

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - PPGQB  
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA, POLÍMEROS E CIÊNCIAS FORENSES -  
LEPFOR

JEANE CAROLINE DA SILVA MELO

Estudo da Corrosão em Superfícies Metálicas Eletrodepositadas com Polímeros  
Condutores para Revelação de Impressões Digitais Latentes

Maceió – Al

2022

JEANE CAROLINE DA SILVA MELO

Estudo da Corrosão em Superfícies Metálicas Eletrodepositadas com Polímeros  
Condutores para Revelação de Impressões Digitais Latentes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de mestre em Química e Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro

Co-orientador: Prof. Dr. Josealdo Tonholo

Maceió – Al

2022

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

M528e Melo, Jeane Caroline da Silva.

Estudo da corrosão em superfícies metálicas eletrodepositadas com polímeros condutores para revelação de impressões digitais latentes / Jeane Caroline da Silva Melo. – 2022

182 f. : il. color.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro

Coorientador: Josealdo Tonholo.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 173-182.

1. Impressão digital latente. 2. Corrosão de materiais. 3. Superfícies metálicas. 4. Polímeros condutores. 5. Eletropolimerização. I. Título.

CDU: 54: 343.982.34



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA**



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação da mestranda Jeane Caroline da Silva Melo intitulada: “Estudo da Corrosão em Superfícies Metálicas Eletrodepositadas com Polímeros Condutores para Revelação de Impressões Digitais Latentes”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 21 de fevereiro de 2022, às 14h, por meio de videoconferência.

Maceió, 21 de fevereiro de 2022.

### **Comissão Examinadora:**

Dra. ANDREA SANTOS LIU  
Examinadora Externo à Instituição

Dr. JOSEALDO TONHOLO, UFAL  
Examinador Interno

Dr. JULIO COSME SANTOS DA SILVA, UFAL  
Examinador Interno

Dra. ADRIANA SANTOS RIBEIRO, UFAL  
Presidente

Dedico aos meus pais e meu marido, a minha orientadora e aos meus amigos, por todo o apoio necessário para que eu chegasse até aqui. A vocês toda minha gratidão.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha orientadora, Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro, pela oportunidade, confiança e atenção a mim dedica durante todo esse tempo.

A meus pais, Maria e Jalson, por todo o amor e a dedicação com que me criaram e pelo apoio que me deram toda minha vida.

A meu marido, Idelbrando, pelo apoio, por sempre acreditar em mim e por todo o incentivo, mesmo nos momentos difíceis.

Aos integrantes do Laboratório de Eletroquímica, Polímeros e Ciências Forenses – LEPPFor que, de alguma forma, contribuíram para a construção deste trabalho.

Aos meus amigos, em especial Adriano, Cristiane e Meclycia pelo carinho, pela paciência e suporte em todos os momentos.

Aos membros da banca pelo tempo dedicado a avaliação deste trabalho.

A todos que estiveram presentes em minha vida por todo este tempo.

Nada como procurar quando se quer achar alguma coisa [...]. Quando se procura, geralmente se encontra alguma coisa sem dúvida, mas nem sempre o que estávamos procurando.

(O Hobbit, J. R. R. Tolkien)

## RESUMO

Tendo em vista os trabalhos já desenvolvidos pelo grupo de pesquisa no desenvolvimento de novos materiais e metodologias para aplicação em química forense visando a revelação de impressões digitais, este trabalho buscou integrar o conhecimento do grupo com um estudo mais aprofundado acerca dos processos de corrosão que ocorrem nas superfícies metálicas eletrodepositadas com polímeros condutores. O comportamento eletroquímico destes materiais foi investigado a partir do estudo dos potenciais de corrosão, curvas de Tafel e medidas de impedância; considerando o eletrólito perclorato de lítio e a variação do tempo de envelhecimento da impressão digital latente. Foi avaliada a relação da composição e do tempo de envelhecimento da impressão digital nestes processos de corrosão. O estudo de tal comportamento se relaciona com o aprimoramento da técnica de eletropolimerização aplicada a revelação das impressões digitais latentes. Neste sentido, a partir dos ensaios eletroquímicos e do aspecto físico visual das superfícies foi verificado a existência de processos de oxidação ocorrendo nas superfícies metálicas por meio da alteração do aspecto das amostras, devido a formação de produtos de corrosão, comprovados pelos deslocamentos dos potenciais de corrosão, taxas de corrosão, resistência a polarização etc. Também foi possível observar o efeito da impressão digital e do tempo de envelhecimento, na evolução destes processos, devido a presença de sais inorgânicos, em especial os íons cloreto presentes nestes resíduos. A eletrodeposição do PEDOT resultou em um direcionamento dos processos de oxidação para a região entre as cristas da impressão digital, resultando em um aprimoramento da visualização da impressão digital e em uma corrosão residual nessas regiões, que permite, também, um aprimoramento na visualização do padrão das cristas da impressão digital.

**Palavras-chaves:** Polímeros condutores, superfícies metálicas, corrosão, impressão digital latente.



## ABSTRACT

In view of the work already carried out by the research group in the development of new materials and methodologies for application in forensic chemistry aimed at developing latent fingerprints, this work seeks to integrate the group's knowledge with a more in-depth study of the corrosion processes that occur on metallic surfaces electrodeposited with conductive polymers. The electrochemical behavior of these materials was investigated through the study of corrosion potentials, Tafel curves and impedance measurements; considering the lithium perchlorate electrolyte and the aging time variation of the latent fingerprint. The relationship between the composition and aging time of the fingerprint in these corrosion processes was evaluated. The study of this behavior is related to the improvement of the electropolymerization technique applied to the development of latent fingerprints. In this sense, from the electrochemical tests and the visual physical aspect of the surfaces, it was verified the existence of oxidation processes occurring on the metallic surfaces through the alteration of the appearance of the samples due to the formation of corrosion products, proven by the displacements of the corrosion potentials, corrosion rates, polarization resistance, etc. It was also possible to observe the effect of fingerprint and aging time on the evolution of these processes, due to the presence of inorganic salts, especially the chloride ions present in these residues. The electrodeposition of PEDOT resulted in a direction of the oxidation processes to the region between the fingerprint ridges, resulting in an improvement of the fingerprint visualization and in a residual corrosion in these regions, that also allows, a enhancement of the visualization of the pattern of the fingerprint ridges.

