

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO INSTITUTO DE
MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

LOAN FILIPI CALHEIROS SOUTO

**INVESTIGAÇÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE RESINA EPOXÍDICA
CONTENDO MATERIAIS HÍBRIDOS**

Rio de Janeiro

2017

LOAN FILIPI CALHEIROS SOUTO

**INVESTIGAÇÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE RESINA EPOXÍDICA
CONTENDO MATERIAIS HÍBRIDOS**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte para
obtenção do grau de Doutor em Ciências, em
Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientadora: Prof^a Bluma Guenther Soares

Coorientador: Prof^o Guilherme Mariz de Oliveira
Barra

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

S728i Souto, Loan Filipi Calheiros
Investigação de revestimentos a base de resina epoxídica contendo materiais híbridos / Loan Filipi Calheiros Souto. -- Rio de Janeiro, 2017.
147 f.

Orientadora: Bluma Guenther Soares.
Coorientador: Guilherme Mariz de Oliveira Barra.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Polianilina. 2. CTAB. 3. Resina epóxi. 4. Magnetita. 5. Líquidos iônicos. I. Soares, Bluma Guenther, orient. II. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

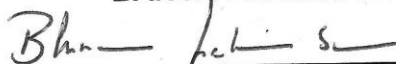
LOAN FILIPI CALHEIROS SOUTO

**INVESTIGAÇÃO DE REVESTIMENTOS A BASE RESINA EPOXÍDICA
CONTENDO MATERIAIS HÍBRIDOS**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovada em: 04 DE AGOSTO DE 2017

BANCA EXAMINADORA



Orientadora: Prof. Dr^a Bluma G. Soares

Universidade Federal do Rio de Janeiro



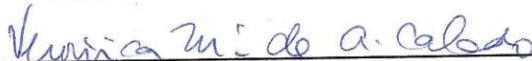
Orientador: Prof. Dr^a Guilherme M. Barra

Universidade Federal de Santa Catarina



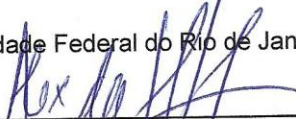
Profa. Dr^a Luciana Spinelli

Universidade Federal do Rio de Janeiro



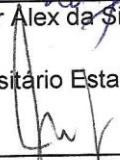
Prof. Dr^a Verônica M.A. Galado

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr Alex da Silva Sirqueira

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste



Prof. Dr José A. C. Ponciano Gomes

Universidade Federal do Rio de Janeiro

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano pela oportunidade da realização desta Tesa. A todos os professores e funcionários do Instituto, pela contribuição em minha formação.

A professora Bluma Guenther Soares por esses anos de dedicação, ensinamento, carinho e amizade.

Ao meu coorientador Guilherme Barra, pela amizade e ajuda nas análises.

A todas as pessoas que passaram pelo laboratório e estiveram presentes nesse período: Adriana, Anna, Ariadne, Camila, Daniele, Déborah, Elaine, Elisangela, Fabrício, Jéssica Marins, Jéssica Pereira, Juliana, Kelty, Luis, Nathan e Tamara.

Aos meus familiares que sempre estiveram ao meu lado e em especial, a minha namorada Bianca Okohama, que me acompanha desde do ensino médio.

RESUMO

Existem diversos meios de combate à corrosão, desde métodos baseados em alteração de projeto, utilização de anodos de sacrifício, a métodos de mais fácil execução, como a aplicação de revestimentos anticorrosivos. A aplicação de cada método depende da viabilidade e principalmente do custo econômico de cada um. No entanto, dentre todas as técnicas de combate à corrosão, a aplicação de revestimentos é uma das mais empregadas. A pintura, como técnica de proteção anticorrosiva, apresenta uma série de propriedades importantes, tais como facilidade de aplicação e de manutenção, relação custo-benefício atraente. Esse trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de aditivos que possam ser empregados em revestimentos com propriedades anticorrosivas e em alguns casos como atenuadoras de radiação eletromagnética. A polianilina sintetizada com razão molar CTAB/DBSA = 0,5 apresentou mudanças morfológicas, aumento da condutividade e blindagem eletromagnética. Os revestimentos desenvolvidos com o aditivo indicaram melhor proteção anticorrosiva. Foram também obtidos híbridos de polianilina/ magnetita, que apresentaram piora nos valores de condutividade, mas aumento da estabilidade térmica, em função da concentração de magnetita. Os revestimentos obtidos com esse 30 phr desse aditivo apresentaram aumento na capacidade absorção de ondas eletromagnéticas. No entanto, as melhores propriedades anticorrosivas foram observadas para os revestimentos contendo menor teor de aditivo, principalmente com 1 phr. Os revestimentos obtidos a partir da incorporação dos aditivos a base de magnetita e a magnetita funcionalizada com o líquido iônico brometo 1-metil-3-(undecano 11 carboxi)-imidazol apresentaram os melhores resultados anticorrosivos entre todos os revestimentos estudados, chegando a valores de duas ordens de grandeza superiores para os revestimentos contendo magnetita funcionalizada com esse líquido iônico. A funcionalização com o de 1-metil-3-docecano imidazol, provocou redução no tamanho de partícula e aumento da afinidade de magnetita com o meio aquoso.

Palavras-Chave: polianilina, CTAB, resina epóxi, magnetita, Líquidos iônicos.

ABSTRACT

There are several ways of combating corrosion, from methods based on alteration of design (sacrificial anodes), to methods of easier execution, such as the application of anticorrosive coatings. The application of each method depends on the feasibility and mainly the economic cost of each one. However, among all corrosion-fighting techniques, the application of coatings is one of the most employed. Paint as a corrosion protection technique has a number of important properties, such as easy application, maintenance and attractive cost-benefit. This work aims at the development of additives that can be used in coatings with anticorrosive properties and in some cases as attenuators of electromagnetic radiation. The polyaniline synthesized with CTAB / DBSA molar ratio = 0.5 presented morphological assemblages, increased conductivity and electromagnetic shielding. Coatings developed with this additive indicated better corrosion protection. Polyaniline/magnetite hybrids were obtained, which showed worse conductivity values and increased thermal stability, as a function of magnetite concentration. The coatings obtained with 30 phr of this additive showed an increase in the absorption capacity of electromagnetic radiation. However, the best anticorrosive properties were observed for coatings containing less additive content, mainly with 1 phr. The coatings obtained from the incorporation of the magnetite-based additives and the functionalised magnetite with the 1-methyl-3- (undecane-11-carboxy) -imidazole bromide presented the best anticorrosive results of all coatings studied, reaching values two orders of magnitude higher for coatings containing magnetite functionalized with this ionic liquid. Functionalization with that of 1-methyl-3-docecane imidazole, caused reduction in particle size and increased affinity of magnetite with the aqueous medium.

Keywords: polyaniline, CTAB, epoxy resin, magnetite, ionic liquids.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Corrente alternada

APS – Persulfato de Amônio

CTAB – Brometo de cetil trimetil amônio

DC – Corrente contínua

DBSA – Ácido Dodecilbenzenosulfônico

DLS – Espalhamento de luz dinâmico

DMA – Análise dinâmico mecânica

DRX – Difração de Raios X

ER – Resina epóxi

EIS – Espectroscopia de Impedância eletroquímica

LI – Líquido iônico

MEV– Microscopia eletrônica de varredura

MimC₁₀COOH.Br - brometo de 1-metil- 3-(undecano 11 carboxi) - imidazol

MimC₁₂.Br - brometo de 1-metil- 3- dodecano imidazol

MO – Microscopia óptica

OCP – Potencial de circuito aberto

UV-Vis – Espectrometria no ultravioleta e no visível;

PAni – Polianilina em geral

PAni CTAB H - Polianilina sintetizada com razão CTAB/DBSA = 0,5 e magnetita/anilina = 1

PAni CTAB 2H - Polianilina sintetizada com razão CTAB/DBSA = 0,5 e magnetita/anilina = 2

Pani.DBSA – Polianilina dopada com DBSA

PAni DBSA₀ – Polianilina sintetizada com razão CTAB/DBSA = 0

PAni DBSA₁ - Polianilina sintetizada com razão CTAB/DBSA = 0,2

PAni DBSA₂ - Polianilina sintetizada com razão CTAB/DBSA = 0,5

PAni DBSA₃ - Polianilina sintetizada com razão CTAB/DBSA = 0,7

PAni DBSA H - Polianilina sintetizada com razão magnetita/anilina = 1, sem CTAB

PAni DBSA 2H - Polianilina sintetizada com razão magnetita/anilina = 2, sem CTAB

PIC – Polímeros intrinsecamente condutores

R_L – Perda de reflexão

SE – Eficiência de blindagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PIC)	20
3.2	POLIANILINA (PANI)	21
3.3	SÍNTESE DE POLIANILINA NA PRESENÇA DE SURFACTANTES IÔNICOS	22
3.4	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO	25
3.5	LÍQUIDOS IÔNICOS (LI)	26
3.6	RESINA EPÓXI	28
3.7	DISPERSÕES DE PANI EM RESINA EPOXÍDICA	29
3.8	POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS EM REVESTIMENTO ANTICORROSIVOS	31
3.9	UTILIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES E ÓXIDOS DE FERRO COMO AGENTES ANTICORROSIVOS	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS	39
4.2	EQUIPAMENTOS	40

4.3	MÉTODOS	40
4.3.1	Síntese da Pani via emulsão inversa na presença do CTAB	42
4.3.2	Síntese da Magnetita	42
4.3.3	Síntese in situ de polianilina na presença de magnetita	42
4.3.4	Síntese do Líquido Iônico brometo de 1-metil-3-(undecano 11 carboxi)-imidazol	43
4.3.5	Síntese do Líquido Iônico brometo de 1-metil-3-docecano imidazol	43
4.3.6	Funcionalização da magnetita utilizando líquidos iônicos	44
4.4	DISPERSÃO DAS CARGAS SINTETIZADAS EM RESINA EPOXÍDICA	44
4.4.1	Cura dos compósitos	44
4.4.2	Preparação e aplicação dos revestimentos	44
4.5	CARACTERIZAÇÕES	45
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	45
4.5.2	Microscopia Óptica (MO)	45
4.5.3	Espectrometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	45
4.5.4	Ensaio de Condutividade (quatro pontas)	45
4.5.5	Propriedades Dielétricas	46
4.5.7	Reologia	46
4.5.8	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	46
4.5.9	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Potencial de Circuito Aberto (OCP)	46

4.5.10 Blindagem Eletromagnética	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 SÍNTESE E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS EM MATRIZES EPOXÍDICAS	48
5.1.1 Síntese de polianilina na presença de CTAB	48
5.1.1.1 Características Morfológicas	48
5.1.1.2 Medidas de condutividade elétrica e UV-visível	50
5.1.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	52
5.1.2 Dispersão da Polianilina em resina epoxídica	54
5.1.2.1 Análise morfológica das dispersões por microscopia óptica (MO)	54
5.1.2.2 Reologia	55
5.1.2.3 Análises Dielétricas	56
5.1.2.4 Análise Morfológica das Amostras Curadas	60
5.1.3 Síntese de Polianilina na Presença de Magnetita	61
5.1.3.1 Medidas de condutividade elétrica e UV-visível	61
5.1.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	64
5.1.4 Dispersão dos compósitos em resina epoxídica	67
5.1.4.1 Análises Reológicas	67
5.1.4.2 Análise dinâmico mecânica (DMA)	71
5.1.5 Magnetitas funcionalizadas com líquidos iônicos	75

5.1.5.1	Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	75
5.2	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS	77
5.2.1	Polianilina sintetizada na presença de CTAB	77
5.2.2	Polianilina sintetizada na presença da magnetita	81
5.2.3	Revestimentos obtidos com as cargas sintetizadas	86
5.3	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DOS REVESTIMENTOS	88
5.3.1	Polianilina sintetizada na presença de CTAB	88
5.3.1.1	Potencial de Circuito Aberto (OCP)	89
5.3.1.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	90
5.3.2	Polianilina sintetizada na presença de magnetita	95
5.3.2.1	Potencial de circuito aberto (OCP)	95
5.3.2.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	97
5.3.3	Magnetita funcionalizada com líquidos iônicos	104
5.3.3.1	Potencial de circuito aberto (OCP)	104
5.3.3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	105
6	CONCLUSÕES	110
7	SUGESTÕES	111
	REFERÊNCIAS	112
	APÊNDICE A – ARTIGO GERADO A PARTIR DESSA TESE	129

APÊNDICE B – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PAni.DBSA₀	130
APÊNDICE C – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PAni.DBSA₂	131
APÊNDICE D – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 1 phr de PAni.DBSA₀	132
APÊNDICE E – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.DBSA₀	132
APÊNDICE F – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.DBSA₀	133
APÊNDICE G – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 1 phr de PAni.DBSA₂	133
APÊNDICE H – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.DBSA₂	134
APÊNDICE I – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.DBSA₂	134
APÊNDICE J – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PAni.DBSA H	135
APÊNDICE K – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PAni.DBSA 2H	136

APÊNDICE L – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PAni.CTAB H	137
APÊNDICE M – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PAni.CTAB 2H	138
APÊNDICE N – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.DBSA H	139
APÊNDICE O – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.DBSA H	139
APÊNDICE P – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 1 phr de PAni.DBSA 2H	140
APÊNDICE Q – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.DBSA 2H	140
APÊNDICE R – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.DBSA 2H	141
APÊNDICE S – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.CTAB H	141
APÊNDICE T – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.CTAB H	142
APÊNDICE U – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 1 phr de PAni.CTAB 2H	142
APÊNDICE V – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.CTAB 2H	143

APÊNDICE W – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.CTAB 2H	143
APÊNDICE X– DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 PHR DE MAGNETITA E MAGNETITA FUNCIONALIZADA COM IL	144
APÊNDICE Y – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 PHR DE MAGNETITA E MAGNETITA FUNCIONALIZADA COM IL APÓS 48H DE IMERSÃO	145
APÊNDICE Z – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 PHR DE MAGNETITA E MAGNETITA FUNCIONALIZADA COM IL APÓS 340H DE IMERSÃO	146
APÊNDICE ZZ – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 PHR DE MAGNETITA E MAGNETITA FUNCIONALIZADA COM IL APÓS 720H DE IMERSÃO	147

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno espontâneo que deteriora os materiais, principalmente os metais por meio da ação química ou eletroquímica. Alguns autores consideram a deterioração química sofrida por materiais como o cimento, madeira e polímeros, uma forma de corrosão. A corrosão pode ou não estar associada a esforços mecânicos e em geral leva o metal a um estado não desejado, um estado de oxidação (GENTIL, 2011a)

Os metais em geral estão disponíveis na natureza em forma de óxidos e sulfetos metálicos, e são relativamente estáveis, sendo necessário um gasto energético bastante grande para passá-lo de óxido para metal. (GENTIL, 2011b). No processo de corrosão, em muitos casos ocorre o inverso, ou seja, a transformação dos metais em óxidos. Esse fenômeno é espontâneo.

A corrosão abrange, pelo menos, um processo de oxidação (oxidação do metal) e um processo de redução (envolvendo oxigênio, hidrogênio e/ou água, dependendo das condições). Para manter um material com sua aparência e performance originais, é preciso proteger a superfície exposta do ambiente corrosivo. Geralmente, isto é feito através de técnicas de modificação de superfície ou pela aplicação de um revestimento protetor e/ou resistente à corrosão.

O estudo de métodos para evitar ou minimizar a corrosão são de extrema importância, pois esse é um fenômeno que ocorre em materiais que estão presentes praticamente em todas as atividades relacionadas ao homem, o que ocasiona grandes perdas econômicas.

São bastante elevados os prejuízos causados pela corrosão, estimativas mostram que esses oscilam entre 3 e 4% do PIB (Produto Interno Bruto), representando valores significativos da economia de uma nação. (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2011c). Dessa forma, a busca por materiais mais resistentes a esse tipo de deterioração tem sido demandada, em função do crescente desenvolvimento tecnológico mundial.

As tintas são o meio mais empregado contra a corrosão em metais, devido a fácil aplicação, manutenção e baixo custo. A tinta é formada basicamente de resina e

pigmento. A resina é uma barreira mecânica, além de aglomerar os pigmentos, cargas e aditivos. As principais resinas são: alquídica, epoxídica, poliuretana, fenólica, acrílica, elastômeros clorados e a base de silicone (MARTINS, 2001).

Dentre os aditivos utilizados para combater a corrosão muitas vezes são utilizados revestimentos anticorrosivos à base de metais, como cromatos de zinco, fosfato de zinco, zinco metálico e zarcão (SANTOS, 2005). Contudo, esses aditivos são utilizados em grandes quantidades, para que assim as propriedades desejadas sejam atingidas.

Por isso nos últimos anos, os polímeros condutores intrínsecos (PIC) vêm sendo estudados, pois devido a suas características e custo-benefício, esses demonstraram ser uma alternativa viável na aplicação como revestimentos anticorrosivos (MENEGUZZI *et al.*, 2001; ARMELIN *et al.*, 2009; WILLIAMS, MCMURRAY, BENNETT, 2014).

Os PICs podem ainda ser utilizados juntamente com outros tipos de aditivos como nanotubos de carbono ou mesmo ferritas (SANTOS *et al.*, 2012). Nesse último caso, dependendo da origem das ferritas, elas podem ser chamadas de “ferrugem protetora”.

A metodologia chamada de “Ferrugens Protetoras” visa a diminuição das causas que possam afetar a integridade de um revestimento, que consiste em recobrir a superfície a ser protegida com uma tinta que contenha em sua formulação como pigmento o próprio produto da corrosão, que pode um óxido ou um conjunto de óxidos.

Além de aplicados no combate a corrosão devido às suas características condutoras, os PICs são utilizados em diversas aplicações especiais, como blindagem eletromagnética (SIGNH, SRIVATAVA, SIGNH, 2001), diodos emissores de luz, células fotovoltaicas (MATTOSO, 1996), células combustíveis (WU, SHAW, 2005), sensores e baterias (SATO *et al.*, 2005), entre outras.

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PAni) tem sido a mais estudada, devido à sua estabilidade química, alta condutividade, estabilidade ambiental, fácil síntese e baixo custo. A PAni é um polímero condutor típico, resultante da polimerização

oxidativa, cuja condutividade pode ser afetada pelo grau de dopagem, tipo de dopante, morfologia e grau de cristalização (MATTOSO, 1996, LONG *et al.*, 2003).

Um dos principais problemas enfrentados na síntese desse polímero é insolubilidade e a baixa processabilidade do polímero dopado resultante, dificultando sua aplicação. Para contornar esse problema, foi desenvolvido o método de síntese utilizando ácidos protônicos funcionalizados, como o ácido canfor sulfônico (CSA) e o dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), por Heeger e Smith em 1993. O DBSA é um dos ácidos mais utilizados para a síntese e dopagem da PANi, produzindo assim a chamada PANi.DBSA. A síntese desses polímeros na presença de ácidos de cadeia longa ou mesmo na presença de surfactantes é chamada de síntese por método de “*soft templates*”.

Um dos problemas enfrentados na produção de revestimentos e compósitos é a dispersão de cargas, uma vez que há uma grande tendência dessas partículas em se aglomerarem devido à alta tensão interfacial gerada pela grande área superficial, associada à incompatibilidade com a matriz polimérica. Em alguns trabalhos desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa, já foi verificado que a adição de líquidos iônicos (Lis), tanto na funcionalização de CNTs (SOARES *et al.*, 2016; PEREIRA, SOARES, 2016; SOARES *et al.*, 2017) quanto na síntese de polianilina (CALHEIROS *et al.*, 2016) pode ajudar no desenvolvimento de revestimentos com dispersões mais uniformes. A melhor dispersão pode influenciar diretamente nas propriedades desejadas do revestimento, pois é diretamente relacionada à condutividade do material. Em geral uma melhor dispersão facilita a formação de caminhos condutores, aumentando a condutividade. Os líquidos iônicos podem agir como agentes de funcionalização não covalente, que também pode atuar na dispersão destas nanopartículas em matrizes poliméricas em geral. Essa metodologia minimiza a utilização excessiva de reagentes químicos e a produção de rejeitos industriais, o que é importante do ponto de vista tanto econômico como ambiental.

Líquidos iônicos são sais líquidos a temperatura ambiente, que diferente dos sais comuns, apresentam uma relação interiônica fraca, resultando em uma baixa energia de retículo cristalino e baixa temperatura de fusão (WILKES, 2002). Os líquidos iônicos são formados por um cátion e um ânion, que podem ser modificados

possibilitando a obtenção de materiais com propriedades específicas. Esses vêm sendo muito aplicados na eletroquímica devido a sua ampla janela eletroquímica, ou seja, não sofrem reação de oxidação ou redução em uma ampla faixa de potencial eletroquímico.

2 OBJETIVO GERAL

Objetivo desse trabalho é a obtenção de compósitos que possam ser empregados como revestimentos a partir da mistura de diferentes cargas em matriz epoxídica: polianilina, polianilina/ magnetita e magnetita funcionalizada com líquidos iônicos, em diferentes composições.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese *in situ* de polianilina dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico na presença de CTAB em diferentes razões CTAB/DBSA (0, 0,2, 0,5 e 0,7);
- Produção de compósitos multicomponentes a partir da mistura das PANis obtidas em matriz epoxídica, em diferentes proporções (1 phr, 10 phr, 30 phr e 50 phr), utilizando dois sistemas de cura (amina cicloalifática e anidrido);
- Aplicação dos compósitos obtidos como revestimentos em substratos metálicos, seguido por caracterização de propriedades anticorrosivas (ensaios eletroquímicos);
- Síntese *in situ* de polianilina dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico na presença e ausência de CTAB em diferentes razões de Magnetita/anilina (0, 1 e 2);
- Produção de compósitos multicomponentes a partir da mistura dos híbridos obtidos em matriz epoxídica, em diferentes proporções (1 phr, 10 phr e 30 phr), utilizando um único sistema de cura (amina cicloalifática).
- Aplicação dos compósitos obtidos como revestimentos em substratos metálicos, seguido por caracterização eletroquímica.
- Síntese da magnetita funcionalizada com diferentes líquidos iônicos;

- Produção de compósitos multicomponentes a partir da mistura das magnetitas obtidas em matriz epoxídica, em uma única concentração (30 phr), utilizando um único sistema de cura (amina cicloalifática).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PIC)

Os polímeros condutores foram descobertos na década de 70, por Shirakawa e colaboradores, quando sintetizaram o poliacetileno e a partir de então, se tornaram um tema atraente a diversos estudos devido a novas propriedades e a vasta gama de aplicações em áreas multidisciplinares, como a elétrica, a eletrônica, a termoelétrica, a eletroquímica, a eletromagnética, a eletrorreológica e os sensores. (UNSWORTH et al., 1992; SCHOCH, 1995; ANGELOPOULOS, 2001; GOSPODINOVA, TERLEMEZYAN, 1998). No entanto, diversas aplicações para esses novos materiais não foram completamente exploradas devido a dificuldades encontradas na síntese. Dentre os polímeros condutores utilizados para estas aplicações, a PANi e o polipirrol (PPy) foram os que mais se demonstraram viáveis, devido à sua facilidade de síntese, baixos custos (PANi) e elevada estabilidade em condições ambientais quando comparado aos demais polímeros da mesma classe.

Entretanto, algumas características como a baixa condutividade em comparação aos metais, infusibilidade e baixa solubilidade na maioria dos solventes inviabilizam o uso desses polímeros em algumas aplicações (CHO *et al.*, 2004; RAO, SUBRAHMANYA, SATHYANARAYANA, 2003).

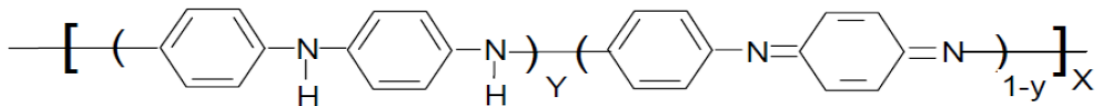
A condutividade dos PICs é inerente à dupla ligação alternada presente na estrutura química desses polímeros, possibilitando a movimentação de cargas parcialmente deslocalizadas. Esses materiais, apesar de serem não metálicos, podem ter sua condutividade aumentada a valores próximos aos dos metais. Esse incremento na condutividade pode ser ocasionado por processos de redução e oxidação, ou dopagem, utilizando um dopante adequado (BHADRA, SINGHA, KHASTGIR, 2006).

3.2 POLIANILINA (PANI)

A PANi foi obtida pela primeira vez por H. Letheby, em 1862, no entanto somente em 1983 MacDiarmid e colaboradores a redescobriram como um polímero condutor (STEJKAL, KRATOCHVIL, JENKINS, 1996).

A PANi se torna condutora a partir de um simples processo de protonação (MATTOSO, 1996; STENGER, 1998), isto é, sem que ocorra a alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Os nitrogênios do tipo imina podem estar total ou parcialmente protonados, obtendo-se o polímero na forma de sal (forma dopada). O grau de protonação da forma base (não dopada) depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante (MATTOSO, 1996). A estrutura e composição química da PANi na forma base é dada por uma fórmula genérica ilustrada na Figura 1 (BARRA, 2001).

Figura 1 - Estrutura química da polianilina



Fonte: BARRA, 2001

Como demonstrado na Figura 1, y e $1-y$ constituem as unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina (forma reduzida, $y = 1$) que contém somente grupos nitrogênio amina, esmeraldina (forma semi-oxidada, y igual = 0,5), e pernigranilina (forma oxidada, $y = 0$) que contém somente grupos nitrogênio imina.

Apesar das vantagens proporcionadas pelas características inerentes a PANi, algumas desvantagens precisaram ser contornadas para que sua aplicação fosse facilitada. Problemas em relação à sua insolubilidade e à baixa processabilidade foram contornados a partir da utilização de ácidos protônicos funcionalizados, como o ácido canforssulfônico (CSA) e o dodecilbenzeno sulfônico (DBSA). Atribui-se a melhoria na solubilidade com o uso desses ácidos à presença de uma extremidade polar e outra

não polar, produzindo uma compatibilidade entre o polímero e o solvente. Com a utilização desse método, tornou-se possível a obtenção de polianilinas solúveis no estado dopado (GAZOTTI, DE PAOLI, 1996). A baixa solubilidade é consequência da rigidez da cadeia principal desses polímeros, rigidez que está associada à existência de um forte sistema de elétrons π conjugados. Com o uso de grupos substituintes ocorrem distorções na cadeia polimérica, reduzindo a conjugação π e aumentando a flexibilidade da cadeia. Em decorrência ocorre um aumento na solubilidade, que pode ser acompanhado por uma diminuição da condutividade (GAZOTTI, DE PAOLI, 1996).

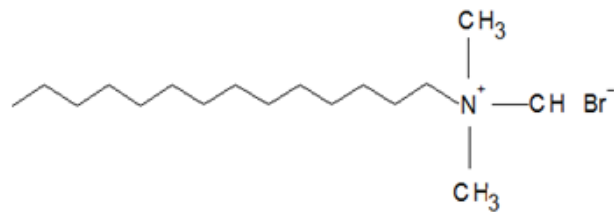
A síntese química da PANi é normalmente realizada em meio ácido, com a presença de um agente oxidante, sendo um dos mais utilizados, o persulfato de amônio (APS). A solubilidade em água é um dos fatores que fazem desse agente oxidante um dos mais utilizados. Alguns estudos (GOSPODINOVA; TERLEMEZYAN, 1998; WEI, TANG, SUN, 1989; DING, PADIAS, HALL, 1999) propõem que a polimerização oxidativa da PANi ocorra a partir de duas espécies reativas intermediárias, os íons nitrênio e o cátion radical anilínio, sendo esse último mais aceito e encontrado na literatura (BIENKOWSKI, 2006). Após estudo de Ding, et al., restaram poucas dúvidas sobre qual espécie reativa seria o intermediário desta reação, sendo o cátion radical anilínio (DING, PADIAS, HALL, 1999).

3.3 SÍNTESE DE POLIANILINA NA PRESENÇA DE SURFACTANTES IÔNICOS

Os surfactantes iônicos contêm uma cabeça hidrofílica carregada, tanto positivamente (catiônicos) como negativamente (aniônicos). Os exemplos mais clássicos são o SDS (dodecil sulfato de sódio) que apresenta carga negativa no seu grupo sulfato e o CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) que possui carga positiva no seu grupo trimetilamônio, além de uma cadeia de hidrocarboneto. Os surfactantes catiônicos são muito utilizados como detergentes, agentes de limpeza e cosméticos em geral. Esses são compostos por uma molécula lipofílica e outra hidrofílica, contendo um ou vários grupos amônios terciários ou quaternários. Uma das maneiras de melhorar a dispersão, solubilidade e modificar a morfologia dos polímeros condutores é a adição de ácidos protônicos funcionalizados como o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), ácido canfor sulfônico (CSA), ácido p-tolueno sulfônico (PTSA) e/ou surfactantes

como dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) entre outros. A estrutura do emulsificante CTAB pode ser vista na Figura 2.

Figura 2 –brometo de cetil trimetil amônio (CTAB)



Fonte: Elaborado pelo autor

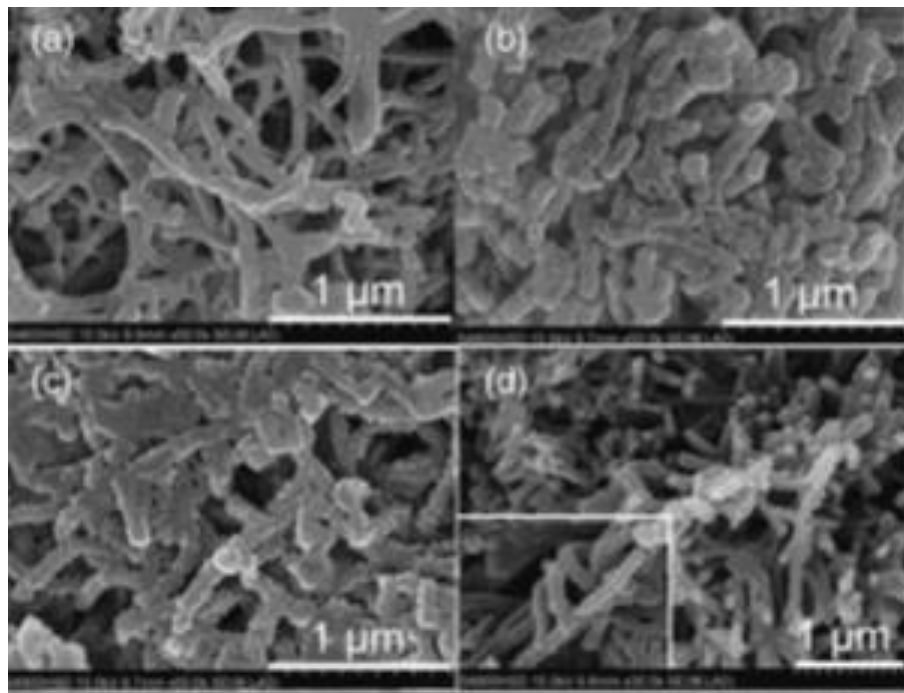
Os ácidos funcionalizados além de possuírem características de surfactantes, atuam também simultaneamente como agentes dopantes da cadeia de PANi, conferindo maior condutividade elétrica, estabilidade térmica e dispersão em solventes orgânicos; e como agente compatibilizante, induzindo maior interação do polímero condutor com alguns polímeros isolantes (LEE. Y. H.; LEE J. Y.; LEE, D. S, 2009; HAKANSSON, *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 1997; SHEN, WAN, 1998; OMASTOVÁ *et al.*, 2003; SONG *et al.*, 2004).

Na literatura, a síntese de polímeros condutores na presença de surfactantes é chamada de síntese pelo método *soft template* (QIU *et al.*, 2001; LIU, WAN, 2001; LONG *et al.*, 2003; WEI, WAN, 2003) ou por auto-montagem (ZHANG, WEI, WAN, 2002). Esse tipo de síntese é caracterizado pelo direcionamento da morfologia dos polímeros condutores como PANi e polipirrol (PPy) e a não utilização de um *hard template*, como fibras, sílica mesoporosa ou celulose (CARSWELL, O'REAR, GRADY, 2003; ZHANG, MANOHAR, 2004).

A formação de nanoestruturas unidimensionais de PANi depende das condições de reação, como a concentração e razão molar de anilina e oxidante ou surfactante. (ZHANG, WANG 2006). Em 2011, Zhou e colaboradores, sintetizaram a PANi na presença da mistura de dois surfactantes, CTAB e dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), catiônico e aniônico, respectivamente. Nesse trabalho foi verificado que a

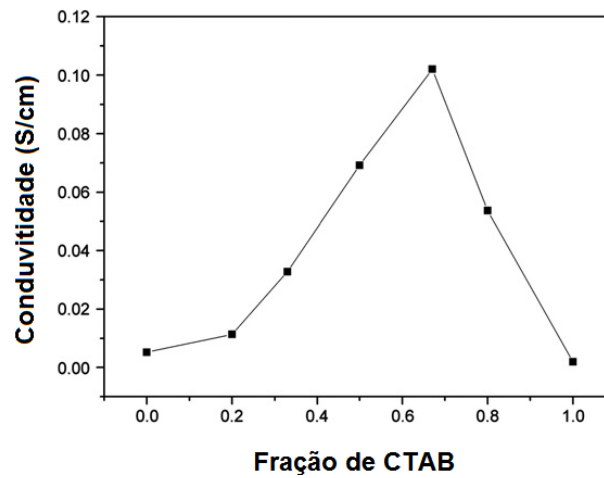
razão entre os dois surfactantes influi diretamente na morfologia das amostras, como pode ser observado nas fotomicrografias de SEM (Figura 3). Os autores observaram que o aumento da concentração de CTAB à formação de uma estrutura fibrilar era favorecida. No entanto, o aumento excessivo de surfactantes na mistura favorecia a formação de aglomerados, provavelmente devido à atração eletrostática entre os surfactantes catiônico e aniônico. Nesse trabalho também foi observado que a condutividade da PANi era melhorada com o acréscimo de CTAB até uma razão molar “ótima”, decaindo possivelmente pela formação de aglomerados. A variação da condutividade pela razão molar de CTAB no meio pode ser visto na Figura 4.

Figura 3 – PANi sintetizadas com diferentes razões molares de emulsificantes catiônicos/aniônicos (a) (1:1), (b) (2:1), (c) (4:1) e (d) (1:0).



Fonte: ZHOU, *et al.*, 2011

Figura 4 – Variação da condutividade pela concentração de CTAB no sistema.



Fonte: ZHOU, *et al.*, 2011.

3.4 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO

Os principais óxidos que podem ser obtidos são: magnetita, maguemita, goethita e hematita.

A magnetita é o óxido magnético muito encontrado em rochas sedimentares, metamórficas e ígneas, sendo rara a sua ocorrência na forma pura. Suas propriedades químicas, morfológicas, estequiométricas, tamanho de partícula, raios iônicos e de valências influenciam diretamente as características magnéticas e elétricas desse material. Difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura ferro divalente e trivalente (KARUNAKARAN, SENTHILVELAN, 2006)

A magnetita pode ser preparada pelo método de coprecipitação em meio aquoso, que é principalmente utilizado na preparação de nanopartículas de óxidos de ferro, puros ou mistos (SHENGCHUN *et al.*, 1999). Esse método consiste na preparação de uma solução, contendo os cátions desejados seguida da precipitação estequiométrica desses cátions, simultaneamente e na forma de óxidos. Os óxidos de ferro são precipitados a partir de uma solução aquosa de Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} , em meio alcalino. A formação da magnetita (Fe_3O_4) pode ser representada pela equação química.



Vários parâmetros podem ser variados para a síntese de óxidos de ferro, com objetivo de controlar características como: tamanho, propriedades magnéticas e de superfície. O tamanho e a forma das magnetitas podem ser controlados por ajuste de pH, força iônica, temperatura, tipo de sais ou ainda na proporção de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

3.5 LÍQUIDOS IÔNICOS (LI)

Uma substância se encontra no estado líquido quando as interações entre as espécies constituintes são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso. Devido a esta situação de balanço energético, a maior parte dos líquidos é constituída de moléculas neutras, já que a presença de espécies carregadas determina a existência de interações interiônicas, normalmente suficientemente fortes para levar a substância ao estado sólido. Lis são constituídos de íons, apresentam baixo ponto de fusão (geralmente abaixo de 100°C), sua natureza líquida é devida à fraca interação entre os íons volumosos. Os Lis mais comuns apresentam um cátion orgânico (íons amônio, dialquilimidazólio e alquilpiridínio) e um ânion inorgânico (haletos, PF_6 e BF_4) (CORRÊA, 2009).

Os líquidos iônicos mais investigados e utilizados são aqueles baseados nos cátions 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM) e tem despertado grande interesse de pesquisadores de diversas áreas devido às suas baixas temperaturas de fusão e por apresentarem grande diversidade de propriedades físico-químicas que são: pressão de vapor desprezível, baixa inflamabilidade, estabilidade térmica, anticorrosivos; líquidos em uma ampla faixa de temperatura, facilmente reciclável e um bom solvente para uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (EARLE *et al.*, 2006; SMIGLAK *et al.*, 2006; WASSERSCHIED, 2006).

Outra característica dos líquidos iônicos é a possibilidade de serem “desenháveis” a partir de modificações estruturais no cátion (especialmente nas posições 1 e 3 do anel imidazólio) e ânions, o que permite estabelecer propriedades como, por exemplo, miscibilidade com água e solventes orgânicos (SCHREKKER, 2007), ponto de fusão e viscosidade (LEE, 2006). Como resultado, líquidos iônicos de imidazólio encontram numerosas aplicações em várias áreas, como: extração e processos de separação (HUDDLESTON *et al.*, 1998), química sintética, catálise (organometálica), síntese de

nanopartículas de metais de transição (WELTON, 2004; PARVULESCU, 2007; MIGOWSKI, DUPONT, 2007;) e ciências dos materiais (YANG, PAN, 2005; KLINGSHIRN *et al.*, 2005). Esses também vêm sendo bastante empregados em vários tipos de reações catalíticas, como hidrogenações e carbonilações. A combinação de ânions fracamente coordenantes com o cátion 1 n-butil-3-metilimidazólio torna os LIs agentes imobilizantes ideais para diversos precursores catalíticos homogêneos de metais de transição clássicos (DUPONT *et al.*, 2002; OLIVIER-BOURBIGOU, MAGNA, 2002).

Os ânions desses líquidos iônicos apresentam diferentes propriedades coordenantes, seguindo a ordem CF_3SO_3^- , PF_6^- , BF_4^- . A natureza do ânion presente interfere diretamente nas propriedades intrínsecas dos líquidos iônicos, como ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades observadas dos líquidos iônicos com diferentes ânions

Ânion	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (mPas)	Condutividade (S/m)
BF_4^-	-82/-83	1,17 (30 °C)	233 (30 °C)	0,173 (25 °C)
PF_6^-	-61	1,37 (30 °C)	312 (30 °C)	0,146 (25 °C)
CF_3SO_3^-	16	1,290 (20 °C)	90 (20 °C)	0,37 (20 °C)
CF_3SO_2^-	-50/-30	1,209 (21 °C)	73 (20 °C)	0,32 (20 °C)
NTf_2^-	-4	1,429 (19 °C)	52 (20 °C)	0,39 (20 °C)

Fonte: OLIVIER-BOURBIGOU, 2002

A mudança do ânion afeta de maneira drástica o comportamento químico e a estabilidade do líquido iônico (DAVIS, 2003). Os ânions mais utilizados são espécies poliatômicas inorgânicas e podem ser classificados como fluorados ($[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}]^-$), não-fluorados e não-convencionais.

O mesmo pode ser observado com a modificação do anel imidazólio, de acordo com a modificação realizada, as propriedades dos líquidos iônicos podem ser alteradas podendo haver um profundo efeito sobre as propriedades físicas, como ponto de fusão, viscosidade e densidade.

Os líquidos iônicos são também muito utilizados na eletroquímica devido à sua elevada janela eletroquímica, estabilidade química e eletroquímica, alta condutividade elétrica e mobilidade iônica (DONATO, *et al.*, 2007). Esses podem ser aplicados nas seguintes atividades eletroquímicas: células combustíveis, eletrodeposição, capacitores (LEWANDOWSKI, SWIDERSKA, 2006; ZHU *et al.*, 2007;), células fotovoltaicas (STATHATOS *et al.*, 2005) e baterias (MARKEVICH *et al.*, 2006).

Na Tabela 2 são sumarizadas as principais características dos chamados líquidos iônicos modernos, os mais estudados nos dias de hoje (JOHNSON, 2007).

Tabela 2 – Propriedades usuais observadas nos líquidos iônicos.

Um sal	Cátion e/ou ânion volumoso
Faixa líquida	>200°C
Viscosidade	<100 cP
Constante dielétrica	≤30
Polaridade	Moderada
Condutividade específica	10 mS/cm
Janela eletroquímica	2 a 4,5V
Solvente e/ou catalisador	Excelente para diversas reações
Pressão de vapor	desconsiderável
Estabilidade térmica	Alta

Fonte: JOHNSON, 2007.

3.6 RESINA EPÓXI

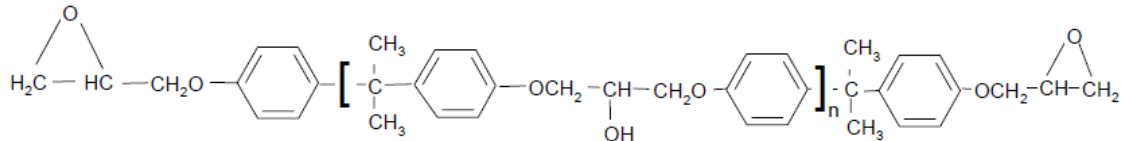
As resinas epoxídicas pertencem a uma classe de materiais poliméricos termorrígidos extensivamente utilizados em diversas aplicações como na fabricação de adesivos, na produção de compósitos estruturais e no recobrimento de superfícies. A grande versatilidade desse polímero se deve as características de alta estabilidade dimensional, resistência térmica, química e propriedade adesiva.

Além destas características, a resina epóxi pode ainda ser reticulada com diversos agentes de cura, resultando em materiais com diferentes propriedades mecânicas que podem ser flexíveis e tenazes ou altamente rígidos e quebradiços. (DE ABREU, 2009;

ASTRUCA, *et al.*, 2009). Tais propriedades fazem com que esta resina seja muito utilizada como revestimento anticorrosivo, em especial devido à alta estabilidade química em ambientes altamente úmidos e agressivos.

As resinas epóxi mais comuns são à base do éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA-*DiGlycidyl Ether of Bisphenol A*), Figura 5. Estas resinas apresentam elevada resistência mecânica conferida pelo Bisfenol A, e resistência química devido às reticulações, também exibem propriedades adesivas e reativas, ambas atribuídas a presença dos grupos hidroxila e oxiranos. A reatividade destas funções químicas permite o uso de vários tipos de agentes de cura para reticulação. Dentre os agentes de cura utilizados, os mais utilizados são aqueles terminados baseados em nitrogênio (aminas, imidazóis) ou anidridos (SOARES, 2011).

Figura 5 – Estrutura química da resina epóxi



Fonte: Elaborado pelo autor

3.7 DISPERSÕES DE PANI EM RESINA EPOXÍDICA

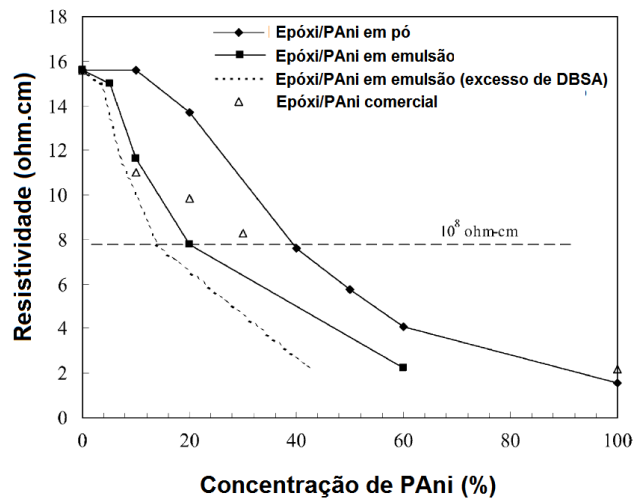
A dispersão de diferentes cargas em matriz epoxídica é de grande interesse tecnológico, pois através destas misturas é possível obter materiais com diferentes características que podem ser aplicados em uma grande variedade de funções. A preparação de misturas condutoras a partir de um polímero condutor com um polímero convencional é uma tentativa para obtenção de materiais que combinem as propriedades mecânicas e a boa processabilidade dos polímeros convencionais, com o comportamento elétrico, óptico e magnético dos polímeros condutores (BARRA, 2001). No caso de polímeros condutores, como a PANi, esta dispersão pode ser feita de diferentes formas, tais como, mistura física com o pó, a emulsão direta do aditivo condutor e a partir da síntese da polianilina na presença da resina epóxi (polimerização *in situ*). Em todos os casos é possível obter compósitos com boas propriedades mecânicas e elétricas. No entanto foi observado em 2010, por Soares e

colaboradores, que a síntese *in situ* possibilita a obtenção de misturas com melhores propriedades condutoras, utilizando uma menor concentração de PANi. A utilização de uma menor concentração é uma das grandes vantagens desta técnica em relação à dispersão manual do pó. Na mistura manual, a dispersão é dificultada, pois em maiores concentrações a PANi tende a se aglomerar. Esse obstáculo é alvo de diversos estudos, pois a dispersão da PANi em pó é melhor aceita pelo ponto de vista tecnológico, pois é de mais fácil execução e se assemelha a dispersão de diferentes cargas usualmente adicionadas a matrizes epoxídicas. Para resolver esse problema, diversos pesquisadores buscaram alternativas para a dispersão da PANi. Em 1995, Peltola *et al.*, prepararam adesivos epoxídicos condutores de eletricidade a partir da utilização de PANi dopada com CSA, em concentração menor do que 2% em peso, obtendo condutividade na faixa anti-estática (10^{-8} a 10^{-3} S/cm). Procurando resultados semelhantes, outros autores dispersaram PANi dopada com diferentes ácidos, como o PTSA e DBSA, observando limiar de percolação em concentrações acima de 15% em peso (KATHIRGAMANATHAN, 1993; JEEVANANDA *et al.*, 2000; JIA *et al.*, 2003).

