, devido a alta viscosidade, foi necessária a aplicação de gotas de álcool etílico a 96%, miscível no polímero polianilina, para que a diluição pudesse ser concluída com sucesso.

**Figura 13.** Preparação do recobrimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No final da diluição, as amostras foram pintadas utilizando um pincel com a solução de PANi e após o recobrimento, deixou-se secar à temperatura ambiente durante uma semana.

**Figura 14.** Ligas de AA6063 recobertas com PANi+PVAc .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para avaliar o poder de inibição das atividades corrosivas nas ligas AA6063 recobertas com PANi , utilizou-se de um ensaio acelerado de corrosão, imergindo as ligas recobertas em solução de NaCl 3,5% e a utilização de um Microscópio Óptico, para observação de irregularidade da superfície. Além disso, para comparar a eficiência, uma amostra da liga AA6063 sem recobrimento também foi submetida aos testes realizados.

**Figura 15.** Teste de Imersão em NaCl 3,5% das ligas AA6063 recobertas com, da

direita para a esquerda, PANi (1,0%)+PVAc, PANi (0,1%)+PVAc e sem recobrimento .



Fonte: Elaborado pelo autor

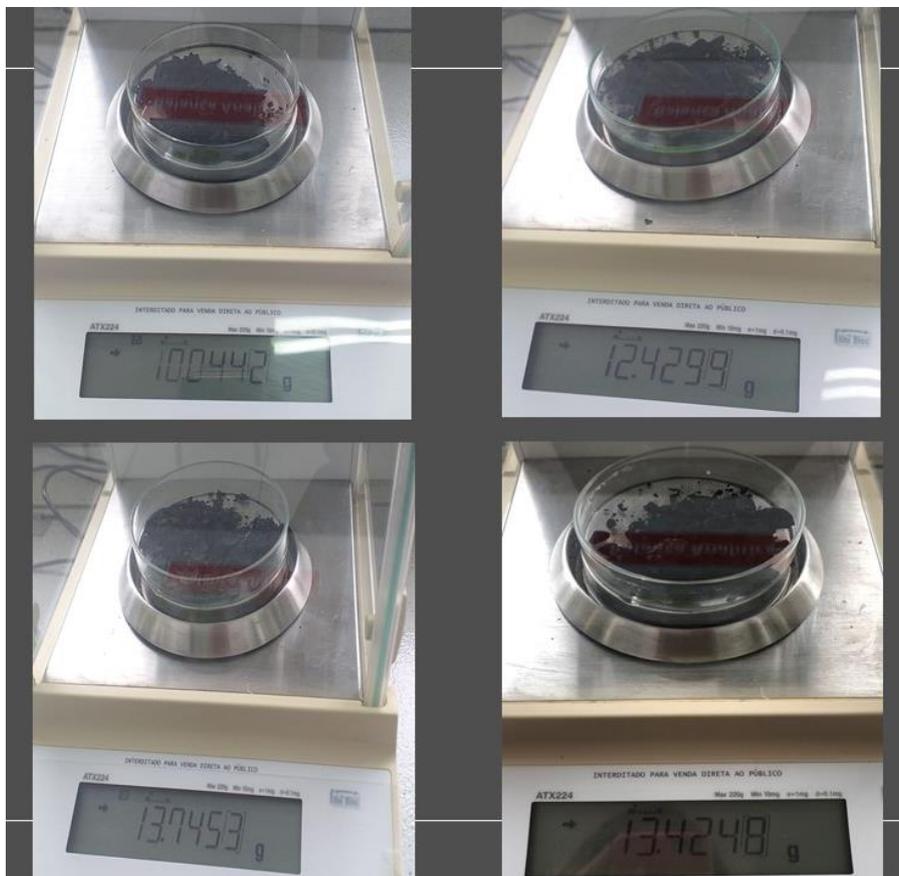
## 5. RESULTADOS

Os resultados obtidos na presente pesquisa encontram-se divididos nos tópicos a seguir.

### 5.1 Polímero Obtido

Durante esse projeto de pesquisa foram realizadas 4 sínteses do polímero Polianilina, obtendo resultados bem satisfatórios, segue abaixo as fotos das massas de polímero condutor obtidas após as respectivas sínteses.