**Keywords:** Conductive polymers, metallic surfaces, corrosion, latent fingerprint.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 01** – Representação dos padrões básicos de cristas encontrados em impressões digitais.....25
- Figura 02** – Diagrama esquemático da corrosão diferencial do metal iniciada pelas cristas dos depósitos écrinos. ....41
- Figura 03** – Diagrama esquemático da corrosão diferencial do metal e regiões protegidas sobre as cristas dos depósitos sebáceos. ....41
- Figura 04** – Representação geométrica de um número complexo. ....47
- Figura 05** – Representações gráficas dos dados de impedância nos seguintes modos: (A) Diagrama de impedância no plano complexo (Nyquist); (B) Impedância no digrama de Bode, na forma  $|Z|$  vs.  $\log(f/\text{Hz})$ ; e (C) Impedância no diagrama de Bode na forma  $\varphi$  vs.  $\log(f/\text{Hz})$ . Para um circuito do tipo  $R_1(R_2C_1)$ , onde  $R_1 = 100 \Omega$ ;  $R_2 = 14000 \Omega$  e  $C_1 = 10^{-7} \text{ F}$ . ....48
- Figura 06** – Representação esquemática dos CEE: (A) circuito de Randles e (B) circuito tipo ninho. ....50
- Figura 07** – Representação gráfica do método de extrapolação das retas de Tafel.57
- Figura 08** – Arranjo esquemático simplificado do sistema eletroquímico. ....61
- Figura 09** – Substratos metálicos utilizados nas análises: (a) aço inoxidável, (b) cobre, (c) latão e (d) estojo de munição. ....62
- Figura 10** – Esquema representando a vista lateral da eletrodeposição de um polímero condutor em uma superfície metálica contendo a presença de uma impressão digital latente: (a) superfície metálica com depósito de impressão digital (gordura), (b) monômeros em solução próximos a superfície do metal, (c) deposição do polímero na superfície metálica e (d) vista lateral da impressão digital revelada.64
- Figura 11** – Cronoamperogramas representativos das deposições dos filmes de PEDOT sobre as superfícies metálicas em solução aquosa de  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com potencial de  $1,1 \text{ V}$ .....68
- Figura 12** – Diagrama exemplificando o método da extrapolação das retas de Tafel, para obtenção dos parâmetros eletroquímicos de interesse. ....76
- Figura 13** – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....77

<b>Figura 14</b> – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	78
<b>Figura 15</b> – Modelos de circuitos elétricos equivalentes propostos para o ajuste dos resultados de EIS para os substratos de aço inoxidável: a) sem impressão digital, com impressão digital envelhecida 0,1, 7, 15, 30 e 60 dias e b) lixado.....	79
<b>Figura 16</b> – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o principal modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de aço inoxidável. ....	80
<b>Figura 17</b> – Diagrama de Nyquist para os para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	81
<b>Figura 18</b> – Espectros de Bode- $ Z $ para os para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	82
<b>Figura 19</b> – Espectros de Bode- $\phi$ para os para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	83
<b>Figura 20</b> – Modelos de circuitos elétricos equivalentes propostos para o ajuste dos resultados de EIS para os substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais: a) 1 hora, 7, 15 e 30 dias; b) 1 e 60 dias. ....	85
<b>Figura 21</b> – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o principal modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais.....	86
<b>Figura 22</b> – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	87
<b>Figura 23</b> – Espectros de Bode- $ Z $ para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	88
<b>Figura 24</b> – Espectros de Bode- $\phi$ para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	89

<b>Figura 25</b> – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	91
<b>Figura 26</b> – Principais processos relacionados com o perfil das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as análises em superfícies de aço inoxidável. ....	92
<b>Figura 27</b> – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	95
<b>Figura 28</b> – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital; lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	98
<b>Figura 29</b> – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	99
<b>Figura 30</b> – Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de cobre (antes e após a revelação das impressões digitais com PEDOT) e latão (antes da revelação das impressões digitais). ....	100
<b>Figura 31</b> – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de cobre e latão. ....	100
<b>Figura 32</b> – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	101
<b>Figura 33</b> – Espectros de Bode- $ Z $ para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	102
<b>Figura 34</b> – Espectros de Bode- $\phi$ para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.....	103
<b>Figura 35</b> – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	105
<b>Figura 36</b> – Espectros de Bode- $ Z $ para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	106

<b>Figura 37</b> – Espectros de Bode- $\phi$ para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	107
<b>Figura 38</b> – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	109
<b>Figura 39</b> – Principais processos relacionados com o perfil das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as análises em superfícies de cobre. ....	110
<b>Figura 40</b> – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	112
<b>Figura 41</b> – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital; lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	115
<b>Figura 42</b> – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	117
<b>Figura 43</b> – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	118
<b>Figura 44</b> – Espectros de Bode- $ Z $ para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	119
<b>Figura 45</b> – Espectros de Bode- $\phi$ para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	120
<b>Figura 46</b> – Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos resultados de EIS em latão e estojos de munição após a revelação das impressões digitais com PEDOT. ....	122
<b>Figura 47</b> – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos latão e estojos de munição após a revelação das impressões digitais com PEDOT. ....	123

<b>Figura 48</b> – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	124
<b>Figura 49</b> – Espectros de Bode- Z  para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	125
<b>Figura 50</b> – Espectros de Bode- $\phi$ para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	126
<b>Figura 51</b> – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	128
<b>Figura 52</b> – Principais processos relacionados com o perfil das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as análises em superfícies de latão e estojos de munição. ....	129
<b>Figura 53</b> – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	131
<b>Figura 54</b> – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital; lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	134
<b>Figura 55</b> – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	135
<b>Figura 56</b> – Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de estojos de munição nas condições: a) 1 hora, 1, 2, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital e b) sem impressão digital e lixada. ....	136
<b>Figura 57</b> – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de estojos de munição. ....	136
<b>Figura 58</b> – Diagrama de Nyquist para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. ....	137