Jia e colaboradores, em trabalho mais recente, observaram que a resistividade da mistura de PANi.DBSA em pó em resina epoxídica era diminuída drasticamente, em concentrações acima de 20%, decaindo cerca de seis ordens de grandeza. Contudo, também foram realizadas misturas utilizando a emulsão onde a PANi foi sintetizada, esta apenas foi concentrada. Os resultados mostraram que a utilização da emulsão apresentou melhora, como observado na Figura 6.

Observa-se na Figura 6, que o mesmo valor de resistividade da mistura com 40% de PANi em pó, é obtido com a mistura feita com 20% da emulsão concentrada. O autor atribui esta diferença a não formação de aglomerados quando a emulsão é utilizada e a melhor dispersão, sendo evitado a formação de agregados.

Figura 6 – Variação da resistividade pela concentração de PANi.



Fonte: JIA, *et al.*, 2003

Já Tsotra e colaboradores, em 2003, observaram que a partir de 10 phr em peso, misturas de PANi.DBSA/epóxi passaram a demonstrar condutividade acima de 10^{-7} S/cm. Em outro trabalho, esses compararam a obtenção de misturas PANi.DBSA/epóxi com e sem a utilização de solvente. Foi observado que, quando a mistura era feita a partir de uma solução de PANi em tolueno, as propriedades morfológicas eram melhoradas, e por consequência, a condutividade das amostras era aumentada.

3.8 POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS EM REVESTIMENTO ANTICORROSIVOS

Os primeiros estudos referentes às propriedades anticorrosivas dos polímeros condutores são creditados a Mengoli e colaboradores (1981) e DeBerry (1985). Esses estudaram o comportamento da PANi eletrodepositada em aço. Desde então diversos estudos vêm sendo realizados com intuito de verificar as propriedades tanto da PANi quanto do PPy como agentes anticorrosivos.

DeBerry e colaboradores (1985) verificaram que a PANi quando eletrodepositada sobre o aço inoxidável ferrítico, pré-passivado com uma camada de óxido formada fornecia uma proteção anódica, reduzindo significativamente a taxa de corrosão do aço em soluções de ácido sulfúrico. A PANi manteve a camada passivada de óxido,

evitando sua dissolução. Esse fato ocorreu devido à transferência de elétrons entre a PANi e o metal, e essa transferência pode ter sido parcialmente responsável pela passividade do aço inoxidável. De acordo com DeBerry, McDiarmid e colaboradores, se o PIC possuir um potencial de par redox maior que o necessário para a formação da camada de óxidos passivantes no pH do meio utilizado, o PIC irá preservar a camada de óxidos protegendo assim o metal. Esse fenômeno foi observado utilizando um filme de PANi dopado e oxidado em meio aquoso como revestimento protetor ao aço inox SS 430.

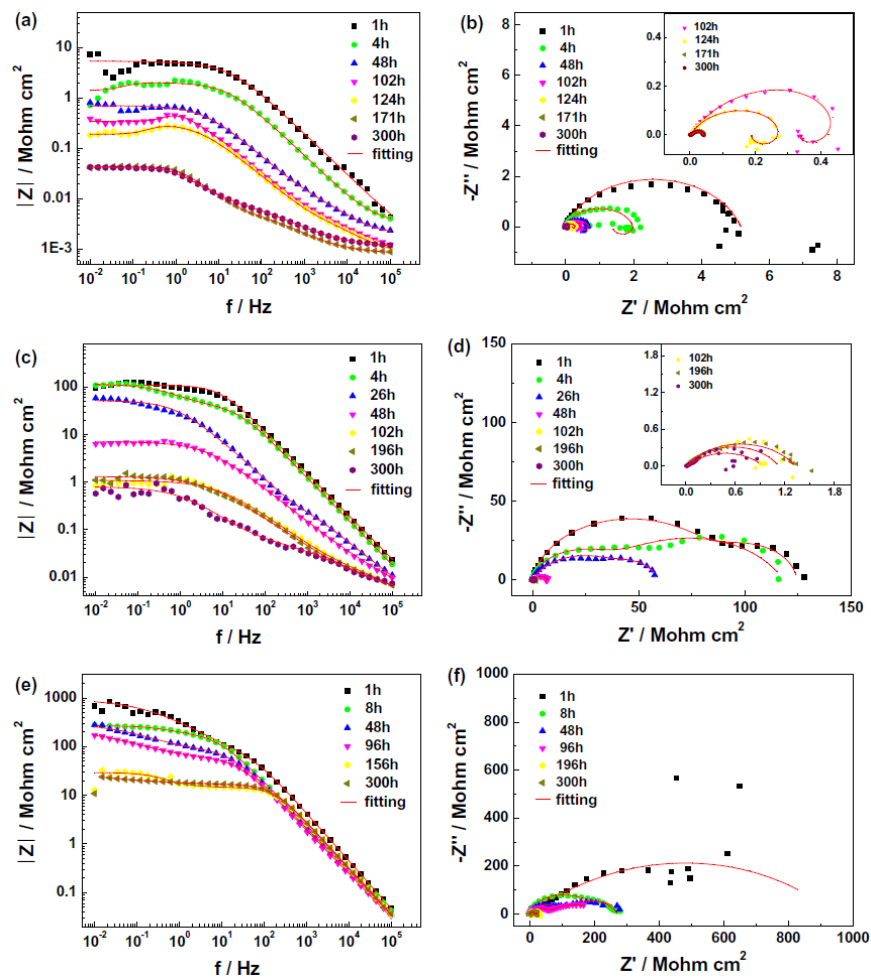
De uma maneira geral, os polímeros condutores podem proteger os metais de três maneiras distintas: formação de uma camada passiva de óxidos, através da formação de sais insolúveis ou através da supressão de reações indesejáveis, prevenindo a dissolução metálica (MELO, 2005).

Sathiyarayanan e colaboradores (2005), mostraram em seu trabalho que a presença da PANi em revestimentos anticorrosivos favorece a passivação do substrato metálico. Para esse mecanismo eletroquímico operar, o potencial redox do polímero deve estar dentro da janela de potencial da região passiva do metal, dentro do meio corrosivo de interesse. Para manter o potencial passivo sobre o metal, o polímero é lentamente reduzido. A reoxidação do polímero é feita pela redução do O_2 sobre o polímero, o qual compensa a corrente anódica e coloca o potencial do par na região passiva (ALMADA, 2007).

As reações que representam a redução do O_2 e o mecanismo redox de passivação foram demonstradas por (LU, 1995; NGUYEN, 2004), onde é proposto que a PANi tem um efeito catalítico na redução do O_2 presente no meio corrosivo. O estado da PANi utilizado como um material anticorrosivo também é verificado em diversos trabalhos, estabelecendo uma comparação entre a PANi dopada e desdopada, como relatado por Zhang *et al.* (2011). Nesse trabalho é feita uma comparação entre revestimentos anticorrosivos a base de epóxi, epóxi contendo PANi base esmeraldina (PANi EB) e PANi dopada com ácido fluorídrico (PANi HF). Os resultados podem ser observados na Figura 7. A capacidade de proteção anticorrosiva pode ser avaliada pelo valor do módulo de impedância a baixos valores de frequência, ou seja, $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$. Observando a curvas, nota-se que as composições contendo PANi apresentaram os melhores

resultados, evidenciando ainda, uma melhor capacidade anticorrosiva da PANi dopada com ácido fluorídrico, o que o autor atribuiu a formação de uma camada protetora insolúvel devido a presença do Flúor.

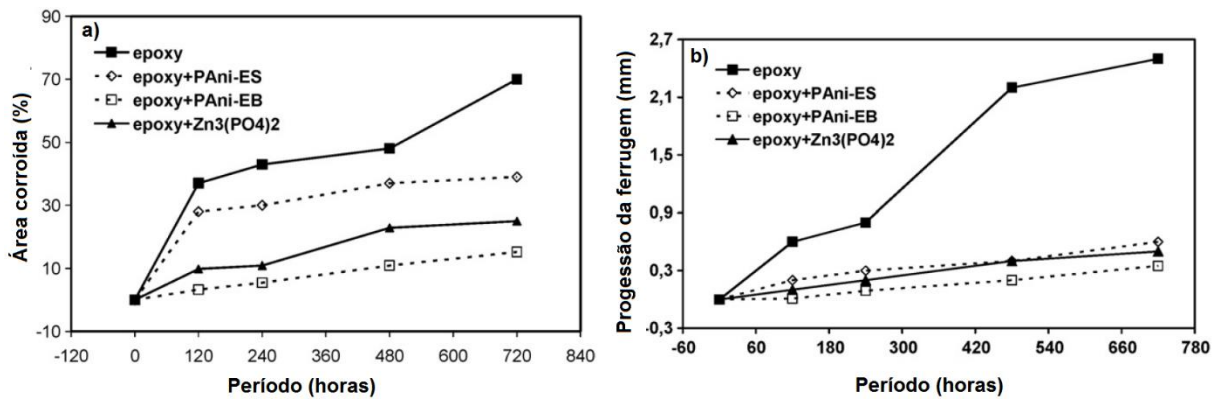
Figura 7 - Curvas de Impedância Eletroquímica de a),b) Revestimento epóxi;c),d) Revestimento epóxi + PANi EB;e)f) Revestimento epóxi + PANi HF



Fonte: ZHANG *et al.*, 2011

Armelin e colaboradores (2009) avaliaram a resistência a corrosão, por testes de corrosão acelerada, de amostras contendo epóxi pura ou modificada com PANi – EB (0,3% p/p), PANi-ES (0,3% p/p) e $Zn_3(PO_4)_2$ (10 phr p/p) (um inibidor convencional usado como aditivo anticorrosivo) em diferentes concentrações. Os resultados são demonstrados na Figura 8.

Figura 8 – Tese de corrosão acelerada (progressão da ferrugem e área corroída).

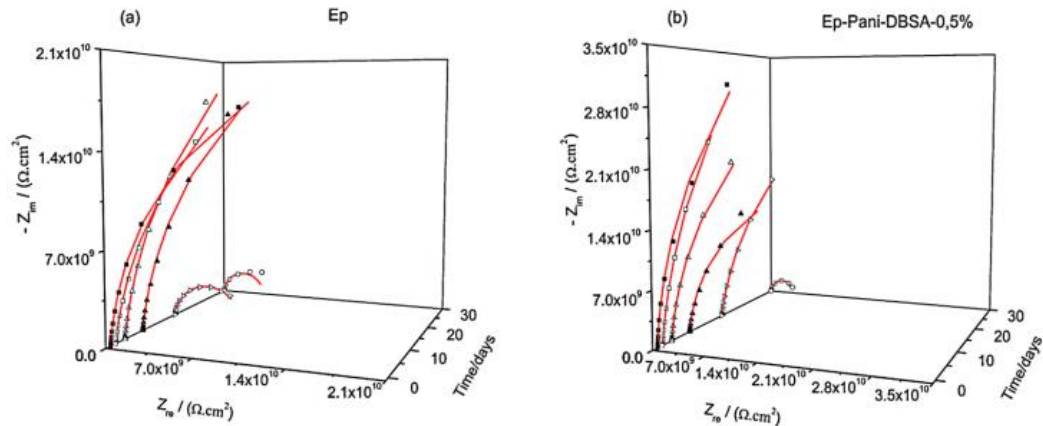


Fonte: ARMELIN, 2009.

Pelos resultados obtidos, ficou evidenciado que a PANi EB adicionada a resina epóxi oferece melhor proteção contra a corrosão em comparação a PANi ES e $Zn_3(PO_4)_2$, mesmo esse último em concentração mais elevada. Segundo os autores, esta maior eficiência se deve ao mecanismo baseado nas propriedades elétricas combinada com a capacidade dos materiais para agir como condensadores moleculares (armazenar carga), sendo esse último, em alguns casos a predominante (ARMELIN, ALEMÁN, IRIBARREN, 2009).

Diniz e colaboradores (2013) também verificaram a influência da adição de PANi a tintas comerciais a base de resina epóxi. Os autores utilizaram somente duas concentrações de polímero condutor, 0,1 e 0,5% em relação a quantidade de resina. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) podem ser vistos na Figura 9.

Figura 9 – Diagramas de Nyquist de a) epóxi sem polímero condutor e b) com 0,5% de PANi após exposição a câmara de névoa salina

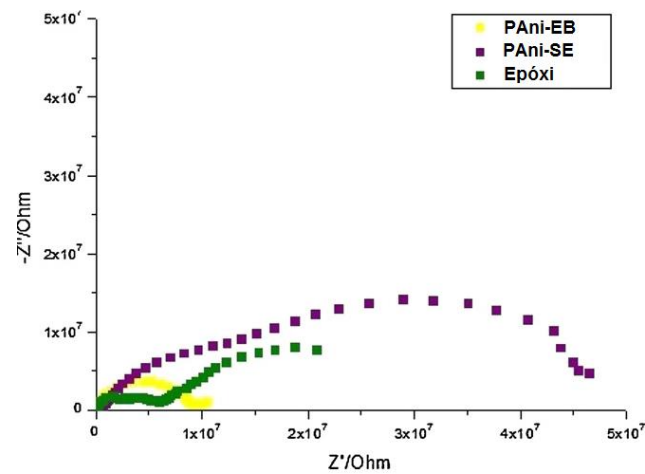


Fonte: DINIZ *et al.*, 2013

Os resultados demonstraram que houve aumento da resistividade dos revestimentos com PANi-DBSA indicando melhor proteção por barreira, esta proteção foi verificada pela técnica de névoa salina. Na técnica de potencial de circuito aberto, foi observado que diferentemente de outros trabalhos, o valor de potencial decrescia e não se elevava com o passar do tempo, que seria um indicativo da formação de uma camada passivadora no substrato metálico. O decaimento do potencial segundo os autores, sugere outro tipo de mecanismo de proteção, a formação de uma barreira eletrônica induzida pela presença da PANi no revestimento. Esse mecanismo já havia sido proposto por Jain em 1986.

A melhora nas propriedades anticorrosivas de revestimentos devido à incorporação da PANi na formulação também foi verificada por Baldissera e Ferreira (2012). Os autores realizaram uma comparação entre a PANi base esmeraldina (PANi-EB) e sal esmeraldina (PANi-SE), com a PANi sulfonada (SPANi). A comparação entre o estado dopado e não dopado de PANi com o revestimento sem o polímero condutor, pode ser visto na Figura 10.

Figura 10- Diagrama de Nyquist das amostras expostas a 3,5% de NaCl após 504 horas.

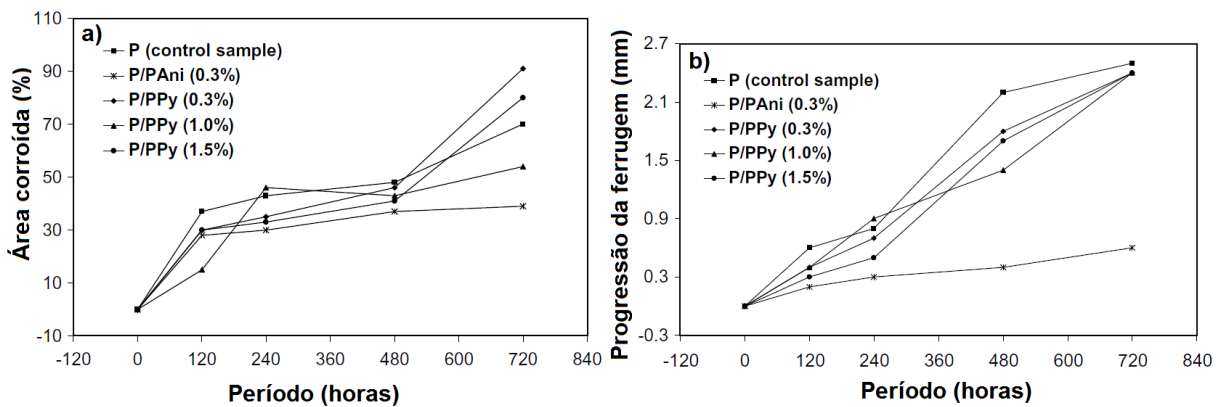


Fonte: BALDISSERA, FERREIRA, 2012

Como pode ser verificado no diagrama de Nyquist, a PAni-SE apresentou o melhor resultado. O pior resultado para a PAni-EB se deveu à alta porosidade do revestimento após a aplicação. Segundo os autores, esta característica pode ter influenciado negativamente nas propriedades anticorrosivas do revestimento, principalmente na proteção por barreira eletrônica.

No trabalho de Armelin e colaboradores (2008), foi verificado a progressão da ferrugem e área corroída de revestimento contendo diferentes teores de PAni e PPy, Figura 11. Os autores observaram um aumento na proteção anticorrosiva do revestimento (em relação ao revestimento sem polímero condutor) especialmente aquele que continha somente 0,3% de PAni-ES e quando 1 phr de PPy era utilizado. Os autores sugeriram que a proteção anticorrosiva dos polímeros condutores se deve à sua natureza eletroquímica devido à capacidade redox que esses polímeros apresentam. Os resultados dos ensaios indicaram que os polímeros podem agir tanto como inibidor como um promotor de adesão.

Figura 11– Ensaios de a) progressão da ferrugem e b) área corroída pelo tempo.



Fonte: ARMELIN, 2008

3.9 UTILIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES E ÓXIDOS DE FERRO COMO AGENTES ANTICORROSIVOS

Segundo a equação de Pourbaix, quando há uma situação de equilíbrio entre uma superfície metálica com íons presentes em um eletrólito, esta superfície adquire um potencial de equilíbrio (E_0). Quando esse equilíbrio não acontece, ocorre um deslocamento desse valor para outro valor (E). Surge então uma diferença de potencial entre os dois estados ($E-E_0$), diferença denominada sobretensão. Esta por sua vez gera um fluxo de corrente (I). Para sobretensão positiva ($E > E_0$) há uma corrente positiva, chamada de correntes anódicas (oxidação). Quando a sobretensão é negativa ($E < E_0$), a corrente passa a ser catódica (redução).

Baseado nesse princípio, foi desenvolvido um método de combate à corrosão chamado de “Ferrugens Protetoras”. Esse método tem como princípio utilizar um produto da corrosão (óxidos de ferro) como agente anticorrosivo, para assim fazer com que o valor de sobretensão tenda a zero, eliminando o fluxo de corrente e inibindo o processo corrosivo.

Sathiyarayanan *et al.* (2007) realizaram estudos de revestimentos anticorrosivos contendo PAni e magnetita (um dos produtos da corrosão), verificando que o melhor resultado era obtido quando os pigmentos eram utilizados em razão equimolar na resina epoxídica. Nesse trabalho foi observado um aumento na resistência do

revestimento, de 31.4 para 80.8 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ com o tempo, mantendo estável a resistência a polarização entre 26.5–28.4 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ no mesmo período.

Em recente estudo Umare e Shambharkar (2013) sintetizaram a PANi na presença de $\alpha\text{-F}_2\text{O}_3$ para assim verificar a influência desse óxido de ferro nas propriedades do polímero condutor, e na propriedade anticorrosiva do compósito obtido. No estudo foi verificado que o fluxo de corrente (I) dos substratos revestidos com PANi e PANi/ F_2O_3 eram 100 e 10^4 vezes menores, respectivamente, que o observado na amostra sem esses revestimentos. Os autores atribuíram esta melhora a formação de uma camada passivadora na superfície do substrato. Ainda segundo os autores, o efeito sinérgico da adição do $\alpha\text{-F}_2\text{O}_3$ se deve ao fato desse componente ser um semicondutor do tipo n, enquanto a PANi é do tipo p. A junção p-n dificultaria o transporte de carga entre as camadas.

Apesar dos estudos relatados existem poucos trabalhos onde a mistura PIC/óxidos de ferro é utilizada como meio de combate à corrosão. São relatadas na literatura outras aplicações onde esses dois componentes podem ser utilizados, como para materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas (SINGH *et al.*, 2008). Santos e colaboradores (2012) depositaram uma patente referente ao uso da ferrugem protetora juntamente com a PANi para combate a corrosão. A utilização do polímero condutor visa conferir ao substrato metálico o potencial necessário para a formação da ferrugem no ambiente em que esse for colocado. Segundo os autores, o objetivo desta invenção é a aplicação de um revestimento que mantenha o potencial do substrato metálico similar a aquele obtido espontaneamente no ambiente onde for aplicado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

Os reagentes e solventes empregados nesta tese aparecem relacionados a abaixo:

- Ácido bromoundecanóico - procedência: Sigma-Aldrich; usado como recebido
- Ácido dodecil benzenossulfônico - procedência: SOLQUIM comércio e representações de produtos químicos LTDA; grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Ácido oleico - procedência: Vetec; grau de pureza: comercial, usado como recebido
- Anilina – procedência: Vetec; grau de pureza: PA, bi-distilada a vácuo.
- Brometo de Cetil trimetil amônio (CTAB) - - procedência: Vetec; grau de pureza: comercial usado como recebido.
- Bromo dodecano - procedência: Sigma-Aldrich; usado como recebido
- Cloreto Férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - procedência: Vetec; grau de pureza: comercial usado como recebido.
- Hexano – procedência: Vetec; grau de pureza: PA, usado como recebido
- 1- metil-imidazólio - procedência: Sigma-Aldrich; usado como recebido
- Hidróxido de amônio - procedência: Vetec; grau de pureza: PA, usado como recebido
- Metanol - procedência: Vetec, grau de pureza: comercial, destilado a pressão atmosférica (ponto de ebulição: 65 °C).
- Persulfato de amônia - Sigma-Aldrich; usado como recebido.
- Resina epoxídica do tipo éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) –, procedência: Foi utilizada a Epon 828 da Shell Química Dow Chemical; grau de pureza: comercial, contendo 187 eq/g de grupos epoxídicos, $M_w = 231$, $M_w/M_n = 1,07$; seca previamente à vácuo a uma temperatura de 70 °C.
- Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - procedência: Vetec; grau de pureza: comercial usado como recebido.
- Tolueno - procedência: Vetec; grau de pureza: comercial usado como recebido.

4.2 EQUIPAMENTOS

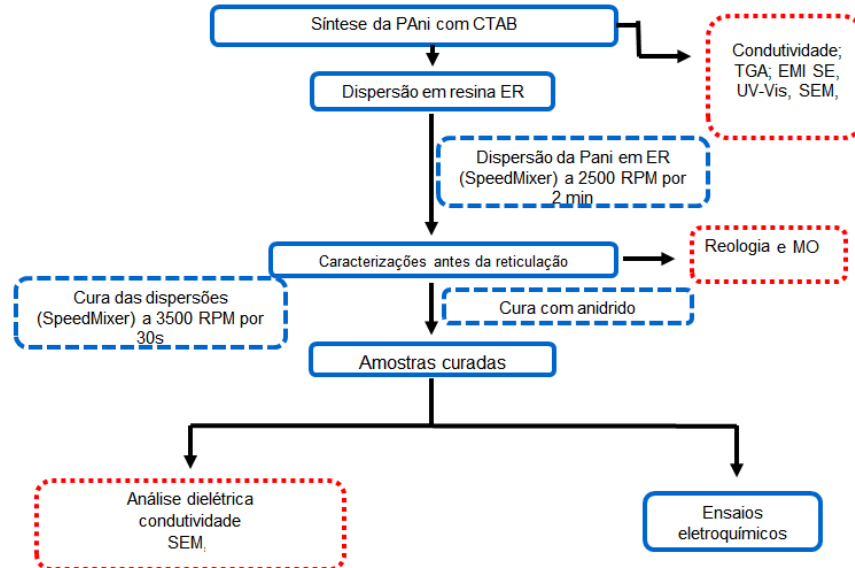
Além das aparelhagens normalmente utilizadas em laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Analisador de rede Agilent PNA-L N5230C com Guia de Ondas Retangular;
- Analisador de resposta em frequência e fase Solartron, modelo 1260 (acoplado a interface dielétrica 1296);
- Analisador de tamanho de partícula e potencial zeta (Nano series ZS);
- Analisador Dinâmico Mecânico, modelo Q 800, TA Instruments;
- Analisador termogravimétrico, modelo Q50, TA Instruments;
- Estufa com circulação forçada de ar, Ventcell 55, Medcenter, Einrichtungen GmbH;
- Espectrofotômetro no Ultravioleta–visível (UV-Vis), Varian Cary, Modelo 100;
- Microscópio óptico (MO), Olympus, BX50 acoplado a um analisador de imagens
- Difratorômetro de raios X Philips X'Pert;
- Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (Field Emission – SEM) – JEOL JSM-6701F Scanning Electron Microscope;
- Multímetro Minipa ET-2900;
- Prensa de Bancada Freed. S. Caver Inc., Modelo C, com aquecimento elétrico, sem resfriamento automático;
- Paquímetro digital Mitutoyo Digimatic Calipers, com sensibilidade de 0,01 mm;
- Prensa de bancada Freed S. Carver Inc.; Modelo C, com circulação de água;
- Ultra-som, Gastynox PAT N^o 814114385, Modelo Thornton T7, 110v;
- Reômetro da Anton Paar Modelo 302;
- Reômetro TA Discovery;

4.3 MÉTODOS

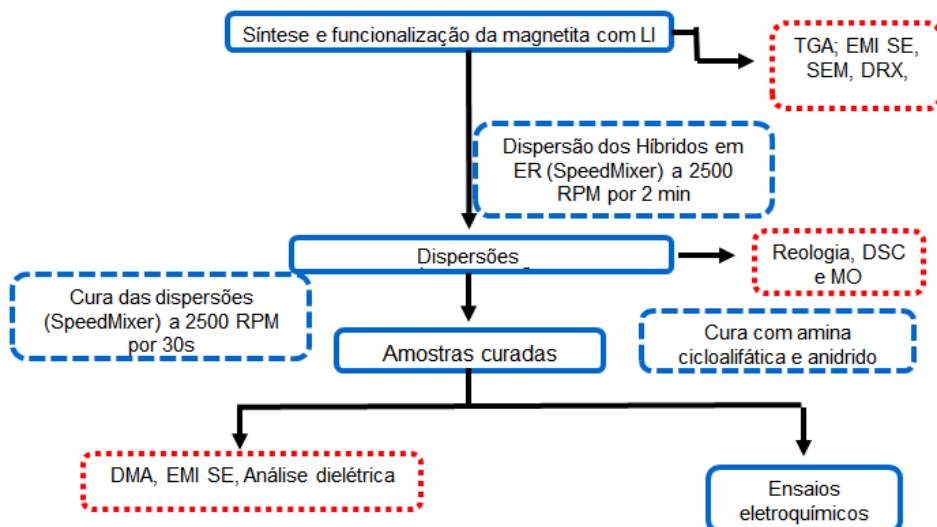
A seguir serão abordados os métodos utilizados para a obtenção da PANi e das misturas de PANi com resina epoxídica utilizadas no trabalho, assim como as análises realizadas. As Figuras 12 e 13 mostram os diagramas de blocos ilustrando as etapas envolvidas.

Figura 12 – Representação da metodologia seguida para obtenção dos compósitos contendo Pani.DBSA com diferentes teores de CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 13 – Representação da metodologia seguida para obtenção dos compósitos contendo híbridos de Pani.DBSA e magnetita.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.1 Síntese da Pani via emulsão inversa na presença do CTAB

Nas sínteses foram utilizados 0,010 mol de anilina, 0,010 mol de DBSA, 0,010 mol de APS, 15 ml de tolueno, 5,0 mL de água (solução de APS) e diferentes concentrações de CTAB, 0,002, 0,005 e 0,007 mol. Em um copo de dispersão, foi colocado a anilina, DBSA, tolueno e o CTAB. A mistura foi agitada por Turrax, a 13500 RPM, durante aproximadamente 25 minutos. Após agitação, a mistura foi transferida a outro recipiente com haste mecânica. A síntese foi realizada pelo gotejamento de uma solução aquosa de persulfato de amônio na solução contendo os demais reagentes, obedecendo a relação equimolar entre o persulfato de amônio e anilina. O meio reacional foi mantido sob agitação por 1h em temperatura ambiente. No dia seguinte, a emulsão foi desestabilizada em metanol. Após a precipitação, foi realizada a filtração e lavagem com etanol e água. O produto foi seco a vácuo por 24h.

4.3.2 Síntese da Magnetita

A coprecipitação em meio aquoso foi realizada utilizando 0,06 e 0,04 mol de cloreto férrico (Fe_3O_4) e sulfato ferroso (FeSO_4), respectivamente. Após 10 minutos 0,01 mol de ácido oleico foi adicionado à reação, que foi mantida a 90°C. Logo após adição do ácido, 40 ml de hidróxido de amônio (NH_4OH) foram vertidos à reação e então partículas pretas foram formadas (MARINS *et al.*, 2015). O precipitado foi separado por centrifugação e lavado com água até pH neutro. O produto foi seco a vácuo por 24h.

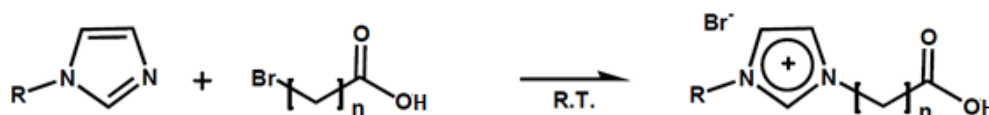
4.3.3 Síntese *in situ* de polianilina na presença de magnetita

As sínteses foram realizadas de forma análoga ao apresentado no item 4.3.2, exceto pela presença da magnetita. As sínteses foram feitas variando a razão magnetita/anilina (0:1, 1:1 e 2:1) em massa. As mesmas sínteses também foram realizadas na presença de 0,05 mol de CTAB.

4.3.4 Síntese do Líquido Iônico brometo de 1-metil-3-(undecano 11 carboxi)-imidazol

Em um balão de três bocas foram dissolvidos 5g de 1- metilimidazólio com aproximadamente 70mL de tolueno. Logo em seguida, o sistema foi aquecido a 120°C em atmosfera de nitrogênio. Foram então adicionados lentamente 15,91g de ácido bromoundecanóico e o sistema continuou sob aquecimento e agitação por 24 horas. Após esse tempo, o sólido obtido foi lavado ainda no balão com aproximadamente 50mL de hexano e então filtrado e seco a vácuo até peso constante. A reação de obtenção do LI é apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Esquema representativo da síntese do [Mim] Carboxilado

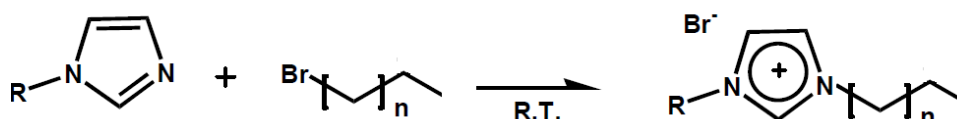


Fonte: YOSHIZAWA, NARITA, OHNO, 2004

4.3.5 Síntese do Líquido Iônico brometo de 1-metil-3-dodecano imidazol

Em um balão de três bocas foram dissolvidos 5 de 1- metilimidazólio com aproximadamente 70mL de tolueno. Logo em seguida, o sistema foi aquecido a 120°C em atmosfera de nitrogênio. Foram então adicionados lentamente 14,95g de 1-bromododecano e o sistema continuou sob aquecimento e agitação por 24 horas. Após esse tempo, o sólido obtido foi lavado ainda no balão com aproximadamente 40mL de hexano e então filtrado e seco a vácuo até peso constante. A reação de obtenção do LI é apresentada na Figura 15

Figura 15 – Esquema representativo da síntese do mimC₁₂ Br



Fonte: YOSHIZAWA, NARITA, OHNO, 2004

4.3.6 Funcionalização da magnetita utilizando líquidos iônicos

A síntese foi realizada de forma análoga à apresentada no item 4.3.3. Foram adicionados 0,01 mol de líquido iônico após 10 minutos da adição do ácido oleico à reação. Logo após adição do líquido iônico, 40 ml de hidróxido de amônio (NH₄OH) foram vertidos à reação e então partículas pretas foram formadas. O precipitado foi separado por centrifugação e lavado com água até pH neutro. O produto foi seco a vácuo por 24h.

4.4 DISPERSÃO DAS CARGAS SINTETIZADAS EM RESINA EPOXÍDICA

Todas as cargas foram dispersas com auxílio do SpeedMixer, a 2500 RPM por 2 minutos. O mesmo ocorreu para adição dos agentes de cura, eles foram dispersos a 2500 RPM por 30 segundos. Foram realizadas misturas contendo 1 phr, 10 phr, 30 phr e 50 phr de carga.

4.4.1 Cura dos compósitos

Para a cura dos compósitos foram utilizados dois agentes de cura distintos, anidrido e amina cicloalifática. O anidrido foi empregado somente para os compósitos contendo polianilina, onde houve variação da concentração de CTAB, que não foram aplicados como revestimentos anticorrosivos. A cura foi realizada utilizando 100 phr do agente de cura, sendo realizada a 80°C por 3 horas, 110°C por 2 horas e 130°C por 1 hora. A reação de cura dos compósitos contendo híbridos e magnetita foi realizada a temperatura ambiente utilizando 45 phr de amina cicloalifática.

4.4.2 Preparação e aplicação dos revestimentos

Os revestimentos foram obtidos como apresentado no item 4.4, utilizando amina cicloalifática como agente de cura. Esses foram aplicados com auxílio de um pincel em substrato metálico, aço carbono AISI 1020, previamente jateado por granalhas de vidro e desengraxado com acetona, água e sabão. Após uma semana desde aplicação dos revestimentos, esses foram analisados.

4.5 CARACTERIZAÇÕES

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Todas as amostras sintetizadas nesse trabalho tiveram sua morfologia caracterizada por SEM. Para a análise, as amostras foram diluídas nos respectivos solventes nos quais foram sintetizadas e então gotejadas em fita de carbono. Para as amostras reticuladas, foi feita uma fratura criogênica, permitindo a análise da seção transversal.

4.5.2 Microscopia Óptica (MO)

As misturas PAni/Epoxi foram caracterizadas por microscopia óptica, as fotomicrografias foram realizadas com 10x de aumento.

4.5.3 Espectrometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos dos sais de esmeraldina foram obtidos em soluções de tolueno em concentrações de ~0,01 phr (m/m) em cubetas de quartzo na região de 900 a 300 nm, com velocidade de varredura de 300 nm/min e resolução de 2 nm.

4.5.4 Ensaio de Condutividade (quatro pontas)

A determinação da resistividade elétrica dos produtos das sínteses após a purificação foi realizada utilizando o método padrão 4 pontas, com distância média entre as pontas de 0,171cm.

Nas pontas externas foi conectada uma fonte de tensão dc que por sua vez foi ligada em série com um multímetro que mede a corrente (I) entre estas pontas. Nas pontas internas foi conectado outro multímetro para monitorar a tensão (V) entre as mesmas. As medidas de condutividade foram realizadas pelo método 4 pontas, os cálculos foram realizados substituindo os valores de diferença de potencial e corrente elétrica na Equação 2.

$$\sigma = \frac{I}{v} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad \text{Eq (2)}$$

Sendo: I corrente aplicada nos eletrodos externos, v a diferença de potencial encontrada nos eletrodos internos, d a espessura da amostra e $(\ln 2)/\pi$ um fator de correção.

4.5.5 Propriedades Dielétricas

As propriedades dielétricas foram medidas em Analisador de impedância e ganho de fase (Solartron 1260) acoplado a interface dielétrica (1296). Foram feitas medidas de propriedades como: Impedância, constante dielétrica, módulo elétrico, resistividade e condutividade

4.5.7 Reologia

O comportamento reológico das dispersões foi estudado por reômetro, utilizando geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro. Foi feita a varredura de deformação para verificar a região de viscoelasticidade linear das amostras. Realizou-se a varredura de frequência de 0,1 a 100 Hz, com deformação de 10 % e temperatura de 25°C, com distância entre placas de 0,5 mm.

4.5.8 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

As medidas de espalhamento de luz dinâmico foram obtidas por meio de um analisador de tamanho de partícula e potencial zeta (Nano series ZS). A análise foi realizada a partir de dispersões em meio aquoso diluídas em concentrações de ~0,001 phr (m/m). As medidas foram efetuadas a temperatura ambiente (25°C), utilizando-se um ângulo de incidência do laser em relação à amostra de 173° e com cubetas de quartzo de 5mL.

4.5.9 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Potencial de Circuito Aberto (OCP)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e potencial de circuito aberto foram realizadas através de um potenciostato/galvanostato utilizando uma célula convencional de três eletrodos. A faixa de frequência de varredura estudada foi de 100 KHz a 0,1 Hz e a amplitude do sinal senoidal em 0,1 Vrms, onde o início dos

ensaios só ocorreu após a estabilização do potencial de corrosão. O eletrodo de trabalho foram placas de aço-carbono AISI 1020 revestidas com seus respectivos revestimentos. O contra eletrodo empregado foi um eletrodo de aço inox. Como eletrodo de referência foi empregado o eletrodo de calomelano saturado (SCE). Esses três eletrodos foram mergulhados em uma solução aquosa de NaCl a 3,5%. O estudo foi realizado até 1080 horas de imersão a temperatura ambiente.

4.5.10 Blindagem Eletromagnética

A caracterização eletromagnética foi realizada por meio de um analisador de redes vetorial (VNA). Foi utilizado o método de duas portas de transmissão / reflexão de guia ondas para a medição das propriedades electromagnéticas dos materiais estudados. O conjunto de medição consistiu de um modelo VNA Agilent N5230C PNA - série L, um kit de calibração de guia de onda de banda X, um porta-amostra e um guia de onda. O VNA foi conectado nos guias de onda retangulares para medição dos parâmetros de dispersão (S11 e S21) na banda X (8,2-12,4 GHz). As amostras retangulares de 2 mm foram inseridas no porta-amostra retangular que corresponde às dimensões internas do guia de ondas na banda X (25 × 13mm). O porta-amostra foi colocado entre as extremidades do guia de ondas ligado às duas portas do VNA. Também foram realizadas medições utilizando o método de reflexão, onde somente uma porta e um parametro de dispersão (S11) é utilizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS EM MATRIZES EPOXÍDICAS

5.1.1 Síntese de polianilina na presença de CTAB

Nesse ítem serão avaliados os resultados obtidos na caracterização da PAni sintetizada na presença de diversas concentrações do emulsificante catiônico.

5.1.1.1 Características Morfológicas

A utilização somente do DBSA ou em conjunto com CTAB durante a polimerização por emulsão resultou em uma emulsão estável de cor verde escuro, sem a presença de sólidos precipitados, sugerindo a eficiência desses surfactantes em estabilizar a emulsão formada com partículas de polianilina. No entanto, diferentes morfologias foram observadas quando diferentes quantidades de CTAB eram utilizadas como segundo agente surfactante. Como ilustrado na Figura 16, a fotomicrografia obtida por SEM da amostra PAni.DBSA sintetizada sem CTAB (Figura 16a) apresenta uma morfologia com grandes agregados, com somente algumas pequenas partículas com morfologia granular na superfície. Já a morfologia das amostras preparadas na presença do CTAB apresentou uma estrutura na forma de placas com diferentes espessuras, que aparenta depender da quantidade de CTAB utilizada.

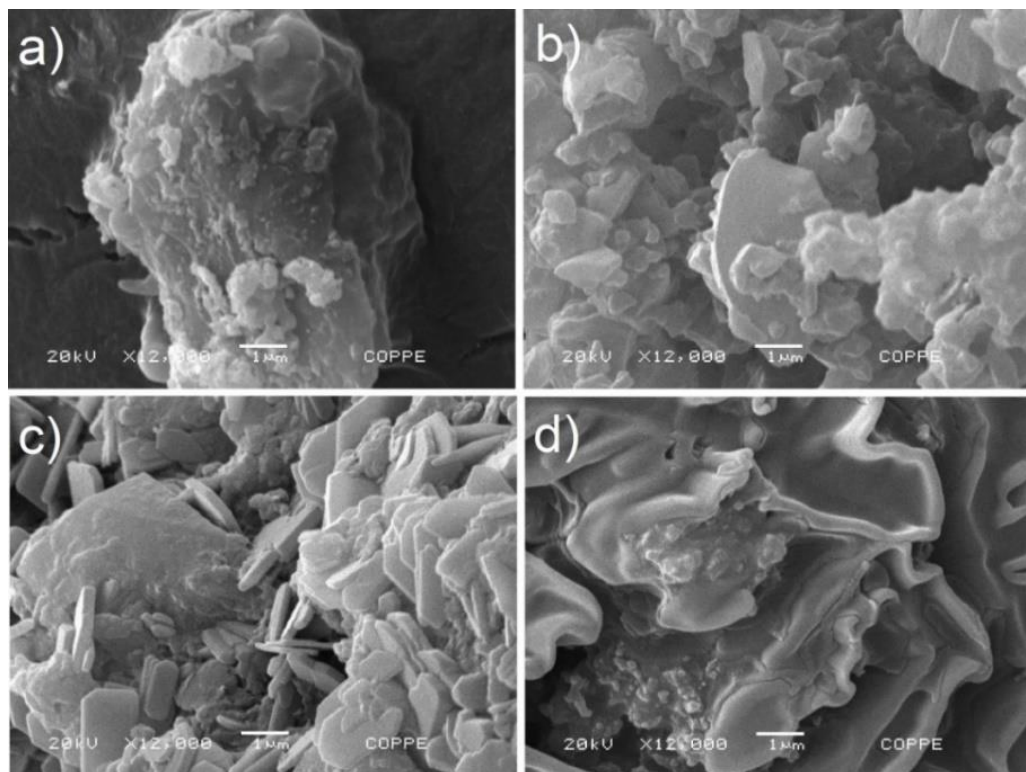
A PAni.DBSA preparada com razão molar CTAB/DBSA = 0,2 (Figura 16b) apresenta morfologia na forma de lamelas juntamente com diversos outros agregados irregulares. Aumentando a razão molar CTAB/DBSA para 0,5 observa-se a formação de uma estrutura lamelar mais fina, apresentando espessura de aproximadamente 100 – 150 nm. Acima dessa concentração de CTAB as estruturas lamelares se tornam mais irregulares. Morfologia similar foi reportada por Hu *et al.* (2012) para a PAni preparada na presença de CTAB em meio aquoso. Esse comportamento sugere que os surfactantes, DBSA e CTAB, se agregaram em camadas duplas com os grupos polares direcionados para a fase aquosa localizada dentro destas camadas.

O CTAB primeiro reage com o APS formando uma estrutura lamelar insolúvel, que atua como *template* para a síntese da polianilina. A morfologia obtida neste trabalho

pode ser atribuída ao mesmo complexo lamelar após a adição da solução aquosa de APS.

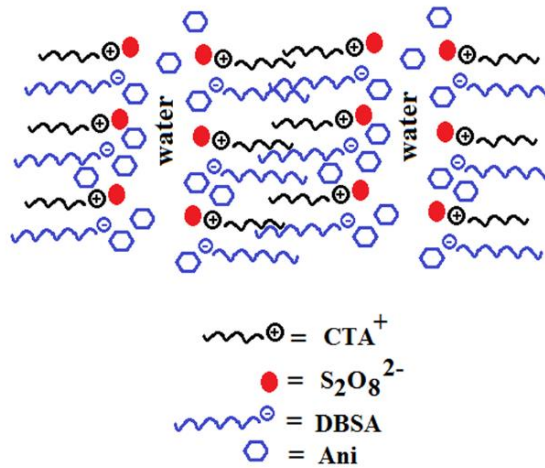
Os complexos de $(\text{CTA})_2\text{S}_2\text{O}_8$ e a Ani-DBSA podem ter se organizados em camadas, com os grupos polares direcionados para a fase aquosa, como ilustrado na Figura 17. Os ions CTA podem ter interagido com anion sulfonato do DBSA e/ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, formando assim uma estrutura lamelar organizada contendo água no seu interior, que pode agir como *template* direcionando o crescimento das cadeias de PANi, promovendo a formação de uma morfologia na forma de lamelas.

Figura 16. Fotomicrografias de SEM da PANi.DBSA preparada em diferentes razões molares de CTAB/DBSA = (a) 0; (b) 0,2; (c) 0,5; (d) 0,7.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 17. Esquema que ilustra a formação da estrutura em forma de lamelas na presença da mistura CTAB/DBSA



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.1.2 Medidas de condutividade elétrica e UV-visível

O efeito de diferentes quantidades de CTAB na condutividade da PAni.DBSA é apresentado na Tabela 3. A amostra PAni.DBSA₀ (preparada sem CTAB) apresenta valores de condutividade entre 0,36 – 0,39 S/cm. O aumento da concentração de CTAB resulta em um aumento desses valores até a razão molar de CTAB/DBSA igual a 0,5. Acima dessa concentração a condutividade apresenta um decréscimo em seus valores. A melhora das propriedades condutoras da amostra de PAni.DBSA sintetizada em razão molar de 0,5 pode ser atribuída a mudança morfológica ocasionada pela presença do CTAB, apresentando uma morfologia de lamelas finas.