**Figura 16.** Massas de PANi obtidas após 4 sínteses.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 17.** Produtos obtidos.

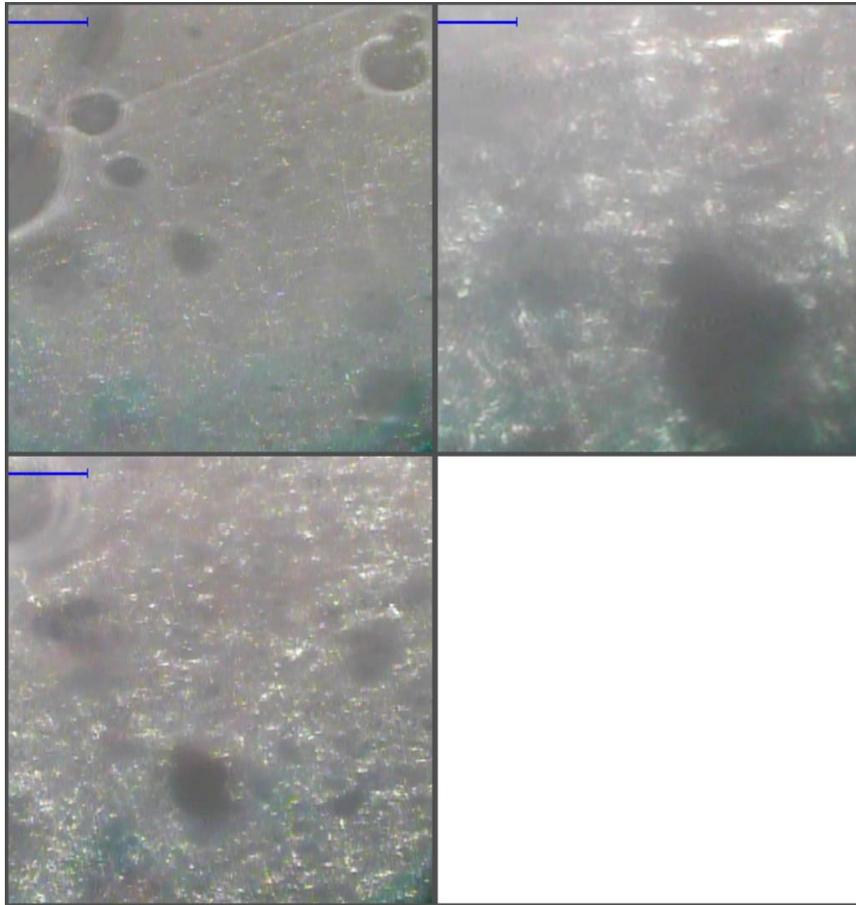


Fonte: Elaborado pelo autor.