**Figura 59** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. .... 138

**Figura 60** – Espectros de Bode- $\phi$  para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. .... 139

**Figura 61** – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. .... 141

**Figura 62** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. .... 142

**Figura 63** – Espectros de Bode- $\phi$  para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. .... 143

**Figura 64** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. .... 145

**Figura 65** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital. .... 148

**Figura 66** – Valores de resistência a polarização ( $R_p$ ) obtidos através do ajuste dos circuitos elétricos equivalentes para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital. .... 151

**Figura 67** – Valores de resistência a polarização ( $R_p$ ) obtidos através do ajuste dos circuitos elétricos equivalentes para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias. .... 151

**Figura 68** – Valores de resistência a polarização ( $R_p$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital. .... 152

**Figura 69** – Valores de resistência a polarização ( $R_p$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e

estojos de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias..... 153

**Figura 70** – Valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital. .... 155

**Figura 71** – Valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias..... 156

**Figura 72** – Valores de densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital. .... 157

**Figura 73** – Valores de densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias..... 158

**Figura 74** – Valores de taxa de corrosão (CR) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital. .... 158

**Figura 75** – Valores de taxa de corrosão (CR) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias..... 159

**Figura 76** – Imagens dos substratos metálicos de aço inoxidável após a realização dos testes eletroquímicos, nas condições (a) sem deposição da impressão digital, (b) lixada, (c) após 1 hora, (d) 1, (e) 7, (f) 15, (g) 30 e (h) 60 dias da deposição da impressão digital. .... 162

**Figura 77** – Imagens dos substratos metálicos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais e a realização dos testes eletroquímicos: (a) após 1 hora, (b) 1, (c) 7, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 dias da deposição da impressão digital..... 163

**Figura 78** – Imagens dos substratos metálicos de cobre após a realização dos testes eletroquímicos, nas condições (a) sem deposição da impressão digital, (b) lixada, (c) após 1 hora, (d) 1, (e) 7, (f) 15, (g) 30 e (h) 60 dias da deposição da impressão digital. .... 164



- Figura 79** – Imagens do substrato metálico de cobre, após a revelação da impressão digital, apresentando em a) a camada de hidróxido de cobre (II) depositada na superfície e em b) a superfície após removida a camada de hidróxido de cobre (II).  
..... 165
- Figura 80** – Imagens dos substratos metálicos de cobre após a revelação das impressões digitais e a realização dos testes eletroquímicos: (a) após 1 hora, (b) 1, (c) 7, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 dias da deposição da impressão digital..... 165
- Figura 81** – Imagens dos substratos metálicos de latão após a realização dos testes eletroquímicos, nas condições (a) sem deposição da impressão digital, (b) lixada, (c) após 1 hora, (d) 1, (e) 7, (f) 15, (g) 30 e (h) 60 dias da deposição da impressão digital.  
..... 166
- Figura 82** – Imagens dos substratos metálicos de latão após a revelação das impressões digitais e a realização dos testes eletroquímicos: (a) após 1 hora, (b) 1, (c) 7, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 dias da deposição da impressão digital..... 167
- Figura 83** – Imagens dos substratos metálicos de estojos de munição após a realização dos testes eletroquímicos, nas condições (a) sem deposição da impressão digital, (b) lixada, (c) após 1 hora, (d) 1, (e) 7, (f) 15, (g) 30 e (h) 60 dias da deposição da impressão digital. .... 167
- Figura 84** – Imagens dos substratos metálicos de estojos de munição após a revelação das impressões digitais e a realização dos testes eletroquímicos: (a) após 1 hora, (b) 1, (c) 7, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 dias da deposição da impressão digital. . 168
- Figura 85** – Corrosão residual deixada pelo processo de eletrodeposição do PEDOT. (a) Imagem do estojo de munição após a revelação da impressão digital depositada a 60 dias; (b) e (c) Imagem do estojo de munição após removido o filme do revestimento superficial. .... 168

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01</b> – Tipos de processos físicos de relaxamento e as frequências nas quais ocorrem. ....	46
<b>Tabela 02</b> – Valores de densidade de carga (Q) obtidos durante o processo de eletrodeposição por cronoamperometria do PEDOT nas superfícies metálicas.....	69
<b>Tabela 03</b> – Valores de potencial de circuito aberto (OCP) final medidos para os substratos metálicos após decorridos 1800 segundos.....	72
<b>Tabela 04</b> – Valores de potencial de circuito aberto (OCP) final medidos para os substratos metálicos depois da revelação das impressões digitais após decorridos 1800 segundos.....	73
<b>Tabela 05</b> – Valores obtidos para os elementos de circuito elétrico equivalente, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de aço inoxidável.....	84
<b>Tabela 06</b> – Valores obtidos para os elementos de circuito elétrico equivalente, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais.....	90
<b>Tabela 07</b> – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de aço inoxidável.....	94
<b>Tabela 08</b> – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais.....	96
<b>Tabela 09</b> – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de cobre.....	104
<b>Tabela 10</b> – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de cobre após a revelação das impressões digitais.....	108
<b>Tabela 11</b> – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de cobre.....	111
<b>Tabela 12</b> – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de cobre após a revelação das impressões digitais.....	114

<b>Tabela 13</b> – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de latão.....	121
<b>Tabela 14</b> – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de latão após a revelação das impressões digitais...	127
<b>Tabela 15</b> – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados paras as análises de polarização nos substratos de latão. ....	130
<b>Tabela 16</b> – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados paras as análises de polarização nos substratos de latão após a revelação das impressões digitais. ....	132
<b>Tabela 17</b> – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de estojos de munição.....	140
<b>Tabela 18</b> – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de estojos de munição após a revelação das impressões digitais. ....	144
<b>Tabela 19</b> – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados paras as análises de polarização nos substratos de estojos de munição. ....	147
<b>Tabela 20</b> – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados paras as análises de polarização nos substratos de estojos de munição após a revelação das impressões digitais. ....	149