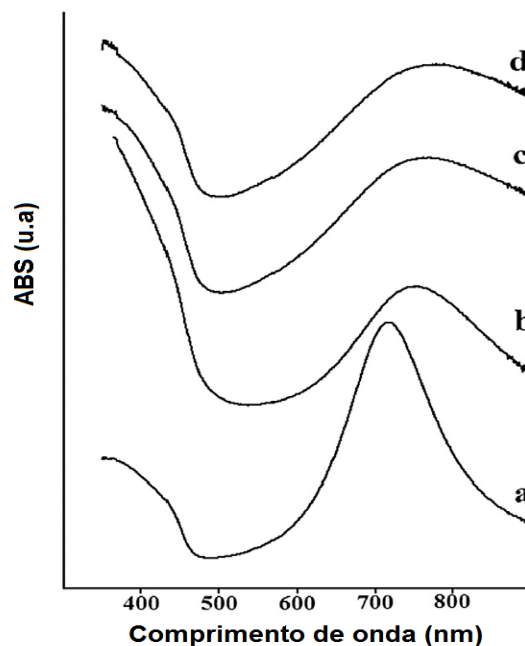
Tabela 3. Condutividade elétrica da PAni.DBSA em função da razão molar de CTAB/DBSA

Amostras	CTAB/DBSA (Razão molar)	Condutividade (S.cm ⁻¹)
PAni DBSA ₀	0	0,373 ± 0,015
PAniDBSA ₁	0,2	0,989 ± 0,001
PAniDBSA ₂	0,5	2,190 ± 0,003
PAniDBSA ₃	0,7	0,100 ± 0,001

Fonte: Elaborado pelo autor

Com objetivo de explicar a melhora nas propriedades de condução elétrica da PANi DBSA sintetizada na presença do CTAB, as amostras foram analisadas por espectroscopia de UV-visível. Esta análise é considerada uma ferramenta importante para investigar a estrutura eletrônica e a realocação dos portadores de carga nas cadeias de polianilina. A Figura 18 apresenta o espectro de UV-vis das amostras preparadas na presença e na ausência de CTAB. Por volta de 370nm, todas as amostras apresentam uma absorbância típica da PANi, que é atribuída à transição eletrônica de π - π^* das unidades benzenóides. A PANi DBSA preparada sem CTAB ainda apresenta outras duas absorções em 450nm e 720nm relacionadas aos polarons localizados, o que confirma a protonação da PANi (HOEBEN, JONKHEIJM, MEIJER, 2005). A presença do CTAB na síntese da PANi DBSA faz que esta absorção se desloque para maiores comprimentos de onda, em direção ao vermelho, indicando um maior grau de *doping* e maior deslocalização das cadeias (CHEN, HWANG, 1995). Esse comportamento, em conjunto com a mudança morfológica observada, ajuda a explicar o melhor resultado de condutividade observado para a amostra sintetizada com razão molar de CTAB/DBSA=0,5.

Figura 18 – Espectro de UV-Vis das amostras de PANi.DBSA sintetizadas com diferentes razões molares de CTAB/DBSA: a) 0; b) 0.2; c) 0.5; d) 0.7.



5.1.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Acredita-se que o CTAB juntamente com o DBSA e anilina possam formar uma micela reversa em tolueno, uma vez que o DBSA sempre apresenta resíduos de água. Quando a solução aquosa de APS é adicionada ao meio, a parte hidrofílica desses surfactantes se difunde para o interior dessas micelas (“water pools”) e a reação é então iniciada formando um complexo lamelar insolúvel devido a reação do CTAB com o APS. Esses complexos lamelares funcionam como *templates* para a síntese da polianilina. Contudo é conhecido na literatura que o CTAB não participa do processo de dopagem da PANi (XING *et al.*, 2005). Esse processo deve ocasionar o aprisionamento do CTAB dentro das lamelas de polianilina. Para confirmar a hipótese sugerida as amostras foram submetidas a medidas termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio. A Figura 19 apresenta as curvas de TGA obtidas das amostras de PANi.DBSA sintetizadas com diferentes razões molares de CTAB/DBSA. Como pode ser observado, todas as amostras apresentaram três principais eventos de decomposição: o primeiro, entre 25 – 100 °C, corresponde a perda de água e outros compostos voláteis; o segundo evento de decomposição, na faixa de 200 – 400 °C, é atribuído a decomposição do DBSA e do CTAB (a decomposição do CTAB aparece na mesma faixa de temperatura, por isso é difícil separar os eventos); o terceiro evento que ocorre a mais altas temperaturas, é decorrente da decomposição das cadeias de PANi.

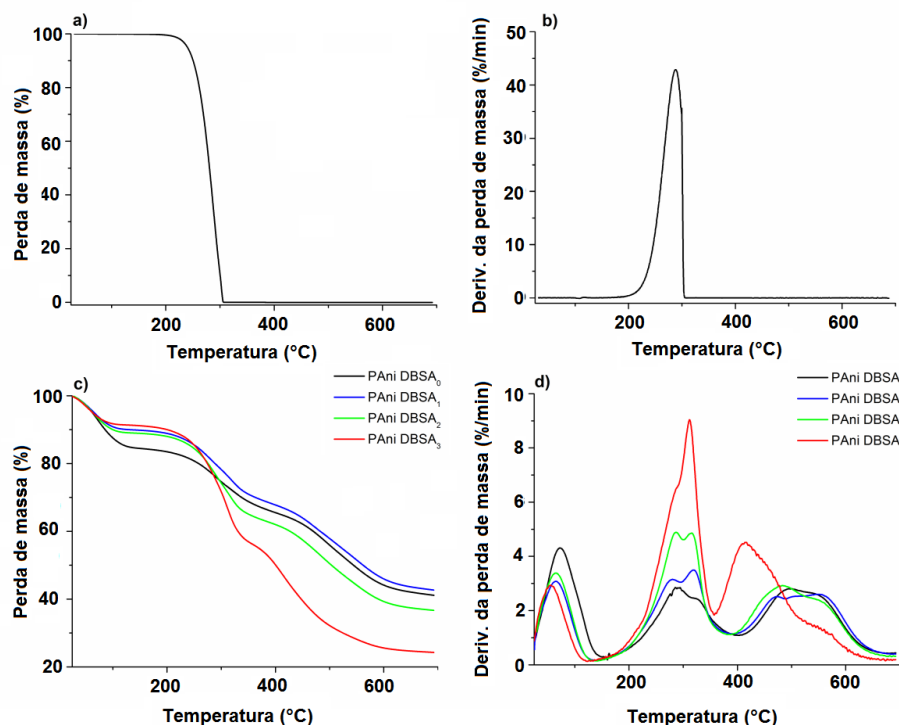
O efeito da presença do CTAB na estabilidade térmica da PANiDBSA é melhor observado nas curvas derivadas. A amostra preparada com razões molares até 0,5 apresentam comportamento similar a amostra sintetizada sem CTAB. No entanto, o terceiro evento de decomposição para a amostras sintetizada com razão molar de 0,7 é deslocado para menores temperaturas, indicando um decréscimo na estabilidade térmica das cadeias do polímero.

A decomposição do CTAB ocorre em temperatura similar a do contra íon do DBSA, tornando difícil a quantificação desses compostos somente pela temperatura de decomposição. No entanto, é possível estimar a quantidade de CTAB confinado nas partículas de PANi.DBSA através da comparação das perdas de massa da PANi

sintetizada na presença e na ausência do surfactante na faixa de temperatura de 200 – 700 °C.

A Tabela 4 apresenta os valores de perda de massa medidos nessa faixa de temperatura. Assumindo que a quantidade de DBSA é constante em todas as amostras, a diferença entre as amostras pode ser atribuída à decomposição do CTAB. A partir dos valores apresentados na Tabela 4, pode se verificar que a proporção de amostra que se decompõe aumenta com o aumento da concentração de CTAB utilizado na síntese. Esse resultado confirma que o CTAB atua como *template* para a síntese da PAni.DBSA e também permanece confinado nas estruturas lamelares que são formadas. Entretanto, uma maior concentração de CTAB confinado, pode ser responsável pelo decréscimo da estabilidade termica das amostras PAni.DBSA₃.

Figura 19. Termogramas das amostras de PAni.DBSA em função da razão CTAB/DBSA utilizada na síntese: a) e b) CTAB puro, c) e d) PAni.DBSA



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4. Quantidade estimada de CTAB por meio da análise de TGA

Amostra	CTAB/DBSA razão molar	Massa restante 200 °C (A) (%)	Massa restante 700 °C (B) (%)	(A) – (B) (%)	Quantidade estimada CTAB (%)
PAni.DBSA ₀	0	83,5	41,1	42,4	0
PAni.DBSA ₁	0,2	88,9	42,7	46,2	3,8
PAni.DBSA ₂	0,5	88,0	36,7	51,3	8,9
PAni.DBSA ₃	0,7	90,0	24,3	85,7	43,3

Fonte: Elaborado pelo autor

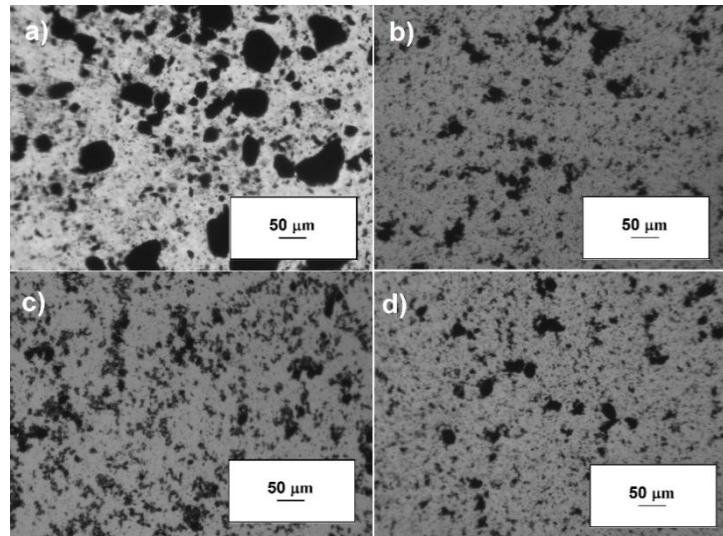
5.1.2 Dispersão da Polianilina em resina epoxídica

Um dos problemas na preparação de compósitos envolvendo polianilina e polímeros isolantes é dispersar e distribuir a PAni na matriz de polímero isolante para resultar em um compósito com morfologia homogênea caracterizada por caminhos condutores. Este capítulo visa, portanto, estudar o efeito da adição da PAni.DBSA obtida com diferentes concentrações de CTAB na capacidade de distribuição em resina epoxídica. Para esse estudo foram realizadas fotomicrografias ópticas e eletrônicas de varredura, análises reológicas e dielétricas, com objetivo de verificar o comportamento da viscosidade e dos módulos elásticos e viscoso da resina epóxi quando adicionadas cargas à matriz e se há formação de caminhos condutores pela matriz isolante.

5.1.2.1 Análise morfológica das dispersões por microscopia óptica (MO)

Para verificar a morfologia das dispersões do polímero em resina epóxi, foi realizada a microscopia óptica. Como pode ser observado na Figura 20, houve mudança na dispersão das amostras em função da concentração de CTAB utilizado na síntese. Comparando a Figura 20a com a Figura 20c, nota-se uma diminuição do tamanho das partículas e uma melhor distribuição por toda matriz, característica que pode influenciar diretamente nas propriedades condutoras dos compósitos, devido a maior probabilidade de contato entre partículas.

Figura 20. Fotomicrografias ópticas das dispersões de resina epóxi contendo a) PAni.DBSA₀, b) PAni.DBSA₁, c) PAni.DBSA₂ e d) PAni.DBSA₃



Fonte: Elaborado pelo autor

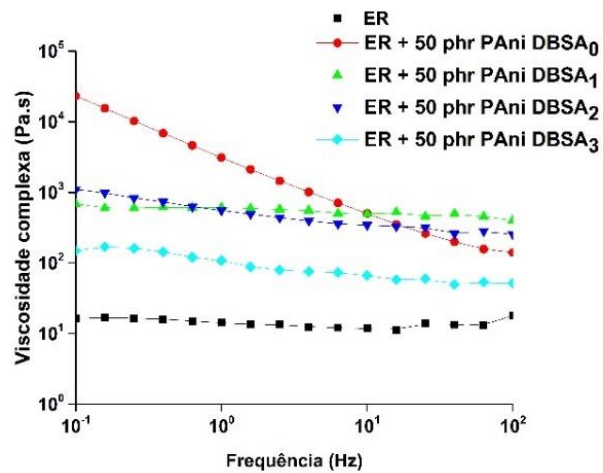
O comportamento das dispersões pode ter sido influenciado pela presença de CTAB dentro das partículas da PAni, fazendo com que esses atuassem como plastificantes, ou mesmo somente reduzindo o tamanho das partículas formadas.

5.1.2.2 Reologia

As amostras de PAni.DBSA preparadas na presença de diferentes concentrações de CTAB foram dispersas em resina epoxi numa proporção em massa de ER / PAni.DBSA = 100: 50. As dispersões resultantes tiveram seu comportamento reológico estudado a temperatura de 25°C. As Figuras 21 e 22, apresentam os parâmetros reológicos de η^* , G' e G'' em função da frequência, para as misturas de ER/ PAni.DBSA em função da quantidade de CTAB utilizada durante a síntese da PAni. A adição do polímero condutor resultou num aumento significativo da viscosidade da mistura, sugerindo que as partículas podem estar aglomeradas, o que pode dificultar o escoamento das cadeias de resina epoxídica, ocasionando um aumento dos valores de viscosidade, como apresentado nas fotomicrografias ópticas. No entanto, todas as dispersões de epóxi contendo amostras de PAni.DBSA preparadas com CTAB apresentaram uma viscosidade mais baixa em comparação com a PAniDBSA pura. Esses resultados sugerem que o CTAB confinado dentro das

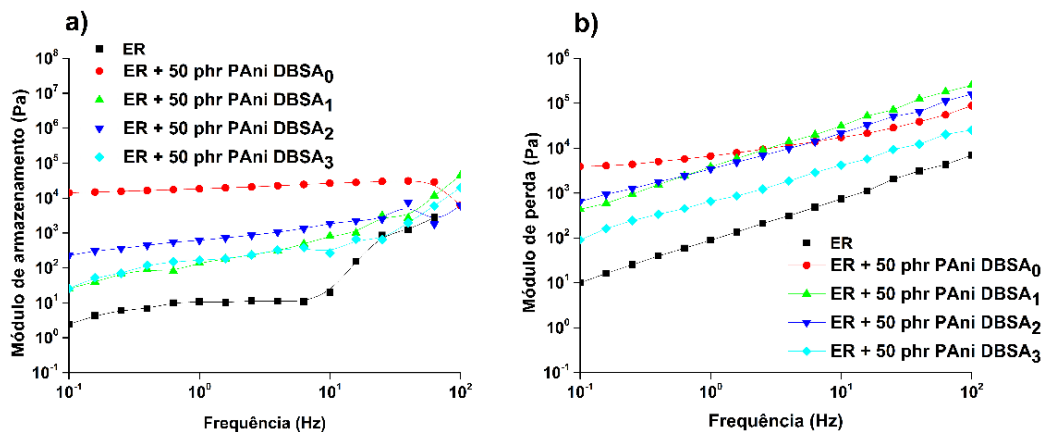
partículas de Pani.DBSA podem atuar como plastificante, ajudando na processabilidade dos sistemas epóxi/ Pani.DBSA.

Figura 21. Variação da viscosidade complexa para os compósitos contendo Pani.DBSA



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 22. Variação do a) Módulo de armazenamento e b) Módulo de perda para os compósitos contendo Pani.DBSA



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.2.3 Análises Dielétricas

As dispersões de ER / Pani.DBSA foram curadas com um endurecedor à base de anidrido e a condutividade AC das redes epóxi condutoras foi avaliada em função da frequência. Conforme observado na Figura 23, a Pani.DBSA preparada com uma

maior quantidade de CTAB resultou em um aumento significativo na condutividade. A mistura com PAni.DBSA₃ apresenta um platô em baixa frequência, o que indica um comportamento condutor e um aumento de condutividade de duas ordens de magnitude, em comparação com a mistura ER / PAni.DBSA₀. Como o CTAB não atua como agente de dopagem, a condutividade excepcional é devido à melhor dispersão de PAni.DBSA dentro da matriz epoxi, favorecendo a formação da via condutora. Nesse contexto, PAni.DBSA₃, que apresenta menor condutividade intrínseca do que PAni.DBSA₂, resultou em compósitos com maior condutividade. Esse comportamento pode estar relacionado com a menor viscosidade da amostra correspondente e consequentemente uma melhor dispersão.

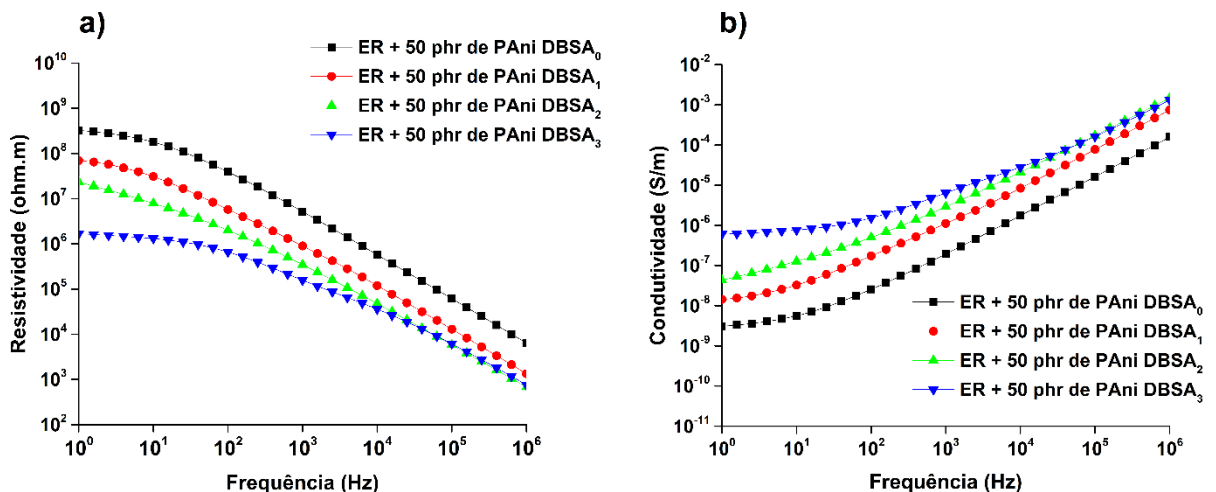


Figura 23. Diagrama de Bode da resistividade e condutividade pela frequência das amostras contendo PAni.DBSA

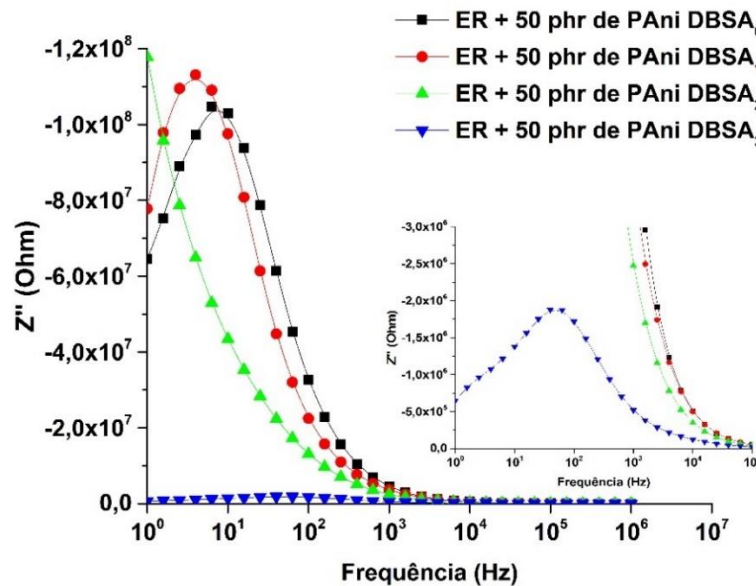
Fonte: Elaborado pelo autor

Pelo analisador de impedância também foram feitas medidas de impedância, permissividade relativa (constante dielétrica) real e imaginária e módulo elétrico. A impedância é uma grandeza complexa composta por parte real (Z') e imaginária (Z''), sendo sua parte real, relativa à resistência de um dado material à condução elétrica em função da frequência, ou seja, quanto maior a impedância de um material menor será sua condutância e por consequência sua condutividade.

O diagrama de Bode referente à impedância imaginária das amostras pode ser verificado na Figura 24, onde é possível observar que as amostras com menor condutividade apresentam um maior pico de Z'' . Esta componente está relacionada à

capacidade de armazenamento de energia. Maiores valores de Z'' significam menor capacidade do material em armazenar energia.

Figura 24. Diagrama de Bode da impedância imaginária pela frequência das amostras contendo PANi.DBSA



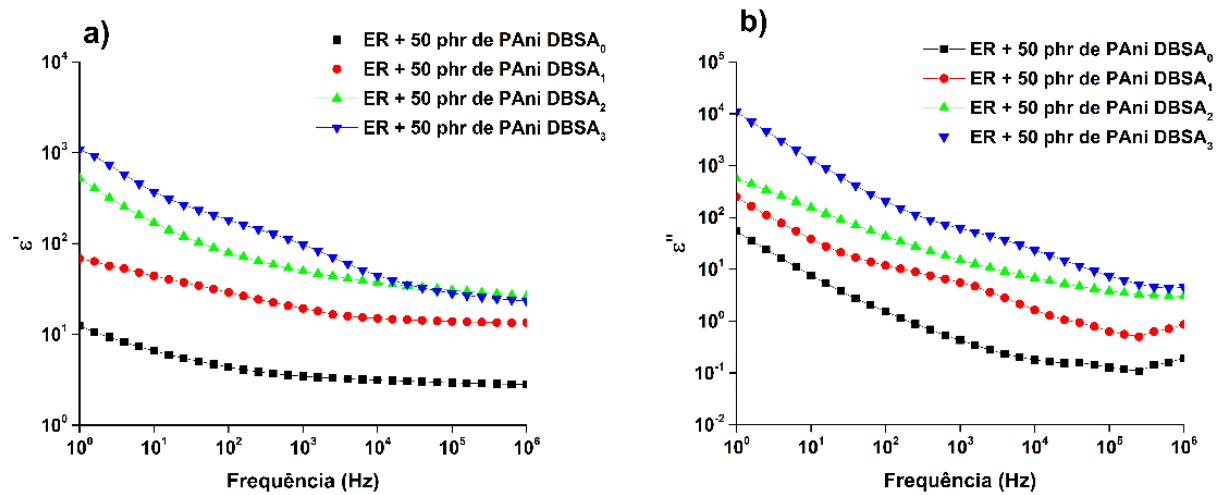
Fonte: Elaborado pelo autor

É comumente aceito que parâmetros dielétricos são caracterizados pela superposição de dois processos, a contribuição da condutividade, que resulta no aumento tanto da parte real ϵ' quanto imaginária ϵ'' da permissividade relativa em função do decréscimo da frequência e dos processos de relaxação.

A parte real da permissividade complexa está relacionada com o armazenamento dielétrico e a parte imaginária com a dissipação dielétrica, ou seja, o armazenamento dielétrico corresponde ao armazenamento de energia no campo elétrico interno e a dissipação dielétrica corresponde à perda de energia durante o movimento de dipolos e íons, devido ao efeito joule. Segundo a teoria dielétrica, a perda dielétrica é proporcional à condutividade dos materiais (PINGSHENG, XIAOHUA, CHUNE, 1993)

Na Figura 25 observa-se o diagrama de Bode da componente real da permissividade relativa, sendo esta parte real referente ao armazenamento dielétrico.

Figura 25. Diagrama de Bode da a) Permissividade relativa real e b) Permissividade relativa imaginária pela frequência das amostras contendo PAni.DBSA

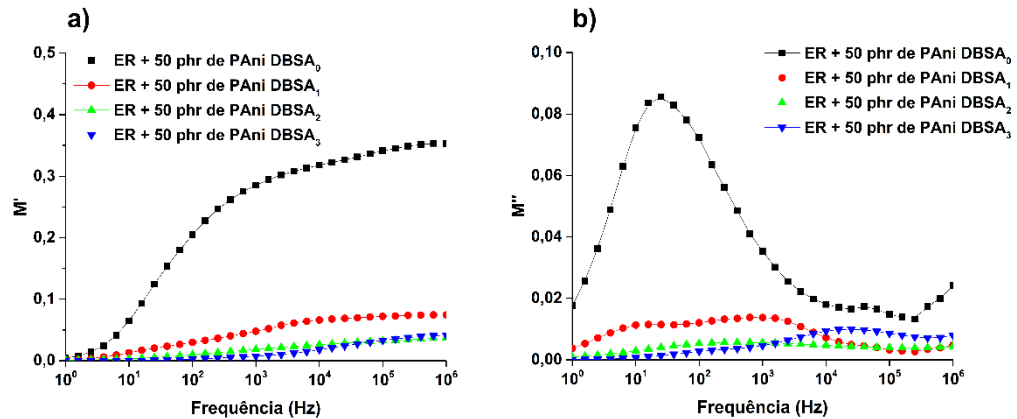


Fonte: Elaborado pelo autor

Nota-se que a parte imaginária da constante dielétrica cai com o aumento da frequência, sendo os maiores valores observados a baixas frequências, fato decorrente do movimento das cargas livres no interior do material. Esta função dielétrica é governada por contribuições originadas a partir de duas fontes: a orientação dipolar e a difusão dos portadores de carga.

A vantagem da utilização do módulo elétrico está na minimização de grandes variações da relaxação dielétrica observadas a baixas frequências devido a altos valores de condutividade DC. A variação do módulo elétrico real e imaginário pode ser visto Figura 26.

Figura 26. Diagrama de Bode do a) Módulo elétrico real e b) Módulo elétrico imaginário pela frequência das amostras contendo PAni.DBSA



Fonte: Elaborado pelo autor

Os picos observados no gráfico referentes aos módulos elétricos real e imaginário, são relativos a relaxação dielétrica. A frequência máxima do pico é indicação da transição de mobilidade dos portadores de carga de uma faixa mais curta para uma maior com o decrescimento da frequência (PATEL, MARTIN, 1992).

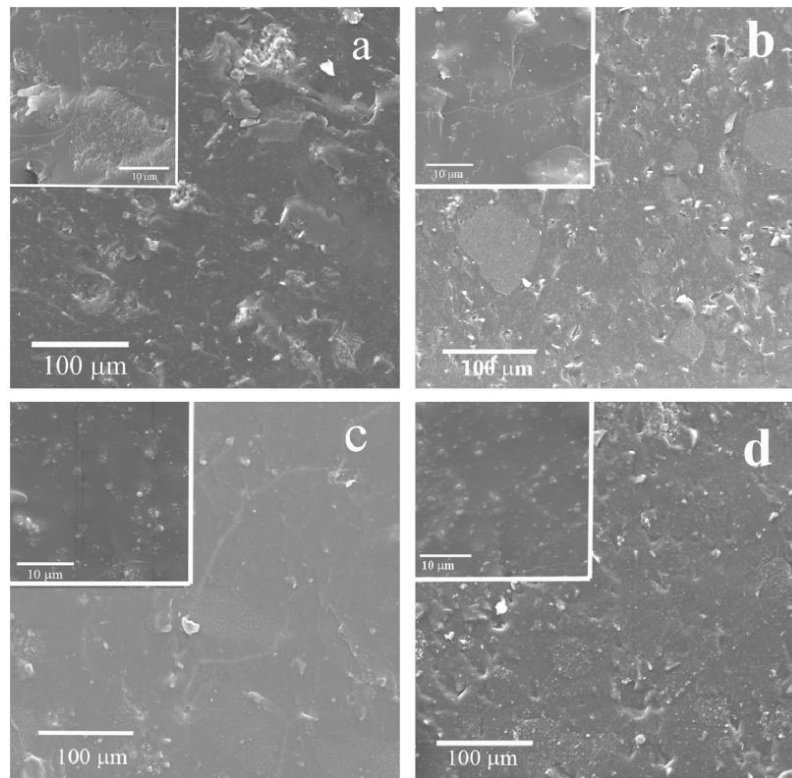
5.1.2.4 Análise Morfológica das Amostras Curadas

A morfologia dos compósitos contendo 50 phr de PAni foi realizada para verificar o comportamento do polímero condutor em matriz epoxídica. As fotomicrografias de SEM são apresentadas na Figura 27.

O compósito preparado com PAni.DBSA₀ (sem CTAB; Figura 27a) apresentou grandes agregados, confirmando a pior dispersão desse polímero condutor. A presença do CTAB durante a síntese da PAni.DBSA resultou em compósitos com melhor dispersão. Compósitos contendo baixos teores de CTAB (CTAB/DBSA molar ratio = 0,2) apresentou alguns agregados e pequenas partículas, que é pode ser melhor observada na Figura 27b. Com o aumento do CTAB durante a síntese, a dispersão das partículas foi facilitada, como apresentado na Figura 27c e 27d. Esse comportamento demonstra a eficiência do CTAB em melhorar a processabilidade da PAni.DBSA em matriz epoxídica, proporcionando uma melhor dispersão com menor

tamanhos de partículas, o que contribuiu diretamente para o aumento da condutividade.

Figura 27. Fotomicrografias dos compósitos curados contendo a) PAni.DBSA₀, b) PAni.DBSA₁, c) PAni.DBSA₂ e d) PAni.DBSA₃



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.3 Síntese de Polianilina na Presença de Magnetita

Nesse ítem serão avaliados os resultados obtidos na caracterização dos híbridos de PAni/ magnetita com diferentes teores de magnetita e na presença do CTAB

5.1.3.1 Medidas de condutividade elétrica e UV-visível

Como pode ser visto na Tabela 5, a quantidade de magnetita utilizada na síntese dos compósitos afeta diretamente as propriedades elétricas da PAni. A PAni.DBSA possui valores de condutividade de $0,373 \text{ S.cm}^{-1}$, e os compósitos sintetizados com razão mássica de mag/ani (1:1) e (2:1) possuem valores de $3,5 \times 10^{-2}$ e $1,0 \times 10^{-2}$, respectivamente. Os compósitos sintetizados também na presença do CTAB

apresentaram comportamento semelhante, quanto maior a quantidade de magnetita utilizada, maior o decréscimo das propriedades elétricas do polímero condutor. A PANi CTAB pura possui valores altos de condutividade devido a presença do emulsificante, na ordem de $2,19 \text{ S.cm}^{-1}$. Já os compósitos sintetizados com razão mássica de mag/ani (1:1) e (2:1) possuem valores de $1,2 \times 10^{-2}$ e $3,9 \times 10^{-3}$, respectivamente. A diminuição da condutividade dos compósitos é um comportamento esperado, considerando que a magnetita não é um bom condutor elétrico, em comparação com a PANi e ainda ambas partículas podem competir para a formação de caminhos condutores (UMARE; SHAMBHARKAR; NINGTHOUJAM, 2010)

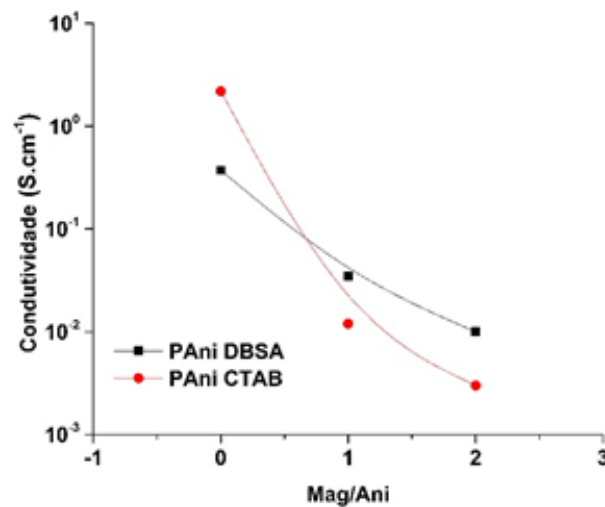
Tabela 5: Valores de condutividade elétrica dos híbridos obtidos

Amostras	Razão mag/anilina	Condutividade (s.cm^{-1})
PAni DBSA	0	$0,373 \pm 0,015$
Pani DBSA H	1	$3,5 \cdot 10^{-2} \pm 0,001$
Pani DBSA 2H	2	$1,0 \cdot 10^{-2} \pm 0,003$
Pani CTAB	0	$2,190 \pm 0,003$
Pani CTAB H	1	$1,2 \cdot 10^{-2} \pm 0,012$
PAni CTAB 2H	2	$3,9 \cdot 10^{-3} \pm 0,018$

Fonte: Elaborado pelo autor

Foi observado comportamento foi semelhante tanto para as amostras sintetizadas na presença e na ausência do CTAB, ou seja, a queda da condutividade em virtude do aumento da concentração da magnetita, contudo se observa na Figura 28, que a diminuição é mais acentuada para os compósitos preparados com o emulsificante catiônico, o que pode estar relacionado a maior incorporação do óxido cerâmico às partículas do polímero condutor.

Figura 28. Variação da condutividade em função da razão magnetita/anilina



Fonte: Elaboração própria

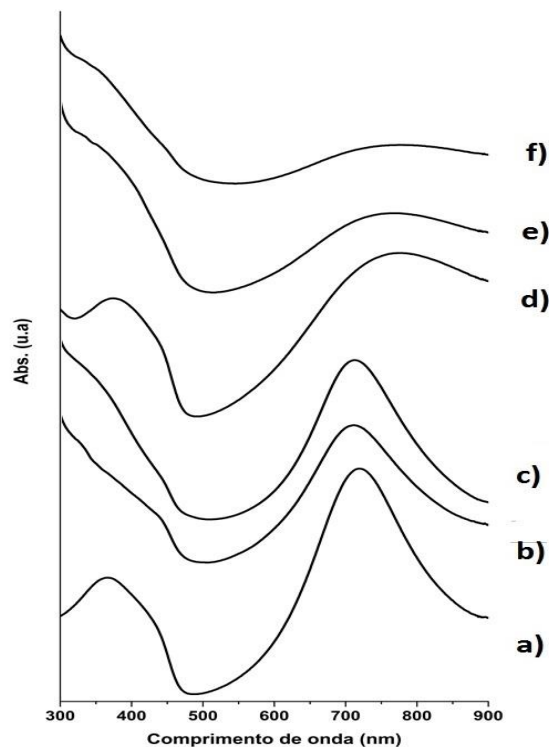
Para verificar se a presença da magnetita influencia nas propriedades eletrônicas da PAni, os compósitos foram analisados por espectroscopia de UV-Visível. A Figura 29 apresenta o espectro de UV-vis dos compósitos preparados em diferentes nas razões de mag/ani (0:1), (1:1), (2:1) e na presença e ausência de CTAB. Por volta de 370 nm, todas as amostras apresentam uma absorbância típica da PAni, que é atribuída a transição eletrônica de $\pi-\pi^*$ das unidades benzenóides, no entanto para os compósitos, tanto na presença e na ausência do CTAB, esse pico sofre um deslocamento hipsocrômico em direção ao azul, podendo indicar a uma diminuição da massa molar da PAni (JARAMILLO-TABARES; ISAZA; TORRESI, 2012). Comportamento que pode ter refletido nas propriedades elétricas do polímero, considerando que quanto maior a massa molar, mais facilitado é o transporte dos portadores de carga pelas cadeias do polímero condutor.

O pico mais acentuado observado por volta de 720 nm seguindo para maiores comprimentos de onda é característico da transferência de carga devido a transição de um estado ocupado de maior energia (centro dos anéis benzenóides - HOMO) para um estado menos ocupado (centro dos anéis quinóides - LUMO).

A PAni DBSA preparada sem CTAB ainda apresenta outras duas absorções em 450nm e 720nm relacionadas aos polarons localizados, o que confirma a protonação da PAni.

A presença do CTAB na síntese da PAni DBSA, mesmo na presença de diferentes concentrações de magnetita resulta em uma modificação no espectro de UV-Vis, por volta de 800nm é notada uma absorção formando uma cauda até menores comprimentos de onda, como já discutido anteriormente nesse trabalho.

Figura 29. Espectro UV-Vis das amostras sintetizadas com diferentes razões massicas de magnetita/anilina sem CTAB: a)(0:1), b)(1:1), c) (2:1) e com CTAB, d)(0:1), e)(1:1) e f) (2:1)



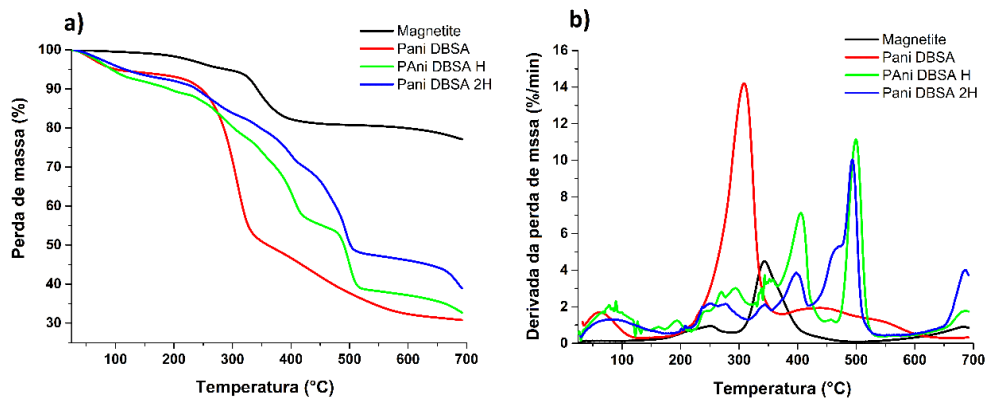
Fonte: Elaboração própria

5.1.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para determinar a estabilidade termica da PAni e dos compósito PAni/magnetita, a análise de termogravimetria foi realizada, os resultados são apresentados na Figura 30. O primeiro evento de perda de massa, por volta de 250°C, está relacionado a evaporação de voláteis e de ions dopantes. O segundo evento tem início por volta de

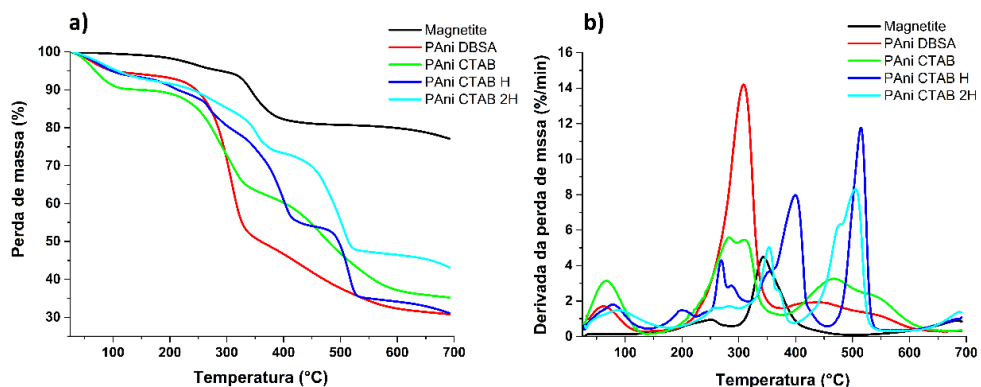
350°C ocorrendo até 650°C, onde a perda de massa está relacionada a quebra das cadeias poliméricas. Como pode ser visto na Figura 31, apesar de apresentar comportamento semelhante, os termogramas dos compósitos tanto com e sem CTAB apresentaram menor perda de massa do que o polímero puro, sugerindo que devido a presença da magnetita, os compósitos possuem maior estabilidade térmica quando comparados ao polímero.

Figura 30. Termogramas dos híbridos obtidos com diferentes razões mássicas de magnetita/anilina sem CTAB: a) TGA e b) DTGA



Fonte: Elaboração própria

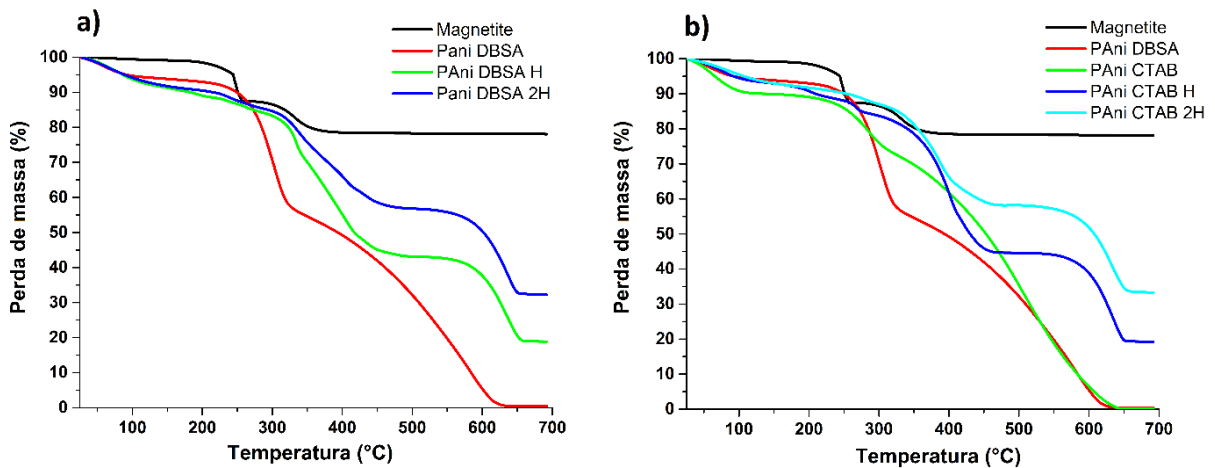
Figura 31. Termogramas dos híbridos obtidos com diferentes razões mássicas de magnetita/anilina com CTAB: a) TGA e b) DTGA



Fonte: Elaboração própria

Nota-se que quanto maior a razão magnetita/anilina, maior a estabilidade térmica apresentada pelo compósito. As análises de termogravimetria além de serem realizadas em meio inerte também foram realizadas em ar sintético (Figura 32), com objetivo de estimar a quantidade magnetita presente nos compósitos. Pelos resultados apresentados na Tabela 6, é confirmado que quanto maior a razão entre magnetita/anilina, maior a concentração final de óxido no compósito, resultado que explica tanto a maior estabilidade térmica como a maior queda das propriedades elétricas, como já discutido anteriormente. A queda mais acentuada e a maior estabilidade termica para os compósitos que contêm CTAB, também é justificada pela maior presença de magnetita no compósito, que pode ter ocorrido devido as cadeias de PANi estarem mais expandidas, permitindo um maior “encapsulamento” das partículas do óxido metálico.

Figura 32. Termogramas dos híbridos obtidos em ar síntese com diferentes razões mássicas de magnetita/anilina. a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaboração própria

Tabela 6 – Quantidade estimada de magnetita nos compósitos sintetizados

Amostras	Razão mag:anilina	Massa restante a 200 °c (a) (%)	Massa restante a 700 °c (b) (%)	(a)–(b) (%)	Quantidade estimada de magnetita (%)
Magnetita		98,4	78,0	20,4	-
PAni DBSA	0	92,9	0,4	92,5	-
PAni DBSA H	1	89,0	18,8	70,2	38,8
PAni DBSA 2H	2	90,4	32,2	58,2	52,2
PAni CTAB	0	89,0	0,1	88,9	-
PAni CTAB H	1	90,7	19,1	71,5	39,5
PAni CTAB 2H	2	91,7	32,2	58,4	53,6

Fonte: Elaboração própria

5.1.4 Dispersão dos compósitos em resina epoxídica

Como discutido na revisão bibliográfica desta tese, um dos problemas na preparação de compósitos envolvendo polianilina e polímeros isolantes é dispersar e distribuir a PAni na matriz de polímero isolante para resultar em um compósito com morfologia homogênea caracterizada por caminhos condutores. Esse capítulo visa, portanto, estudar o efeito da adição das cargas tanto com e sem CTAB durante a síntese da polianilina na sua capacidade de distribuição em resina epoxídica. Para esse estudo foram realizadas análises reológicas, com objetivo de verificar o comportamento da viscosidade e dos módulos elásticos e viscoso da resina epóxi quando adicionados cargas a matriz. Também foram realizadas análises para verificar se a presença dessas cargas na matriz poderia influenciar nas propriedades de formação de ligações cruzadas da resina, influenciando assim sua Tg.

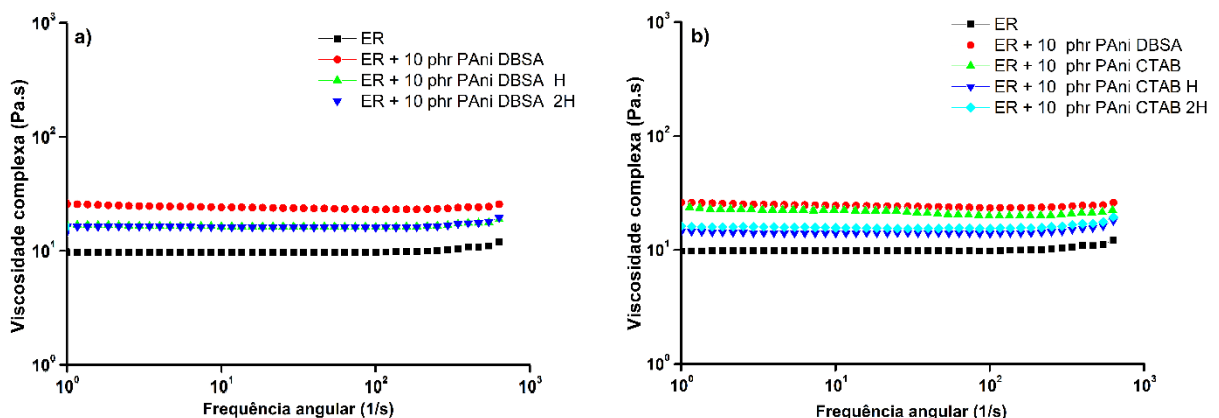
5.1.4.1 Análises Reológicas

As amostras de PAni.DBSA e Pani.CTAB preparadas na presença de diferentes concentrações de magnetita foram dispersas em resina epoxi numa proporção em massa de ER / PAni.DBSA = 100: 10 e 100: 30. As dispersões resultantes foram

analisadas por reologia à temperatura ambiente. A viscosidade da resina epóxi é uma importante propriedade a ser avaliada pois ela influi diretamente na processabilidade e produção dos compósitos. Ela caracteriza a resistência interna de um fluido ao escoamento e que tem um papel fundamental no desenvolvimento de revestimentos. Para as tintas possuírem boas características de aplicação, elas devem ser fluidos não-newtonianos, apresentando comportamento pseudoplástico e tixotrópico, que são altamente dependentes da taxa de cisalhamento (ARMELIN *et al.*, 2007).