## **5.2 Comportamento das Ligas Frente à Corrosão**

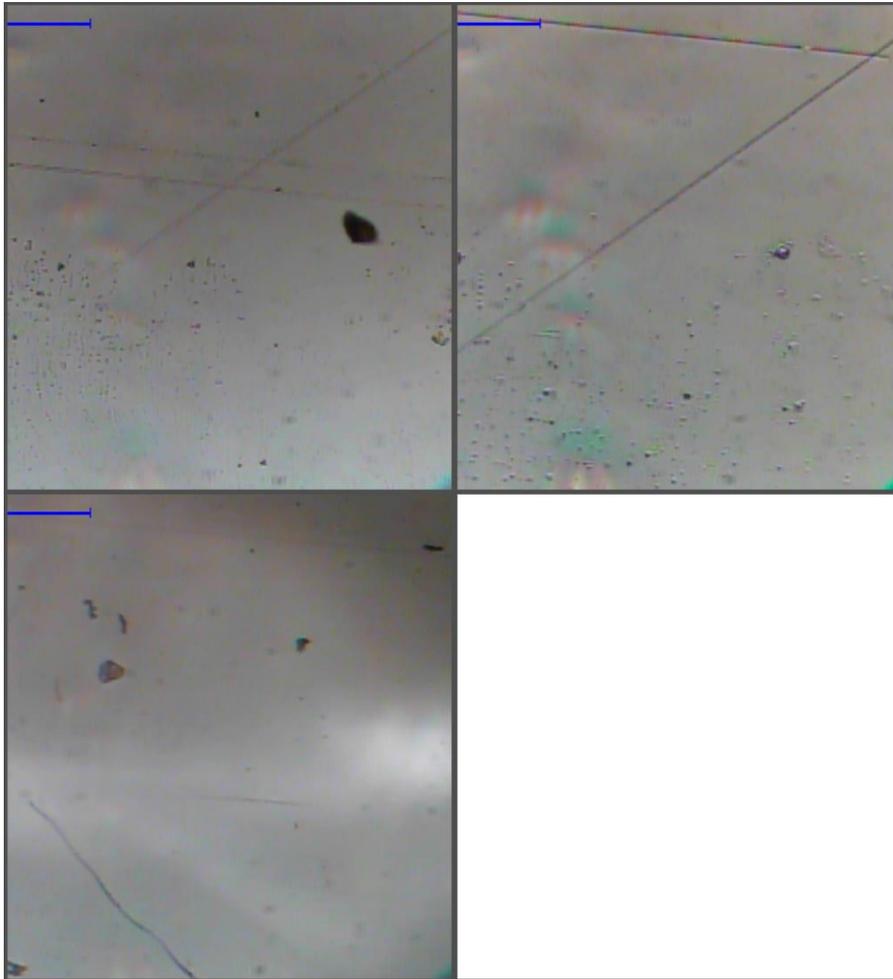
Após o término dos 30 dias do teste de imersão em solução 3,5% de NaCl, as ligas foram retiradas dos suportes e foram submetidas ao microscópio óptico para a observação da sua superfície. As lentes de ampliação utilizadas foram de 10, 20, 50 e 100 vezes de aumento. É possível observar a superfície da liga recoberta com PAni (1.0%)+PVAc na Figura 8, assim como a recoberta com PAni (0.1%)+PVAc na Figura 9 e a liga sem recobrimento na Figura 10.

**Figura 18.** Fotos tiradas pelo Microscópio Óptico da liga recoberta com PANi(1,0%)+PVAc após o ensaio de imersão com a) aproximação de 50 vezes, b) aproximação de 100 vezes e c) aproximação de 1000



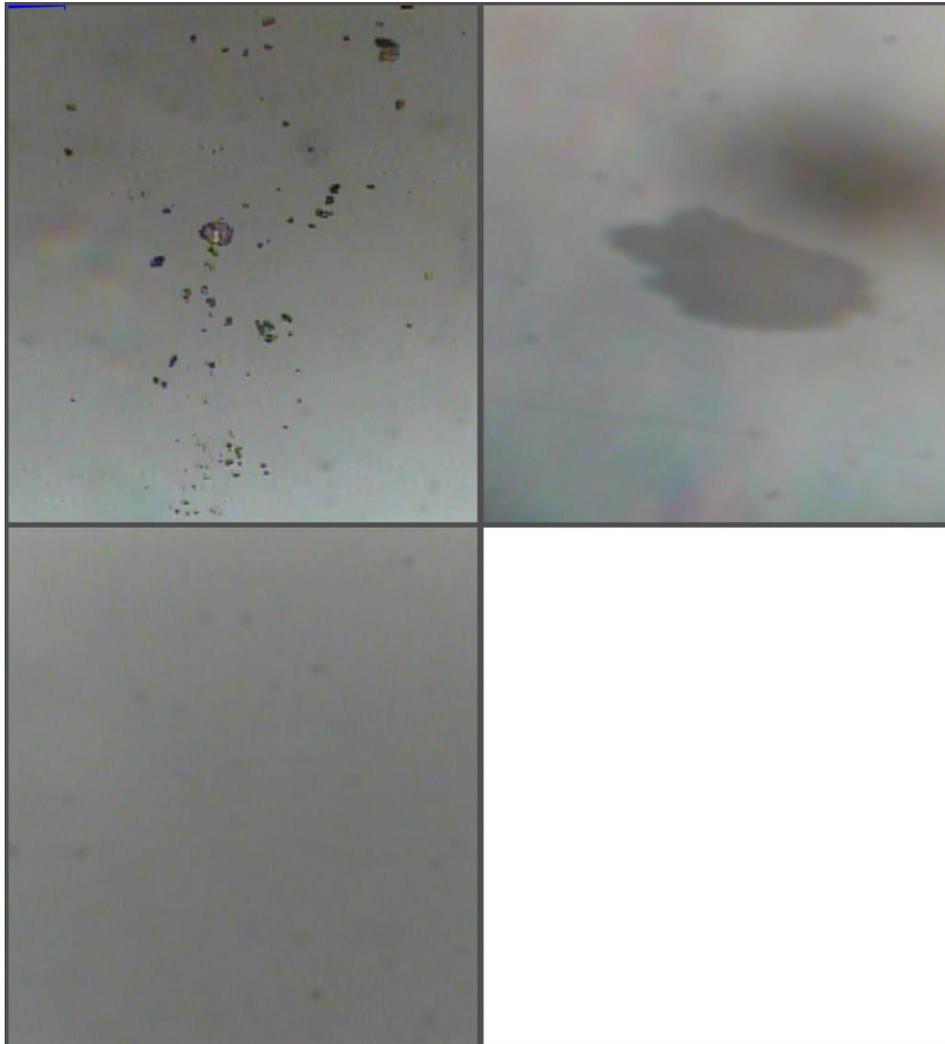
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 19.** Fotos tiradas pelo Microscópio Óptico da liga recoberta com PANi(0.1%)+PVAc após o ensaio de imersão com a) aproximação de 50 vezes, b) aproximação de 100 vezes e c) aproximação de 1000.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 20.** Fotos tiradas pelo Microscópio Óptico da liga sem recobrimento após o ensaio de imersão com a) aproximação de 50 vezes, b) aproximação de 100 vezes e c) aproximação de 1000.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.3 Retirada da dopagem da PANi