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PPy – Polipirrol

PAni – Polianilina

PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

ID – Impressão Digital

UV – Ultravioleta

DFO – 1,8-diazafluoren-9-ona

SKP – *Scanning Kelvin Probe*

OLEDs – Diodos Emissores de Luz Orgânicos

EDOT – 3,4-etilenodioxitiofeno

DC – Corrente contínua

AC – Corrente alternada

ET – Eletrodo de trabalho

OCP – Potencial de Circuito Aberto

CE – Contra eletrodo

ER – Eletrodo de referência

EIS – Espectroscopia de Impedância eletroquímica

FRA – Analisador de Resposta de Frequência

CEE – Circuito Elétrico Equivalente

CPE – Elemento de Fase Constante

CBC – Companhia Brasileira de Cartuchos

3M<sup>®</sup> – Minnesota Mining and Manufacturing Company

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	23
<b>2.1 Impressões Digitais</b> .....	23
2.1.1 Composição das Impressões Digitais .....	26
2.1.2 Métodos de revelação de impressões digitais latentes .....	28
2.1.2.1 Polímeros condutores.....	32
<b>2.2 Corrosão</b> .....	34
2.2.1 Superfícies comumente presentes em locais de crime .....	37
2.2.1.1 Metais.....	38
2.2.1.1.1 Aço inoxidável .....	38
2.2.1.1.2 Cobre e latão.....	39
2.2.1.1.3 Estojos de munição .....	42
<b>2.3 Técnicas Eletroquímicas</b> .....	42
2.3.1 Potencial de equilíbrio .....	43
2.3.1.1 Potencial de circuito aberto – OCP .....	44
2.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS .....	44
2.3.2.1 Representações Gráficas.....	48
2.3.2.2 Análises de EIS por circuitos equivalentes.....	49
2.3.3 Polarização.....	52
2.3.3.1 Potencial de corrosão.....	52
2.3.3.2 Resistencia a polarização.....	53
2.3.3.3 Medidas de Polarização .....	53
2.3.3.3.1 Extrapolação das retas de Tafel.....	57
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	60
<b>3.1 Objetivos Específicos</b> .....	60
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	61
<b>4.1 Instrumentação e Célula Eletroquímica</b> .....	61
<b>4.2 Substratos Metálicos</b> .....	61
<b>4.3 Preparação das Superfícies dos Substratos Metálicos</b> .....	62
<b>4.4 Aplicação das Impressões Digitais Latentes nos Substratos Metálicos</b> .....	63
<b>4.5 Eletrodeposição de PEDOT nos Substratos Metálicos</b> .....	63
<b>4.6 Parâmetros Avaliados na Interação da Impressão Digital com os Substratos Metálicos</b> .....	64

<b>4.7 Caracterizações Eletroquímicas das Superfícies Metálicas</b> .....	65
4.7.1 – Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	65
4.7.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	65
4.7.3 – Polarização Potenciodinâmica – Curvas de Tafel .....	66
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	67
<b>5.1 Ensaio Eletroquímico</b> .....	67
5.1.1 Revelação das impressões digitais .....	67
5.1.2 Medidas do potencial de circuito aberto .....	70
5.1.3 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS .....	74
5.1.4 Medidas de polarização potenciodinâmica: extrapolação das retas de Tafel...	75
5.1.5 Aço inoxidável .....	76
5.1.5.1 Medidas de potencial de circuito aberto .....	76
5.1.5.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS .....	79
5.1.5.3 Medidas de polarização potenciodinâmica – curvas de Tafel .....	91
5.1.6 Cobre.....	97
5.1.6.1 Medidas de potencial de circuito aberto .....	97
5.1.6.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS .....	99
5.1.6.3 Medidas de polarização potenciodinâmica – curvas de Tafel .....	109
5.1.7 Latão .....	115
5.1.7.1 Medidas de potencial de circuito aberto .....	115
5.1.7.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS .....	117
5.1.7.3 Medidas de polarização potenciodinâmica – curvas de Tafel .....	128
5.1.8 Estojos de munição .....	133
5.1.8.1 Medidas de potencial de circuito aberto .....	133
5.1.8.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS .....	135
5.1.8.3 Medidas de polarização potenciodinâmica – curvas de Tafel .....	145
5.1.9 Comparações de parâmetros eletroquímicos.....	150
<b>5.2 Imagens dos Substratos Metálicos Após os Testes Eletroquímicos</b> .....	160
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	170
<b>PERSPECTIVAS</b> .....	172
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	173

## 1 INTRODUÇÃO

Desde meados do século XIX, uma diversidade de métodos químicos aplicados à revelação de impressões digitais latentes vem sendo reportados, e, a partir dos anos 1900 o desenvolvimento de técnicas para visualização de impressões digitais em uma variedade de superfícies tem sido uma importante linha de pesquisa (BLEAY *et al.*, 2019). As pesquisas realizadas por especialistas da área têm o intuito de entender e propor soluções para os problemas encontrados no processamento das superfícies onde são encontrados depósitos de impressões digitais. Porém a taxa de sucesso na obtenção de imagens de impressões digitais com devida clareza ainda permanece muito baixa, apesar dos avanços significativos no aperfeiçoamento dessas técnicas; no caso de superfícies metálicas, a taxa de recuperação está abaixo dos 10% (GIRELLI *et al.*, 2018; SAPSTEAD *et al.*, 2015).

Neste sentido, desde o início do século XX veem sendo desenvolvidos estudos preliminares para encontrar um método eficaz para a revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas. Estes métodos que se baseiam no processo de eletrodeposição de polímeros conjugados, como polipirrol (PPy), polianilina (PAni) e poli (3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e no componente gorduroso das impressões digitais. Os resultados obtidos até então são muito promissores e veem apresentando um bom realce de impressões digitais latentes em substratos metálicos (BERSELLINI *et al.*, 2001; BROWN e HILLMAN, 2012).

E dentro desta perspectiva Costa *et al.* (2020a) demonstraram uma estratégia, com excelentes resultados, para revelação de impressões digitais latentes em estojos de munição, produzidos de latão, que se baseia na eletrodeposição de um polímero condutor nesta superfície metálica, e representa um método simples, eficiente, rápido, de baixo custo e de baixo potencial para oxidação do monômero. E os autores ainda relatam uma corrosão residual deixada por este processo na superfície metálica. Os estojos de munição são evidências de grande interesse forense, pois uma vez que estes podem ser encontrados em cenas de crimes ou estarem conectados ao crime podem conter impressões digitais de quando a arma foi carregada (BLEAY *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2014).