A Figura 33 ilustra a dependência da viscosidade complexa com a frequência para misturas de ER/ PAni.DBSA e PAni CTAB em função da quantidade de magnetita utilizada durante a síntese da PAni. Como era de se esperar a adição de 10 phr de híbrido levou ao aumento da viscosidade, principalmente para as dispersões contendo somente o polímero condutor. Observa-se que na mesma concentração, as dispersões contendo os híbridos apresentaram viscosidade menor do que aquelas somente com o polímero condutor. Esse comportamento pode estar associado a estrutura morfológica das partículas dispersas, alguns estudos relatam que partículas esféricas podem induzir a diminuição na viscosidade (GUO *et al.*, 2014).

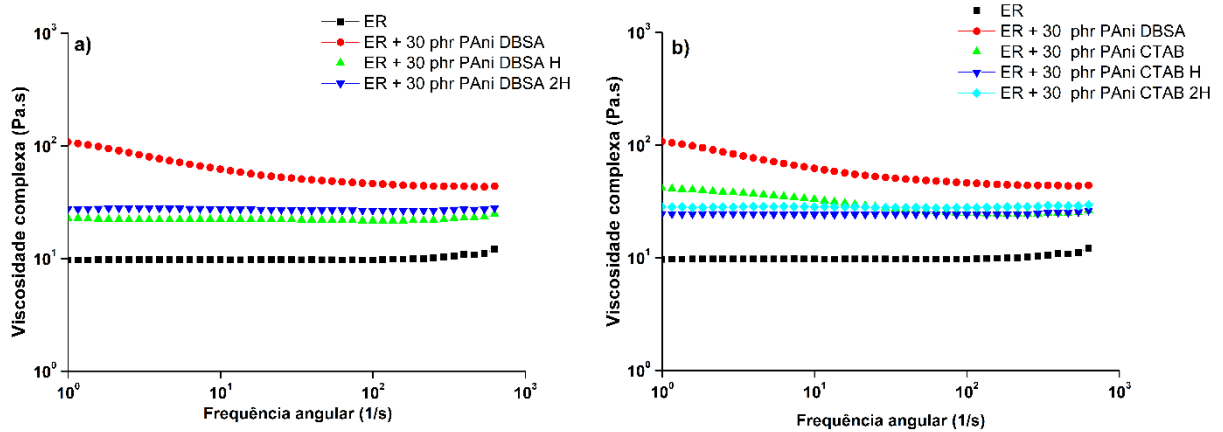
Figura 33. Variação da viscosidade complexa em função da frequência para os compósitos produzidos com 10 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

O mesmo comportamento foi observado para as dispersões contendo maior teor de carga dispersa, como pode ser observado na Figura 34.

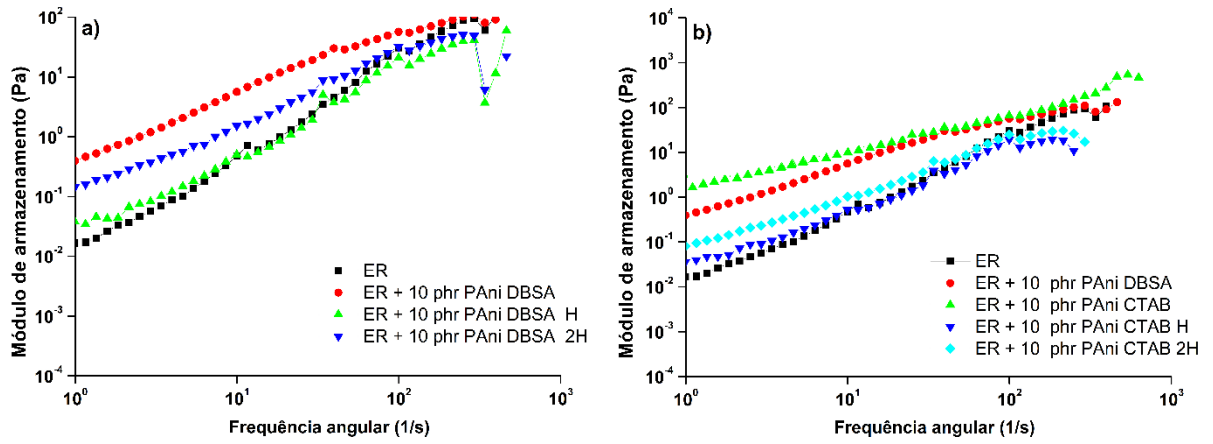
Figura 34. Variação da viscosidade complexa em função da frequência para os compósitos produzidos com 30 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

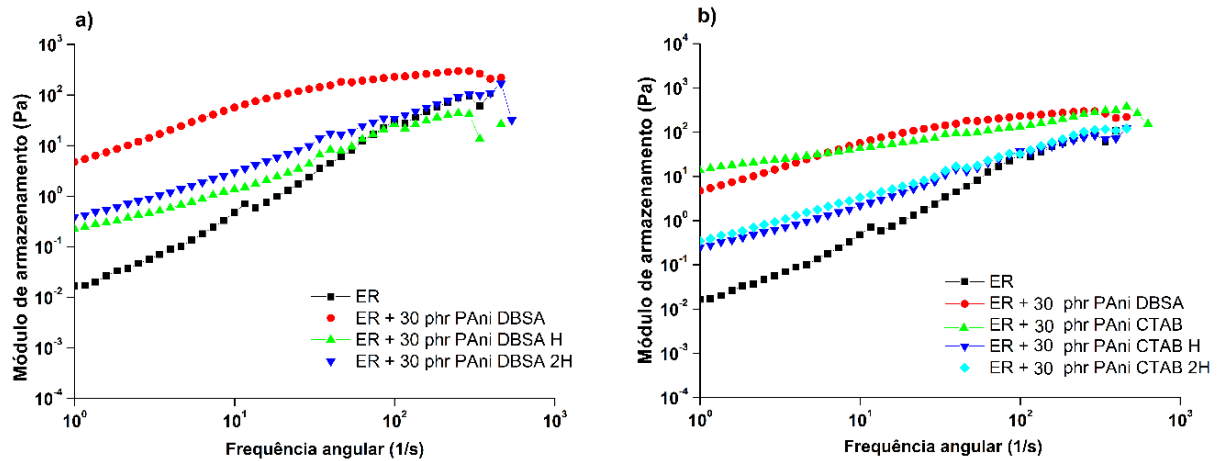
Também foram verificados os comportamentos dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') para as dispersões contendo os híbridos. É muito importante o estudo desses módulos para entender os comportamentos das dispersões e prever a natureza das interações dos compósitos (YOO, 2004). O módulo de armazenamento indica a energia armazenada e reflete a componente elástica do material. O módulo de perda está relacionado a dissipação de energia que indica a componente viscosa do material, reflete a movimentação das cadeias do polímero (HSUEH; CHEN, 2003). Pode ser observado nas Figuras 35, 36, 37 e 38 o comportamento do módulo de armazenamento e de perda em função da frequência, nota-se que para todas as amostras ocorre o mesmo efeito, quanto maior a frequência e quantidade de carga adicionada, maiores valores de módulos são obtidos.

Figura 35. Variação do módulo de armazenamento em função da frequência para os compósitos produzidos com 10 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



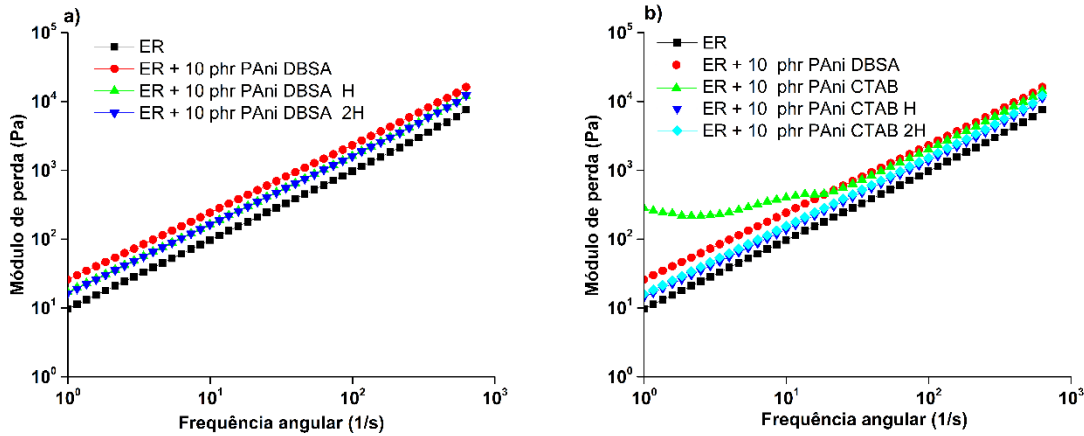
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 36. Variação da do módulo de armazenamento em função da frequência para os compósitos produzidos com 30 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



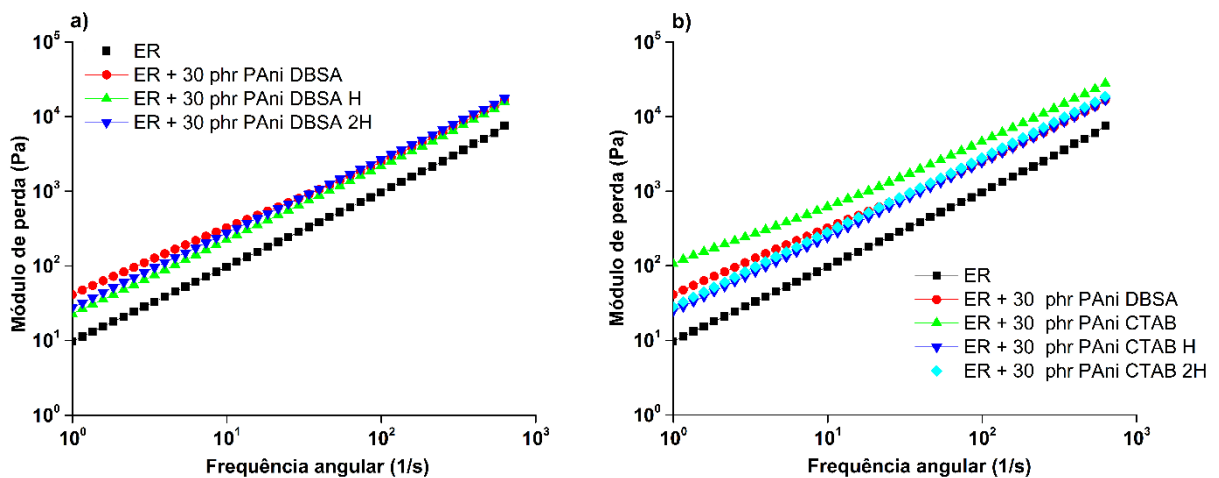
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 37 - Variação do módulo de perda em função da frequência para os compósitos produzidos com 10 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 38 - Variação do módulo de perda em função da frequência para os compósitos produzidos com 30 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



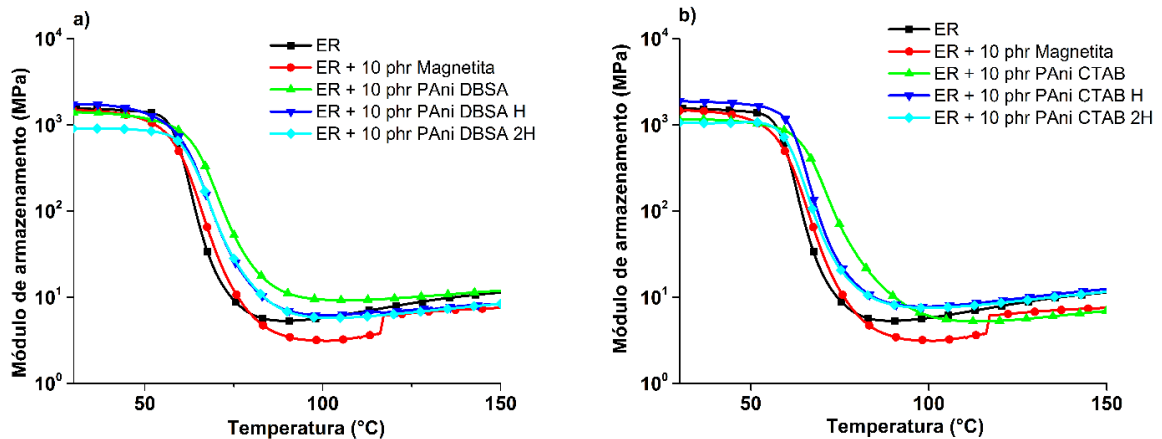
Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.4.2 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise termo-dinâmico mecânica foi utilizada para caracterizar as propriedades viscoelásticas dos materiais e obter informações de E' , E'' e $\tan \delta$ da resina epóxi curada sem híbridos e na presença dos mesmos em uma ampla faixa de temperatura. Na Figura 39 e 40 podem ser observados os valores referentes ao módulo de armazenamento das dispersões contendo 10 phr e 30 phr de carga, respectivamente.

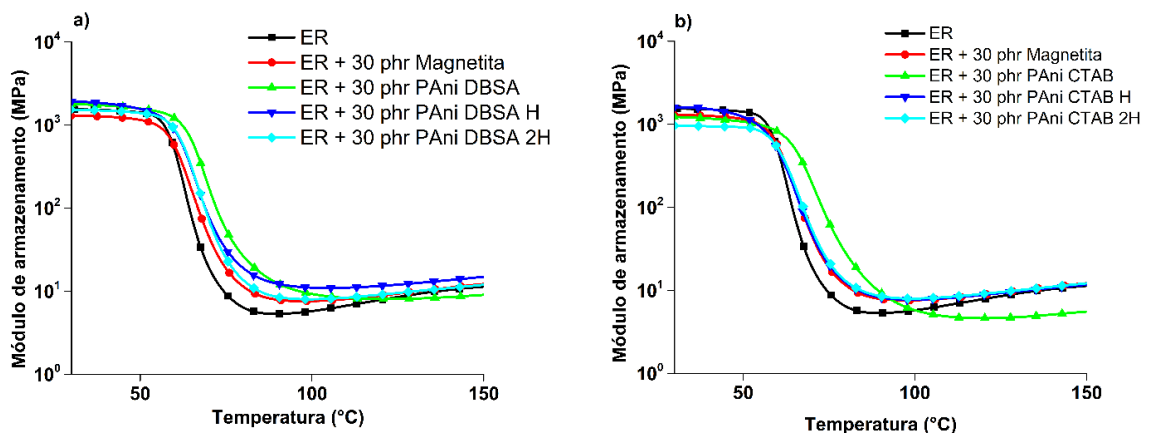
Nota-se pouca diferença entre os valores observados, no entanto pode ser observado que quando o híbrido é adicionado há um pequeno aumento nos valores, esse comportamento pode ser atribuído ao reforço de rigidez devido a presença das cargas. Somente as amostras com maior quantidade de magnetita na síntese, apresentaram um pequeno decréscimo no valor do módulo, que poder ter sido induzido devido a aglomeração do compósito na matriz. O comportamento de E' para todas as amostras se mostrou o mesmo, se mantém estável até aproximadamente 60°C , quando o material ultrapassa sua T_g , deixando seu estado vítreo para um estado borrachoso.

Figura 39. Variação da do módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos produzidos com 10 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

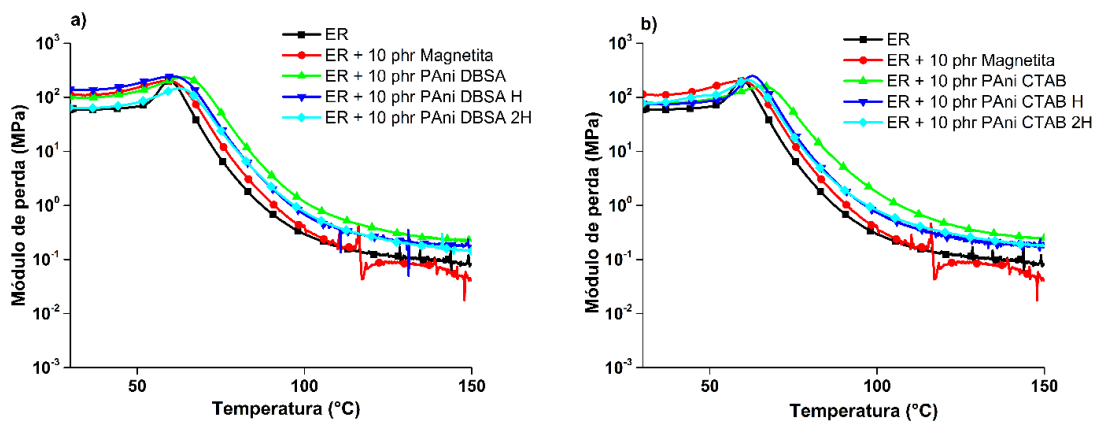
Figura 40. Variação da do módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos produzidos com 30 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

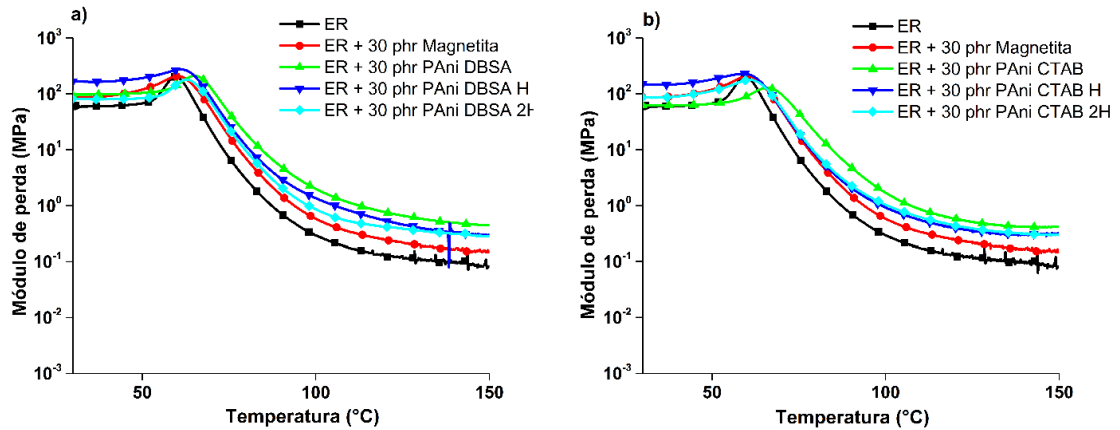
O módulo de perda, que representa a componente viscosa de um material viscoelástico, apresenta comportamento similar ao módulo de armazenamento. Os valores observados nas Figuras 41 e 42 para a epóxi curada na presença de 10 phr e 30 phr de híbridos, respectivamente, demonstram que os compósitos produzidos com razão mássica de (1:1) apresentaram o maior valor, assim como quando analisado E' . O valor máximo dos picos observados está associado à movimentação das cadeias da resina, que após a T_g apresentam maior liberdade seguimental, fazendo com que o material passe de um estado mais rígido para um estado borrachoso. Pode ser observado que ocorre um pequeno deslocamento da T_g para maiores temperaturas, comportamento que pode ser atribuído à maior rigidez do nanocompósito, quando comparado à epóxi pura e a maior restrição das cadeias para se movimentarem, devido à presença dos híbridos.

Figura 41. Variação do módulo de perda em função da temperatura para os compósitos produzidos com 10 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

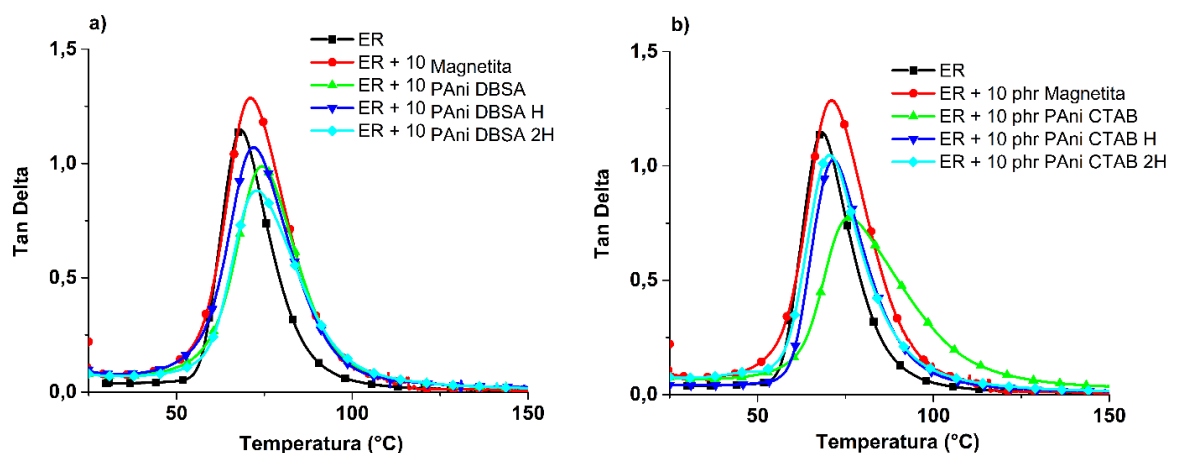
Figura 42. Variação do módulo de perda em função da temperatura para os compósitos produzidos com 30 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

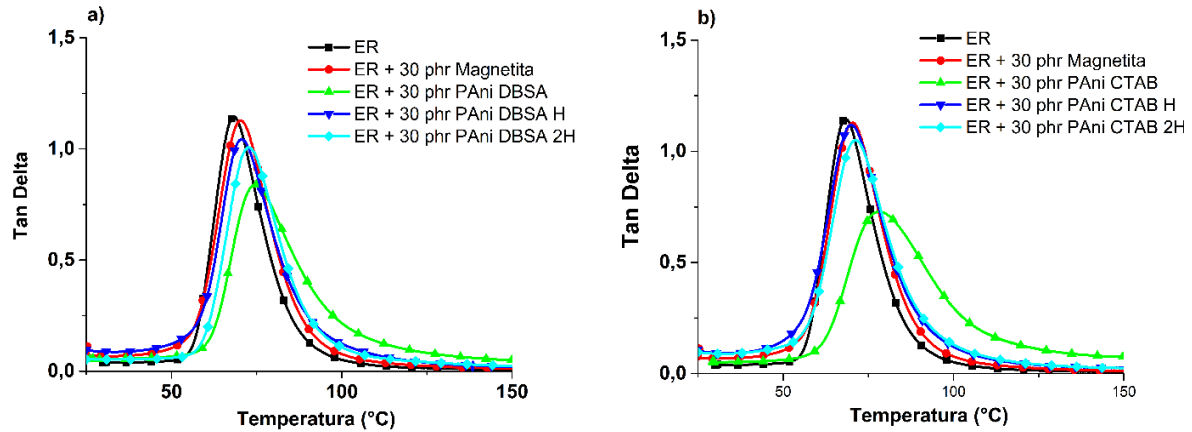
Na Figura 43 e 44 é apresentado o comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura, para os compósitos curados com 10 phr e 30 phr de híbridos, respectivamente. $\tan \delta$ é a razão entre a componente viscosa e elástica do material, ou seja, E'' e E' . Usualmente a partir desta componente são extraídos os valores de T_g do material. Quando comparados a resina epóxi pura, todas as amostras apresentaram um leve deslocamento da T_g para maiores temperaturas, indicando que a presença dos híbridos não prejudica a cura da resina e contribuem para torná-la mais rígida.

Figura 43. Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos produzidos com 10 phr de híbridos sintetizados com: a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 44. Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos produzidos com 30 phr de híbridos sintetizados: a) sem CTAB e b) com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

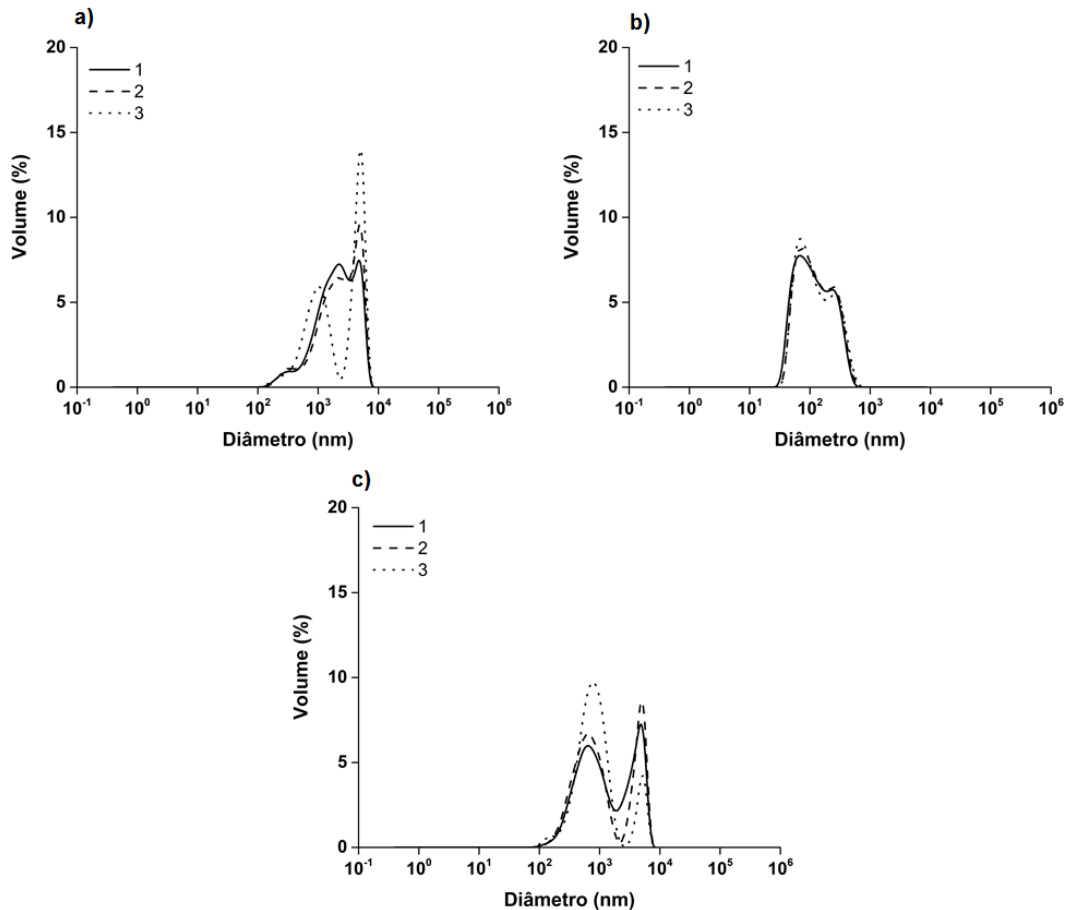
5.1.5 Magnetitas funcionalizadas com líquidos iônicos

Nesse tópico serão avaliados os resultados obtidos das magnetitas funcionalizadas com diferentes líquidos iônicos.

5.1.5.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

As magnetitas sintetizadas foram caracterizadas quanto ao seu tamanho de partícula através da técnica de espalhamento de luz dinâmico, onde a flutuação da intensidade de luz espalhada pelas partículas submetidas ao movimento browniano é medida como uma função do tempo. Os resultados são apresentados na Figura 45, são apresentadas três distribuições para cada amostra analisada.

Figura 45 – Distribuição dos tamanhos de partícula referentes as amostras a) Magnetita, b) Magnetita mimC₁₂.Br e c) Magnetita mimC₁₀COOH.Br.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 45a, apresenta os resultados referentes à dispersão de magnetita, onde pode ser visto que há uma grande distribuição nos tamanhos de partículas, com tamanhos variando de 250 nm a 4000 nm. A alta distribuição de tamanhos pode ser causada pela baixa solubilidade da magnetita em meio aquoso, fazendo com que fossem formados grande agregados devido à atração entre partículas. Esta amostra apresentou um índice de polidispersão (PDI) de 0,513. Na Figura 45b é apresentada a distribuição de tamanhos de partículas para a dispersão contendo a magnetita mimC₁₂.Br. A distribuição observada para esta amostra é mais homogênea do que a verificada para magnetita, apresentando valores que variam entre 70 nm a 250 nm. O menor tamanho e distribuição das partículas da magnetita funcionalizada com o líquido iônico mimC₁₂.Br, pode ser decorrente da presença do líquido iônico na

superfície das mesmas, melhorando a afinidade da magnetita com o meio aquoso, considerando que esse líquido iônico apresenta grande solubilidade em água. Para esta amostra foi observado um índice de polidispersão de 0,192, o que indica uma baixa polidispersidade. Já a dispersão contendo a magnetita funcionalizada com o líquido iônico $mimC_{10}COOH.Br$ (Figura 45c), apresentou comportamento semelhante à magnetita pura, com tamanhos de partículas variando entre 150 nm a 4000 nm, caracterizando uma distribuição bastante heterogênea de partículas. Pode ser sugerido que o comportamento semelhante a magnetita pura pode ter sido ocasionado pela presença do líquido iônico, que possui caráter hidrofóbico. O índice de polidispersão observado para essa amostra foi de 0,345.

5.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS

Nesse item serão avaliadas as propriedades de blindagem eletromagnética das cargas sintetizadas, bem como dos revestimentos obtidos a partir da incorporação das mesmas em resina epoxídica.

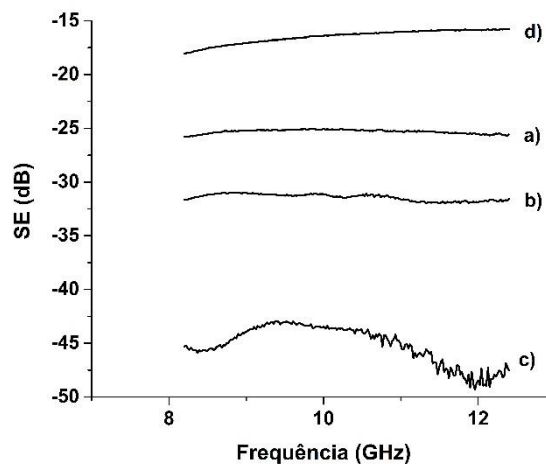
5.2.1 Polianilina sintetizada na presença de CTAB

A habilidade dos polímeros condutores, especialmente da PANi, em serem empregados como um material absorvedor de microondas vem sendo bastante explorada tanto na sua forma pura como combinada com matrizes isolantes. As vantagens da utilização dos polímeros condutores se dão principalmente devido à sua versatilidade de síntese e a habilidade desses compostos de atuarem com atenuadores da radiação eletromagnética, não somente por meio da reflexão, mas também pela absorção, o que torna esses polímeros muito úteis no desenvolvimento de materiais absorvedores na faixa do radar (KAYNAK, 1996; FAEZ *et al.*, 2001). A Figura 46 ilustra a dependência da eficiência de blindagem (EMI SE) total com a frequência para as amostras de PANi.DBSA sintetizadas com diferentes razões molares CTAB/DBSA.

PANi.DBSA preparada sem CTAB apresentou uma eficiência de blindagem por volta de -25 dB, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura para a PANi duplamente dopada (CHANDRASEKHAR, NAISHADHAM, 1999). Por outro lado,

quando utilizada uma razão molar de CTAB/DBSA de 0,5, a PANi DBSA correspondente apresentou valores próximos a -45 dB, o que representa cerca de 99% de atenuação da radiação eletromagnética incidida sobre a amostra. Esses valores são mais altos do que os encontrados na literatura para a PANi pura, ou híbridos de PANi com grafite (SAINI *et al.*, 2009) ou ferritas (SINGH *et al.*, 2008). Valores tão altos de EMI SE encontrados para esta amostra podem ser atribuídos não somente à mais alta condutividade, mas também à morfologia única na forma de lamelas, o que pode ter propiciado uma melhor interação com a radiação eletromagnética.

Figura 46. Eficiência de blindagem das amostras de PANi DBSA em função da razão molar de CTAB/DBSA utilizada durante a síntese. Razões molares de: a) 0; b) 0.2; c) 0.5; d) 0.7.



Fonte: Elaborado pelo autor

A atenuação da radiação pode se dar por três meios distintos: pela reflexão, absorção ou multireflexão (KIM *et al.*, 2002). Os parâmetros de espalhamento S_{21} (S_{12}) and S_{11} (S_{22}) obtidos pelo analisador de rede fornecem dados das potências transmitidas e refletidas, respectivamente, de acordo com as equações.

$$PT = PI \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 = PI |S_{12}|^2 \quad (5)$$

$$PR = PI \left| \frac{E_R}{E_i} \right|^2 = PI |S_{11}|^2 \quad (6)$$

A potência absorvida é determinada por:

$$PA = PI - (PR + PT). \quad (7)$$

Em que PR é a potência refletida obtida a partir do parâmetro de dispersão S_{11} (S_{22}), PT é a potência transmitida obtida a partir do parâmetro de dispersão S_{21} (S_{12}) e PI é a potência da radiação incidente. A Tabela 7 apresenta a porcentagem de absorção, reflexão e transmissão da radiação electromagnética tomada a 10 GHz.

Todas as amostras apresentam contribuição do mecanismo de absorção e reflexão para o EMI SE total. No entanto, o principal mecanismo de atenuação é devido à reflexão devido ao aumento da quantidade de portadores de carga que interagem diretamente com a onda incidente, contribuindo assim para o mecanismo. De acordo com a teoria EMI SE, os portadores de carga móveis são responsáveis pelo efeito de reflexão e aumentam em importância para sistemas com maior condutividade (KIM *et al.*, 2002)

Tabela 7. Efeito da razão molar de CTAB/DBSA no percentual absorvido, refletido e transmitido da PAni.DBSA em 10GHz.

Amostras	CTAB/DBSA razão molar	Absorção	Reflexão	Transmissão	R/A
		(%)	(%)	(%)	
10 GHz					
PAni.DBSA ₀	0	24,0	75,6	0,3	3,1
PAni.DBSA ₁	0,2	37,2	62,6	0,1	1,6
PAni.DBSA ₂	0,5	14,9	85,0	0,1	5,6
PAni.DBSA ₃	0,7	32,4	65,2	2,2	2,0

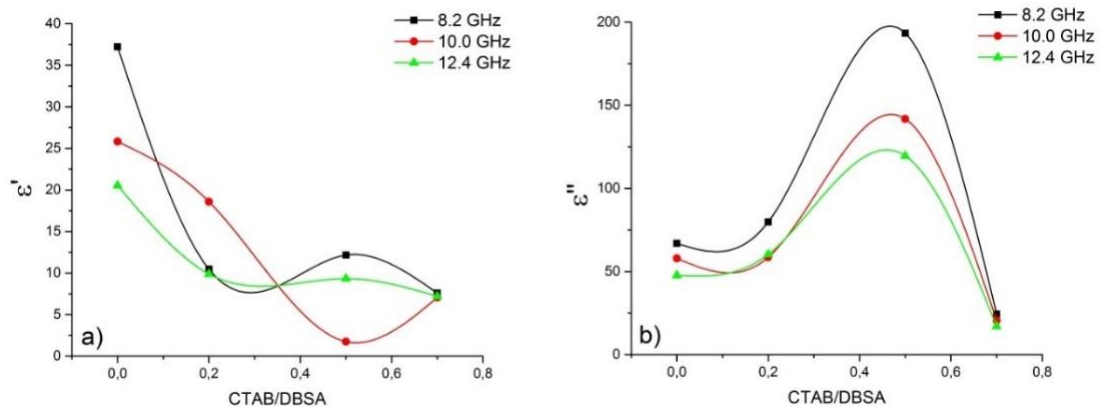
Fonte: Elaborado pelo autor

A permissividade complexa é expressa como, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, em que ϵ' e ϵ'' são as componentes real e imaginária, respectivamente. A razão de ϵ'' / ϵ' é a componente tangente de perda, $\tan \delta$, uma medida importante para verificar a absorvidade de microondas pelos materiais. Materiais com tangentes de perda em torno de 1 são considerados materiais "lossy". Considera-se que as tangentes de perda na ordem de

10 indicam forte absorvidade a uma determinada frequência (CHANDRASEKHAR, , NAISHADHAM, 1999)

As medidas ϵ' e ϵ'' em função da relação CTAB / DBSA são ilustradas na Figura 47.

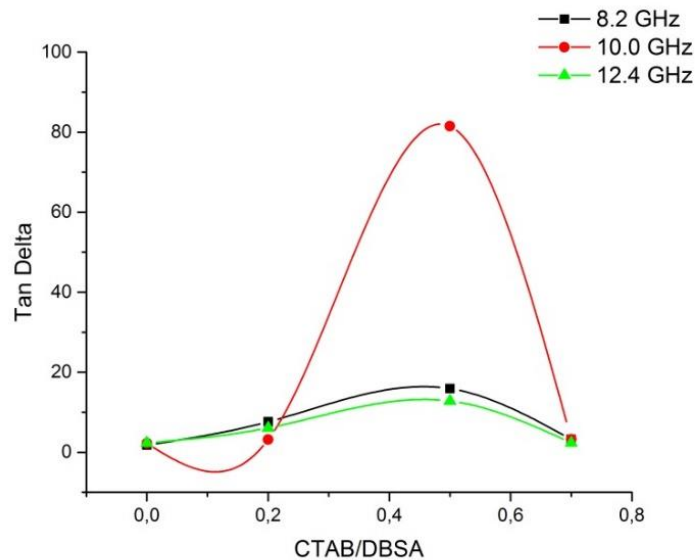
Figura 47. Variação de ϵ' e ϵ'' em função da razão CTAB/DBSA



Fonte: Elaborado pelo autor

A permissividade real (ϵ') diminui quando empregado CTAB na síntese, por outro lado, a presença de CTAB parece aumentar a permissividade imaginária (ϵ'') até a razão molar de 0,5 CTAB/DBSA. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos previamente de condutividade DC, e está em conformidade com a literatura, uma vez que ϵ'' e condutividade são dependentes (KIM *et al.*, 2002; MAKEIFF, 2006) A medida de $\tan \delta$ é apresentada na Figura 48. A amostra de PAni DBSA₂ sintetizada com razão molar de 0,5 CTAB/DBSA pode ser considerada um forte absorvedor de microondas porque os valores obtidos são superiores a 10, atingindo cerca de 80 a 10 GHz, permanecendo o mesmo comportamento por toda a faixa de banda x.

Figura 48. Variação da TanDelta em função da razão CTAB/DBSA



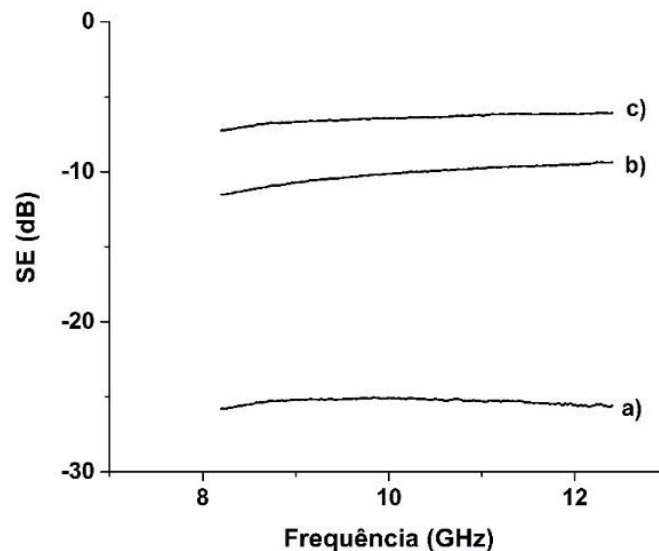
Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.2 Polianilina sintetizada na presença da magnetita

Os parâmetros de eficiência de blindagem (SE), potência absorvida, refletida e transmitida (PA, PR, PT), permissividade elétrica (ϵ) e permeabilidade magnética (μ) dos híbridos sintetizados foram avaliados pelo do guia de ondas. Nas Figuras 49 e 50 é apresentado o comportamento da eficiência de blindagem pela frequência na banda X das composições contendo diferentes teores de magnetita. As amostras com maiores teores de magnetita apresentaram resultados inferiores referentes a eficiência de blindagem quando comparados ao polímero condutor puro, comportamento que pode estar associado a diminuição acentuada da condutividade devido a presença do óxido. No entanto, a eficiência de blindagem não é influenciada somente pela condutividade dos materiais, característica principal dos absorvedores dielétricos, como os polímeros condutores. A eficiência de um material absorvedor pode ser atribuída também as componentes magnéticas de um material, como nas magnetitas, que exibem uma magnetização permanente, e têm como característica a elevada perda magnética, sendo os aditivos magnéticos mais antigos e mais utilizados

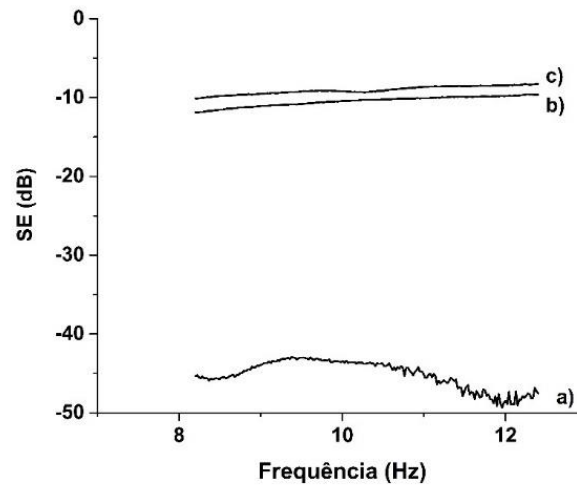
na tecnologia de processamento de MARE (SILVA et al., 2009). Sendo assim, pode não ter havido um efeito sinérgico entre as partículas, fazendo com que uma característica de um dos componentes influenciasse negativamente na do outro. Como já discutido anteriormente, os polímeros condutores apresentam propriedades de blindagem eletromagnética devido à sua capacidade de conduzir energia elétrica, apresentando como principal mecanismo de atenuação a reflexão da onda incidente, apesar de também atenuar por meio da absorção. Já as magnetitas se caracterizam por atenuarem principalmente pelo mecanismo de absorção, esse comportamento pode ser evidenciado pela Tabela 8. Nota-se que com o aumento da concentração de magnetita nos híbridos, maior é a absorção da onda incidente, chegando a apresentar valores duas vezes maiores do que o polímero puro, no caso na amostra PAni CTAB H. Todas as amostras, exceto a PAni DBSA H, apresentaram atenuação da onda incidente maior que 90%.

Figura 49. Eficiência de blindagem x frequência dos híbridos sintetizados com razão mag/anilina de a) (0:1), b) (1:1) e c) (2:1)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 50. Eficiência de blindagem x frequência dos híbridos sintetizados com razão mag/anilina de a) (0:1), b) (1:1) e c) (2:1) na presença de CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 8. Efeito da razão molar de Ani/mag no percentual absorvido, refletido e transmitido dos híbridos em 10GHz.