Após a realização dos testes decidiu-se fazer uma pequena solução de PANi com água deionizada e aplicar uma solução de Hidróxido de Amônio (2%) com intuito de verificar como a PANi reagiria a retirada de sua dopagem. Dessa forma, após a aplicação, a PANi apresentou coloração azul, sendo convertida em sua base livre.

**Figura 21.** PANi não dopada após aplicação de Hidróxido de Amônio



Fonte: Elaborado pelo autor

## 6. DISCUSSÃO

É importante ressaltar a importância da preparação da superfície das ligas de alumínio anteriormente ao recobrimento, através desse preparo que podemos obter resultados mais eficazes e verdadeiros nos testes aos quais as ligas AA6063 foram submetidos, sabendo que as ligas de alumínio sofrem corrosão por pites.

Em relação a diluição do polímero em tintas comerciais, citado no início do projeto, não ocorreu devido a alteração da coloração que a polianilina iria trazer para as tintas, não trazendo satisfação no resultado final de coloração das ligas, sugere-se que em um estudo posterior, seja testada a aplicação de uma camada prévia de PANi às tintas comerciais para comparação de resistência anticorrosiva da superfície.

Para o preparo dos recobrimentos, usou-se duas proporções de polianilina para teste, a 1,0% e a 0,1%, através de diversos estudos soube-se que essa quantidade de polímero seria ideal para esta pesquisa. Com os dois recobrimentos realizados nas ligas AA6063, através da comparação com uma liga sem recobrimento foi possível observar a eficácia diante da corrosão.

Além disso, com intuito de ressaltar os pites presentes nas ligas, foram obtidas fotos no microscópio óptico após o teste de imersão em NaCl a 3,5%. Os pites que eram esperados, foram possíveis de serem notados antes da análise microscópica, excepcionalmente no caso da liga AA6063 que não foi recoberta, pois nas ligas recobertas com duas proporções de PANi, não era possível diferenciar os pites de resquícios de polímero após o teste de imersão.

Quanto ao teste de Aderência, ambos recobrimentos, PANi (1,0%)+PVAc e PANi (0,1%)+PVAc, recobriram totalmente as ligas AA6063, porém não possível se obter uma uniformidade nos recobrimentos, aspecto que era previamente esperado devido a não dissociação completa da PANi no PVAc. No que corresponde ao princípio do desenvolvimento de um estudo a cerca de um polímero, formando um recobrimento inteligente, os resultados demonstraram-se satisfatórios, pois foi possível a observação vesículas no reobrimentos, ou seja, igualmente a uma cápsula, podem proporcionar uma reserva de PANi caso suceda uma abertura da camada.