Outros autores também relatam a observação de uma corrosão residual deixada por processos corrosivos na superfície de materiais a base de ligas de cobre,

a partir da interação dessas superfícies metálicas com a impressão digital (ID); e essa assinatura pode estar presente mesmo após a superfície ser lavada, esfregada ou coberta de poeira. A corrosão é iniciada por sais inorgânicos presentes no suor écrino ou pela fina camada isolante oriunda dos constituintes sebáceos da impressão digital presente na superfície do metal, uma vez que estes resíduos são capazes de produzir uma diferença de potencial e com isso a corrosão da superfície, permitindo a visualização destas impressões digitais (BLEAY, 2018; XU *et al.*, 2017).

Devido às suas propriedades redox, os polímeros condutores vêm sendo investigados como revestimentos de proteção contra a corrosão de metais e ligas. A proteção a processos de corrosão desses polímeros pode ser atribuída à capacidade do polímero de formar uma barreira física contra agentes corrosivos e manter o metal em estado passivo (BABAEI-SATI *et al.*, 2019; BEIKMOHAMMADI *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2018; MENKUER e OZKAZANC, 2019; ZHU *et al.*, 2018). A revelação das impressões digitais latentes com o emprego de polímeros condutores utiliza a região onde o material sebáceo está presente como uma máscara isolante e o material polimérico é depositado nas regiões da superfície metálica que estejam livres de gordura. A proporção de compostos écrinos e de resíduos sebáceos ainda não é bem elucidada na literatura, bem como os processos de oxidação e corrosão que atuam nessas superfícies, nessas condições, em especial após os processos eletroquímicos de deposição de polímeros. Desta forma, as condições das superfícies como um todo não podem ser descritas com precisão e mais estudos são necessários acerca desses fenômenos (BAZZAOUI *et al.*, 2004; GIRELLI *et al.*, 2018; SAPSTEAD *et al.*, 2015).

Neste sentido o presente trabalho objetiva realizar um estudo acerca dos fenômenos envolvidos nos processos corrosivos resultantes dos depósitos da impressão digital na superfície metálica, como também dos processos de revelação eletroquímicos aplicados nestes materiais. De forma a contribuir para um melhor entendimento destes processos e para o aprimoramento dos mecanismos de revelação.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

As ciências forenses podem ser definidas como a pesquisa, avaliação e identificação de evidências em cenas de crime que possibilitam a identificação mais direta de criminosos, e podem facilitar sua apreensão; por meio de investigações conduzidas em cenas de crime. As tecnologias forenses abrangem vários campos de investigação como a balística, som e imagem, análises de caligrafia; e neste contexto, a biometria ganhou intensa relevância e aceitação em todo o mundo para identificar e autenticar um indivíduo com precisão, através de análises de características fisiológicas e comportamentais, como impressão digital (ID), geometria da mão, rosto, voz, íris etc. (PRABAKARAN e PILLAY, 2021; SIMGLA *et al.*, 2020).

### 2.1 Impressões Digitais

Durante a dinastia “Tang”, artesões chineses assinavam seus trabalhos com uma impressão digital do polegar. E desta forma, a mais de 2000 anos, as impressões digitais (IDs) foram utilizadas como uma forma de personalização (BARNES, 2011; KASPER, 2016).

A impressão digital de um indivíduo oferece um reconhecimento pessoal concludente e comparativamente fácil. Este é o campo mais investigado e amadurecido da autenticação biométrica, uma vez que a ID é única para cada pessoa e permanece inalterada durante toda uma vida. Cada ser humano possui um conjunto único de impressões digitais que o acompanham desde a gestação até sua morte, sem que apresente mudanças significativas em suas características. (NarayanMOHANTY e SIKKA, 2021; CADD *et al.*, 2015; QIN *et al.*, 2013; SIMGLA *et al.*, 2020).

Fisicamente, uma impressão digital se refere a impressão que é deixada em determinada superfície, em decorrência do contato do(os) dedo(os) do indivíduo com a superfície em questão. Estas impressões são criadas devido a transferência de resíduos e secreções presentes na pele para a superfície que seguirão os padrões de cristas únicos presentes no dedo do indivíduo (HUYUNH e HALÁMEK, 2016; SIMGLA *et al.* 2020). Estas impressões podem ser visíveis ou latentes. Impressões visíveis deixam padrões com contrastes perceptíveis das papilas dos dedos, e são obtidas

quando estes estão contaminados por outras substâncias externas; como tintas, sangue ou outros contaminantes. Por outro lado, as impressões digitais latentes, são ditas como “escondidas”, ou seja, não são perceptíveis a olho nu, e por sua vez consistem apenas de secreções naturais produzidas pela pele humana; este tipo de impressão digital necessita da aplicação de técnicas de revelação para que se tornem visíveis e possam ser então analisadas (BALSAN *et al.*, 2019; BLEAY e PUIT, 2018; KASPER, 2016).

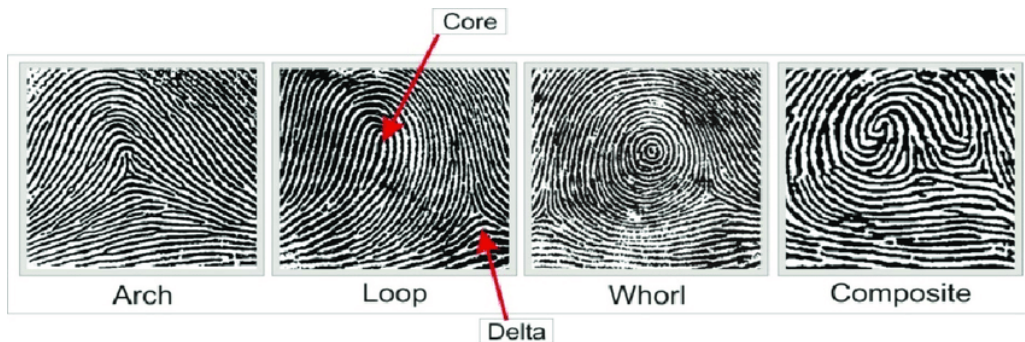
A unicidade do padrão das cristas presentes nas impressões digitais está relacionada com o seu desenvolvimento, que ocorre muito cedo, de forma que a pressão dentro do útero materno varia os padrões observados nestas cristas; assim, como já citado, cada padrão se torna único para uma pessoa, devido a impossibilidade de condições idênticas para embriões diferentes. Além de diferir entre indivíduos diferentes, incluindo irmãos gêmeos, estes padrões também diferem de dedo para dedo (BALSAN *et al.*, 2019; HUYUNH e HALÁMEK, 2016).