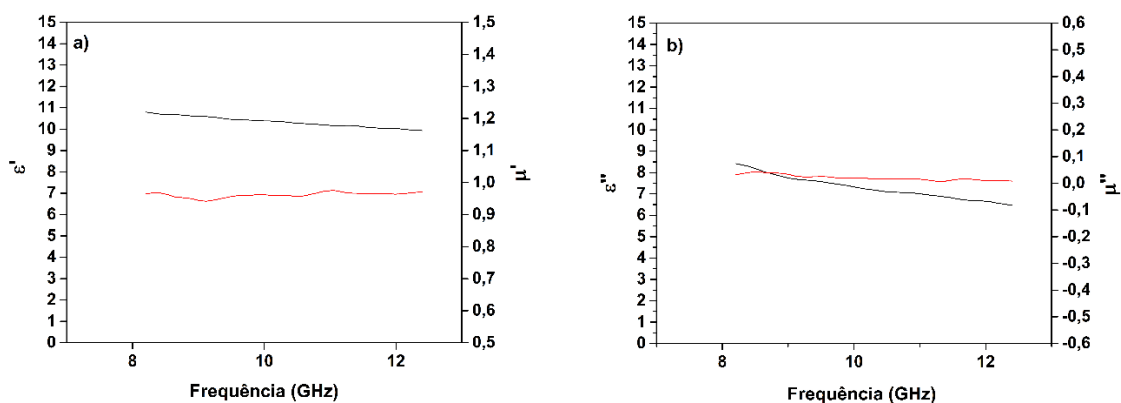
Amostras	Mag/Ani	Absorção	Reflexão	Transmissão	R/A
		(%)	(%)	(%)	
10 GHz					
Pani DBSA	0	24,0	75,6	0,3	3,1
Pani DBSA H	1:1	24,3	52,8	22,7	2,1
PAni DBSA 2H	2:1	29,3	60,9	9,6	2,0
Pani CTAB	0	14,9	85,0	0,1	5,6
Pani CTAB H	1:1	27,6	63,2	9,0	2,2
PAni CTAB 2H	2:1	31,1	56,7	12,0	1,8

Fonte: Elaborado pelo autor

De forma parecida aos polímeros condutores, as propriedades da magnetita que afetam a sua aplicação como um material absorvedor são aquelas relacionadas às suas características intrínsecas, como a permissividade elétrica (ϵ) e a permeabilidade magnética (μ), ambas grandezas complexas. Os componentes reais das grandezas,

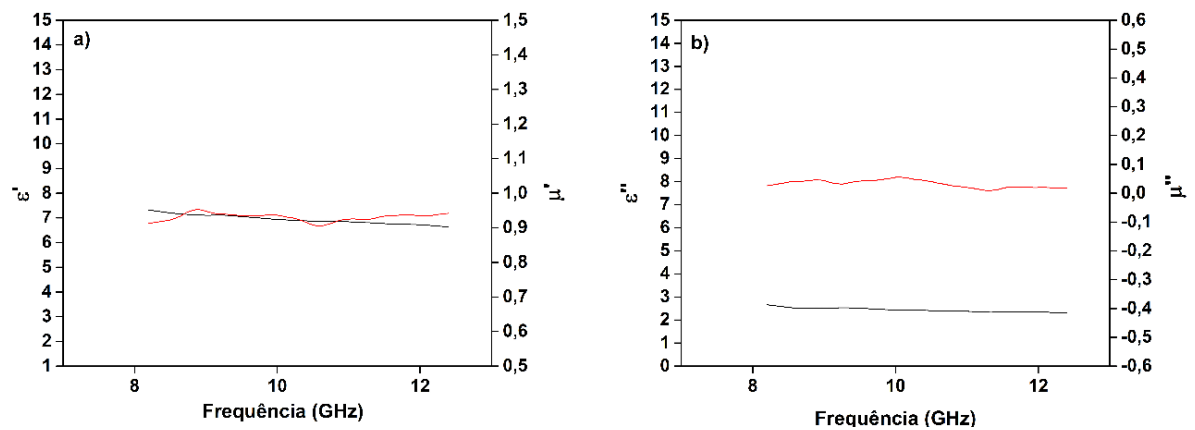
ϵ' e μ' , estão relacionados com a energia armazenada, enquanto que os componentes imaginários, ϵ'' e μ'' , com as perdas. De acordo com (DIAS, 2000) o parâmetro μ' varia com a frequência da radiação incidente e com a composição do material absorvedor, enquanto que a permissividade é praticamente constante, independente dos tipos de aditivos utilizados. Entretanto, μ' varia sensivelmente, diminuindo seus valores com o aumento da frequência, permanecendo com valores próximos a 1 na faixa de micro-ondas, faixa onde as amostras do presente trabalho foram realizadas. Nas Figuras 51, 52, 53 e 54 são apresentados os resultados obtidos de ϵ' , ϵ'' e μ' μ'' , para os híbridos com diferentes teores de magnetita e obtidos na presença ou não do CTAB. O híbrido obtido com razão mássica (1:1) de mag/anilina apresentou valores de $\epsilon' = 10$, $\epsilon'' = 8$, $\mu' = 1$ e $\mu'' = 0,05$ por toda banda x. Já o híbrido obtido com razão mássica (2:1) de mag/anilina apresentou valores de $\epsilon' = 7$, $\epsilon'' = 2,5$, $\mu' = 0,95$ e $\mu'' = 0,05$ por toda banda x. Para os híbridos obtidos na presença do CTAB, nas mesmas as concentrações de magnetita, os valores verificados foram de $\epsilon' = 12$, $\epsilon'' = 8$, $\mu' = 0,95$ e $\mu'' = 0,05$ e $\epsilon' = 9$, $\epsilon'' = 6$, $\mu' = 1,1$ e $\mu'' = 0,15$. Os resultados mostram que a maior quantidade de magnetita presente nos híbridos influencia diretamente nas propriedades elétricas dos mesmos, fazendo que haja uma queda acentuada tanto em ϵ' quanto em ϵ'' , duas grandezas que sofrem influência direta da condutividade. Quando verificamos μ' μ'' , nota-se que não há diferença significativa entre as amostras, isso se deve ao fato que na faixa de frequência analisada a magnetita apresenta valores próximos do seu mínimo, como já demonstrado pela literatura.

Figura 51. Constante de armazenamento dielétrico (ϵ'), magnético (μ') (a) e constante de perda dielétrica (ϵ''), magnética (μ'') x frequência dos híbridos sintetizados com razão mag/anilina de (1:1)



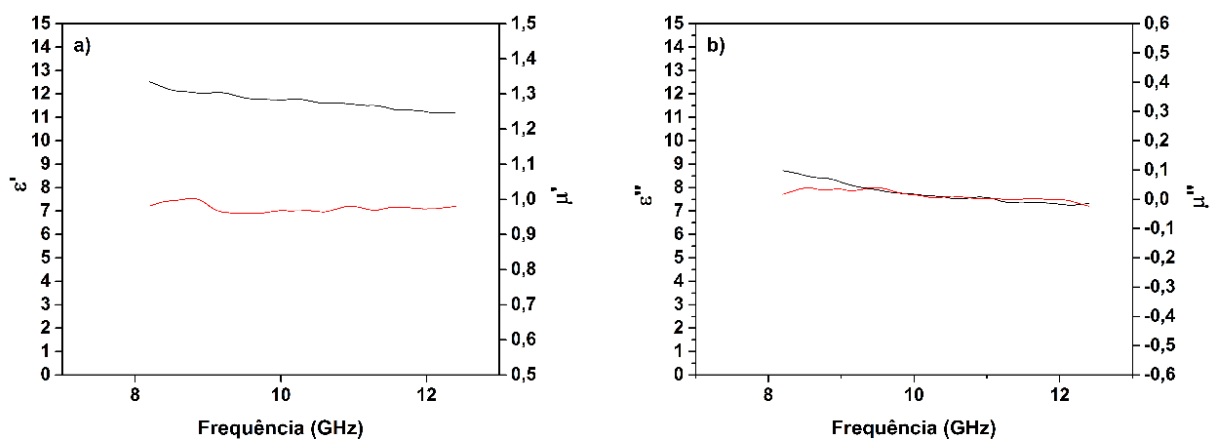
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 52. Constante de armazenamento dielétrico (ϵ'), magnético (μ') (a) e constante de perda dielétrica (ϵ''), magnética (μ'') x frequência dos híbridos sintetizados com razão mag/anilina de (2:1)



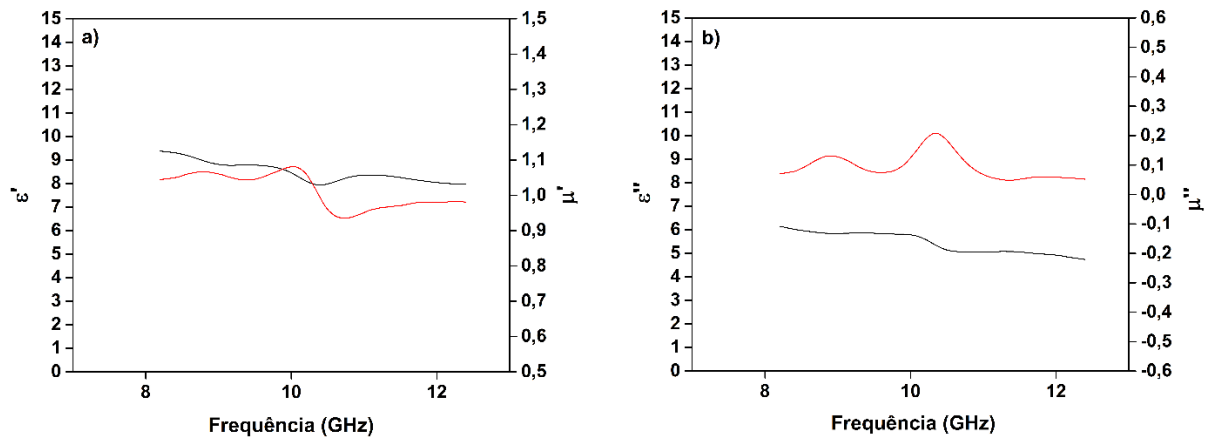
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 53. Constante de armazenamento dielétrico (ϵ'), magnético (μ') (a) e constante de perda dielétrica (ϵ''), magnética (μ'') x frequência dos híbridos sintetizados com razão mag/anilina de (1:1) na presença de CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 54. Constante de armazenamento dielétrico (ϵ'), magnético (μ') (a) e constante de perda dielétrica (ϵ''), magnética (μ'') x frequência dos híbridos sintetizados com razão mag/anilina de (2:1) na presença de CTAB



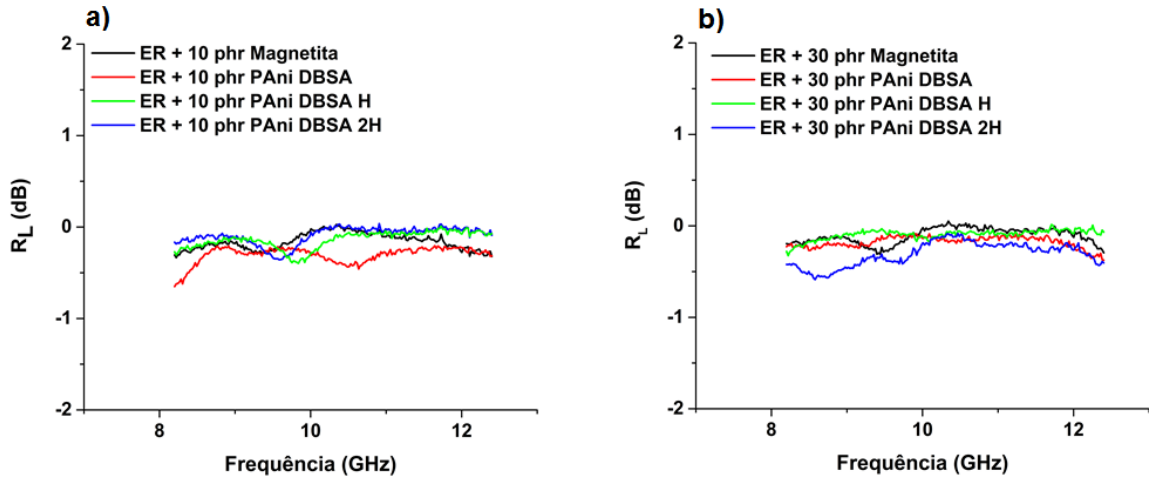
Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.3 Revestimentos obtidos com as cargas sintetizadas

Foram realizadas medidas de blindagem eletromagnética de placas de aço carbono AISI 1020 pintadas com os revestimentos produzidos, nas concentrações de 10 phr e 30 phr. Na análise foi avaliada a perda de reflexão (R_L) ocasionada pela presença do revestimento, ou seja, o quanto da radiação incidente não retornou para o ponto de origem da onda (absorção). Os resultados são apresentados nas Figuras 55 e 56. Em geral, as amostras apresentaram um maior valor de absorção em uma determinada frequência do que a longo de toda frequência analisada, como apresentado na Tabela 9. Os resultados demonstram que na razão mássica mag/ani 1:1 pode haver um efeito sinérgico entre as propriedades, favorecendo a interação com onda eletromagnética, melhorando a capacidade de absorção das partículas, uma vez que os revestimentos contendo híbridos obtidos dentro dessa razão apresentaram valores superiores a magnetita pura e aos híbridos obtidos com relação (2:1). Os melhores valores foram observados para amostras contendo PANi sintetizada na presença do CTAB, atenuações aproximadamente 50% e 20% da onda incidente para os revestimentos contendo PANi CTAB e PANi CTAB H, respectivamente. Esses resultados podem ser considerados expressivos considerando que esses revestimentos possuem

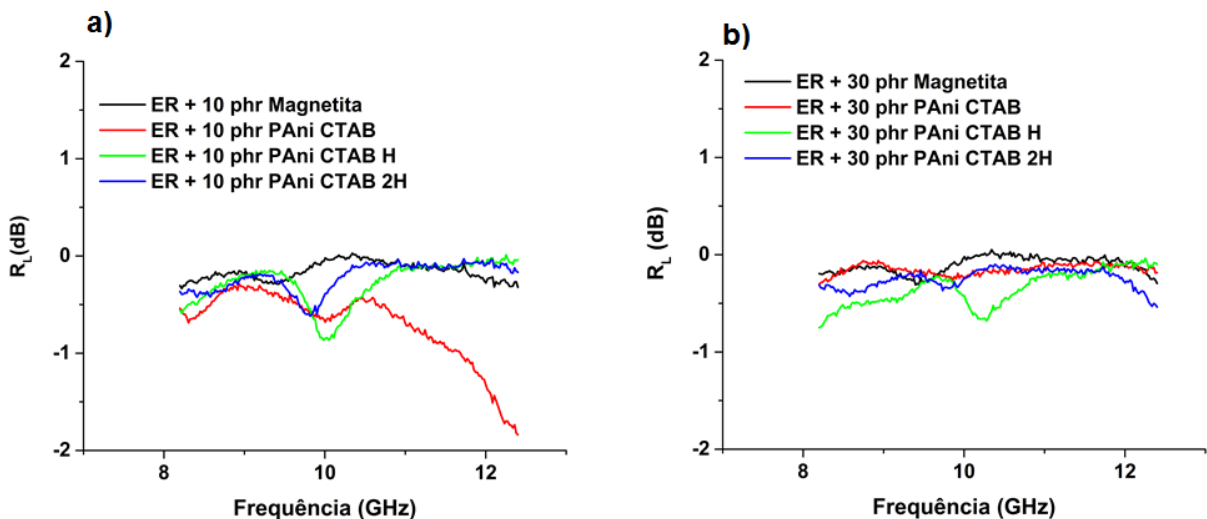
espessura micrométrica e a propriedade de atenuação da radiação eletromagnética é influenciada diretamente pela espessura do material que esta sendo utilizado.

Figura 55. Variação da perda de reflexão (R_L) pela frequência para os revestimentos contendo a) 10 phr e b) 30 phr de híbridos



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 56. Variação da perda de reflexão (R_L) pela frequência para os revestimentos contendo a) 10 phr e b) 30 phr de híbridos sintetizados na presença do CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 9. Valores máximos de atenuação observados para os revestimentos

Amostras	Mag:Ani	Quantidade de carga na resina (phr)	R_L (dB) máximo
Magnetita	1:0	10	- 0,32
		30	- 0,31
Pani DBSA	0:1	10	- 0,65
		30	- 0,38
Pani DBSA H	1:1	10	- 0,36
		30	- 0,33
PAni DBSA 2H	2:1	10	- 0,39
		30	- 0,58
Pani CTAB	0	10	- 1,82
		30	- 0,28
Pani CTAB H	1:1	10	- 0,86
		30	- 0,75
PAni CTAB 2H	2:1	10	- 0,61
		30	- 0,53

Fonte: Elaborado pelo autor

5.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DOS REVESTIMENTOS

Através de técnicas eletroquímicas foram analisadas as propriedades anticorrosivas dos revestimentos produzidos. Foram avaliados o potencial de circuito aberto (OCP), a variação da impedância pelo diagrama de Bode e Nyquist, assim como variação do ângulo de fase, todas em função do tempo de imersão das amostras em solução 3,5% de NaCl.

5.3.1 Polianilina sintetizada na presença de CTAB

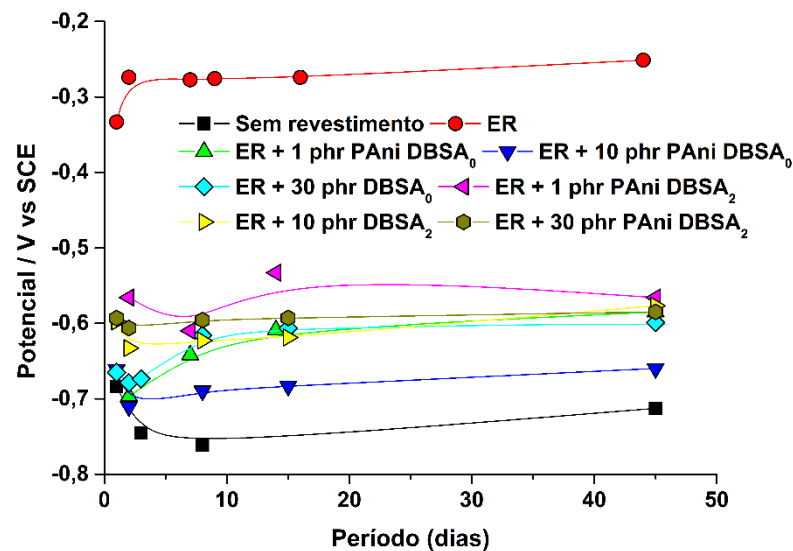
Nesse item serão avaliados as propriedades anticorrosivas dos revestimentos obtidos através da incorporação da PAni DBSA₀ e Pani DBSA₂ em matriz epoxídica.

5.3.1.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Na Figura 57 é apresentado a variação do OCP pelo período de imersão das amostras. Foram analisados revestimentos contendo 1 phr, 10 phr e 30 phr de PAni.DBSA dispersa em resina epoxídica. Nesse ensaio é possível avaliar mudanças no potencial eletroquímico de corrosão, contudo não se pode avaliar a velocidade real da corrosão do sistema. Pelos resultados apresentados, observa-se que o potencial mais próximo de patamares mais nobres é obtido pelo revestimento contendo somente resina epóxi, esse resultado pode ser explicado pela alta proteção por barreira que a resina oferece, não permitindo que o eletrólito permeie o revestimento evitando o início do processo corrosivo. Quando foi adicionado a PAni.DBSA, mesmo em menores concentrações, esta proteção por barreira pode ter sido prejudicada devido à produção de um revestimento mais poroso por características intrínsecas ao polímero condutor, como a incompatibilidade e a difícil dispersão, fazendo com que o potencial seja deslocado para menores valores quando comparados a resina pura, contudo ainda acima do metal puro. No entanto, nota-se um comportamento comum entre as amostras contendo o polímero condutor, em todos os casos os valores de potencial decaem com o tempo de imersão até aproximadamente cinco dias e então são elevados a potenciais mais nobres. Esse comportamento pode ser um indício da formação de uma camada de óxidos protetora entre o revestimento e o substrato, provocando o aumento dos valores de potencial. A formação de uma camada de óxidos (passivação) quando o eletrólito entra em contato com o substrato é uma vantagem da utilização da PAni no revestimento em relação ao resina epóxi pura, uma vez que a resina epóxi oferece somente proteção por barreira e quando esse revestimento é rompido, não há mais proteção ao substrato contra o início da corrosão, ao contrário dos polímeros condutores que devido a suas propriedades redox fazem com que a proteção anticorrosiva seja tolerante a defeitos naturais, como descontinuidades no revestimento polimérico (ALMADA, 2007). Das amostras contendo o polímero condutor, aquelas onde foram dispersas a PAni.DBSA₂ apresentaram potenciais tendendo a valores mais nobres, especialmente a contendo 1 phr de polímero condutor. Os melhores resultados para estas amostras podem ser decorrentes de uma melhor formação da película de revestimento sobre o substrato,

uma vez que a presença do CTAB na síntese pode beneficiar a dispersão da PANi em matriz epoxídica, como já demonstrado nesse trabalho.

Figura 57 - Variação do potencial de circuito aberto X dias para amostras imersas em 3,5% de NaCl.

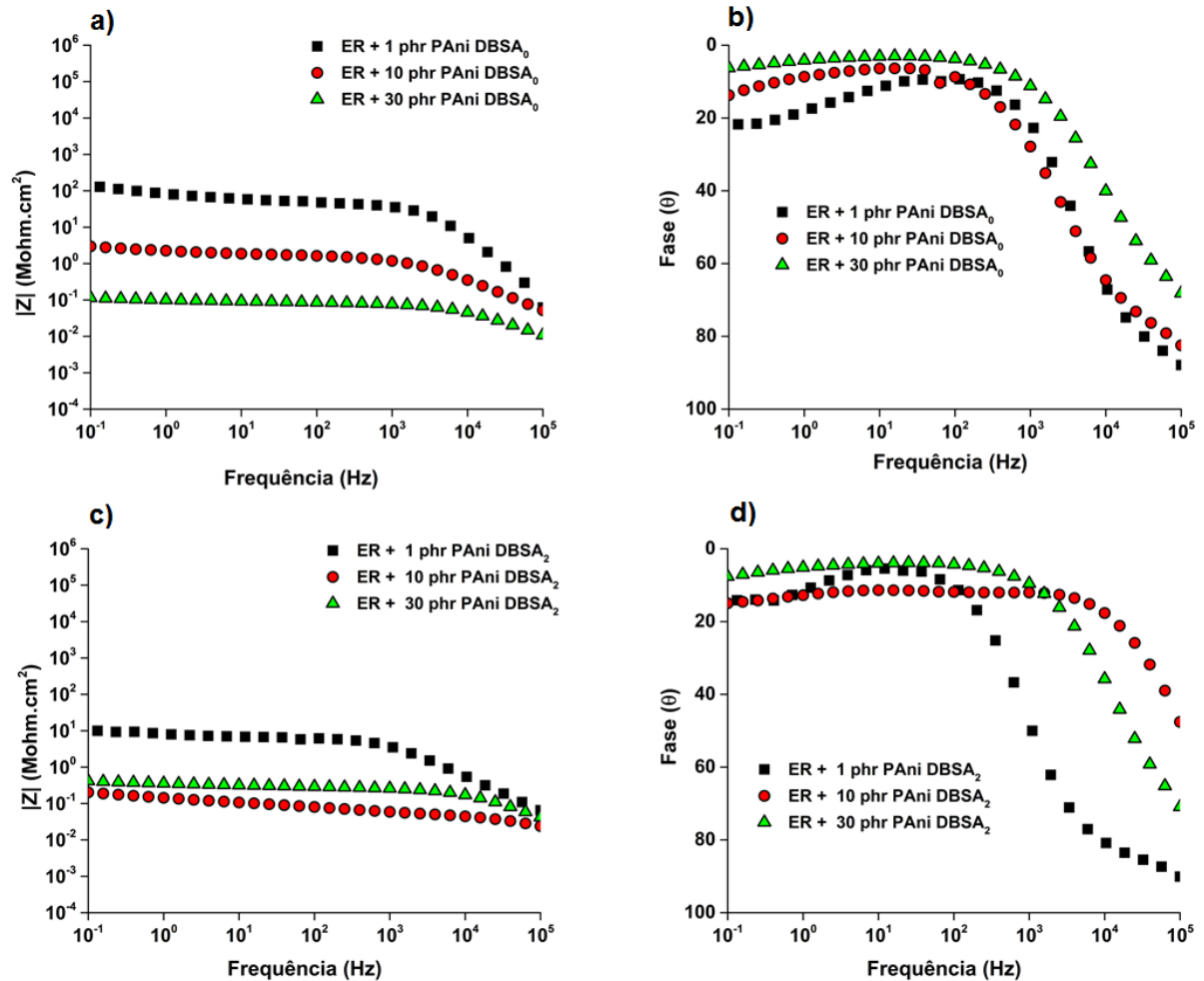


Fonte: Elaborado pelo autor

5.3.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Através da técnica de EIS foram avaliados o módulo de impedância e variação do ângulo de fase pelo diagrama de Bode dos revestimentos. Também foi observado pelo diagrama de Nyquist o circuito equivalente que descreve o comportamento dos revestimentos produzidos. A Figura 58 apresenta o diagrama de Bode da impedância e ângulo de fase pela frequência dos revestimentos contendo PANi DBSA₀ e PANi DBSA₂, após 1080 horas de análise.

Figura 58 – Diagrama de Bode da a) impedância pela frequência, b) ângulo de fase pela frequência para os revestimentos contendo PAni DBSA₀, c) impedância pela frequência, d) ângulo de fase pela frequência para os revestimentos contendo PAni DBSA₂, após 1080 horas de imersão.



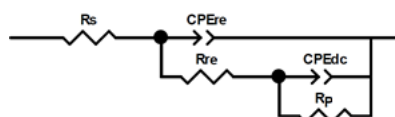
Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados demonstram um decréscimo do módulo em função da concentração de PAni DBSA₀ no revestimento, resultado que pode ser esperado considerando o fato que foi adicionado uma carga condutora em um revestimento isolante. Nota-se que o menor valor obtido corresponde a amostra com maior teor do polímero condutor, valores próximos a 0,1 Mohm.cm², enquanto os maiores valores foram obtidos para as amostras com menor teor de PAni, cerca de 10 Mohm.cm². Considerando o tempo de imersão em que os revestimentos foram submetidos, não ocorre queda brusca nesses valores devido a penetração da água no revestimento e por consequência o contato com o substrato, demonstrando que pode haver a formação de uma camada protetora no substrato, impedindo a penetração do eletrólito.

O ângulo de fase a alta frequência também é uma ferramenta muito útil para a avaliação da capacidade de proteção de um revestimento. Sendo o revestimento um material resistivo, a corrente que existe entre os eletrodos tende a passar pela parte dielétrica do revestimento, resultando em ângulos de fases próximos a 90° entre a corrente a tensão. Em revestimento menos resistivos, a corrente tende a passar pelos caminhos condutores que podem haver, resultados em ângulos próximo a 0° . Todos os revestimentos, mesmo os com maior concentração de PANi.DBSA₀ apresentaram ângulos próximo a 90° , caracterizando o comportamento capacitivo dos revestimentos. Os resultados dos revestimentos contendo PANi DBSA₂ demonstram o mesmo comportamento já verificado para as amostras contendo PANi.DBSA₀, quanto maior a concentração de PANi DBSA₂, menor o valor de impedância observado. As amostras contendo 1 phr de polímero condutor, apresentaram valores de impedância a baixa frequência na ordem de 50 Mohm.cm² até 340 horas de imersão, resultado cinco vezes melhor do que o observado para a PANi.DBSA₀ após o mesmo tempo. Esse comportamento pode ser atribuído a melhor formação do revestimento devido à melhor dispersão e também a morfologia na forma de lamelas, que devido a sua estrutura podem fornecer melhor proteção contra a penetração do eletrólito.

Através dos diagramas Nyquist foi proposto um circuito equivalente que visa demonstrar o comportamento do revestimento. O circuito proposto é apresentado na Figura 59, onde R_s é a resistência da solução, CPE_{re} é o elemento de fase constante referente a capacitância do revestimento, R_r é a resistência do revestimento, CPE_{dc} é o elemento de fase constante referente capacitância da dupla camada e R_p a resistência a polarização.

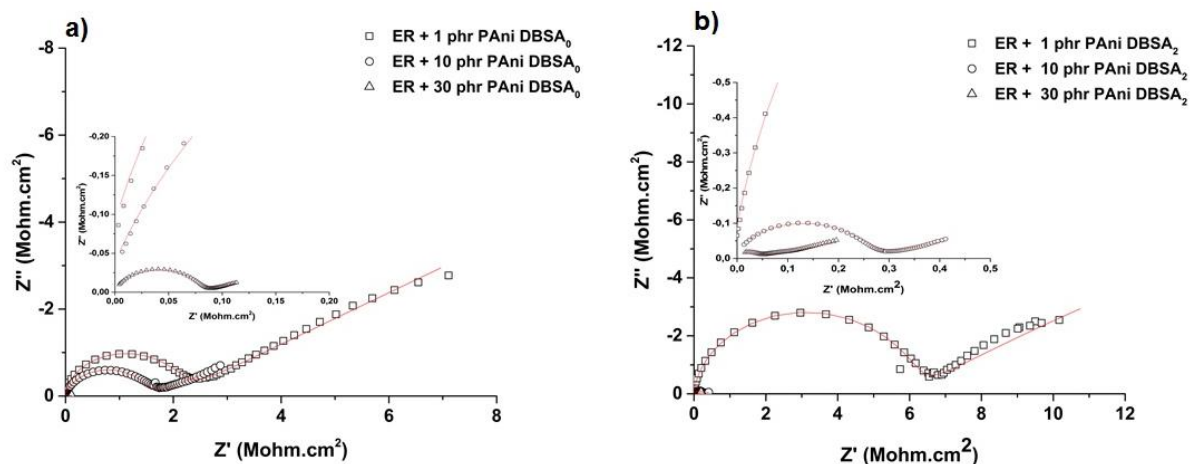
Figura 59. Circuito equivalente referente ao comportamento dos revestimentos



Fonte: Zview software

Os diagramas de Nyquist e seus respectivos 'fits' são apresentados na Figura 60. Os resultados demonstram que desde os primeiros dias de imersão, já há a difusão do eletrólito pelo revestimento. Esse comportamento é caracterizado pelo arco capacitivo iniciado em altas frequências e tendo seu término em frequências menores. Foram observados dois arcos capacitivos para todas as amostras analisadas, o iniciado em altas frequências está relacionado a interação do meio com o revestimento, já o segundo arco, localizado em menores frequências, está relacionado com as interações eletroquímicas ocorridas entre o revestimento e o substrato metálico. Através da extrapolação em direção ao eixo da impedância real (Z') do primeiro e segundo arco capacitivo, podemos obter a resistência dos revestimentos e à polarização, respectivamente. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Figura 60. Diagrama de Nyquist dos revestimentos contendo a) PAni DBSA₀ e b) PAni DBSA₂ após 1080 horas de imersão



Fonte: Elaborado pelo autor

Pelos resultados pode se concluir que a maior concentração de polímero condutor, diminui a eficiência do revestimento, tornando mais susceptível a ação da corrosão. Esse comportamento é evidenciado pela diminuição de cerca de duas ordens de grandeza dos valores observados após 1080 horas de imersão para as amostras contendo 1 phr e 30 phr de PAni.DBSA₀.

Tabela 10. Valores de R_c , C_r , C_{dc} e R_p obtidos do diagrama de Nyquist para revestimentos contendo PANi DBSA₀ e PANi DBSA₂

Amostras	Concentração (phr)	Período (horas)	R_r	C_r	C_{dc}	R_p
			($\Omega.cm^2$)	($F.cm^2$)	($F.cm^2$)	($\Omega.cm^2$)
ER + PANi DBSA ₀	1	48	3,54E ⁶	2,33E ⁻¹¹	4,86E ⁻⁸	2,52E ⁷
		170	2,04E ⁶	2,30E ⁻¹¹	8,55E ⁻⁸	1,86E ⁷
		340	6,38E ⁶	3,01E ⁻¹¹	3,42E ⁻⁸	2,01E ⁷
		1080	1,99E ⁶	2,36E ⁻¹¹	1,13E ⁻⁸	1,42E ⁷
	10	48	2,04E ⁵	4,94E ⁻¹¹	4,26E ⁻⁷	1,21E ⁶
		170	7,78E ⁵	5,14E ⁻¹¹	1,95E ⁻⁷	3,25E ⁶
		340	1,13E ⁶	5,61E ⁻¹¹	3,76E ⁻⁷	4,24E ⁶
		1080	1,49E ⁶	5,49E ⁻¹¹	3,28E ⁻⁷	4,85E ⁶
	30	48	1,03E ⁵	3,09E ⁻¹⁰	3,92E ⁻⁶	4,06E ⁵
		170	7,29E ⁴	2,75E ⁻¹⁰	5,75E ⁻⁶	2,77E ⁵
		340	8,49E ⁴	2,97E ⁻¹⁰	6,14E ⁻⁶	2,59E ⁵
		1080	8,06E ⁴	2,48E ⁻¹⁰	7,02E ⁻⁶	2,27E ⁵
1	48	6,24E ⁶	3,08E ⁻¹¹	1,79E ⁻⁹	3,02E ⁷	
	170	1,10E ⁷	3,07E ⁻¹¹	6,92E ⁻⁹	4,24E ⁷	
	340	6,39E ⁶	3,01E ⁻¹¹	3,41E ⁻⁸	2,00E ⁷	
	1080	5,93E ⁶	3,24E ⁻¹¹	7,83E ⁻⁸	2,03E ⁷	
ER + PANi DBSA ₂	10	48	2,41E ⁵	5,24E ⁻¹¹	8,53E ⁻⁷	1,87E ⁶
		170	1,76E ⁵	5,70E ⁻¹¹	1,94E ⁻⁶	8,21E ⁵
		340	1,53E ⁵	5,20E ⁻¹¹	2,45E ⁻⁶	6,50E ⁵
		1080	2,80E ⁵	5,69E ⁻¹¹	1,94E ⁻⁶	8,23E ⁵
	30	48	2,41E ⁵	5,24E ⁻¹¹	8,53E ⁻⁷	1,87E ⁶
		170	3,25E ⁴	4,90E ⁻¹¹	3,72E ⁻⁶	4,28E ⁵
		340	3,20E ⁴	4,98E ⁻¹¹	3,82E ⁻⁶	4,17E ⁵
		1080	4,42E ⁴	5,71E ⁻¹¹	4,07E ⁻⁶	3,92E ⁵

Fonte: Elaborado pelo autor

Também foram obtidos os valores referentes a capacitância do revestimento e da dupla camada. Esses valores podem indicar se há a penetração de água no interior do revestimento e posterior saturação, a partir do aumento dos valores observados até um valor constante. Pelo comportamento apresentado ao longo de 1080 horas de análise, verifica-se que o revestimento contendo 1 phr apresentou melhores propriedades anticorrosivas, evidenciado pelo maior valor de resistência, tanto do

revestimento como à polarização, e dos menores valores de capacitância. O Revestimento contendo 30 phr apresentou valores de capacitância superiores aos outros revestimentos, indicando o inchamento do revestimento e adsorção de água e íons agressivos na superfície do substrato.

Os resultados para os revestimentos contendo PANi DBSA₂ indicam um decréscimo dos valores de resistência do revestimento e da polarização com a concentração do polímero condutor. Mesmo comportamento já evidenciado para os revestimentos contendo PANi DBSA₀. A diminuição das resistências é um indicativo que o revestimento pode estar permitindo a permeação da água, provocando o inchamento do mesmo. Também foram obtidos os valores referentes a capacitância do revestimento e da dupla camada, esses valores podem indicar se há a penetração de água no interior do revestimento e posterior saturação, através do aumento dos valores observados até um valor constante. Os resultados obtidos para os revestimentos contendo PANi DBSA₂ corroboram o que já foi observado para os outros revestimentos. O alto teor de carga pode ter agido de forma prejudicial ao revestimento, aumentando a porosidade e assim facilitando o contato de íons agressivos e água com o substrato metálico.

Comparando os resultados obtidos tanto para os revestimentos contendo PANi.DBSA₀ quanto PANi DBSA₂, há o indicativo que esse último confere melhores propriedades anticorrosivas, apesar da diferença entre os revestimentos não ser tão significativa.

5.3.2 Polianilina sintetizada na presença de magnetita

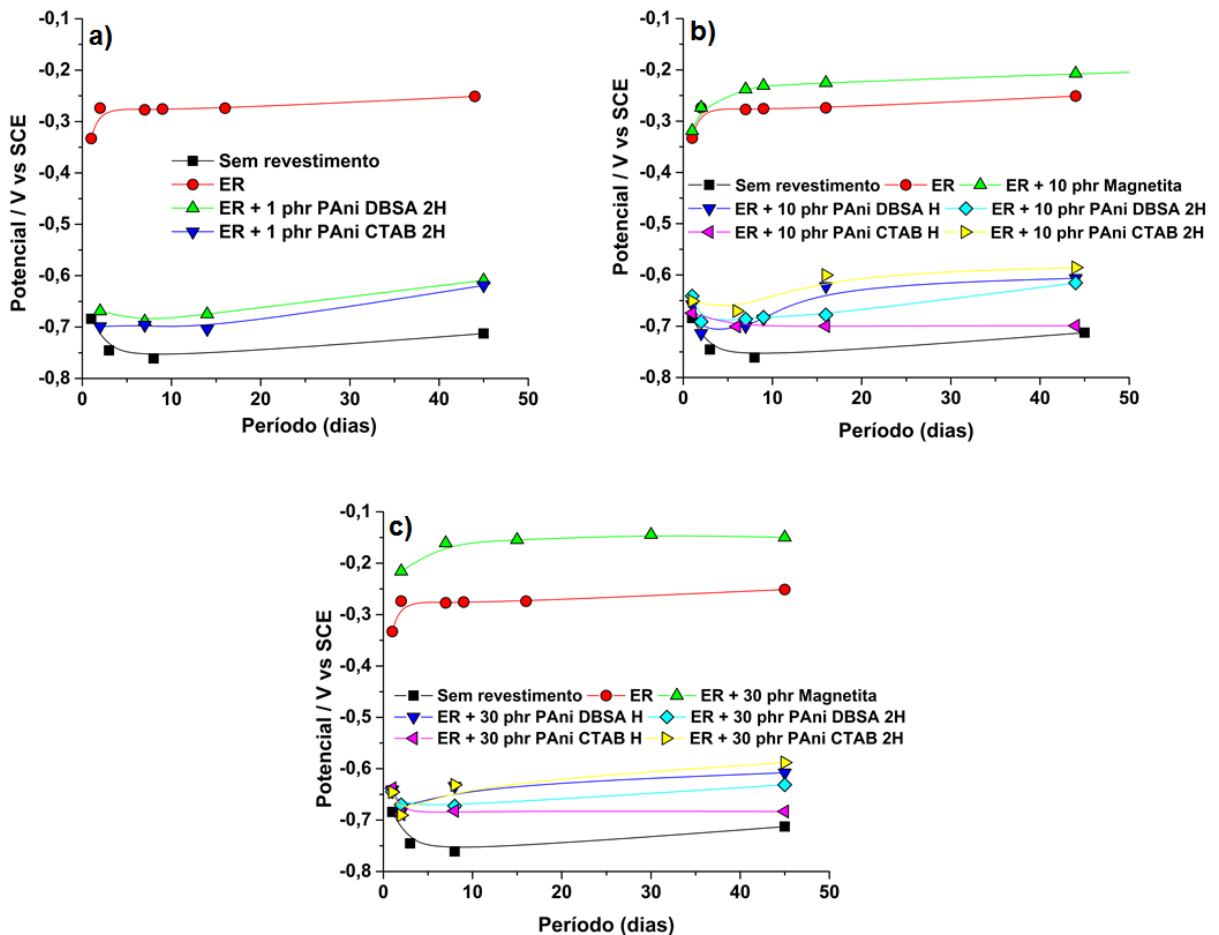
Nesse ítem serão avaliados as propriedades anticorrosivas dos revestimentos obtidos através da incorporação da dos aditivos Pani DBSA H, Pani DBSA 2H, Pani CTAB H e Pani CTAB 2H em matriz epoxídica.

5.3.2.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

A variação do potencial dos revestimentos contendo 1 phr, 10 phr e 30 phr de híbridos é apresentado na Figura 61. Para todas as amostras contendo esses aditivos, foram observados valores de potencial entre -0,7 e -0,6 V ao longo de todo período de imersão, indicando que esses podem não ter impedido o início do processo corrosivo.

No entanto, vale destacar o comportamento observado para os revestimentos contendo somente magnetita, esses apresentaram valores de potencial próximos entre -0,1 e -0,2 V. O potencial tendendo a valores maior nobres, pode ser um indicativo da atuação da magnetita como ferrugem protetora, tendo como característica a diminuição da diferença de potencial, fazendo com que haja uma redução na taxa de corrosão. A magnetita pode agir como ferrugem protetora, uma vez que ela é um dos produtos da corrosão do aço carbono.

Figura 61. Variação do OCP x tempo de imersão em solução de 3,5% de NaCl dos revestimentos contendo a) 1 phr, b) 10 phr e c) 30 phr de híbridos



Fonte: Elaborado pelo autor

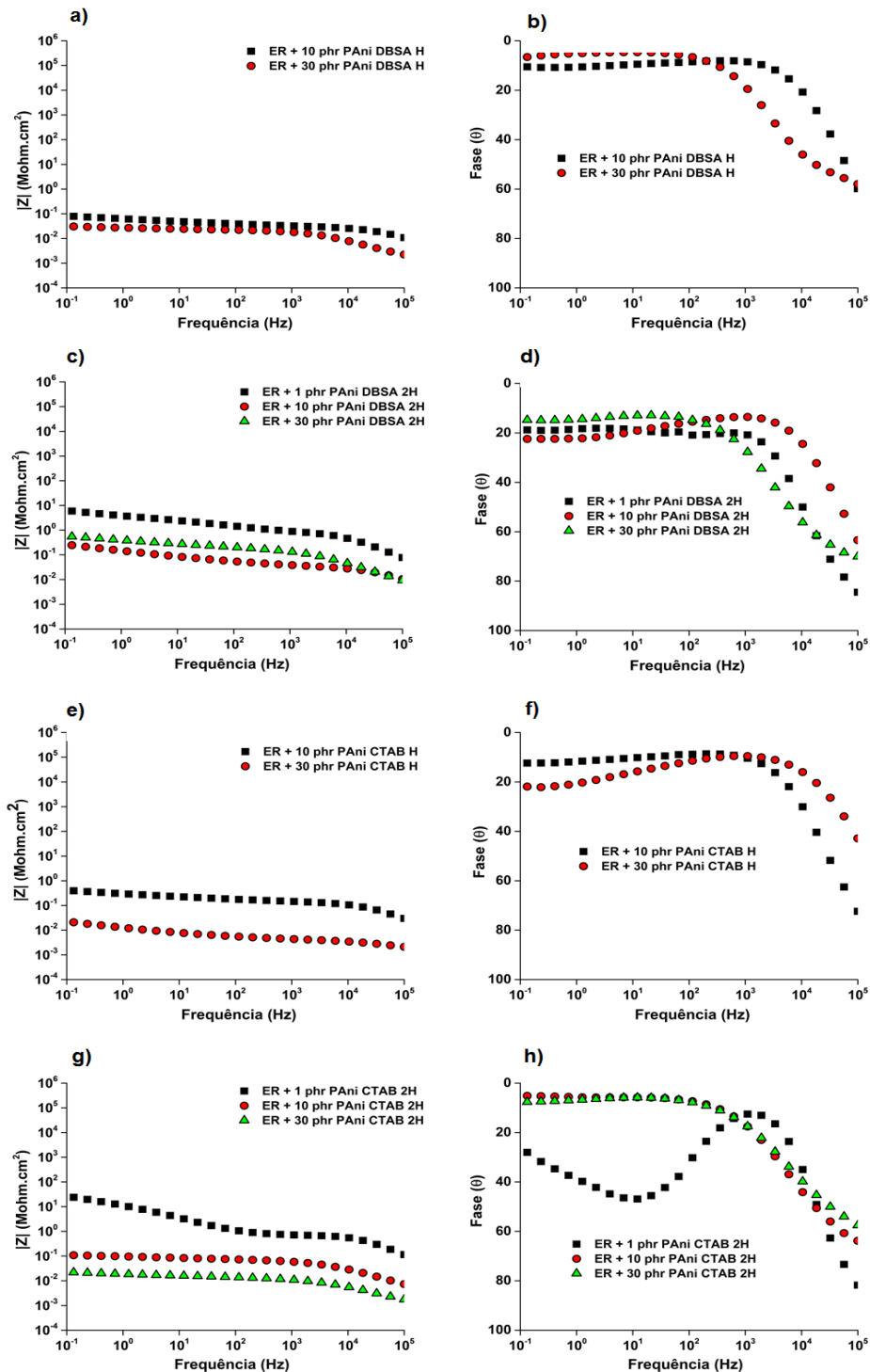
5.3.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Através da técnica de EIS foram avaliados o módulo de impedância e variação do ângulo de fase pelo diagrama de Bode dos revestimentos. Também foi observado pelo diagrama de Nyquist o circuito equivalente que descreve o comportamento dos revestimentos produzidos. A Figura 61 apresenta o diagrama de Bode da impedância e ângulo de fase pela frequência dos revestimentos contendo híbridos.

Ao longo de 1080 horas, o revestimento contendo 10 phr de PAni DBSA H apresentou valores de 0,1 Mohm.cm² de módulo de impedância e 65° de ângulo theta, não havendo grande variação dessas propriedades ao longo do tempo em que a medida foi realizada. O revestimento contendo 30 phr PAni DBSA H apresentou valores entre 0,01 e 0,1 Mohm.cm² e 65° de ângulo theta, indicando uma leve diminuição na resistividade do revestimento.

As Figuras 61c e 61d apresentam o diagrama de Bode da impedância e ângulo de fase pela frequência dos revestimentos contendo PAni DBSA 2H. Ao longo de 1080 horas, o revestimento contendo 1 phr de PAni DBSA 2H apresentou valores de 10 Mohm.cm² de módulo de impedância e 85° de ângulo theta, não havendo grande variação dessas propriedades ao longo do tempo em que a medida foi realizada. O revestimento contendo 10 phr PAni DBSA 2H apresentou valores entre 0,1 e 1 Mohm.cm² e 72° de ângulo theta. O mesmo ocorreu para os revestimentos contendo 30 phr, que apresentou valores de entre 0,1 e 1 Mohm.cm² e 70° de ângulo theta. Os resultados indicam uma redução do módulo de impedância e ângulo theta em função da concentração de PAni DBSA 2H, no entanto a utilização dos híbridos com maior quantidade de magnetita, parece melhorar as propriedades anticorrosivas do revestimento, quando comparados com os resultados obtidos para a PAni DBSA H. As Figuras 61e e 61f apresentam o diagrama de Bode da impedância e ângulo de fase pela frequência dos revestimentos contendo de PAni CTAB H. Ao longo de 1080 horas, o revestimento apresentou valores de 0,5 Mohm.cm² de módulo de impedância e 77° de ângulo theta, havendo uma grande variação no ângulo ao longo do tempo. O revestimento contendo 30 phr PAni DBSA H apresentou valores entre 0,01 e 0,1 Mohm.cm² e 45° de ângulo theta, indicando uma queda na capacidade anticorrosiva do revestimento.

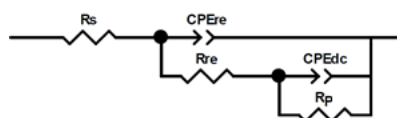
Figura 61. Diagrama de Bode da a) impedância x frequência, b) ângulo de fase x frequência para os revestimentos contendo PAni DBSA H, c) impedância x frequência, d) ângulo de fase x frequência para os revestimentos contendo PAni DBSA 2H, e) impedância x frequência, f) ângulo de fase x frequência para os revestimentos contendo PAni CTAB H, g) impedância x frequência e h) ângulo de fase x frequência para os revestimentos contendo PAni CTAB 2H, após 1080 horas de análise.