## **7. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A pesquisa realizada obteve resultados satisfatórios de acordo com os testes feitos. É esperado a submissão de outros testes conhecidos no recobrimento desenvolvido para que seja possível uma melhor análise acerca de sua eficácia diante do desgaste corrosivo, podendo abrir espaço para se discutir temas referente tanto à corrosão, como também ao aumento da vida útil dos materiais relacionando-se aos recobrimentos anticorrosivos.

## REFERÊNCIAS

- 1 SOUSA, Gonçalves Rainer. Idades dos Metais. **História do Mundo**. Disponível em: <https://www.historiadomundo.com.br/pre-historia/idade-metais.htm>. Acesso em 13 de janeiro de 2021.
- 2 EL-ETRE, A. Y.; ABDALLAH, M. Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water. **Corrosion Science**, v. 42, n. 4, p. 731–738, 2000.
- 3 BRETT, Ana Maria Coelho Ferreira Oliveira; BRETT, Christopher Michael Ashton.  
**Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.
- 4 CARDOSO, Sheila Pressentin et al. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 756–760, 2005.
- 5 ALDO, Sena de Oliveira. Corrosão Metálica. **Brasil Escola**. Disponível em: <https://meuartigo.brasilecola.uol.com.br/quimica/corrosao-metalica.htm>. Acesso em 13 de janeiro de 2021.
- 6 FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. "Tipos de Corrosão"; **Brasil Escola**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/tipos-corrosao.htm>. Acesso em 13 de janeiro de 2021.
- 7 DA SILVEIRA GOMES, Rodrigo. **ANÁLISE DOS IMPACTOS AMBIENTAIS E DA SUSTENTABILIDADE EM USINAS SIDERÚRGICAS INTEGRADAS A COQUE**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 8 REIS, Marcelo IP et al. Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 1, p. 2–13, 2011.

- 9 FAZENDA, Jorge MR. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. Editora Blücher, 2013.
- 10 FREITAG, Werner; STOYE, Dieter (Ed.). **Paints, coatings and solvents**. John Wiley & Sons, 2008.
- 11 NUNES, Laerce de Paula; LOBO, Alfredo Carlos O. Pintura industrial na proteção anticorrosiva. **Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos**, 1990.
- 12 CARDOSO, Renata. Pintura para metais como proteção anticorrosiva. **Rio de Janeiro: Brt–Serviço Brasileiro**, 2013.
- 13 PADILLA, Ronald Marcos Arcos. **Estudo de transporte de carga de polímeros depolianilina**. 2011. Tese de Doutorado. PUC–Rio.
- 14 ZOPPI, Rita Aparecida; DE PAOLI, Marco A. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES: PERSPECTIVAS ATUAIS. **Química Nova**, v. 16, p. 6, 1993.
- 15 MATTOSO, Luiz Henrique C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.
- 16 TOMA, Henrique E. Ligação química: abordagem clássica ou quântica. **Química Nova na Escola**, v. 6, n. 2, p. 8–12, 1997.
- 17 SIMIELLI, E. R. **Aspectos históricos de ciência e tecnologia de polímeros no Brasil**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 8, n. 4, p. 6–8, 1998
- 18 FAEZ, Roselena et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, n. 1, p.13–18, 2000.
- 19 AUGUSTO, Tatiana. Introdução a polímeros condutores: síntese e caracterização eletroquímica da polianilina. **Trabalho de conclusão. Universidade de São Paulo. Instituto de Química, São Paulo**, 2009.