Com base nestas observações, as impressões digitais são largamente utilizadas como meio de identificação em ciências forenses, se tornando uma das principais ferramentas utilizadas para este fim e sendo amplamente aceita em todo mundo. Configurando os traços deixados pelo contato entre as regiões palmares das mãos/dedos uma das provas físicas mais informativas disponíveis para o cientista forense (CROXTON *et al.*, 2010; SIMGLA *et al.*, 2020; RAMOS e VIEIRA, 2011). Tanto que os casos em que são examinadas impressões digitais, em geral, correspondem ou até mesmo superam uma combinação dos demais casos forenses; numa taxa que chega a quase dez vezes mais casos solucionados utilizando impressões digitais como evidências, se compararmos, por exemplo, com evidências de DNA (CADD *et al.*, 2015).

O processo de identificação de uma impressão digital consiste na comparação de uma ID desconhecida com outra ID conhecida ou desconhecida, e na posterior correspondência dessas duas impressões em todos os seus detalhes. Após a identificação da correlação, o responsável pela examinação pode propor que uma mesma pessoa produziu ambas as impressões digitais, indicando, por exemplo, a presença desta pessoa em algum momento no local do crime (BLEAY e PUIT, 2018; WEYERMANN *et al.*, 2011). Os detalhes, no que diz respeito as formações das cristas e padrões da impressão digital, consistem em três categorias de padrões principais:

arco (do inglês arch), laços (do inglês loop) e verticilo (do inglês whorl), ou ainda uma composição desses padrões, que podem ser observados na Figura 01; onde também se observa a localização do core (núcleo) e do delta, que são pontos únicos, geralmente denominados pontos singulares (AMBADIYILA *et al.*, 2015; KASPER, 2016).

**Figura 01** – Representação dos padrões básicos de cristas encontrados em impressões digitais.



Fonte: AMBADIYILA *et al.*, 2015.

**Quadro 01** – Descrição das principais etapas que compõem o processo de recuperação de uma impressão digital latente.

Linha do Tempo da Recuperação da Impressão Digital	
Etapa	Descrição
<b>Formação</b>	Reprodução do padrão de crista do dedo que fez contato com a superfície, gerando uma impressão digital.
<b>Envelhecimento</b>	Tempo contato desde a deposição da impressão digital até sua examinação inicial. Neste período, a superfície e, conseqüentemente, a impressão digital estão expostas a inúmeras condições ambientais.
<b>Exame Inicial</b>	Consiste no exame primário a olho nu, com ou sem outras fontes de luz. A impressão pode ou não estar parcialmente visível para que seja captura uma imagem neste momento.
<b>Aprimoramento</b>	Processos de natureza física, química ou físico-química podem ser utilizados para aprimorar o contraste da impressão digital com a superfície, para uma melhor visualização dos detalhes da crista.

Fonte: Adaptado de BLEAY e PUIT, 2018.

O Quadro 01 apresenta o que BLEAY e PUIT (2018) denomina de “linha do tempo” da recuperação da impressão digital, desde o seu depósito na superfície até a sua recuperação. As etapas apresentadas fornecem os principais estágios necessários para que se possa obter uma imagem da ID com definição adequada de detalhes que possibilitem sua comparação, a fim de que seja possível a identificação ou eliminação de um indivíduo suspeito.

### 2.1.1 Composição das Impressões Digitais

Como citado anteriormente, uma impressão digital é formada através da transferência de secreções naturais e outras substâncias presentes na pele, por contato, para um substrato (CHAMPOD *et al.*, 2004; MORET *et al.*, 2015). A composição química destas impressões digitais é bastante complexa, uma vez que são compostas de secreções naturais, em maior quantidade suor, produzidas por glândulas da pele; e por contaminantes ambientais, como esporos bacterianos, cosméticos, poeira, produtos para cabelo e compostos de tabaco (CROXTON *et al.*, 2018).

Estes componentes podem ser configurados como componentes intrínsecos, que incluem metabólitos e vestígios de medicamentos; e contaminantes extrínsecos, como sangue, sujeira, gordura, maquiagem, contaminantes de alimentos, hidratantes e produtos capilares. Tanto os constituintes intrínsecos como os extrínsecos podem variar significativamente entre os indivíduos, e entre o mesmo indivíduo em diferentes períodos (CADD *et al.*, 2015).

Para uma compreensão inicial dos prováveis componentes de uma impressão digital é necessário entender o material presente no dedo. Neste sentido várias publicações voltadas para as ciências forenses, nas últimas décadas, evidenciaram o estudo da composição das impressões digitais. Demonstrando que os resíduos presentes nestas impressões são provenientes, principalmente, de secreções produzidas pelas glândulas écrinas e sebáceas. Assim, assumindo que nenhuma contaminação ambiental externa ou cosmética esteja presente, o material na ponta do dedo terá sua origem das glândulas écrinas nas superfícies palmares, em conjunto com o suor sebáceo resultante de hábitos comuns humanos de tocar o cabelo, pescoço e rosto; regiões estas que são ricas em secreções sebáceas (CROXTON *et al.*, 2018; GIROD e WEYERMANN 2014; SAPSTEAD *et al.*, 2015; KENT 2016).

As secreções écrinas estão sempre presentes, em algum grau, em resíduos de IDs, uma vez que as glândulas ecrinas estão localizadas nas mãos. Desta forma, pode-se considerar que o suor écrino, muitas vezes, é um componente predominante do resíduo deixado por impressões digitais latentes. Além das secreções écrinas e sebáceas, as secreções apócrinas também podem estar presente nesses resíduos, embora sejam menos frequentes em IDs, mas são, geralmente, componentes significativos em crimes de natureza sexual (CROXTON *et al.*, 2018; WEYERMANN *et al.*, 2011).