As Figuras 61g e 61h apresentam o diagrama de Bode da impedância e ângulo de fase pela frequência dos revestimentos contendo PAni CTAB 2H. Ao longo de 1080 horas, o revestimento apresentou valores entre 10 e 40 Mohm.cm² de módulo de impedância e 82° de ângulo theta, não havendo grande variação dessas propriedades ao longo do tempo em que a medida foi realizada. O revestimento contendo 10 phr PAni CTAB 2H apresentou valores entre 0,1 e 1 Mohm.cm² e 62° de ângulo theta. Já o revestimento contendo 30 phr, apresentou valores de entre 0,01 e 0,1 Mohm.cm² e 58° de ângulo theta. Os resultados indicam uma redução do módulo de impedância e ângulo theta em função da concentração de PAni CTAB 2H.

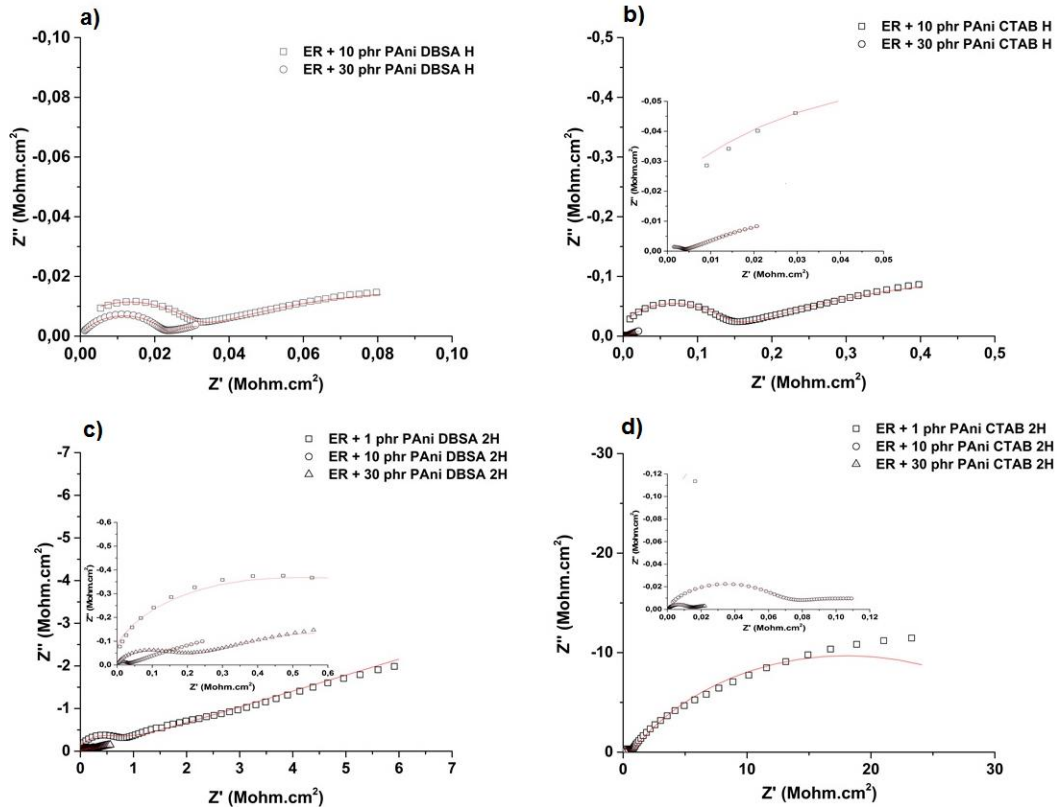
Através dos diagramas Nyquist foi proposto um circuito equivalente que visa demonstrar o comportamento do revestimento. O circuito proposto é apresentado na Figura 62, onde R_s é a resistência da solução, CPE_{re} é o elemento de fase constante referente ao revestimento, R_c é a resistência do revestimento, CPE_{dc} é o elemento de fase constante referente a dupla camada e R_p a resistência a polarização. Os diagramas de Nyquist e seus respectivos 'fits' são apresentados na Figura 63. Os resultados demonstram que desde os primeiros dias de imersão, já há a difusão do eletrólito pelo revestimento, esse comportamento é caracterizado pelo arco capacitivo iniciado em altas frequências e tendo seu término em frequências menores. Através da extrapolação em direção ao eixo da impedância real (Z') do primeiro e segundo arco capacitivo, podemos obter a resistência dos revestimentos e à polarização, respectivamente. Os valores de resistência do revestimento e da resistência a polarização para os revestimentos de PAni DBSA H, são apresentados na Tabela 11. Pelos resultados pode se concluir que o tempo de imersão não afeta consideravelmente as propriedades anticorrosivas do revestimento, uma vez que não há uma diferença significativa dos valores observados após mais de 1000 horas de análise.

Figura 62. Circuito equivalente referente ao comportamento dos revestimentos



Fonte: ZView software

Figura 63. Diagrama de Nyquist dos revestimentos contendo a) PAni DBSA H, b) PAni CTAB H, c) PAni DBSA 2H e d) PAni CTAB 2H, após 1080 horas de imersão.



Fonte: Elaborado pelo autor

Também foram obtidos os valores referentes a capacitância do revestimento e da dupla camada (Tabela 11), esses valores podem indicar se há a penetração de água no interior do revestimento e posterior saturação, através do aumento dos valores observados até um valor constante.

Pelos resultados apresentados, nota-se que em relação a R_c as amostras apresentaram comportamento semelhante, indicando um aumento da resistência nos primeiros dias para posterior queda, a partir do 7 dia. Esse comportamento sugere pode sugerir a formação de uma camada protetora de óxidos na superfície do substrato. No entanto, nota-se maior diferença entre os revestimentos quando se avalia C_r , R_p e C_{dl} . Os valores e o comportamento da capacitância para o revestimento contendo 30 phr indicam menor capacidade de proteção para esse revestimento.

Os diagramas de Nyquist e seus respectivos 'fits' das amostras contendo PAni DBSA 2H são apresentados nas Figuras 63b e 63d. Os resultados também demonstram que desde os primeiros dias de imersão, já há a difusão do eletrólito pelo revestimento, esse comportamento é caracterizado pelo arco capacitivo iniciado em altas frequências e tendo seu término em frequências menores. Os resultados indicam que as amostras com maiores teores de carga, 10 e 30 phr, apresentam piores propriedades anticorrosivas quando comparadas a amostra com 1 phr. Estas amostras apresentaram menores valores de resistências e maiores de capacitância, indicando a penetração de água no interior da película. A melhor propriedade anticorrosiva para o revestimento contendo 1 phr de PAni DBSA 2H, pode estar ligado a maior uniformidade da formação da película, uma vez que há menor presença de carga, o que pode ter diminuído a porosidade do revestimento.

Tabela 11. Valores de R_c , C_r , C_{dc} e R_p obtidos do diagrama de Nyquist para revestimentos contendo PAni DBSA H e PAni DBSA 2H

Amostras	Concentração (phr)	Período (horas)	R_r ($\Omega.cm^2$)	C_r	C_{dc}	R_p
				($F.cm^2$)	($F.cm^2$)	($\Omega.cm^2$)
ER + PAni DBSA H	10	48	1,20E ⁴	1,32E ⁻¹⁰	8,62E ⁻⁰⁶	1,85E ⁵
		170	3,47E ⁴	1,88E ⁻¹⁰	5,18E ⁻⁰⁶	3,07E ⁵
		340	2,46E ⁴	1,51E ⁻¹⁰	6,40E ⁻⁰⁶	2,48E ⁵
		1080	3,00E ⁴	1,64E ⁻¹⁰	9,99E ⁻⁰⁶	1,59E ⁵
	30	48	1,11E ⁴	1,03E ⁻⁰⁹	1,86E ⁻⁰⁵	6,46E ⁴
		170	4,32E ⁴	1,44E ⁻⁰⁹	1,09E ⁻⁰⁵	1,46E ⁵
		1080	2,21E ⁴	2,12E ⁻⁰⁹	2,57E ⁻⁰⁵	6,19E ⁵
	1	48	2,63E ⁶	4,16E ⁻¹¹	3,30E ⁻⁰⁸	1,56E ⁷
		170	2,28E ⁶	4,80E ⁻¹¹	9,11E ⁻⁰⁸	1,75E ⁷
		340	1,57E ⁶	2,99E ⁻¹¹	8,65E ⁻⁰⁸	1,84E ⁷
		1080	9,46E ⁵	2,82E ⁻¹¹	1,35E ⁻⁰⁷	1,18E ⁷
	ER + PAni DBSA 2H	10	48	7,98E ⁴	3,35E ⁻¹⁰	1,30E ⁻⁰⁶
170			7,89E ⁴	2,55E ⁻¹⁰	2,09E ⁻⁰⁶	5,75E ⁵
340			5,66E ⁴	2,02E ⁻¹⁰	2,40E ⁻⁰⁶	6,64E ⁵
1080			3,51 E ⁴	1,86E ⁻¹⁰	3,28E ⁻⁰⁶	4,85E ⁵
30		48	3,34E ⁴	2,59E ⁻¹⁰	6,62E ⁻⁰⁶	1,82E ⁵
		170	8,32E ⁴	4,25E ⁻¹⁰	2,56E ⁻⁰⁶	3,54E ⁵
		1080	1,82E ⁵	4,52E ⁻¹⁰	1,42E ⁻⁰⁶	1,12E ⁶

Fonte: Elaborado pelo autor

Os revestimentos contendo PAni CTAB H são apresentados na Figuras 63b e na Tabela 12. Pelos resultados pode se concluir que o tempo de imersão não afeta consideravelmente as propriedades anticorrosivas do revestimento, uma vez que não há uma diferença significativa dos valores observados após mais de 1000 horas de análise. Considerando os valores de resistências, a amostra contendo 10 phr de PAni CTAB H apresentou valores duas ordens de grandeza acima daqueles obtidos para o revestimento com 30 phr, mais uma vez indicando que elevadas concentrações de carga podem atuar de forma negativa, prejudicando a eficiência do revestimento. Esse comportamento é corroborado pelo comportamento de C_r e C_{dc} , que apresentam valores significativamente maiores.

Tabela 12. Valores de R_c , C_r , C_{dc} e R_p obtidos do diagrama de Nyquist para revestimentos contendo PAni CTAB H e PAni CTAB 2H

Amostras	Concentração (phr)	Período (horas)	R_r ($\Omega.cm^2$)	C_r	C_{dc}	R_p
				($F.cm^2$)	($F.cm^2$)	($\Omega.cm^2$)
ER + PAni CTAB H	10	48	3,60E ⁴	4,42E ⁻¹¹	1,28E ⁻⁰⁶	1,24E ⁶
		170	2,00E ⁵	7,59E ⁻¹¹	5,62E ⁻⁰⁷	6,93E ⁵
		340	1,71E ⁵	6,71E ⁻¹¹	1,73E ⁻⁰⁶	6,96E ⁵
		1080	1,32E ⁵	6,55E ⁻¹¹	2,00E ⁻⁰⁶	7,96E ⁵
	30	48	1,67E ³	9,55E ⁻¹⁰	1,51E ⁻⁰⁴	1,06E ⁴
		170	3,09E ³	5,14E ⁻¹⁰	4,86E ⁻⁰⁵	3,28 E ⁴
		1080	3,09E ³	5,15E ⁻¹⁰	3,86E ⁻⁰⁵	4,13E ⁴
	1	48	6,72E ⁵	2,26E ⁻¹¹	3,39E ⁻⁰⁸	2,02E ⁷
		170	6,68E ⁵	1,71E ⁻¹¹	2,41E ⁻⁰⁸	3,75E ⁷
		340	5,62E ⁵	1,54E ⁻¹¹	2,35E ⁻⁰⁸	6,78E ⁷
		1080	7,33E ⁵	5,93E ⁻¹³	3,42E ⁻⁰⁸	4,66E ⁷
	ER + PAni CTAB 2H	10	48	4,49E ⁴	6,23E ⁻¹¹	5,16E ⁻⁰⁷
170			5,28E ⁴	6,71E ⁻¹⁰	6,53E ⁻⁰⁶	2,44E ⁵
340			6,77E ⁴	6,93E ⁻¹⁰	3,09E ⁻⁰⁶	2,93E ⁵
1080			6,86E ⁴	5,16E ⁻¹⁰	5,59E ⁻⁰⁶	2,15E ⁵
30		48	7,60E ³	4,66E ⁻⁹	3,34E ⁻⁵	4,77E ⁴
		170	1,08E ⁴	1,87E ⁻⁹	2,18E ⁻⁵	7,31E ⁴
		1080	1,32E ⁴	2,68E ⁻⁹	3,59E ⁻⁵	4,44E ⁴

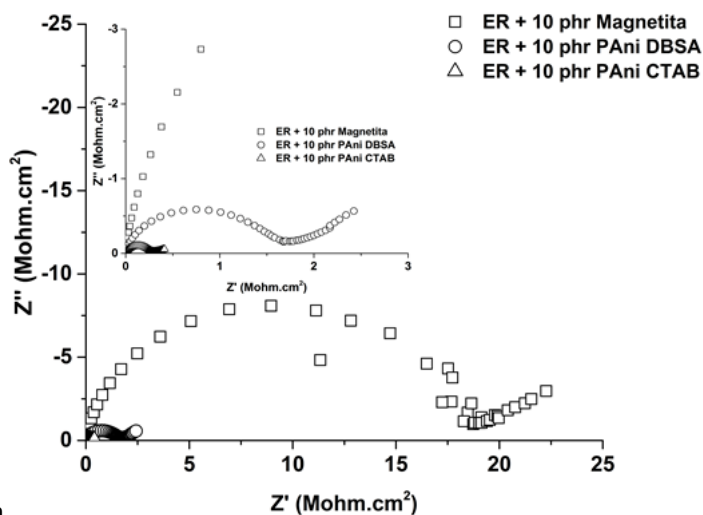
Fonte: Elaborado pelo autor

Os diagramas de Nyquist e seus respectivos 'fits' das amostras contendo 1 phr, 10 phr e 30 phr de PANi CTAB 2H são apresentados na Figuras 63d e na Tabela 12. Pelos resultados pode se concluir que o tempo de imersão não afeta consideravelmente as propriedades anticorrosivas do revestimento, ao contrário da quantidade de carga, que parece prejudicar o revestimento quando adicionada em maiores concentrações.

Assim como nos resultados apresentados anteriormente, o revestimento contendo menor teor de carga demonstra ser mais eficaz em proteger o substrato do início do processo corrosivo. Esse comportamento pode ser explicado pela maior dificuldade de formação de uma película uniforme devido a presença de cargas, desfavorecendo as propriedades de barreira do revestimento, o que facilita a difusão de espécies agressivas pelo revestimento, facilitando o início do processo corrosivo.

A Figura 64 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para os revestimentos contendo a PANi.DBSA pura e sintetizada com CTAB, com a magnetita pura. Os três revestimentos apresentam comportamento semelhante após 1080 horas de imersão, a formação de dois arcos capacitivos. No entanto o arco iniciado em maiores frequências para o revestimento contendo magnetita apresenta um diâmetro muito maior, evidenciando a melhor proteção contra a corrosão que esse revestimento proporciona.

Figura 64. Diagrama de Nyquist dos revestimentos contendo 10 phr de carga, após 1080 horas de imersão.



Fonte: Elaboração própria

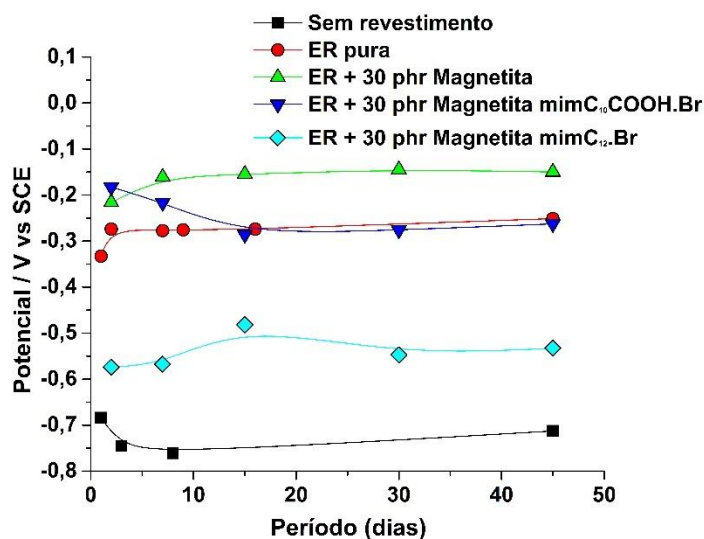
5.3.3 Magnetita funcionalizada com líquidos iônicos

Nesse item serão avaliadas as propriedades anticorrosivas dos revestimentos obtidos a partir da incorporação da magnetita e das magnetitas funcionalizadas com os líquidos iônicos mimC₁₂.Br e mimC₁₀COOH.br, em matriz epoxídica

5.3.3.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

A variação do potencial dos revestimentos contendo 30 phr de magnetita e magnetita funcionalizada com LI é apresentado na Figura 65. As amostras contendo magnetita e magnetita funcionalizada com mimC₁₀COOH.Br apresentaram valores de potencial próximos ou mesmo superiores aqueles observados para revestimento somente de epóxi pura, ao longo de todo período de imersão. Contudo, pelos resultados nota-se uma piora nos valores de potencial para os revestimentos contendo magnetita funcionalizada. Os revestimentos contendo as magnetitas funcionalizadas com mimC₁₀COOH.Br e mimC₁₂.Br apresentaram valores de potencial de -0,3 V e -0,55 V, respectivamente. No entanto, o potencial tendendo a valores maior nobres (para a magnetita sem funcionalização), mesmo com alta concentração de aditivos, pode ser um indicativo da atuação da magnetita como ferrugem protetora, tendo como característica a diminuição da diferença de potencial, fazendo com que haja uma redução na taxa de corrosão. A magnetita pode agir como ferrugem protetora, uma vez que ela é um dos produtos da corrosão do aço carbono.

Figura 65 - Variação do OCP x tempo de imersão em solução de 3,5% de NaCl dos revestimentos



Fonte: Elaborado pelo autor

5.3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Através da técnica de EIS foram avaliados o módulo de impedância e variação do ângulo de fase pelo diagrama de Bode dos revestimentos. Também foi observado pelo diagrama de Nyquist o circuito equivalente que descreve o comportamento dos revestimentos produzidos. A Figura 66 apresenta o diagrama de Bode da impedância e ângulo de fase pela frequência das amostras contendo 30 phr de magnetita, magnetita funcionalizada com os líquidos iônicos mim.c₁₂.br e mimC₁₀.COOH.Br, respectivamente, após 1080 horas de imersão.

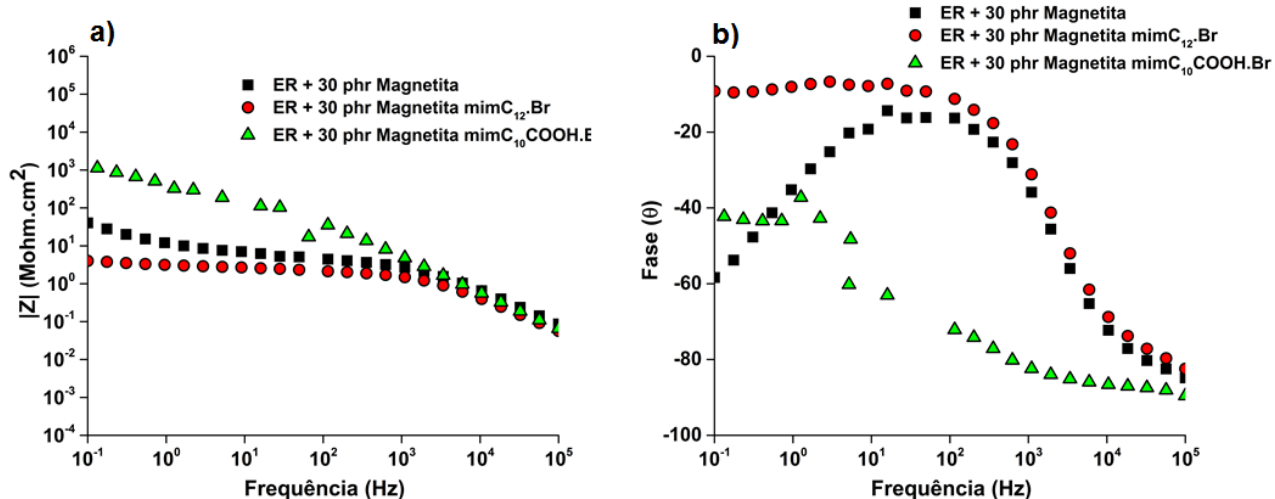
Do início do ensaio até aproximadamente 170 horas de imersão, o revestimento contendo magnetita não funcionalizada apresentou valores próximos 600 Mohm.cm² de módulo de impedância e 87° de ângulo theta, no entanto com o avanço do tempo de imersão, houve a diminuição da impedância chegando a valores próximos de 40 Mohm.cm². O revestimento contendo magnetita funcionalizada com o líquido iônico mimC₁₂.Br apresentou valores menores do que aqueles observados para a magnetita pura, o módulo de impedância decaiu de 20 Mohm.cm² para 5 Mohm.cm², ao longo de 1080 horas de ensaio. A comparação desses resultados demonstra que a funcionalização da magnetita com esse líquido iônico não foi benéfica para as propriedades anticorrosivas do revestimento.

Os melhores resultados de módulo de impedância foram observados para a magnetita funcionalizada com $\text{mimC}_{10}\text{COOH.Br}$, no início do ensaio o revestimento apresentou valores próximos a $20,000 \text{ Mohm.cm}^2$ e após 1080 horas os valores ainda se apresentavam altos, apresentando valores próximos a 1200 Mohm.cm^2 , indicando um grande aumento na capacidade anticorrosiva do revestimento.

Através dos diagramas Nyquist foram propostos dois circuitos equivalentes que visam exemplificar o comportamento dos revestimentos. O primeiro circuito proposto é apresentado na Figura 67a, onde R_s é a resistência da solução, CPE_{re} é o elemento de fase constante referente ao revestimento, R_c é a resistência do revestimento, CPE_{dc} é o elemento de fase constante referente a dupla camada e R_p a resistência a polarização. O segundo é apresentado na Figura 67b, onde R_s é a resistência da solução, CPE_{re} é o elemento de fase constante referente ao revestimento, R_c é a resistência do revestimento. Os diagramas de Nyquist e seus respectivos 'fits' são apresentados na Figura 68, para análises após 1080h de imersão.

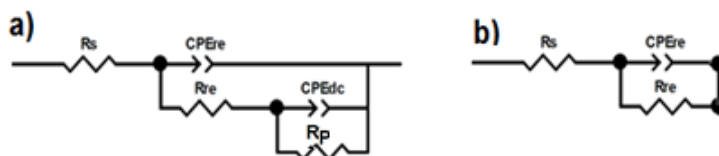
Os resultados com 48 horas de imersão indicam que já existe difusão do eletrólito pelo revestimento, especialmente para amostras de magnetita e magnetita $\text{mimC}_{12}\text{.Br}$. Através da extrapolação em direção ao eixo da impedância real (Z') do primeiro e segundo arco capacitivo, podemos obter a resistência dos revestimentos e à polarização, respectivamente. O revestimento contendo magnetita $\text{mimC}_{10}\text{COOH.Br}$ apresenta somente um arco capacitivo iniciado em altas frequências, indicando que (ao contrário dos outros revestimentos), não houve penetração da água no seu interior. Esse comportamento é caracterizado pelo circuito equivalente apresentado na Figura 67b.

Figura 66 – Diagrama de Bode da a) impedância pela frequência, b) ângulo de fase pela frequência dos revestimentos, após 1080 horas de imersão.



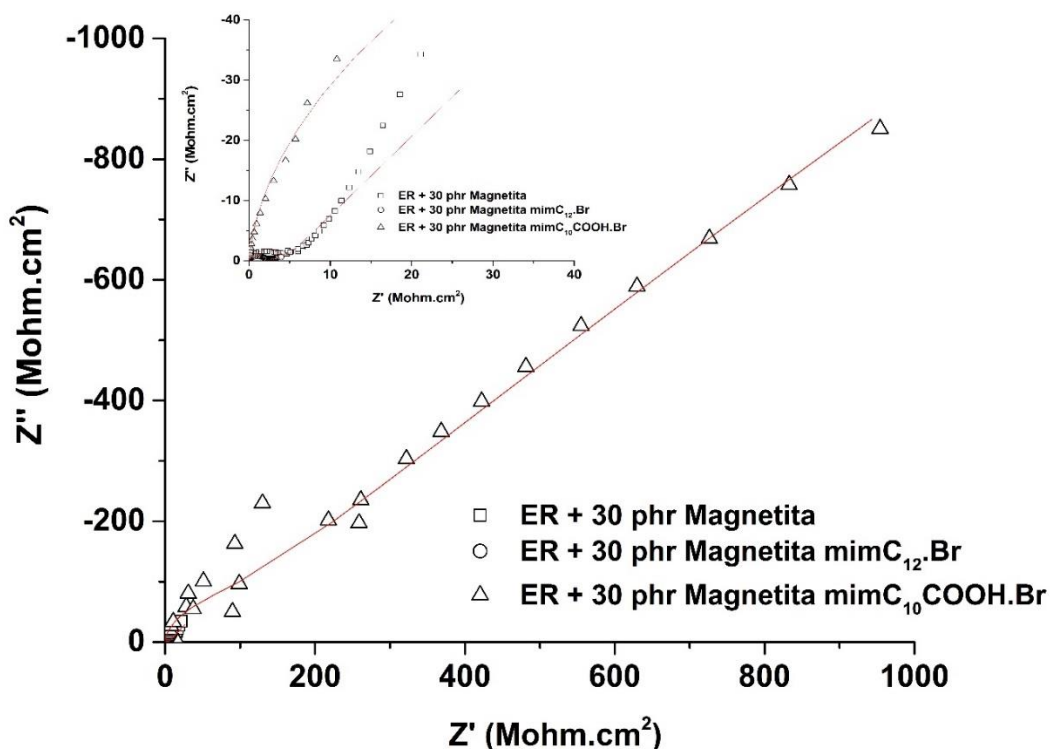
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 67 – Circuito equivalente referente ao comportamento dos revestimentos: a) Magnetita, magnetita mimC₁₂.Br e b) Magnetita mimC₁₀COOH.Br



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 68 – Diagrama de Nyquist dos revestimentos após 1080 horas de imersão



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados de R_c , C_R , C_{DC} e R_{TC} obtidos do diagrama de Nyquist para revestimentos são apresentados na Tabela 13.

O revestimento contendo 30 phr de magnetita apresentou valores de resistência do revestimento e da dupla camada duas ordens de grandeza superiores ao revestimento contendo magnetita mimC₁₂.Br, até 170 horas de imersão. Já o revestimento contendo a magnetita mimC₁₀.COOH.Br apresentou valores de resistência do revestimento até quatro ordens de grandeza superiores aos verificados para os outros revestimentos, indicando maior proteção anticorrosiva. A maior resistência observada para esse revestimento pode estar relacionada ao caráter hidrofóbico do líquido iônico utilizado na funcionalização (MESTROM *et al.*, 2015), dificultando a permeação da água pela película do revestimento.

Tabela 13. Valores de R_c , C_R , C_{DC} e R_p dos revestimentos

Amostras	Concentração (phr)	Período (horas)	R_r ($\Omega.cm^2$)	C_r ($F.cm^2$)	C_{dc} ($F.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)
Magnetita	30	48	1,25E ⁸	2,56E ⁻¹¹	1,82E ⁻⁹	8,74E ⁸
		170	1,27E ⁸	7,45E ⁻¹⁰	4,37E ⁻⁹	3,64E ⁸
		340	1,05E ⁷	3,20E ⁻¹¹	1,10E ⁻⁸	1,43E ⁸
		720	3,55E ⁶	3,07E ⁻¹¹	3,39E ⁻⁸	4,68E ⁷
		1080	4,40E ⁶	3,28E ⁻¹¹	3,76E ⁻⁸	4,22E ⁷
Magnetita mimC₁₂.Br	30	48	2,35E ⁶	3,50E ⁻¹¹	5,73E ⁻⁹	1,24E ⁷
		170	2,23E ⁶	3,69E ⁻¹¹	2,23E ⁻⁸	9,92E ⁶
		340	1,80E ⁷	5,78E ⁻¹¹	2,65E ⁻⁸	4,51E ⁷
		720	1,92E ⁶	4,28E ⁻¹¹	1,64E ⁻⁷	7,30E ⁶
		1080	1,82E ⁶	5,99E ⁻¹¹	2,01E ⁻⁷	7,91E ⁶
Magnetita mimC₁₀COOH.Br		48	2,72E ¹⁰	5,83E ⁻¹¹	-	-
		170	2,07E ¹⁰	7,67E ⁻¹¹	-	-
		340	1,75E ¹⁰	9,05E ⁻¹¹	-	-
		720	7,06E ⁹	2,25E ⁻¹⁰	-	-
		1080	2,59E ⁸	2,07E ⁻¹⁰	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor

6 CONCLUSÕES

Foi observado na síntese da polianilina na presença do CTAB, que pode haver uma relação ótima entre o ácido utilizado na protonação do polímero condutor e o emulsificante catiônico (CTAB/DBSA = 0,5). Relação que pode ter induzido a formação de estruturas lamelares, que por consequência podem ter influenciado diretamente em outras propriedades da PANi, como a condutividade e a blindagem eletromagnética. Em relação a dispersão em resina epoxídica, notou-se que a síntese realizada com maior concentração de emulsificante (CTAB/DBSA = 0,7) foi mais facilmente dispersa, também apresentando maiores valores de condutividade.

Com relação aos híbridos sintetizados, a presença da magnetita agiu de forma negativa em relação a condutividade dos híbridos e positiva em relação a estabilidade térmica e capacidade de absorção de eletromagnética, quando dispersas em resina epoxídica. As análises eletroquímicas indicaram que a quantidade elevada de híbridos no revestimento foi prejudicial para a capacidade anticorrosiva. Conforme indicado pelas análises eletroquímicas, os melhores resultados foram observados para os revestimentos contendo 1phr de híbrido.

A funcionalização da magnetita com o LI mimC₁₂.Br provocou mudanças no tamanho de partícula, que pode ter sido induzida pela característica hidrofílica do LI. A dispersão da magnetita e da magnetita funcionalizada com o LI mimC₁₀COOH.Br apresentaram as melhores propriedades anticorrosivas, indicado pelo alto valor de resistência que os revestimentos apresentaram mesmo após 1080 horas de imersão.

Considerando todos os sistemas utilizados nesta Tese, o melhor desempenho anticorrosivo foi alcançado quando se utilizou revestimentos contendo somente magnetita, principalmente a modificada com o líquido iônico mimC₁₀COOH.Br. Esse melhor resultado provavelmente é decorrente da atuação desse aditivo como ferrugem protetora, combinado ao caráter hidrofóbico provocado pela presença do líquido iônico.

7 SUGESTÕES

- Analisar o comportamento eletromagnético dos compósitos curados com anidrido;
- Realizar a síntese dos híbridos utilizando a razão molar CTAB/DBSA = 0,7;
- Produzir compósitos e revestimentos contendo a mistura física de magnetita e PANi;
- Produzir compósitos e revestimentos contendo a mistura física de magnetita funcionalizada com líquidos iônicos e PANi;
- Desenvolver híbridos a partir da síntese *in situ* da PANi na presença das magnetitas funcionalizadas com líquidos iônicos.
- Analisar a influência do agente de cura no comportamento eletroquímico dos revestimentos obtidos.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, M.H; ZISSIMOS, A.M; HUDDLESTON, J.G; WILLAUER, H.D; ROGERS, RD; ACREE, W.E. Some novel liquid partitioning systems: Water-ionic liquids and aqueous biphasic systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Londres, v,42 p.413-418, 2003. Disponível em :<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie020520y>>. Acesso em: 13 mar. 2016

ALMADA, G. F. **Estudo da Proteção à Corrosão pelo uso de Polímeros Condutores**. 2007. 116f. Dissertação (Mestre em Ciências, Físico-química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ANGELOPOULOS M. Conducting polymers in microelectronics. **IBM Journal of Research and Development**, [S.I], v. 45, n.1, p.57-75, 2001. Disponível em <<http://nano.teicrete.gr/Microelectronics/Conducting%20Polymers%20in%20Microelectronics.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2016

ARMELIN, E.; OCAMPO, C.; LIESA, F.; IRIBARREN, J. I.; RAMIS, X.; ALEMÁN, C. Study of epoxy and alkyd coatings modified with emeraldine base form of polyaniline. **Progress in Organic Coatings** [S.I], v. 58, n.4, p. 316–322, 2007. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944007000100> >. Acesso em: 30 jan.2016.

ARMELIN, E.; ALEMÁN, C.;IRIBARREN, J.I. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. **Progress in Organic Coatings**, [S.I], v.65, n.1, p.88-93, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944008002610>> Acesso em: 2 abr. 2016

BAGHERZADEH, M. R.; MAHDAVI, F.; GHASEMI, M.; SHARIATPANAHI, H.; FARIDI, H. R. Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, Tehran, v. 68, n. 4, p. 319–322, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944010000834>>. Acesso em: 13 nov. 2015.

BALDISSERA, A.F., MIRANDA K.L., BRESSY C., MARTIN, C., MARGAILLAN, A., FERREIRA, C.A., Using conducting polymers as active agents for marine antifouling paints, **Materials Research**, [S.I], v.18, p.1129–1139, 2015. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392015000601129&script=sci_abstract>. Acesso em: 10 mar. 2017

BARRA, G. M. O.; **Preparação e caracterização de polianilina e sua mistura com copolímeros de etileno-acetato de vinila**. 2001. 141f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia de Polímeros - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

BICAK, N., B.F. SENKAL, E. SEZER, Preparation of organo-soluble polyanilines in ionic liquid. **Synthetic Metals**, [S.I.], v.155, n.1, p.105, 2005. Disponível em < <http://web.itu.edu.tr/~bicak/Papers/74.pdf>> Acesso em: 20 mar. 2016

BIENKOWSKI, K. **Polyaniline and its derivatives doped with Lewis acids: Synthesis and spectroscopic properties**. 2006. 113f. Dissertação (Mestrado). Warsaw University of technology, Joseph Fourier University, Grenoble I. Varsovie, 2006. Disponível em < http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/08/41/84/PDF/Thesis_Krzysztof_Bienkowski.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2016

BHADRA S, SINGHA NK, KHASTGIR D. Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity. **Synthetic metals**, [S.I.], v.54, p. 156, 2006. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677906001871>>. Acesso em: 18 jun. 2016

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, Jeonju, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000355>>. Acesso em: 10 jul. 2016.

BHAIRI, S. M. Detergents – A Guide to the Properties and Uses of Detergents in Biological Systems. **Calbiochem-Novabiochem Corporation**. La Jolla, 2001. Disponível em < http://wolfson.huji.ac.il/purification/PDF/detergents/calbiochem_detergents.pdf>. Acesso em: 5 mai. 2016

CALHEIROS, L. F.; SOARES, B. G.; BARRA, G. M. O.; LIVI, S. Ionic liquid e Assisted emulsion polymerization of aniline in organic medium. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.] v.179, p.194-203, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.05.028>. Acesso em: 8 mai. 2017

CARSWELL, A.D.W., E.A. O'REAR, B.P. Grady, Adsorbed surfactants as templates for the synthesis of morphologically controlled polyaniline and polypyrrole nanostructures on flat surfaces: From spheres to wires to flat films. **Journal of The American Chemical Society**, [S.I.], v.125, n.48, p.14793, 2003. Disponível em < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0365983?journalCode=jacsat>>. Acesso em: 18 ago. 2016

CHAUDHARY F.V., KAUR A., Surfactant directed polyaniline nanostructures for high performance sulphur dioxide chemiresistors: effect of morphologies, chemical structure and porosity, **RSC Advances**, Nova Delhi, v.6 p. 95349–95357, 2016. Disponível em < http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2016/RA/C6RA14113G?utm_source=feedburner&utm_medium=feed&utm_campaign=Feed%3A+rsc%2FRA+RSC+Adv.+latest+articles%29#!divAbstract>. Acesso em: 18 jan. 2017

CHEN, S. A.; HWANG, G.W. Water-Soluble Self-Acid-Doped Conducting Polyaniline - Structure and Properties. **Journal of the American Chemical Society**, [S.I.], v. 117, n. 40, p. 10055–10062, 1995. Disponível em: <http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=1DJ11mifp327eJli4dA&page=13&doc=126>. Acesso em: 21 jul. 2015

CHO, M. S.; PARK, S. Y.; HWANG, J. Y.; CHOI, H. J. Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles. **Materials Science and Engineering C**, Incheon, v. 24, n. 1–2, p. 15–18, 2004. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493103000857>>. Acesso em: 23 abr. 2016

CORRÊA, A. G. (2009) **Química verde: fundamentos e aplicações**. 1.ed. São Carlos: EDUFSCar, v.1. 200p.

DIAS, J. C. **Obtenção de revestimentos absorvedores de radiação eletromagnética (2–18 GHz) aplicados no setor aeronáutico**. 2000. 174 f. Tese (Doutorado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA – São José dos Campos, São Paulo, 2000.

DeBERRY, DAVID W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. **Journal of the Electrochemical Society**, [S.I.] v. 132, n. 5, p. 1022-1026, 1985. Disponível em < <http://jes.ecsdl.org/content/132/5/1022>>. Acesso em: 23 abr. 2016

DU, X. S.; XIAO, M.; MENG, Y. Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites, **European Polymer Journal**, [S.I.], v.40, n.7, p.489–1493, 2004. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305704000692>>. Acesso em: 15 jun. 2016

DAVIS, J.H - Task-specific ionic liquids - **Chemistry Letters**, [S.I.], v. 33, n. 9, p.1072-1077, 2004. Disponível em < <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/task-specific-ionic.html>>. Acesso em: 10 fev. 2017

DING, Y.; PADIAS, A.B.; HALL, H.K. JR. Chemical Trapping Experiments Support a cation Radical Mechanism for the oxidative polymerization of aniline. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, [S.I.], v.37, p. 2569-2579, 1999. Disponível em < [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990715\)37:14%3C2569::AID-POLA30%3C3E3.0.CO;2-N/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1099-0518(19990715)37:14%3C2569::AID-POLA30%3C3E3.0.CO;2-N/abstract)>. Acesso em: 22 ago. 2016

DINIZ, F. B.; ANDRADE, G. F. De; MARTINS, C. R.; AZEVEDO, W. M. De. A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, Recife, v. 76, n. 5, p. 912–916, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.010>>.

DONATO, R. K.; MIGLIORINI, M. V.; BENVENÚ, M. a.; DUPONT, J.; GONÇALVES, R. S.; SCHREKKER, H. S. The electrochemical properties of a platinum electrode in functionalized room temperature imidazolium ionic liquids. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Porto Alegre, v. 11, n. 11, p. 1481–1487, 2007. Disponível em < <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10008-007-0304-6.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2017

DUPONT, J., DE SOUZA, R. F., SUAREZ, P. A Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 102, p. 3667–92, 2002. Disponível em < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr010338r?journalCode=chreay>>. Acesso em: 5 fev. 2017

EARLE, M. J.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; GILEA, M. A; LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N.; MAGEE, J. W.; SEDDON, K. R.; WIDEGREN, J. A. The distillation and volatility of ionic liquids. **Nature**, [S.I.], v. 439, n. 7078, p. 831–4, 16, 2006. Disponível em < <http://www.nature.com/nature/journal/v439/n7078/abs/nature04451.html>>. Acesso em: 16 jul. 2016

ECCO, L.G. **Efeito do surfactante nas propriedades físico-químicas de blendas TPU/PPy**. 2011, 82f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Disponível em < <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/95923?show=full>> Acesso em: 5 mar. 2017

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. De; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. De. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, [S.I.], v. 11, p. 13–18, 2000. Disponível em < <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>> Acesso em: 5 mar. 2016

FEI, ZF; GELDBACH, TJ; ZHAO, DB; DYSON, PJ - From dysfunction to bis-function: On the design and applications of functionalised ionic liquids - **Chemistry-A European Journal**, [S.I.], v.12, n.8, p.2123-2130, 2006. Disponível em < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200500581/abstract>>. Acesso em: 6 mar. 2017

GAO, H.X., et al... Aqueous/ionic liquid interfacial polymerization for preparing polyaniline nanoparticles. **Polymer**, v.45, n.9, p.3017-3019, [S.I.], 2004. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104002071>>. Acesso em: 20 fev. 2017

GAZOTTI, W. A. JR.; DE PAOLI, M.A. High yield preparation of a soluble polyaniline derivative; **Synthetic Metals**, [S.I.], v.80; p.263 – 269, 1996. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379677996802128>>. Acesso em: 9 mar. 2017

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001. 183 p.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 358p.a

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 358p.b

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 358p.c

GOSPODINOVA, N; TERLEMEZYAN, L. Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline. **Program of Polymer Science**, [S.I.], v,23, p.1443 – 1484, 1998. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670098000082>>. Acesso em: 30 abr. 2016

GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L.; MOKREVA, P.; KOSSEV, K. On the mechanism of oxidative polymerization of aniline. **Polymer**, [S.I.], v. 34, n. 11, p. 2434–2437, 1993. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670098000082>>. Acesso em: 25 jul. 2016

GOSPODINOVA, N; MOKREVA, P.; TERLEMEZYAN, L. Chemical Oxidative Polymerization of aniline in aqueous medium without added acids. **Polymer**, [S.I.], v.34, n.11, p.2438-2439, 1993. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619390835X>>. Acesso em: 14 mar. 2016

GUO, J.; ZHANG, X.; GU, H.; WANG, Y.; YAN, X.; DING, D.; LONG, J.; TADAKAMALLA, S.; WANG, Q.; KHAN, M. A.; LIU, J.; ZHANG, X.; WEEKS, B. L.; SUN, L.; YOUNG, D. P.; WEI, S.; GUO, Z. Reinforced magnetic epoxy nanocomposites with conductive polypyrrole nanocoating on nanomagnetite as a coupling agent. **RSC Advances**, [S.I.], v. 4, n. 69, p. 36560, 2014. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA07359B>. >. Acesso em: 14 mar. 2016

GUO, H.; CHEN, J.; XU, Y. Hb-induced biocatalyzed synthesis of water-soluble polyaniline nanocomposites with controlled handedness in DBSA–CTAB mixed micelle solutions. **Synthetic Metals**, [S.I.], v. 205, p. 169–174, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037967791500154X>>. Acesso em: 16 set. 2015.

HAN, D.H.; WANG, J.P.; LUO, H.L. Crystallite size effect on saturation magnetization of fine ferrimagnetic particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [S.I.], v. 136, n. 1-2, p. 176-182, 1994. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885394904626>>. Acesso em: 18 set. 2015.

HAKANSSON, E.; LIN, T.; WANG, H.; KAYNAK, A. The Effects of Dye Dopants on the Conductivity and Optical Absorption Properties of Polypyrrole. **Synthetic Metals**, [S.I.], v. 156, p. 1194-1202, 2006. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677906001962>>. Acesso em: 30 ago. 2016

HOEBEN, F. J. M.; JONKHEIJM, P.; MEIJER, E. W.; SCHENNING, A. P. H. J. About supramolecular assemblies of pi-conjugated systems. **Chemical reviews**, [S.I.], v. 105, n. 4, p. 1491–546, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr030070z>>. Acesso em: 2 set. 2015.

HSUEH, H.; CHEN, C. Preparation and properties of LDHs / epoxy nanocomposites. **Polymer**, [S.I.], v. 44, n. 0, p. 5275–5283, 2003. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103005792>>. Acesso em: 1 jul. 2016

HU, X.; BAO, H.; WANG, P.; JIN, S.; GU, Z. Mechanism of formation of polyaniline flakes with high degree of crystallization using a soft template in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. **Polymer International**, [S.I.], v. 61, n. 5, p. 768–773, 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pi.4137>>. Acesso em: 3 jan. 2016.

HUDDLESTON, J. G.; WILLAUER, H. D.; SWATLOSKI, R. P.; VISSER, A. E.; ROGERS, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for “ clean ” liquid – liquid extraction. **Chemical Communications**, [S.I.], v.16, p.1765-1766, 1998. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1998/CC/A803999B#divAbstract>>. Acesso em: 2 ago. 2015.

JARAMILLO-TABARES, B. E.; ISAZA, F. J.; TORRESI, S. I. C. de. Stabilization of polyaniline by the incorporation of magnetite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.] v. 132, n. 2–3, p. 529–533, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411009813>>. Acesso em: 25 jan. 2015.

JAIN, F.C., ROSATO, J.J., KALONIA, K.S., AGARWALA, V.S. Formation of an active electronic barrier at al/semiconductor interfaces: a novel approach in corrosion prevention. **Corrosion**, Pensilvania, v.42, n.12, p.700-707, 1986. Disponível em: <<http://www.corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/1.3583044?code=nace-prem-site&journalCode=corr>>. Acesso em: 12 ago. 2015.