- 20 MARTINS, P. A.; MARIANO, D.; HÜLLER, J. **Polímeros Condutores**. Trabalho Apresentado para a Disciplina OQP0001– Universidade do Estado de Santa Catarina–Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville, 2014.
- 21 BREDAS, J. L. and STREET, G. B.; Polaron and Solitons in Polymers, **Accounting of Chemical Research** **18** 1985, pp. 309–15.
- 22 FAEZ, Roselena et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, n. 1, p.13–18, 2000.
- 23 MEDEIROS, Eliton Souto et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Embrapa Instrumentação–Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2012.
- 24 PADILLA, Ronald Marcos Arcos. **Estudo de transporte de carga de polímeros depolianilina**. 2011. Tese de Doutorado. PUC–Rio.
- 25 MACDIARMID, A. G. et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1–3, p. 285–290, 1987.
- 26 EPSTEIN, A. J. et al. Insulator–to–metal transition in polyaniline: Effect of protonation in emeraldine. **Synthetic Metals**, v. 21, n. 1–3, p. 63–70, 1987.
- 27 SOTOMURA, T. et al. New organodisulfide—polyaniline composite cathode for secondary lithium battery. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 10, p. 1851–1854, 1992.
- 28 OYAMA, N. et al. Dimercaptan–polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density. **Nature**, v. 373, n. 6515, p. 598–600, 1995.
- 29 GUSTAFSSON, G. et al. Flexible light–emitting diodes made from soluble conducting polymers. **Nature**, v. 357, n. 6378, p. 477–479, 1992.
- 30 YANG, Y. et al. Enhanced performance of polymer light-emitting diodes using

- high-surface area polyaniline network electrodes. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 2, p. 694–698, 1995.
- 31 RENKUAN, Yuan et al. Surface field effect of polyaniline film. **Synthetic Metals**, v.41, n. 1–2, p. 727–730, 1991.
- 32 LEE, Kwang Seok et al. Direct patterning of conductive water–soluble polyaniline forthin–film organic electronics. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 7, p. 074102, 2005.
- 33 BARTLETT, P. N.; BIRKIN, P. R. The application of conducting polymers in biosensors. **Synthetic Metals**, v. 61, n. 1–2, p. 15–21, 1993.
- 34 OSAHANI, John A. et al. Nonlinear optical properties of polyanilines and derivatives.  
**The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 7, p. 2830–2836, 1992.
- 35 BAEK, Sungsik; REE, Jason J.; REE, Moonhor. Synthesis and characterization of conducting poly (aniline-co-o-aminophenethyl alcohol) s. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 8, p. 983–994, 2002.
- 36 JOO, Jinsoo; LEE, C. Y. High frequency electromagnetic interference shielding response of mixtures and multilayer films based on conducting polymers. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 1, p. 513–518, 2000.
- 37 GURUNATHAN, Kaushik et al. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. **Materials Chemistry and Physics**, v. 61, n. 3, p. 173–191, 1999.
- 38 BARNES, A. et al. Towards a smart window for microwave applications. **Smart Materials and Structures**, v. 7, n. 6, p. 752, 1998.
- 39 POPOVIĆ, M. M.; GRGUR, B. N.; MIŠKOVIĆ–STANKOVIĆ, V. B. Corrosion

- studies on electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 52, n. 4, p. 359–365, 2005.
- 40 HILGERT, Eduardo José Arcaro. **Síntese de revestimento anticorrosivo baseado em polianilina aplicado ao aço carbono**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- 41 FONTANA, Álvaro. **Utilização de polianilina como revestimento protetor contra corrosão das ligas de alumínio 2014 F, 2024 T3 e 7075 O**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- 42 POPOVIĆ, M. M.; GRGUR, B. N.; MIŠKOVIĆ–STANKOVIĆ, V. B. Corrosion studies on electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 52, n. 4, p. 359–365, 2005.
- 43 MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. PANi–CMC: preparation, characterization and application to corrosion protection. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 448, n. 1, p. 261/[863]–267/[869], 2006.
- 44 TALLMAN, D. E.; PAE, Yong–Quk; BIERWAGEN, Gordon P. Conducting polymers and corrosion: Part 2—Polyaniline on aluminum alloys. **Corrosion**, v. 56, n.4, p. 401–410, 2000.
- 45 EPSTEIN, A. J. et al. Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: A potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. **Synthetic Metals**, v. 102, n. 1–3, p. 1374–1376, 1999.
- 46 KRALIJIĆ, M.; MANDIĆ, Z.; DUJE, L. J. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coating. **Corrosion Science**, v. 45, p. 98–181, 2003.
- 47 MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: Pernigranile, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of

emeraldine. **Synthetic Metals**, v. 41, n. 1–2, p. 711–714, 1991.