A composição do suor écrino é predominantemente água e os demais constituintes são uma complexa mistura de materiais orgânicos (aminoácidos, proteínas e lactato) e inorgânicos (por exemplo, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e íons de outros metais presentes em menor proporção). O suor sebáceo, por sua vez, é composto, predominantemente, por ácidos graxos, glicerídeos, colesterol, esqualeno e uma variedade de ésteres lipídicos (CROXTON *et al.*, 2010; HARTZELL-BAGULEY *et al.*, 2007). Como os resíduos das impressões digitais não são constituídos somente por secreções naturais; muitos cosméticos, como produtos para cabelo, traços de perfumes, cremes faciais ou corporais também são frequentemente identificados (GIROD *et al.*, 2012; MORET *et al.*, 2015).

A natureza dos resíduos das impressões digitais e sua modificação ao longo do tempo são objetos de vários estudos forenses. uma vez que a composição desses resíduos varia de forma expressiva com o tempo. Assim tem-se uma distinção entre a composição inicial e a composição envelhecida da impressão digital. A composição inicial é definida como o resíduo que é deixado imediatamente após o contato do dedo com o substrato. Por outro lado, a composição envelhecida corresponde a variação da composição inicial devido a passagem de tempo, de forma que nesta fase deve-se considerar a degradação de alguns compostos e resíduos que surgem com o tempo. Durante o envelhecimento vários fatores afetam a composição da impressão digital; como o substrato, condições ambientais (temperatura, umidade e níveis de luz), as técnicas de aprimoramento (métodos físicos, físico-químicos ou químicos) e o tempo decorrido desde a deposição (CADD *et al.*, 2015; GIROD *et al.*, 2012).

A própria composição inicial da impressão digital é afetada por características do doador (idade, sexo, raça e dieta alimentar), condições de deposição (tempo de contato, ângulo e pressão), natureza do substrato (porosidade, curvatura e textura da

superfície) e contaminações; de forma que a composição inicial pode variar significativamente. Por exemplo, a influência da idade do doador já foi estudada e os resíduos das impressões digitais em crianças são relatados com uma composição diferente em comparação com os resíduos deixados por adultos (CADD *et al.*, 2015; CHAMPOD *et al.*, 2004; GIROD e WEYERMANN 2014).

A constatação de uma impressão digital em uma cena do crime ajuda a estabelecer a presença de uma pessoa no local em algum momento, mas não estabelece se a pessoa esteve no local no período que o crime ocorreu. Assim, os processos de decomposição química dentro do resíduo estão atualmente em estudo por vários grupos de pesquisa ao redor do mundo, principalmente para fins de estimativa de idade da impressão digital. O estudo da composição inicial e envelhecida também é crucial para a determinação da melhor técnica de detecção, aprimoramento ou revelação das impressões digitais latentes; uma vez que estes processos afetam e podem ser afetados pelos constituintes presentes na superfície (MORET *et al.*, 2015; WEYERMANN *et al.*, 2011).

### 2.1.2 Métodos de revelação de impressões digitais latentes

Os primeiros casos criminais onde as impressões digitais foram usadas como evidência utilizaram IDs visíveis (devido a presença de sangue, graxa ou tinta etc.). As impressões digitais latentes necessitam de processos ópticos, físicos ou químicos que sejam capazes de realçar estas impressões, para que possam ser identificadas. Com o desenvolvimento e aprimoramento desses processos, as impressões digitais latentes se tornaram um tipo de evidência muito valiosa, pois são provas muito comuns em locais de crime (RAHATGI *et al.*, 2015; SEARS *et al.*, 2012; YAMASHITA *et al.*, 2011).

No processo de identificação de uma ID para fins de resolução de crimes, dois processos são cruciais, o primeiro é a detecção e a revelação de uma impressão digital latente, com qualidade suficiente para uma comparação eficiente. O examinador precisa reconhecer as áreas com potencial para conter evidências de impressões digitais latentes e a partir destas constatações discernir qual ou quais técnicas utilizar para processar tal área com o objetivo de revelar essas impressões (BERRY e STONEY, 2001; KASPER, 2016).

Neste contexto, vários métodos físicos e químicos foram e são desenvolvidos para revelar (tornar visível) uma impressão digital latente, melhorando suficientemente sua visibilidade para possibilitar sua análise (SAPSTEAD *et al.*, 2015). Técnicas que empregam métodos químicos são relatadas a partir de meados de 1800, o que antecede até mesmo a utilização da comparação de IDs em cenas de crimes para identificar suspeitos. E a partir de 1900 o desenvolvimento de técnicas para revelação de impressões digitais latentes em uma variada gama de superfícies se tornou uma área de grande interesse nas ciências forenses (BLEAY *et al.*, 2019).

A escolha da técnica para a revelação da impressão digital depende de vários fatores, como a composição da ID, o tipo de superfície no qual a impressão está presente e do potencial da técnica que será aplicada para tratar essa evidência. A escolha correta da técnica que será utilizada depende muito do tipo de superfície que contém a impressão digital e da condição na qual essa impressão se encontra (BERRY e STONEY, 2001; CHOI *et al.*, 2008; YAMASHITA *et al.*, 2011). De modo geral os tipos de superfícies são divididos em dois tipos principais: não porosas ou não absorventes, como vidro, metal ou plástico; e porosas ou absorventes, como papel. E até mesmo superfícies mistas que são uma combinação desses dois tipos, conhecidas como semiporosas, como papelão ou capas de revistas. Esta separação é necessária para selecionar a técnica ou reagente adequado e a ordem sequencial apropriada para o processamento da evidência (KASPER, 2016; YAMASHITA *et al.*, 2011).

Diversos métodos ópticos (absorção, reflexão difusa, luminescência, absorção e reflexão UV), físicos (pó, nanopartículas, deposição de metal a vácuo), físico-químicos (revelador físico, deposição multi-metal de iodo, cianoacrilato) e químicos (ninidrina e seus análogos, complexação de metal após tratamento com ninidrina, DFO, 1,2-indanodiona e genipina) estão disponíveis e permitem a revelação de impressões digitais latentes em vários tipos de superfícies (CHAMPOD *et al.*, 2004; CHOI *et al.*, 2008; SODHI e KAUR, 2016). Esses métodos se baseiam em reações químicas entre resíduos da ID e os agentes químicos ou na aderência física dos agentes reveladores à superfície dos resíduos da impressão digital. Em alguns métodos ambos os mecanismos estão presentes atuando em conjunto. As técnicas tradicionais exploram interações físicas ou químicas dos agentes com os componentes da impressão digital (VADIVEL *et al.*, 2021; WILLIAMS *et al.*, 2015).