JEEVANANDA T.; PALANIAPPAN, S.; SIDDARAMAIAH. Electrical, mechanical and thermal properties of polyaniline-epoxy novolac composite materials. **Journal of Polymer Materials**, [S.l.], v.17, n.3, p.313-317, 2000. Disponível em < <http://203.199.182.84:8080/jspui/handle/123456789/3824>>. Acesso em: 9 mar. 2017

JENG, H-T.; GUO, G. Y. First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe₃O₄. **Physical Review B**, [S.l.], v. 65, n. 9, p. 094429-094437, 2002. Disponível em < <http://www.phys.nthu.edu.tw/~jeng/paper/02/PRB65.094429.pdf>>. Acesso em: 9 mar. 2017

JIA, W.; TCHOUDAKOV, R.; SEGAL, E.; JOSEPH, R.; NARKIS, M.; SIEGMANN, A. Electrically conductive composites bases on epoxy resin with polyaniline –DBSA fillers. **Synthetic Metals**, [S.l.], v.132, p.269-278, 2003. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677902004605>>. Acesso em: 9 mar. 2017

JOHNSON, K. E. What's an Ionic Liquid? **Electrochemistry**, [S.l.], v. Spring, p. 38–41, 2007. Disponível em: < https://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr07/spr07_p38.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2017

KARUNAKARAN C.; SENTHILVELAN S. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: oxidation of aniline. **Electrochemistry Communications**, Nova York, v. 8, n. 1, p. 95-101, 2006. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248105003371>>. Acesso em: 11 mar. 2016

KATHIRGAMANATHAN, P., Curable Electrically Conductive Resins With Polyaniline Fillers. **Polymer**, [S.l.], v.34, n.13, p.2907-2908, 1993. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619390141V>>. Acesso em: 9 mar. 2017

KLINGSHIRN, M; SPEAR, S. K.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Ionic liquids as solvent and solvent additives for the synthesis of sol-gel materials - **Journal of Materials Chemistry**, [S.l.], v.15, n.48, p.5174-5180, 2005. Disponível em < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/jm/b508927a>>. Acesso em: 10 mar. 2017

KOO, Y. K.; KIM, B. H.; PARK, D. H.; JOO, J. Electrochemical polymerization of polypyrrole nanotubes and nanowires in ionic liquid. **Molecular Crystals And Liquid Crystals**, [S.l.], v.425, p. 333-338, 2004. Disponível em < <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15421400490506496?journalCode=gmcl20#.UhesidKkqAY>> Acesso em: 2 fev. 2017

LEE, G. J.; LEE, S. H.; AHN, K. S.; KIM, K. H. Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole with Improved Electrical Conductivity. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v.84, p.2583–2590, 2002. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.10281/abstract>>. Acesso em: 20 mar. 2017

LEE, J. Y.; SONG, K. T.; KIM, S. Y.; KIM, Y. C.; KIM, D. Y.; KIM, C. Y. Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole. **Synthetic Metals**, [S.I.], v.84, p. 137-140, 1997. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677997806832>>. Acesso em: 25 fev. 2017

LEE, S. G - Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications - **Chemical Communications**, [S.I.], v.10, p.1049-1063, 2006. Disponível em <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2006/cc/b514140k>>. Acesso em: 15 abr. 2016

LEE, Y. H.; LEE, J. Y.; LEE, D. S. A Novel Conducting Soluble Polypyrrole Composite With a Polymeric Co-Dopant. **Synthetic Metals**, [S.I.], v. 114, p. 347-353, 2009. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037967790000268X>>. Acesso em: 22 jan. 2017

LEWANDOWSKI, A; SWIDERSKA, A. Solvent-free double-layer capacitors with polymer electrolytes based on 1-ethyl-3-methyl-imidazolium triflate ionic liquid **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, [S.I.], v.82, n.4, p.579-584, 2006. Disponível em <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00339-005-3396-9>>. Acesso em: 3 abr. 2017

LI, M. C.; MA, C. A.; LIU, B. Y.; JIN, Z. M. A novel electrolyte 1-ethylimidazolium trifluoroacetate used for electropolymerization of aniline. **Electrochemistry Communications**, [S.I.], v.7, n.2, p.209-212, 2005 Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248104003340>>. Acesso em: 20 mar. 2017

LIU, J.M.X. WAN, J. Synthesis, characterization and electrical properties of microtubules of polypyrrole synthesized by a template-free method. **Journal of Materials Chemistry**, v.11, n.2, p.404-407, [S.I.], 2001. Disponível em <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2001/jm/b008026h>>. Acesso em: 19 jun. 2016

LONG, Y.; CHEN, Z.; WANG, N.; MA, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, L.; WAN, M. Electrical conductivity of a single conducting polyaniline nanotube. **Applied Physics Letters**, [S.I.], v.83, n.9, p.1863-1865, 2003. Disponível em <http://apl.aip.org/resource/1/applab/v83/i9/p1863_s1?isAuthorized=no>. Acesso em: 24 nov. 2016

LONG, Y.; CHEN, Z.; WANG, N.; ZHANG, Z.; WAN, M. Resistivity study of polyaniline doped with protonic acids. **Physica**, [S.I.], v.325, p.208-213, 2003. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452602015260>>. Acesso em: 9 nov. 2016

LU, W.-K.; ELSENBÄUMER, R. L.; WESSLING, B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. **Synthetic Metals**, [S.I.], v. 71, n. 1–3, p. 2163–2166, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037967799403204J>>. Acesso em: 22 set. 2015.

LU, J.; MOON, K.-S.; KIM, B.-K.; WONG, C. P. High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications. **Polymer**, [S.I.], v.48, n.6, p.1510-1516, 2007. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107000778>>. Acesso em: 9 out. 2016

MATTOSO, L. H. C. Polyanilines: Synthesis, structure and properties. **Quimica Nova**, São Carlos, v.19, n.4, 1996. Disponível em < http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol19No4_388_v19_n4_09.pdf>. Acesso em: 9 out. 2016

MARKEVICH, E.; BARANCHUGOV, V.; AURBACH, D. On the possibility of using ionic liquids as electrolyte solutions for rechargeable 5 V Li ion batteries - **Electrochemistry Communications**, [S.I.], v.8, n.8, p.1331-1334, 2006. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248106002244>>. Acesso em: 9 abr. 2016

MARINS, J. A.; MIJA, A.; PIN, J.-M.; GIULIERI, F.; SOARES, B. G.; SBIRRAZZUOLI, N.; LANÇON, P.; BOSSIS. Anisotropic reinforcement of epoxy-based nanocomposites with aligned magnetite-sepiolite hybrid nanofiller. **Composites Science and Technology**, [S.I.] v. 112, p. 34–41, 2015. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353815001074?via%3Dihub>> Acesso em 13 jul.2017

MARTINS, P.R.A.; **Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos Orgânicos Contendo Polímero Condutor e Ferrugens Protetoras, em Atmosferas Urbana e Rural**. 2003. 151f Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

MCEWEN, A. B.; NGO, H. L.; LECOMPTE, K.; GOLDMAN, J. L. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.I.], v.146, n.5, p.1687-1695, 1999. Disponível em < <http://jes.ecsdl.org/content/146/5/1687.abstract>>. Acesso em: 8 abr. 2016.

MENGOLI, G; MUNARI, M.T; BIANCO, P; MUSIANI, M.M. Anodic synthesis of polyaniline coatings onto Fe sheets. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.] v. 26, n.12, p.4247-4257, 1981. Disponível em < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1981.070261224/full>>. Acesso em: 01 abr. 2017.

MESTROM L, LENDERS JJM, GROOT R De, HOOGHOUDT T, SOMMERDIJK NAJM, ARTIGAS MV. Stable ferro fluids of magnetite nanoparticles in hydrophobic ionic liquids. **Nanotechnology**, [SI], v.26, n.28, 2015. Disponível em < <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/26/28/285602/pdf>>. Acesso em: 02 abr. 2017.

MIGOWSKI, P; DUPONT, J - Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids - **Chemistry-a European Journal**, [S.I.], v.13 , n.1, p.32-39, 2007. Disponível em < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200601438/pdf>>. Acesso em: 8 abr. 2016.

MIAO, Z., WANG Y, LIU Z, HUANG J, HAN B, SUN Z, DU J. Synthesis of polyaniline nanofibrous networks with the aid of an amphiphilic ionic liquid. **Nanoscience and Nanotechnology**, [S.I.], v.6 p.227–230, 2006. Disponível em < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16573100>>. Acesso em: 10 abr. 2016.

MURRAY, P. S.; RALPH, S. F.; TOO, C. O.; WALLACE, G. G. Electrosynthesis of novel photochemically active inherently conducting polymers using an ionic liquid electrolyte. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v.51, n.12, p.2471-2476, 2006. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605008169>>. Acesso em: 2 mai. 2016.

NGUYEN, T. D., ANH NGUYEN, T., PHAM, M.C., PIRO, B., NORMAND B., TAKENOUTI.H. Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S.I.] v.572, p. 225–234, 2004. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072803005874>>. Acesso em: 12 mar. 2016.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.I.], v. 183, p. 419–437, 2002. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116901004654>>. Acesso em: 19 mai. 2017.

OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; KOVÁŘOVÁ, J.; STEJSKAL, J. Synthesis And Structural Study of Polypyrroles Prepared in the Presence Of Surfactants. **Synthetic Metals**, [S.I.], v.138, p. 447-455, 2003. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677902004988>>. Acesso em: 3 mar. 2017.

PAPAGEORGIU, N.; ATHANASSOV, Y.; ARMAND, M.; BONHOTE, P.; PETERSON, H.; AZAM, A.; GRAETZEL, M. The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications - **Journal of The Electrochemical Society**, [S.I.], v.143, n.10, p.3099-3108, 1996. Disponível em < <http://jes.ecsdl.org/content/143/10/3099.full.pdf>>. Acesso em: 18 mai. 2016.

PARVULESCU, V.; HARDACRE, C - Catalysis in ionic liquids. **Chemical Reviews**, [S.I.], v.107, n.6, p. 2615-2665, 2007. Disponível em < <http://aevnmont.free.fr/SACH-BOOKS/Organic%20Chemistry/Catalysis%20in%20Ionic%20Liquids.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

PEREIRA, E. C. L.; SOARES, B. G. Conducting epoxy networks modified with non-covalently functionalized multi-walled carbon nanotube with imidazolium-based ionic liquid. v. 43976, p. 1–9, 2016. Disponível em < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.43976/abstract>>. Acesso em: 2 mai. 2017.

PICCIANI, P. H. S. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados a base de polímeros condutores para aplicação em sensores** Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação de Ciência e Tecnologia de Polímeros - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PINGSHENG, H.; XIAOHUA, Q.; CHUNE, L. Electric and dielectric properties of polyaniline. **Synthetic Metals**, [S.I.], v.57, n.2–3, p.5008–5013, 1993. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037967799390854P>> Acesso em: 25 abr. 2016.

POUGET, J. P.; JOZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G. X-ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, [S.I.], v. 24, p.779-789, 1991. Disponível em < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00003a022>>. Acesso em: 15 abr. 2016.

QIU, H.; WAN, M.; MATTHEWS, B.; DAI, L.. Conducting polyaniline nanotubes by template-free polymerization. **Macromolecules**, [S.I.], v.34, n.4, p.675-677, 2001. Disponível em < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma001525e?journalCode=mamobx>>. Acesso em: 1 ago. 2016.

RAO P.S, SUBRAHMANYA, S.; SATHYANARAYANA, D.N. Synthesis by inverse emulsion pathway and characterization of conductive polyaniline–poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends. **Synthetic Metals**, [S.I.], v.139, p.397–404, 2003. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677903001929>>. Acesso em: 3 sep. 2016.

ROGERS, R.D.; SEDDON, K.R. Ionic liquids - Solvents of the future? **Science**, [S.I.], v.302, n.5646, p.792-793, 2003. Disponível em < <http://www.sciencemag.org/content/302/5646/792.full>>. Acesso em: 1 mar. 2016.

ROUCOUX, A; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts, **Chemical Reviews**, [S.I.], v.102, n.10, p.3757-3778, 2002. Disponível em <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr010350j?journalCode=chreay>>. Acesso em: 5 dez. 2016.

SAI RAM, M.; PALANIAPPAN, S. A process for the preparation of polyaniline salt doped with acid and surfactant groups using benzoyl peroxide. **Journal of Materials Science**, [S.I.], v. 39, n. 9, p. 3069–3077, 2004. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/B:JMSC.0000025834.43498.cf>>. Acesso em: 30 dez. 2015.

SANTOS, S. D. O. **Formulação e Ensaio de Tintas com Base na Tecnologia de Ferrugem Protetora para Emprego em Ambiente Antártico**. 2005, 167f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

SANTOS, S.D.O. **Composition Intended To Be Applied In Steels For Corrosion Protection Of Their Surfaces And Process For Preparing The Same**. US n. 8,187,499 B2. 29 de Maio, 2012. Disponível em: <<https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US20090020729.pdf>>. Acesso em: 1 dez. 2015.

SATHIYANARAYANAN, S.; AZIM, S. S.; VENKATACHARI, G. Preparation of polyaniline–Fe₂O₃ composite and its anticorrosion performance. **Synthetic Metals**, [S.I.] v. 157, n. 18–20, p. 751–757, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677907001798>>. Acesso em: 15 jun. 2014.

SATO, T.; BANNO, K.; MARUO, T.; NOZU, R. New design for a safe lithium-ion gel polymer battery; **Journal of Power Sources**, [S.I.], v.152, n.1, p. 264-271, 2005. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305005641>>. Acesso em: 1 sep. 2016.

SCHOCH J.R. Update on electrically conductive polymers and their applications. **IEEE Electric Insulation Magazine**, [S.I.], v.10, p.29–32, 1994. Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/login.jsp?tp=&arnumber=285420&url=http%3A%2F%2Fieeexplore.ieee.org%2Fxppls%2Fabs_all.jsp%3Farnumber%3D285420>. Acesso em: 6 mai. 2016.

SCHREKKER, H. S.; STRACKE, M. P.; SCHREKKER, C. M. L.; DUPONT, J. Ether-functionalized imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids for improved water miscibilities - **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Porto Alegre, v.46, n.22, p.7389-7392, 2007. Disponível em <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0709685>>. Acesso em: 7 mar. 2017.

SCHREKKER, H. S.; GELESKY, M. a; STRACKE, M. P.; SCHREKKER, C. M. L.; MACHADO, G.; TEIXEIRA, S. R.; RUBIM, J. C.; DUPONT, J. Disclosure of the imidazolium cation coordination and stabilization mode in ionic liquid stabilized gold nanoparticles - **Journal Of Colloid And Interface Science**, Porto Alegre v.316, n., p.189-195, 2007. Disponível em <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707010934>>. Acesso em: 7 mar. 2017.

SEKIGUCHI, K., ATOBE, M.; FUCHIGAMI, T. Electrooxidative polymerization of aromatic compounds in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room-temperature ionic liquid. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [S.I.], v.557, p.1-7, 2003. Disponível em <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072803003449>>. Acesso em: 2 mar. 2017.

SHEN, Y.; WAN, M. In Situ Doping Polymerization of Pyrrole With Sulfonic Acid as a Dopant, **Synthetic Metals**, [S.I.], v.96, p. 127-132,1998. Disponível em <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677998000769>>. Acesso em: 29 jul. 2016.

SHIRAKAWA, H.; EDWIN, J. L.; MACDIARMID, A. G.; CHWAN, K. C.; HEEGER, ALAN, J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of Chemical Society and Chemical Communications**, [S.I.], p.578–580, 1977. Disponível em <
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1977/c3/c39770000578>>. Acesso em: 17 fev. 2017.

SIGNH, R; SRIVASTAVA, D. N.; SINGH, R. A., Schottky diodes based on some semiconducting polymers. **Synthetic Metals**, [S.I.], v.121, p.1439 – 1440, 2001. Disponível em <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677900014399>>. Acesso em: 23 sep. 2016.

SHENGCHUN QU, HAIBIN YANG, DAWEI REN, SHIHAI KAN, GUANGTIAN ZOU, DONGMEI LI, MINGHUI LI. Magnetite Nanoparticles Prepared by Precipitation from Partially Reduced Ferric Chloride Aqueous Solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], 215, 190- 192, 1999. Disponível em <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979799961854>>. Acesso em: 1 out. 2016.

SMIGLAK, M.; REICHERT, W. M.; HOLBREY, J. D.; WILKES, J. S.; SUN, L.; THRASHER, J. S.; KIRICHENKO, K.; SINGH, S.; KATRITZKY, A. R.; ROGERS, R. D. Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? **Chemical communications**, Cambridge, n. 24, p. 2554–6, 28 jun. 2006. Disponível em: Disponível em <
<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2006/CC/b602086k>>. Acesso em: 11 abr. 2016.

SOARES, B. G.; RIANY, N.; SILVA, A. A.; BARRA, G. M. O.; LIVI, S. Dual-role of phosphonium – Based ionic liquid in epoxy / MWCNT systems: Electric, rheological behavior and electromagnetic interference shielding effectiveness. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 84, p. 77–88, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.016>>. Acesso em: 2 abr. 2017

SOARES, B. G.; CELESTINO, M. L.; MAGIOLI, M.; MOREIRA, V. X.; KHASTGIR, D. Synthesis of conductive adhesives based on epoxy resin and polyaniline.DBSA using the in situ polymerization and physical mixing procedures. **Synthetic Metals**, [S.I.], v.160, n.17–18, p.1981–1986, 2010. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677910003024>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

DA SILVA, J.P.S., SOARES, B. G., LIVI, S., BARRA, G. M. O., LIVI, S. Phosphonium–based ionic liquid as dispersing agent for MWCNT in melt-mixing polystyrene blends: Rheology, electrical properties and EMI shielding effectiveness. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v.189, p.162-168, 2017. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058416309853>>. Acesso em: 15 mai. 2017.

SONG, G.; HAN, J.; BO, J.; GUO, R. Synthesis of polyaniline nanostructures in different lamellar liquid crystals and application to lubrication. **Journal of Materials Science**, [S.I.], v.44, n.3, p.715-720, 2009. Disponível em <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-008-3175-z>>. Acesso em: 22 fev. 2017.

SONG, M.; KIM, Y.; KIM, B.; KIM, J.; CHAR, K.; RHEE, H. Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole Doped With Alkylbenzenesulfonic Acids. **Synthetic Metals**, [S.I.], v.141, p. 315-319, 2004. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677903004600>>. Acesso em: 30 mai. 2016.

STATHATOS, E.; LIANOS, P.; JOVANOVSKI, V.; OREL, B. Dye-sensitized photoelectrochemical solar cells based on nanocomposite organic-inorganic materials - **Journal Of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, [S.I.], v.169, n.1, p.57-61, 2005. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603004002771>>. Acesso em: 1 jun. 2016.

STENGER, J.; SMITH, D. Intrinsically electrically conducting polymers, synthesis, characterization & their applications; **Program in Polymer Science**, [S.I.], v.23, p. 57-79. 1998. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670097000245>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

STEJKAL, J., KRATOCHVIL, P. E JENKINS, A. The formation of polyaniline and nature of its structures, **Polymer**, [S.I.], v.37, p.367-369, 1996. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619681113X>>. Acesso em: 22 fev. 2017.

TING, T.H., Wu, K.H. Synthesis, characterization of polyaniline/BaFe₁₂O₁₉ composites with microwave-absorbing properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [S.I.], v.322, n.15, p.2160-2166,2010. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310000685>> Acesso em: 18 ago. 2016.

TSOTRA, P., GRYSCHUK, O.; FRIEDRICH, K. - Morphological Studies of Epoxy/Polyaniline Blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, [S.I.], v.206, n.7, p.787–793, 2005. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.200400504/abstract>>. Acesso em: 23 mar. 2016.

UMARE, S. S.; SHAMBHARKAR, B. H.; NINGTHOUJAM, R. S. Synthesis and characterization of polyaniline–Fe₃O₄ nanocomposite: Electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies. **Synthetic Metals**, [S.I.], v. 160, n. 17–18, p. 1815–1821, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677910002584>>. Acesso em: 24 maio. 2014.

UNSWORTH J, LUNN, B.A.; INNIS, P.C.; JIN, Z; KAYNAK, A; BOOTH N.G. Technical Review: conducting polymer electronics. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, [S.I.], v.3. n.3, p.380–395, 1992. Disponível em <<http://jim.sagepub.com/content/3/3/380.full.pdf+html>>. Acesso em: 18 jan. 2012.

WASSERSCHIED, P. Chemistry - Volatile times for ionic liquids; **Nature**, [S.I.], v. 439, n.7078, p.797-797, 2006. Disponível em <<http://www.nature.com/nature/journal/v439/n7078/full/439797a.html>>. Acesso em: 18 abr. 2016.

WASSERSCHIED, P., WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**; VCH-Wiley; Weinheim, 2002, 721p. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527621194>>. Acesso em: 11 fev. 2017.

WEI, Y.; TANG, X; SUN; Y. A Study of Mechanism of Aniline Polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer. Chemistry**, [S.I.], v.27, p. 2385-2396, 1989. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.1989.080270720/abstract>>. Acesso em: 9 mai. 2016.

WEI, Z.X.; WAN, M.X.; Synthesis and characterization of self-doped poly(aniline-co-aminonaphthalene sulfonic acid) nanotubes **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.I.], v.87, n.8, p.1297-1301, 2003. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.11541/abstract>>. Acesso em: 9 mai. 2016.

WELTON, T - Ionic liquids in catalysis - **Coordination Chemistry Reviews**, [S.I.], v. 248, n.21-24, p.2459-2477, 2004. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854504001183>>. Acesso em: 29 mar. 2017.

WU, M. E. SHAW, L. A novel concept of carbon-filled polymer blends for applications in PEM fuel cell bipolar plates; **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.I.], v.30, n.4, p.373-380, [S.I.], 2005. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031990400343X>>. Acesso em: 23 nov. 2016.

XIA, H.; WANG, Q. Synthesis and Characterization of Conductive Polyaniline Nanoparticles Through Ultrasonic Assisted Inverse Microemulsion Polymerization. **Journal of Nanoparticle Research**, [S.I.] v. 3, n. 5–6, p. 399–409, 2001. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1012564814745>>. Acesso em: 3 jan. 2016.

XING S., CHU Y., SUI X., WU Z. Synthesis and characterization of polyaniline in CTAB/hexanol/water reversed micelle, **Journal of Materials Science**, [S.I.] v.40, p.215–218, 2005. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-005-5711-4>>. Acesso em: 7 out. 2016.

XU, J. M. Plastic electronics and future trends in microelectronics, **Synthetic Metals**, [S.I.], v. 115, n. 1-3, p.1–3, 2000. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677900002915>>. Acesso em: 3 dez. 2016.

YANG, Z., PAN, W.B. Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis - **Enzyme And Microbial Technology**, [S.I.], v.37, n.1, p.19-28, 2005. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141022905000992>>. Acesso em: 5 abr. 2016.

YANG, Z., ROBB, D.A. Tyrosinase activity in reversed micelles. **Biocatalysis and Biotransformation**, [S.I.], v. 23, p. 423-430, 2005. Disponível em < <http://informahealthcare.com/doi/abs/10.1080/10242420500387433>>. Acesso em: 5 abr. 2016.

YANG, C. C.; GUNG, Y. J.; HUNG, W. C.; TING, T. H.; WU, K. H. Infrared and microwave absorbing properties of BaTiO₃/polyaniline and BaFe₁₂O₁₉/polyaniline composites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n.3, p.466-47, [S.I.], 2010. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353809004199>>. Acesso em: 6 abr. 2016.

YOO, B. Effect of temperature on dynamic rheology of Korean honeys, **Journal of Food Engineering**, Seoul, v. 65, p. 459–463, 2004. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877404000548>>. Acesso em: 21 abr. 2016.

YOSHIZAWA, M; Narita, A; Ohno, H. Design of ionic liquids for electrochemical applications. **Australian Journal of Chemistry**, [S.I.], v.57, n.2, 2004. Disponível em < <http://www.publish.csiro.au/?paper=CH03240>>. Acesso em: 15 mai. 2016.

YU, X.G.; XIE, J; YANG, J; HUANG, H-J; WANG, K.; WEN, Z. Lithium storage in conductive sulfur-containing polymers; **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S.I.], v.573, p.121-128, 2004. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072804003456>>. Acesso em: 1 jun. 2016.

ZHANG, Z.M., WEI Z.X, WAN, M.X., Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids. **Macromolecules**, [S.I.], v.35, n.15, p.5937-5942,2002. Disponível em < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma020199v>>. Acesso em: 1 abr. 2016.

ZHANG, X.Y., MANOHAR, S.K. Polyaniline nanofibers: chemical synthesis using surfactants. **Chemical Communications**, [S.I.], n.20, p.2360, 2004. Disponível em < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2004/cc/b409309g>>. Acesso em: 9 ago. 2016.

ZHANG, Y., YAWEI SHAO, TAO ZHANG, GUOZHE MENG, FUHUI WANG. The effect of epoxy coating containing emeraldine base and hydrofluoric acid doped polyaniline on the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, [S.I.], v.53, p. 3747–3755, 2011. Disponível em < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X1100388X>>. Acesso em: 29 jan. 2017.

ZHOU, Z.; HE, D.; LI, X.; WANG, S.; LI, G. Preparation and properties of polyaniline codoped with ionic liquid and dodecyl benzene sulfonic acid or hydrochloric acid. **Polymer Science Series B**, [S.I.], v.50, p.209, 2008. Disponível em < <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS1560090408070130>>. Acesso em: 29 jan. 2017.

ZHOU, D.; LI, Y.; WANG, J.; XU, P.; HAN, X. Synthesis of polyaniline nanofibers with high electrical conductivity from CTAB–SDBS mixed surfactants. **Materials Letters**, v. 65, n. 23–24, p. 3601–3604, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X11009165>>. Acesso em: 9 nov. 2016.

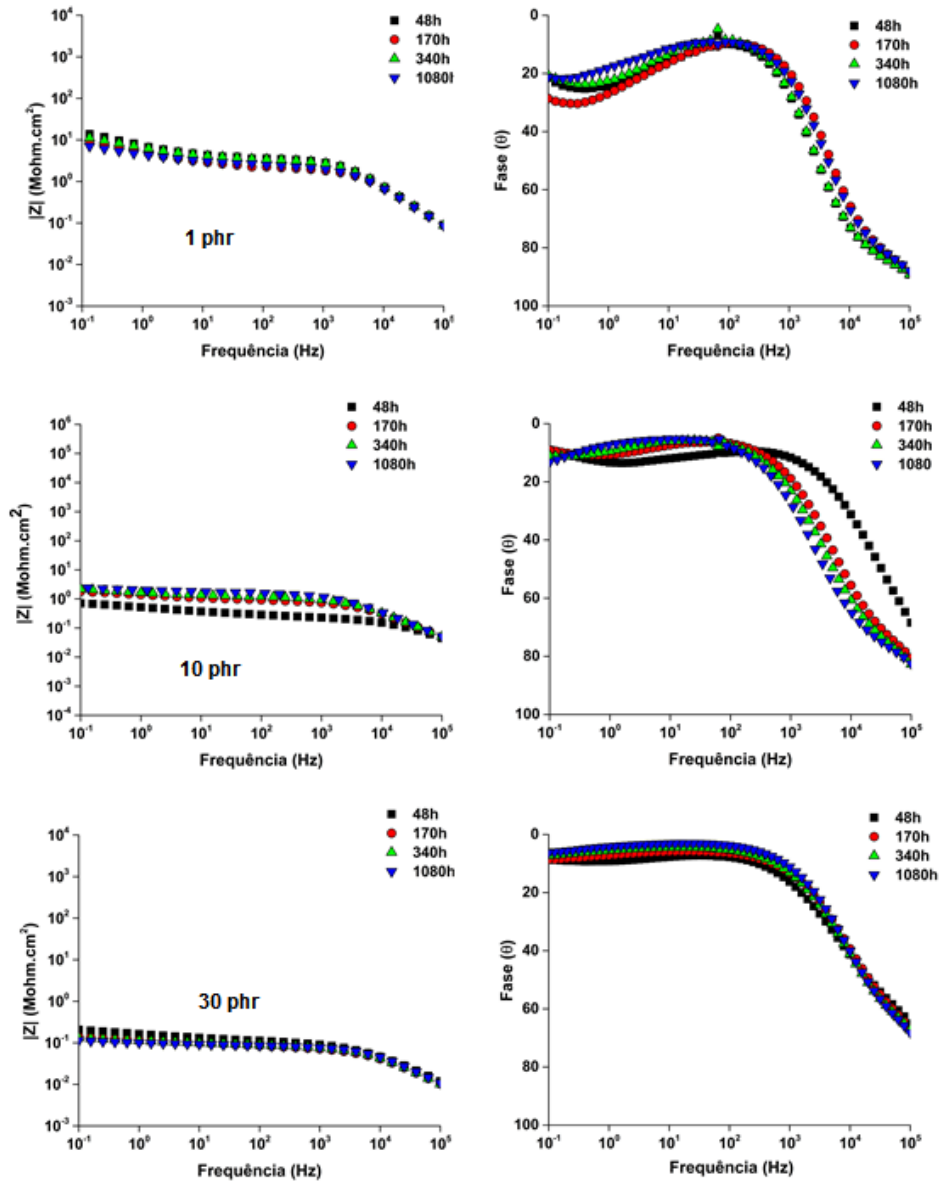
ZHOU, Z.; et al... Photo-induced polymerization in ionic liquid medium: 1. Preparation of polyaniline nanoparticles. **Polymer Bulletin**, [S.I.], v. 62, p.573, [S.I.], 2009. Disponível em < <http://link.springer.com/article/10.1007%2FS00289-009-0038-y>>. Acesso em: 30 jan. 2017.

ZHU, Q.; SONG, Y.; ZHU, X.; WANG, X. Ionic liquid-based electrolytes for capacitor applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S.I.], v. 601, n. 1–2, p. 229–236, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072806006516>>. Acesso em: 16 nov. 2016.

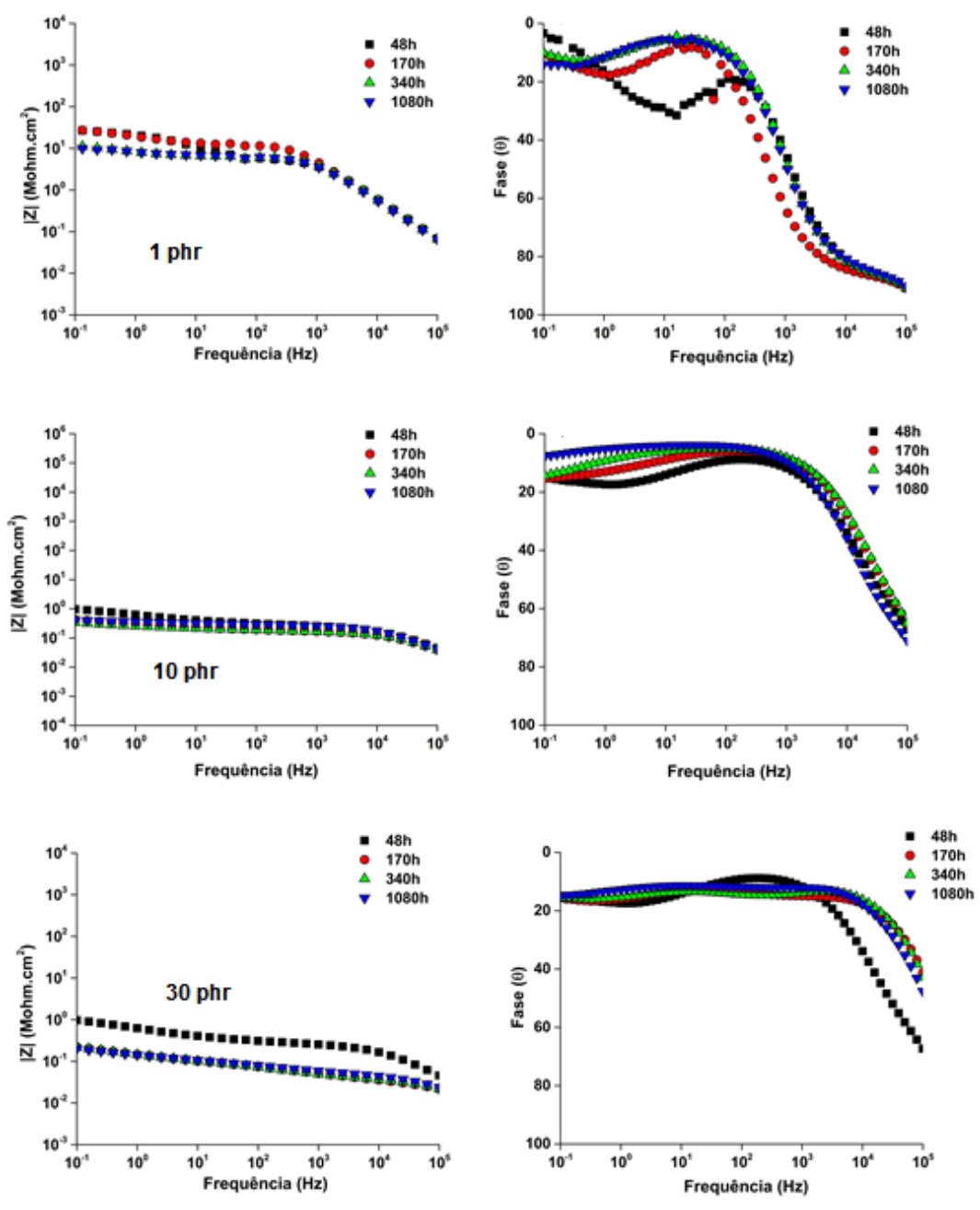
APÊNDICE A – ARTIGO GERADO A PARTIR DESSA TESE

CALHEIROS, Loan Filpi; SOARES, Bluma Guenter; BARRA, Guilherme. DBSA-CTAB mixture as the surfactant system for the one step inverse emulsion polymerization of aniline: Characterization and blend with epoxy resin. **Sinthetic Metals**, v. 226, p. 139-147, Fev. 2017. Disponível em <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677917300474>> Acessado em 02 maio 2017.

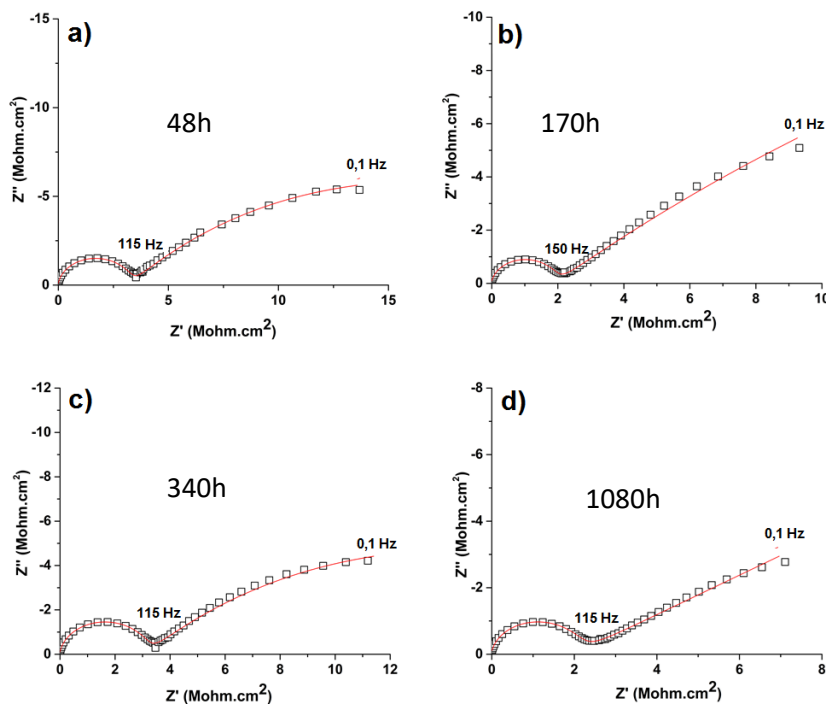
APÊNDICE B – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PANi.DBSA₀



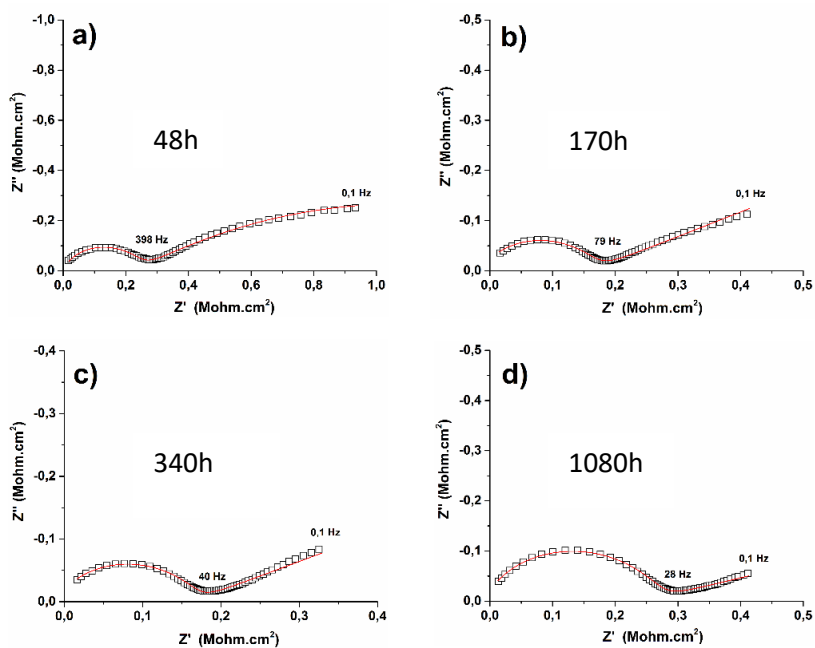
APÊNDICE C – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PANi.DBSA₂



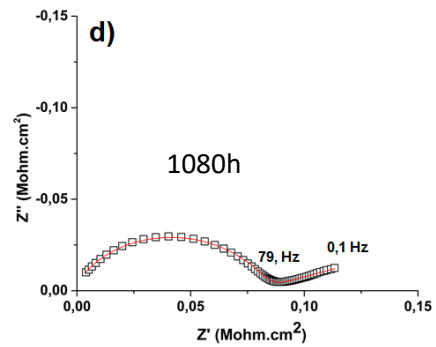
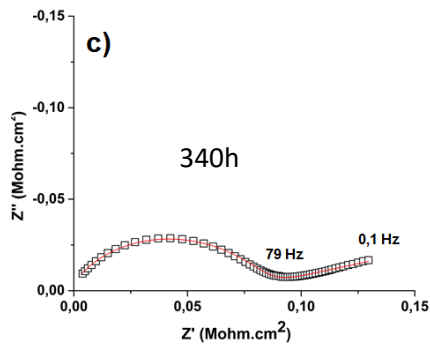
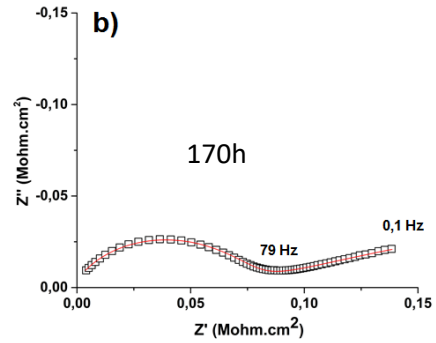
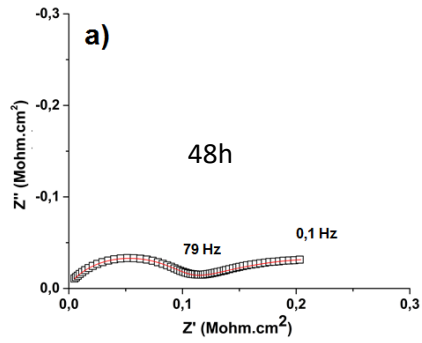
APÊNDICE D – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 1 phr de PAni.DBSA₀



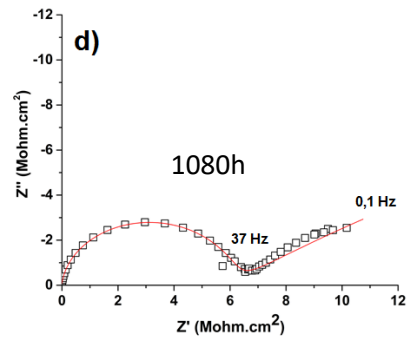
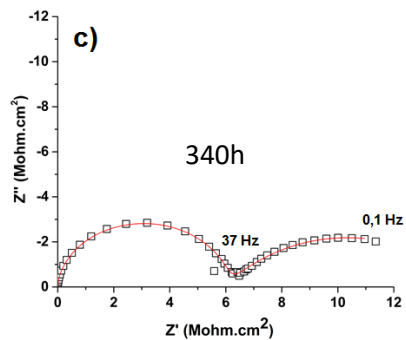
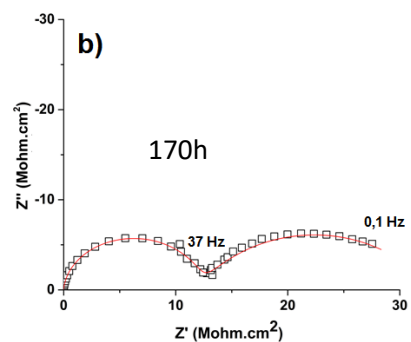
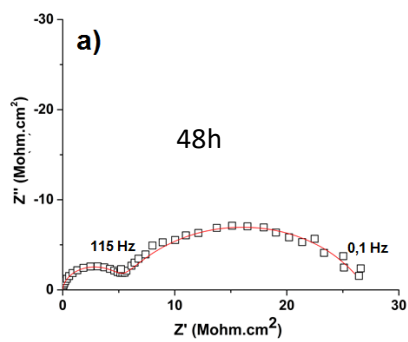
APÊNDICE E – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.DBSA₀



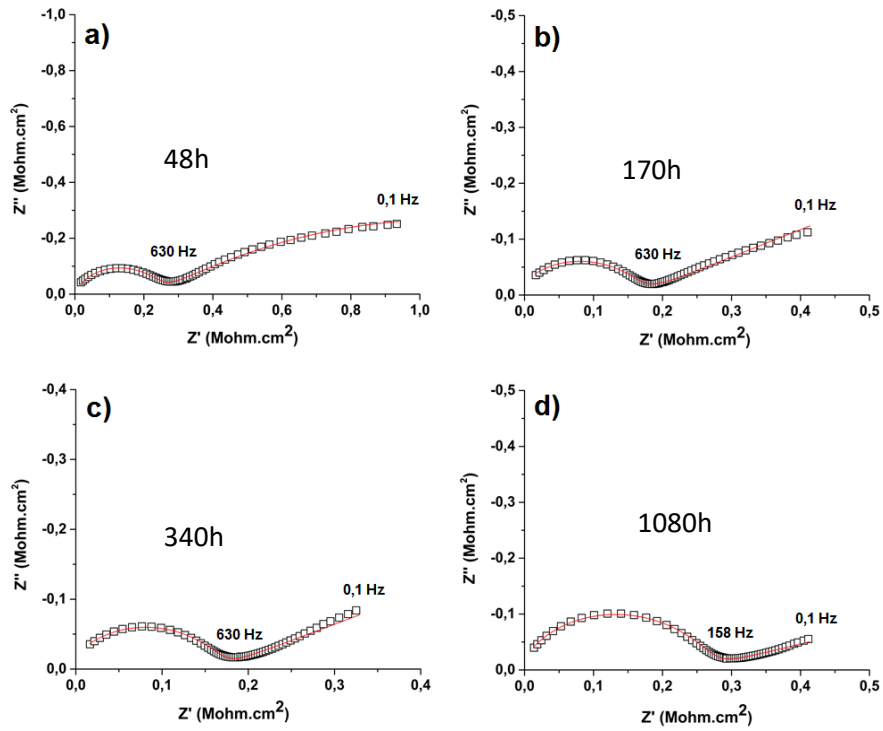
APÊNDICE F – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.DBSA₀



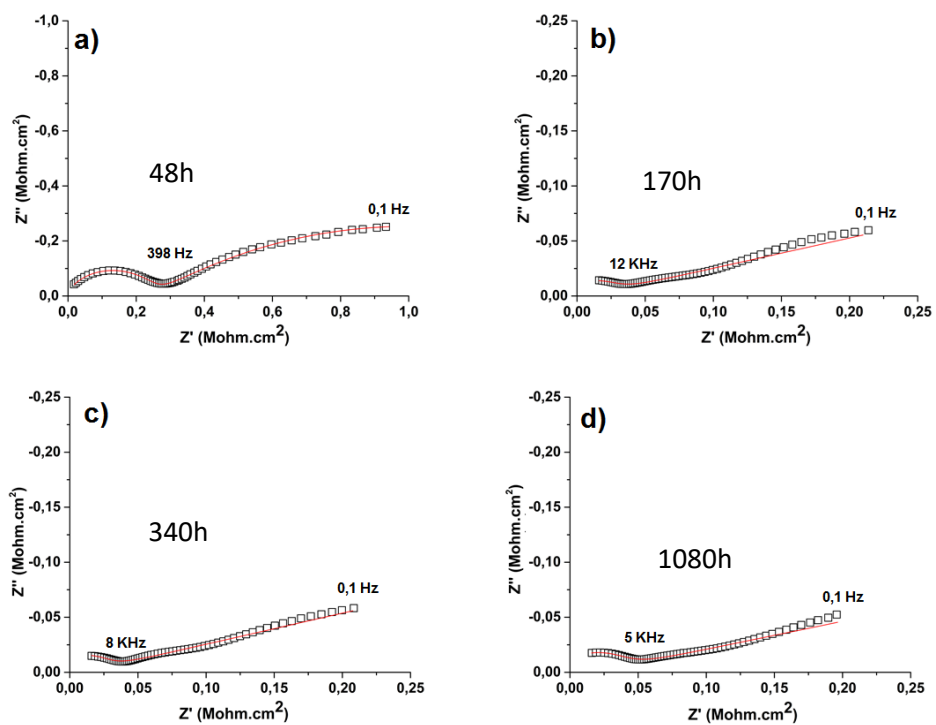
APÊNDICE G – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 1 phr de PAni.DBSA₂



APÊNDICE H – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PANi.DBSA₂

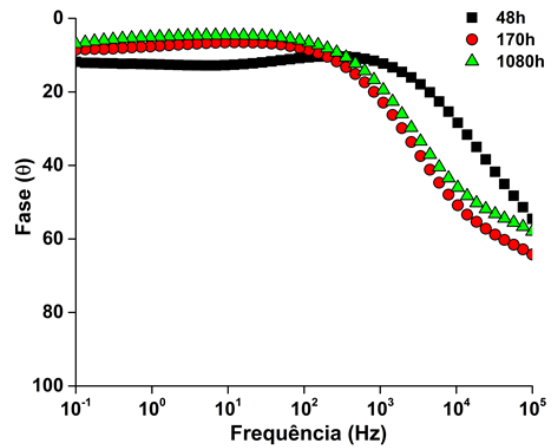
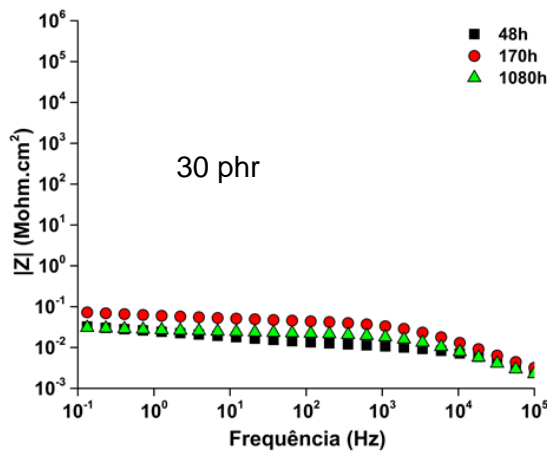
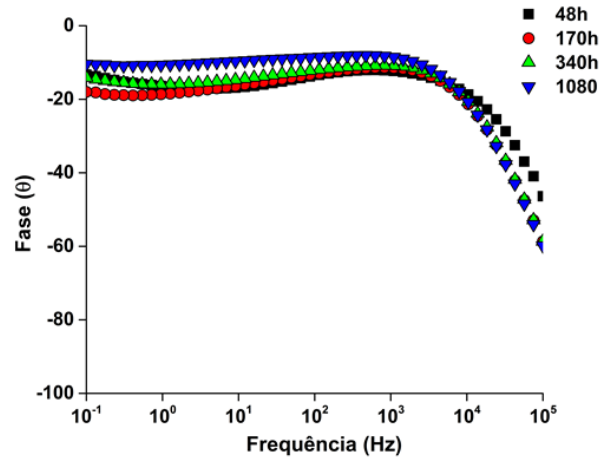
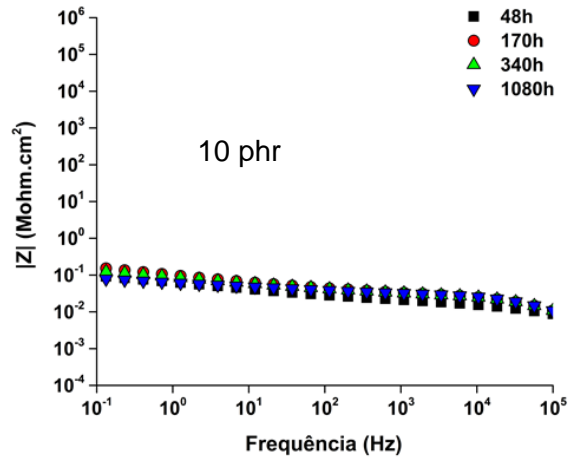


APÊNDICE I – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PANi.DBSA₂

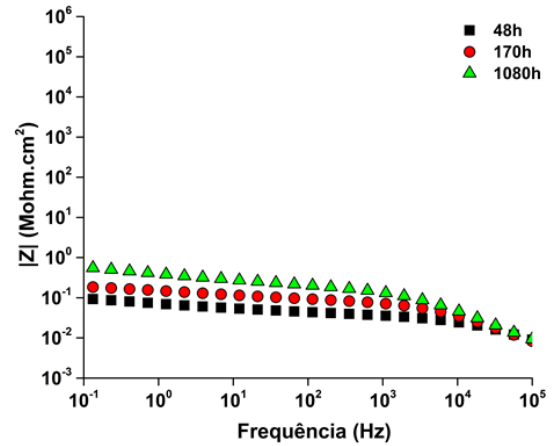
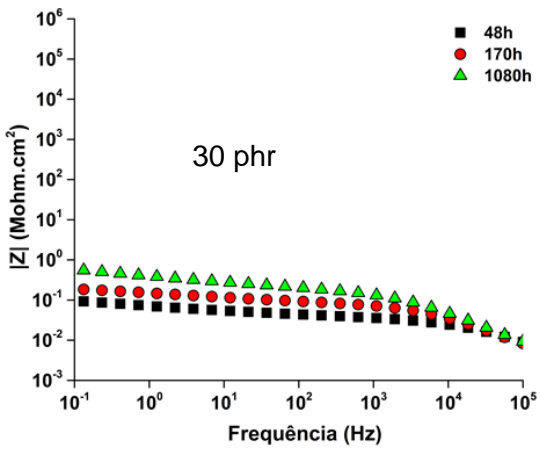
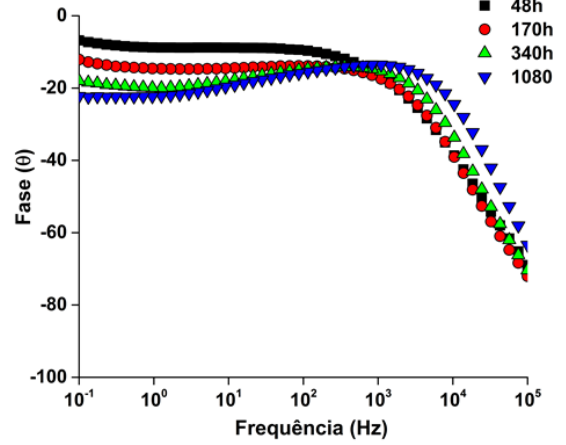
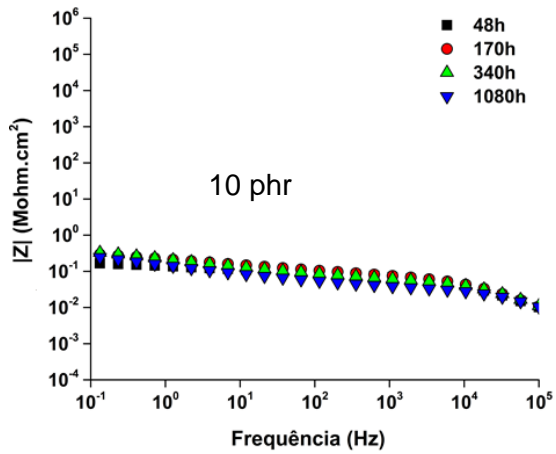
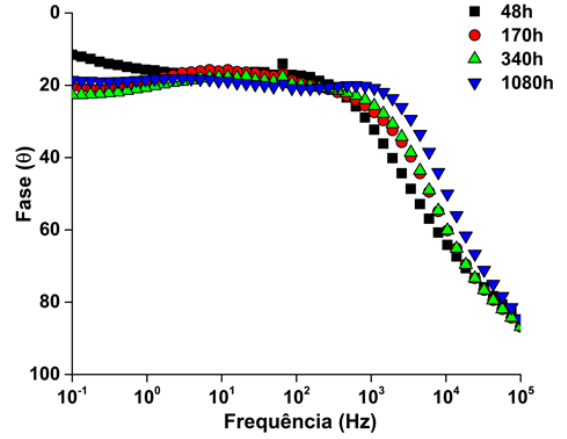
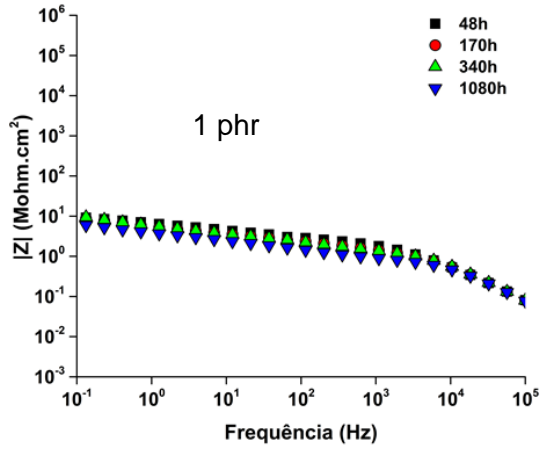


APÊNDICE J – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PANi.DBSA

H

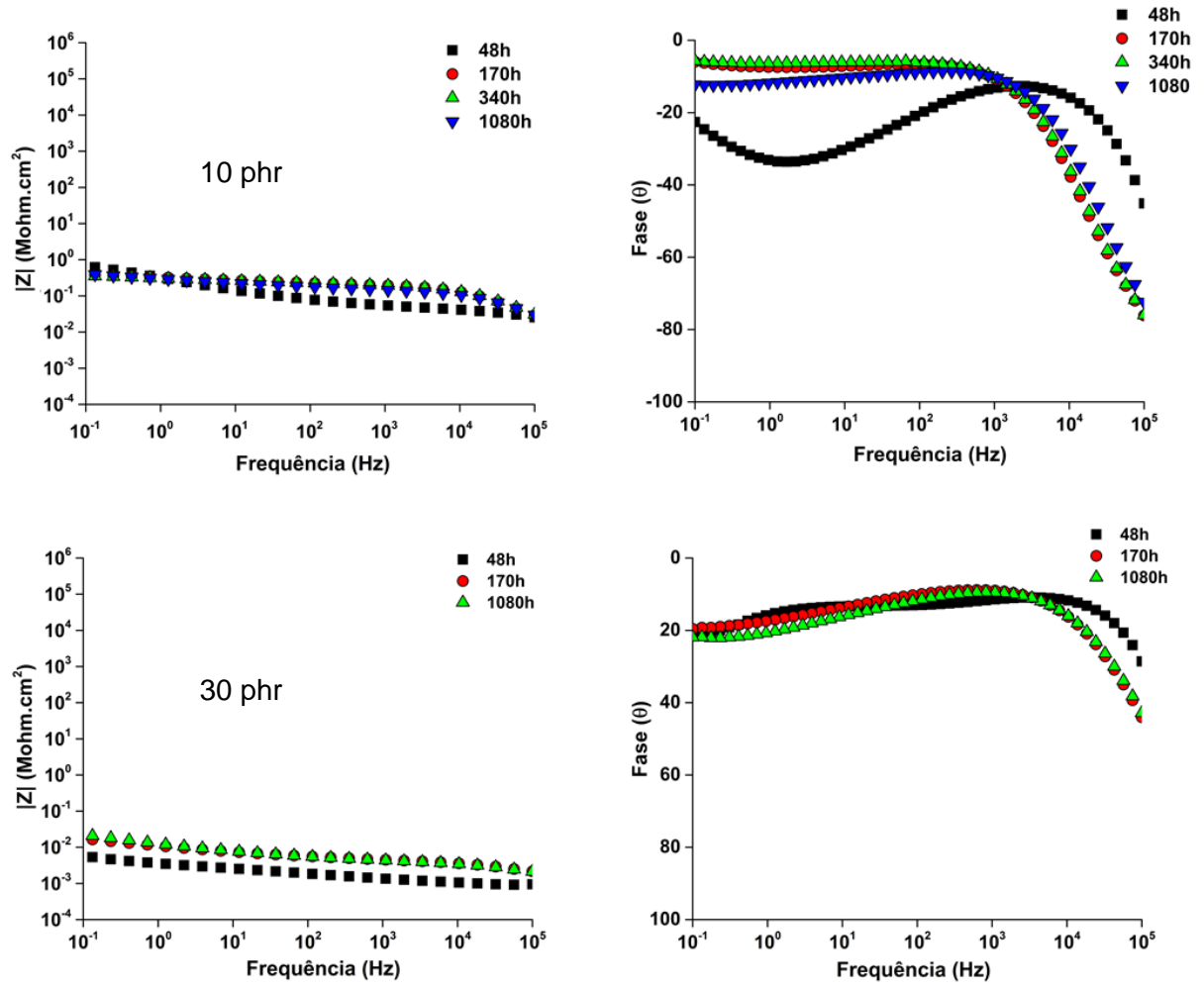


APÊNDICE K – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PANi.DBSA 2H

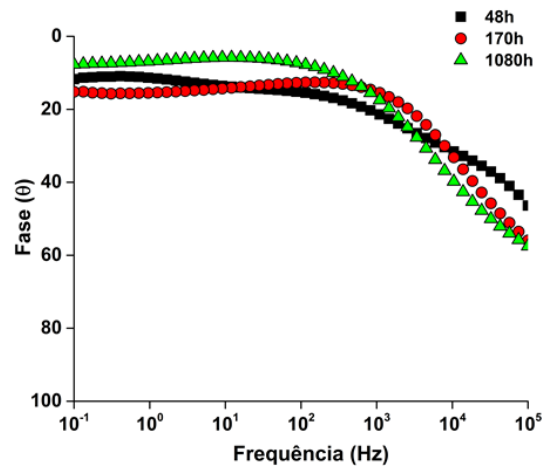
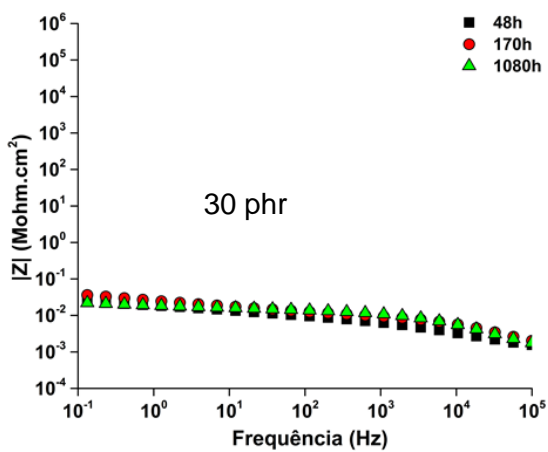
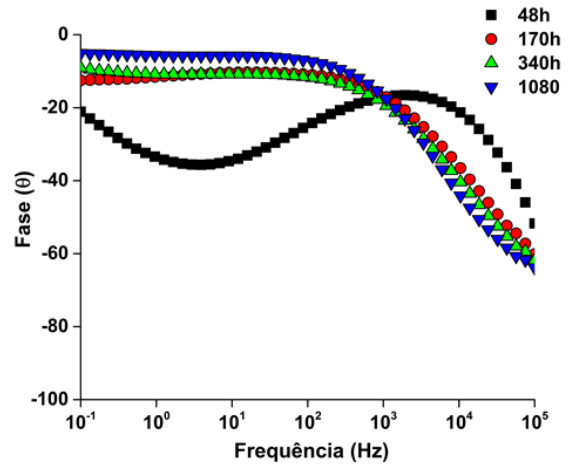
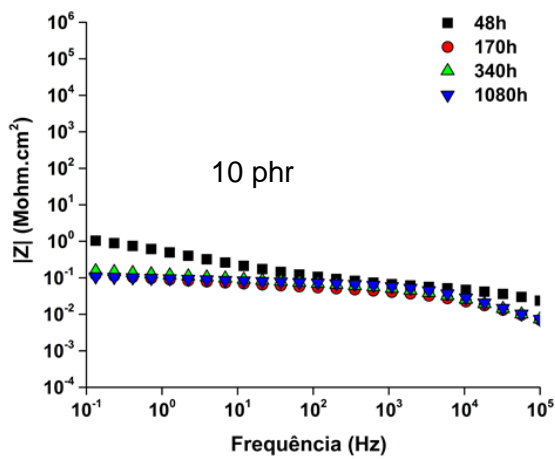
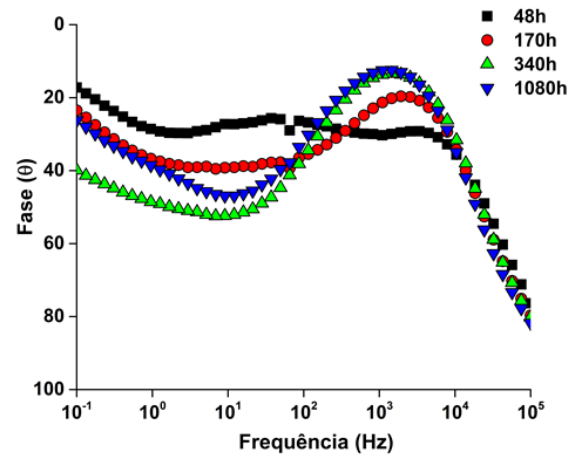
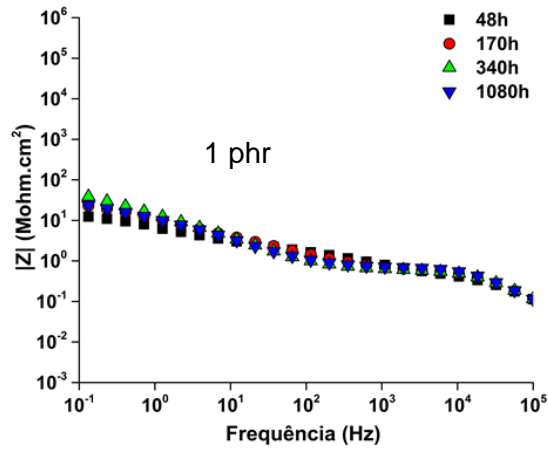


APÊNDICE L – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PANi.CTAB

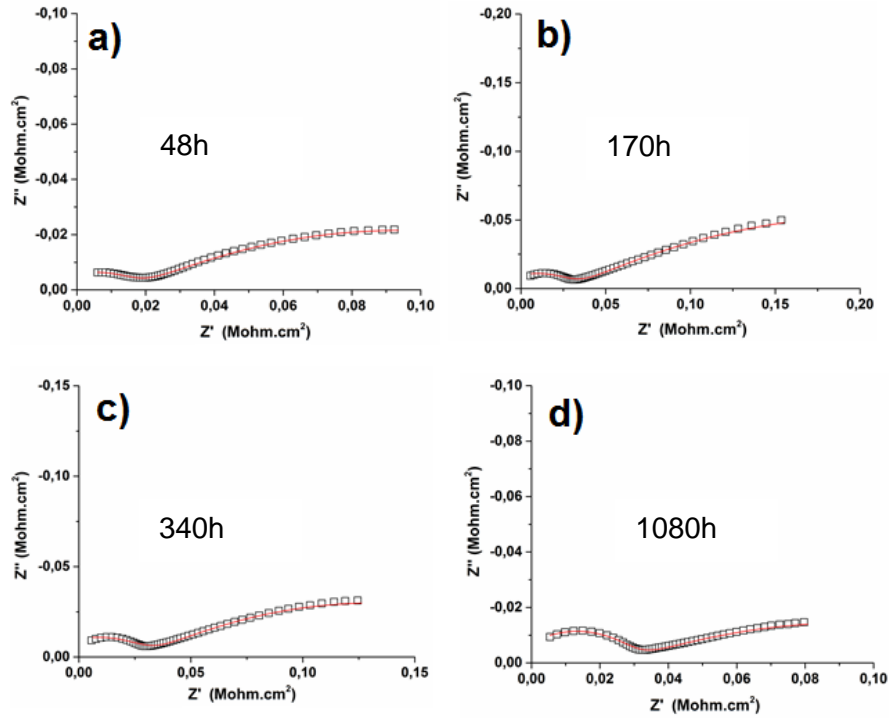
H



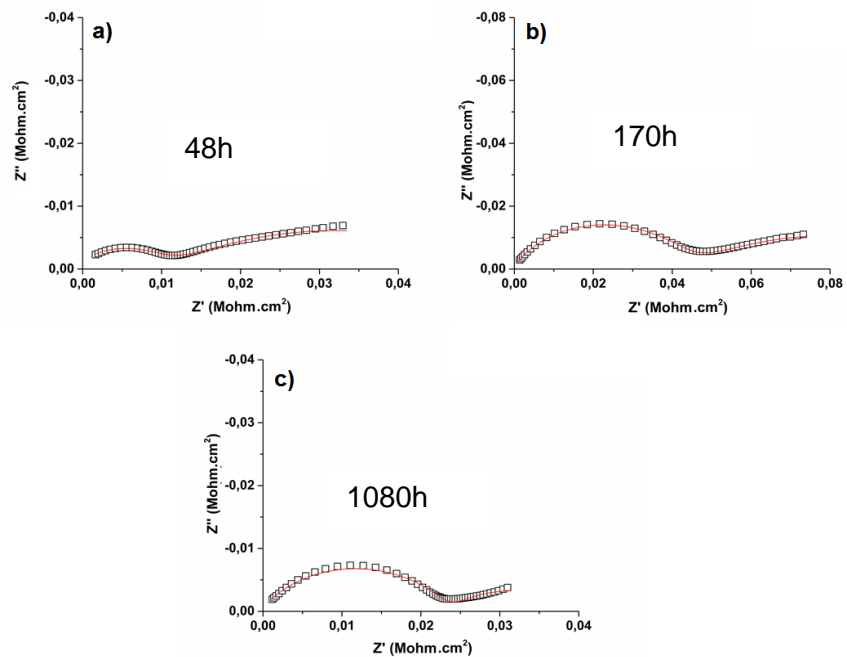
APÊNDICE M – DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO PANi.CTAB 2H



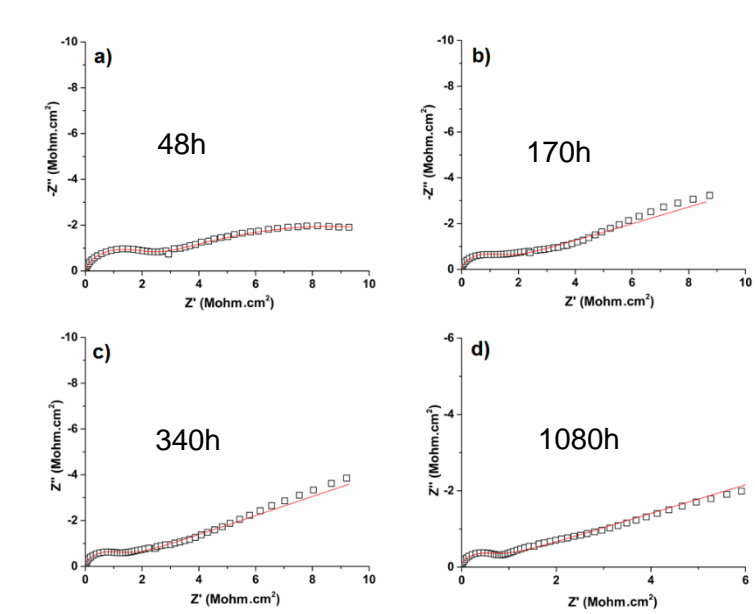
APÊNDICE N – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.DBSA H



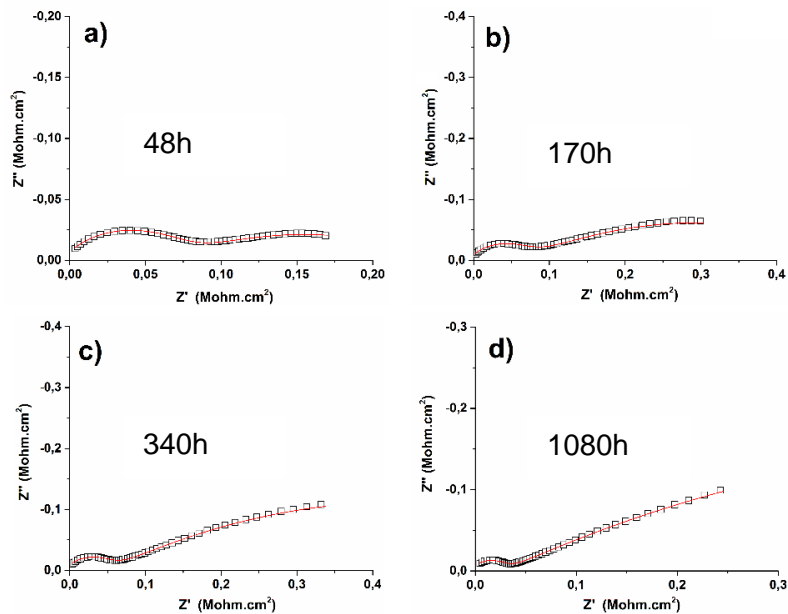
APÊNDICE O – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.DBSA H



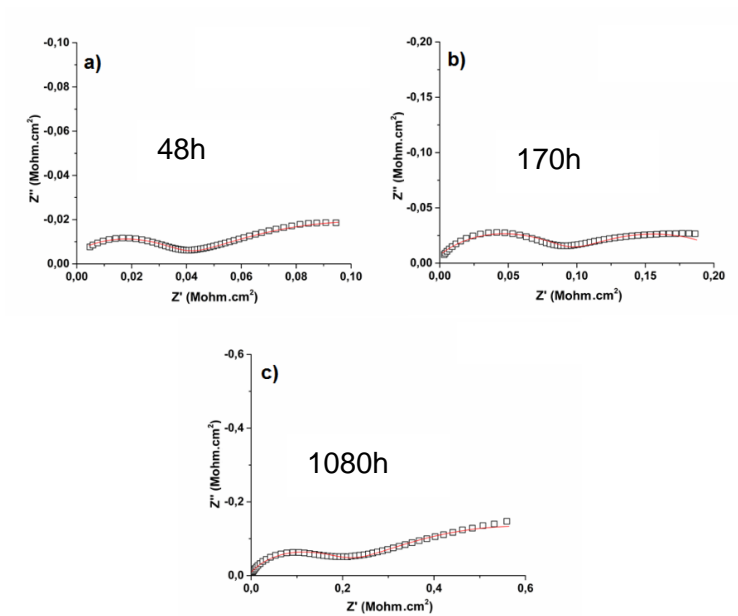
**APÊNDICE P – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO
1 phr de PAni.DBSA 2H**



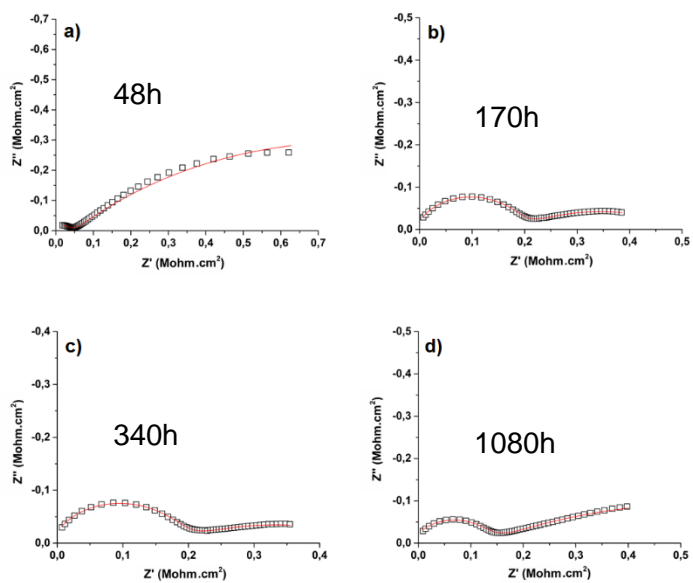
**APÊNDICE Q – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO
10 phr de PAni.DBSA 2H**



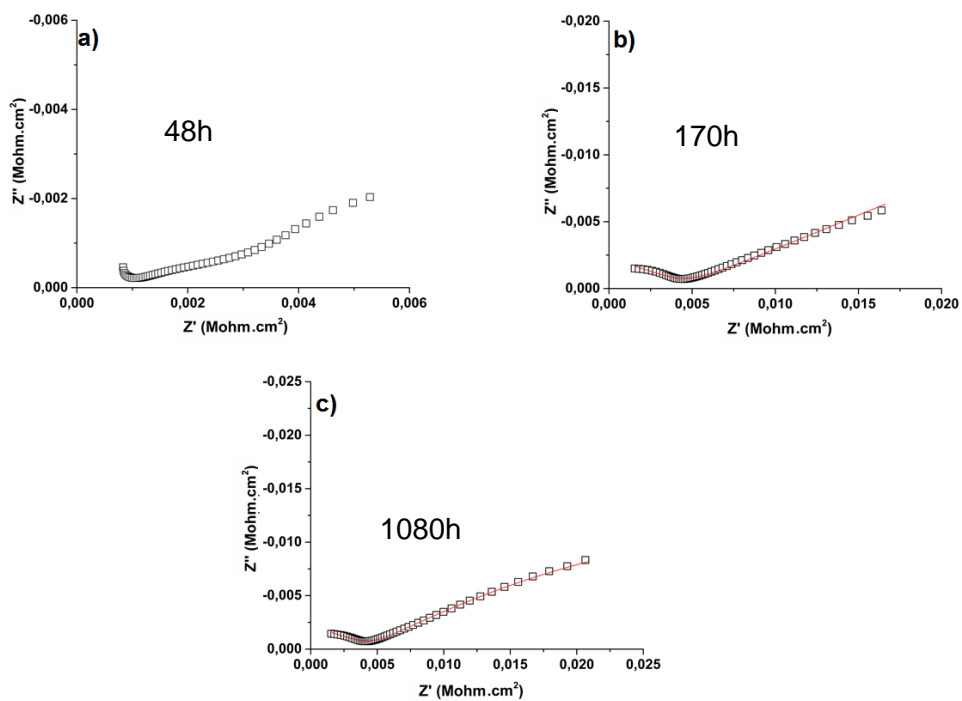
APÊNDICE R – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.DBSA 2H



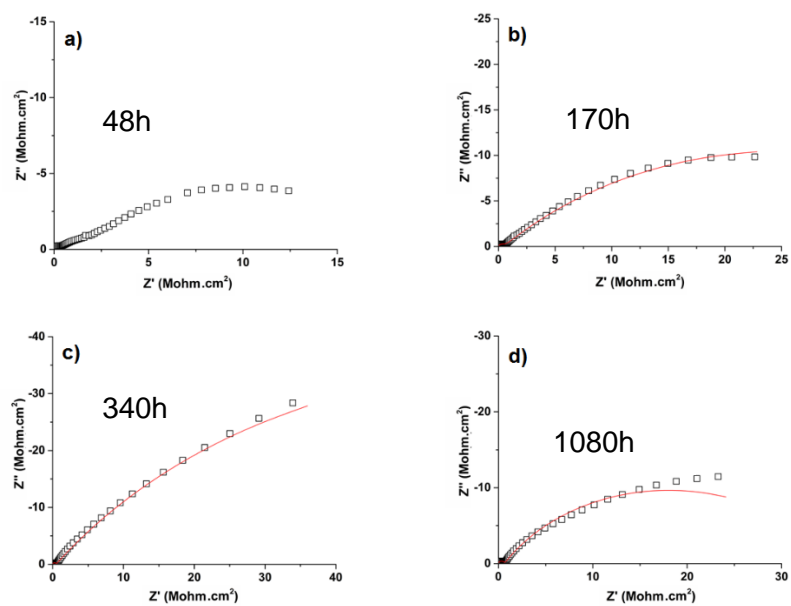
APÊNDICE S – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.CTAB H



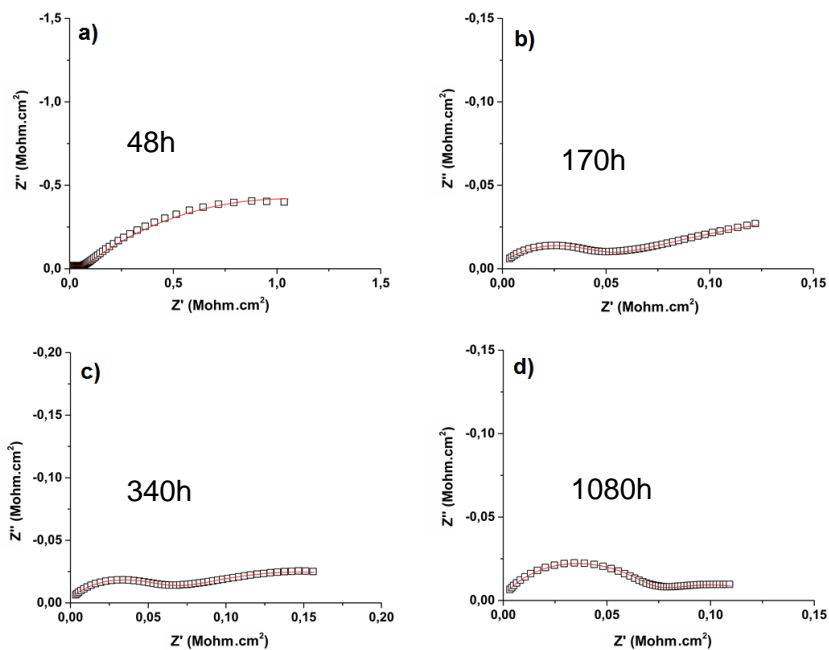
APÊNDICE T – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.CTAB H



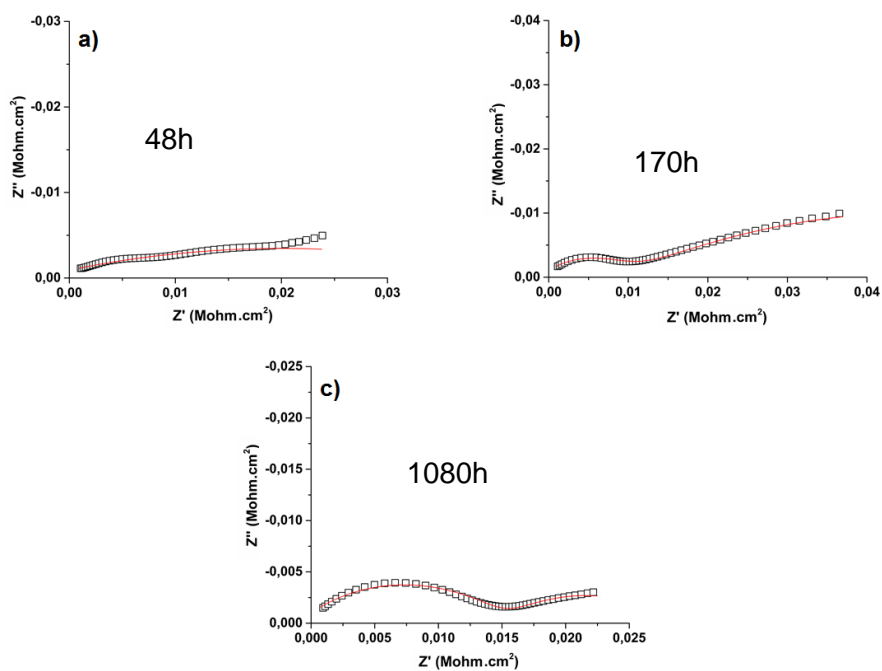
APÊNDICE U – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 1 phr de PAni.CTAB 2H



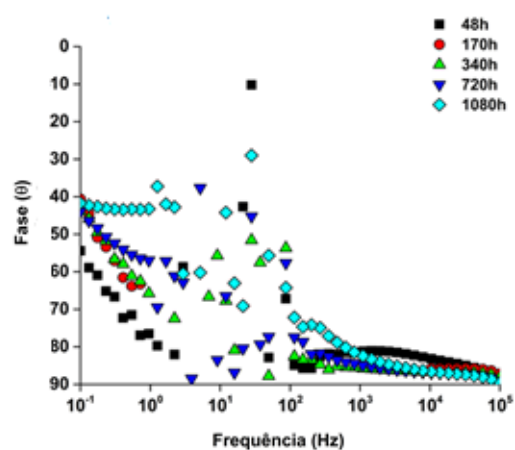
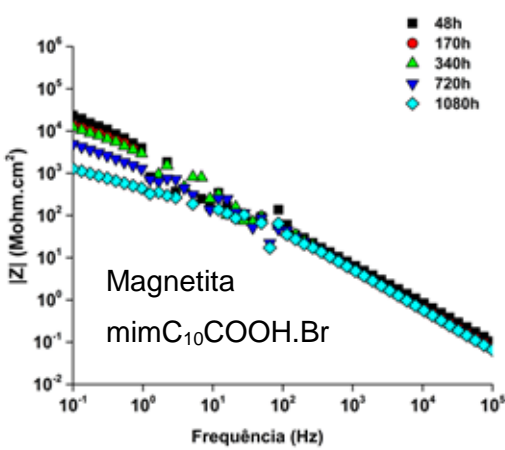
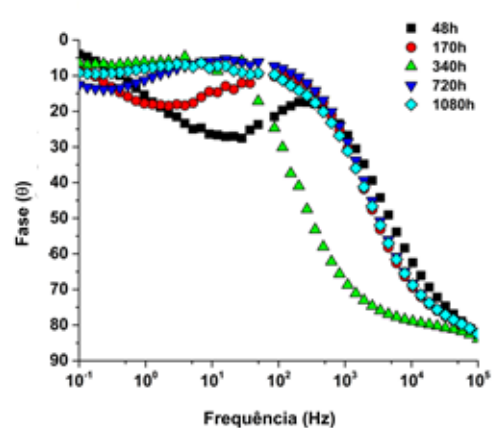
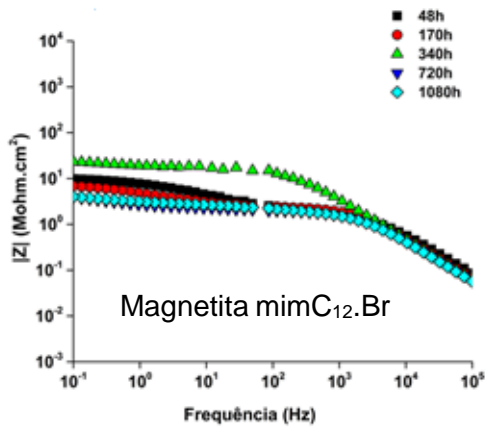
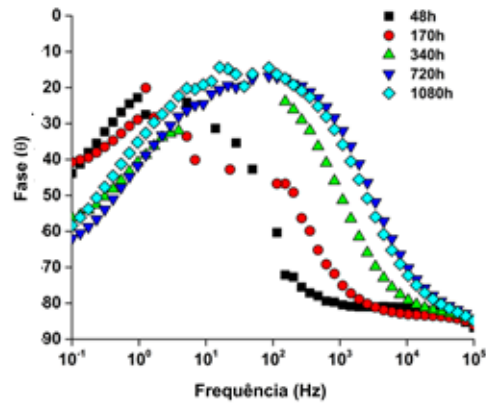
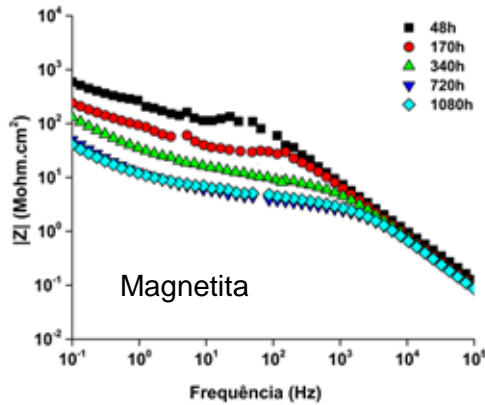
APÊNDICE V – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 10 phr de PAni.CTAB 2H



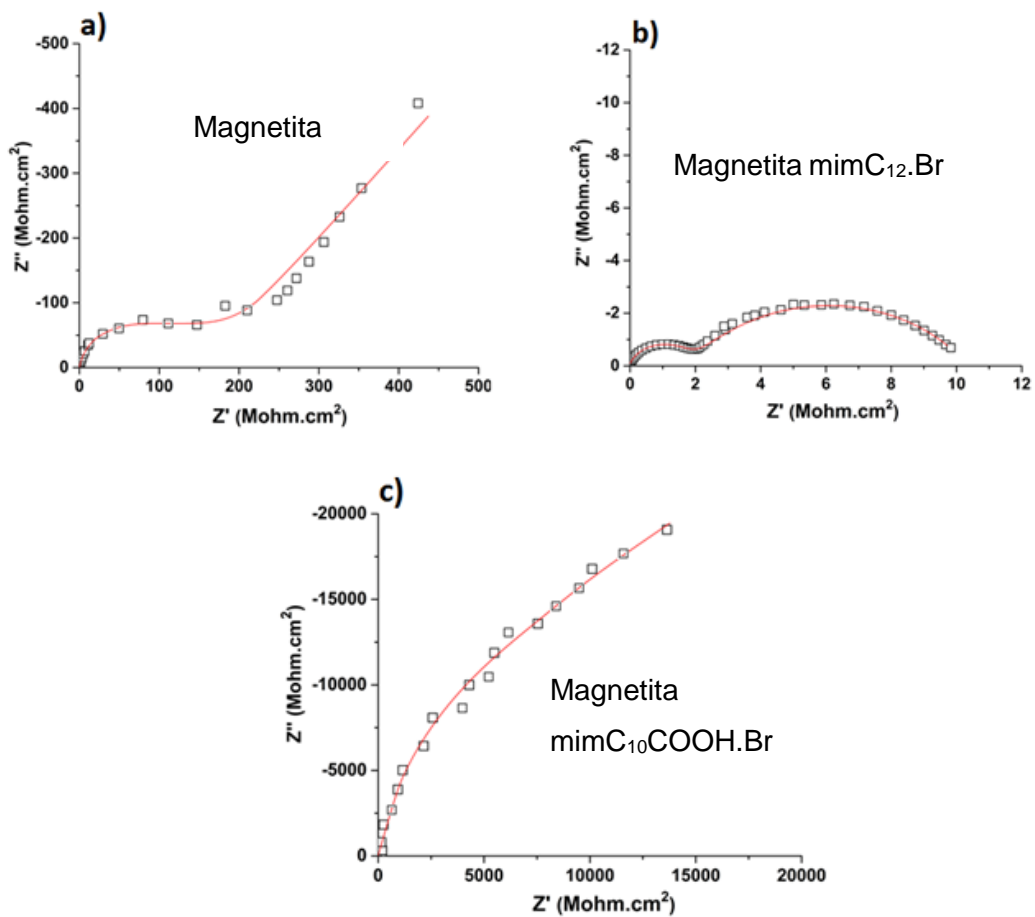
APÊNDICE W – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 phr de PAni.CTAB 2H



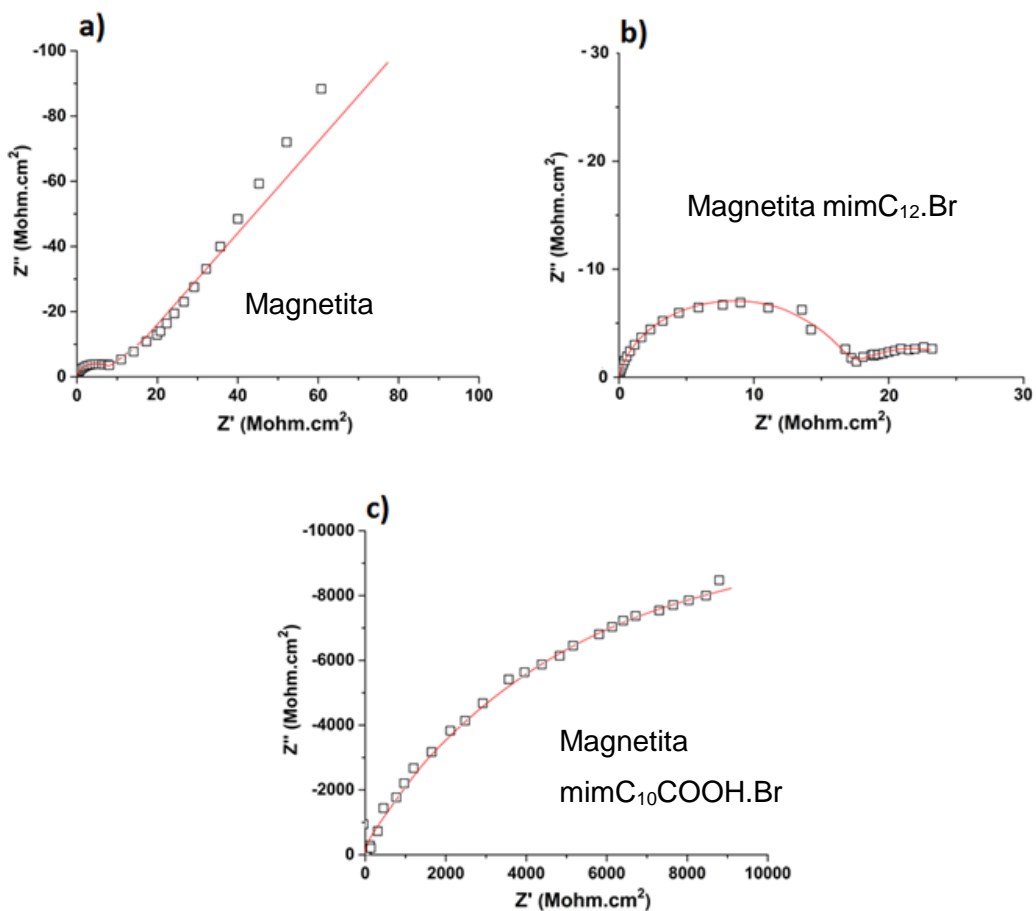
APÊNDICE X- DIAGRAMAS DE BODE DA IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE PELO LOG DA FREQUÊNCIA PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 PHR DE MAGNETITA E MAGNETITA FUNCIONALIZADA COM IL



APÊNDICE Y – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 PHR DE MAGNETITA E MAGNETITA FUNCIONALIZADA COM IL APÓS 48H DE IMERSÃO



APÊNDICE Z – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 PHR DE MAGNETITA E MAGNETITA FUNCIONALIZADA COM IL APÓS 340H DE IMERSÃO



APÊNDICE ZZ – DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 30 PHR DE MAGNETITA E MAGNETITA FUNCIONALIZADA COM IL APÓS 720H DE IMERSÃO