O protocolo tradicional mais simples para visualização de uma impressão digital latentes envolve a aplicação (polvilhar) de um pó, que pode ser de natureza fluorescente, magnético ou termoplástico e a sua interação com o resíduo da ID se dar essencialmente por aderência física, com partículas de pó aderindo às substâncias úmidas, pegajosas ou gordurosas no depósito latente da impressão digital. Este método é mais comumente utilizado em superfícies lisas não porosas, são geralmente reservados para uso na cena do crime em superfícies fixas ou em objetos que não podem ser transportados para o laboratório (CHAMPOD et al., 2004; SAPSTEAD et al., 2015; WILLIAMS et al., 2015).

Os protocolos de bases químicas geralmente têm como alvo um dos componentes do resíduo do suor, de acordo com a composição transferida para a superfície. As abordagens comuns incluem, por exemplo, o uso de solução de ninidrina, aplicada por imersão ou pulverização. A ninidrina reage com aminas primárias e secundárias (incluindo aminoácidos, proteínas e peptídeos) resultando em um produto roxo escuro conhecido como roxo de Ruhemann. A fumigação de cianoacrilato convencional, envolve ésteres de cianoacrilato, geralmente éster etílico, que formam um vapor que reage com certos componentes écrinos e sebáceos da impressão digital; o vapor polimeriza seletivamente nas cristas da impressão, resultando em um polímero duro e branco, conhecido como policianoacrilato (CHAMPOD et al., 2004; SAPSTEAD et al., 2015; SEARS et al., 2012).

Abordagens mais recentes, como o uso da técnica de *Scanning Kelvin Probe* (SKP) para a visualização de impressões digitais latentes em metais, que se baseia em mudanças localizadas na diferença de potencial elétrico entre uma sonda de referência e a superfície do metal causada pela presença de depósitos sebáceos e écrinos. Neste método, os componentes salinos (sais inorgânicos não voláteis) do depósito da impressão digital parecem ter a maior influência na diferença de potencial da superfície, e isso se deve à despassivação da superfície do metal por íons cloreto. O método SKP não envolve processos químico ou físicos de revelação da impressão digital e não danifica as evidências de DNA. Porém exige equipamentos específicos de alto valor agregado e um tempo de processamento bastante longo, que inviabiliza sua utilização no cotidiano de trabalho da perícia forense (BOND e PHIL, 2008a; DAFFYD et al., 2014; WILLIAMS e MCMURRAY, 2007).



Devido as diferentes abordagens usadas para visualizar as IDs, são necessários meios padronizados para comparar o desempenho relativo das técnicas desenvolvidas. De forma que permite que os métodos mais adequados para utilização sejam identificados, facilitando a escolha da técnica a ser aplicada em determinado cenário (SEARS *et al.*, 2012). A aplicação isolada ou combinada dos métodos permitem a revelação de impressões digitais latentes em várias superfícies. No entanto, apesar do uso generalizado, não existem métodos adequados para todas as superfícies ou circunstâncias; de modo que existe ainda uma grande necessidade de novas metodologias para aprimorar a detecção de uma variedade de impressões digitais latentes (CHOI *et al.*, 2008; RAMOS e VIEIRA, 2011).

Dentro desta perspectiva, as superfícies metálicas, possuem muita relevância forense, em especial os metais nobres e o aço inoxidável, que são comumente usados em cabos, ferramentas, armas etc. Estojos de cartuchos de munição (geralmente feitos de latão), por exemplo, são frequentemente recuperados em cenas de crime em consequência do uso de armas de fogo. Porém, a taxa de recuperação de impressões digitais latentes de boa qualidade em superfícies metálicas ainda é muito pequena. Os metais podem ser considerados superfícies lisas e não porosas; no entanto, diferem de outras superfícies não porosas, uma vez que a maioria dos metais e ligas não são quimicamente inertes e ocorrem interações químicas entre a superfície do metal e os depósitos da impressão digital. E embora muitos dos processos padrões para superfícies não porosas sejam razoavelmente eficazes na revelação de impressões digitais latentes em metais, sua eficácia é frequentemente menor do que seu desempenho equivalente em outras superfícies deste tipo, como vidro, cerâmica e polímeros (BLEAY *et al.*, 2019; CHRISTOFIDIS *et al.*, 2018; GIRELLI *et al.*, 2018; QIN *et al.*, 2013).

Entre os métodos consolidados, muitos têm se mostrado úteis para a revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas. Porém, muitas destas técnicas apresentam desvantagens expressivas, como a destruição de alguns detalhes da impressão digital (como os póis), contaminação pelos reagentes (alguns líquidos, póis e fumos químicos) ou técnicas caras e demoradas (*Scanning Kelvin Probe*). Neste sentido, alguns trabalhos foram recentemente publicados e exploram a utilização de técnicas de eletropolimerização de polímeros condutores em superfícies metálicas, onde o depósito sebáceo da impressão digital atua como um isolamento, e

os processos eletroquímicos de deposição só podem atuar em áreas livres de gordura na superfície metálica, ou seja, ocorre entre as cristas da ID, gerando um imagem negativa das impressões digitais latentes (BERSELLINI *et al.*, 2001; BROWN e HILLMAN 2012; COSTA *et al.*, 2020a; QIN *et al.*, 2013).

#### 2.1.2.1 Polímeros condutores

Polímeros condutores são uma classe de polímeros com propriedades de superfície interessantes, que combinam as propriedades de materiais eletronicamente condutores com propriedades típicas de polímeros convencionais. Em relação à estrutura química, os polímeros condutores se diferenciam dos convencionais (não condutores) devido a presença de ligações simples e duplas alternadas na cadeia polimérica, permitindo a livre movimentação de elétrons- $\pi$  ao longo da cadeia. Estes materiais também podem incorporar heteroátomos como nitrogênio, enxofre ou oxigênio; dentro ou fora de seus sistemas conjugados como acontece no polipirrol, no politiofeno, na polianilina, no polifurano, no policarbazol e em seus derivados (RIBEIRO e MORTIMER, 2016; SEKI *et al.*, 2019).

Esses polímeros conjugados têm atraído a atenção por suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas, que os tornam úteis para aplicação em dispositivos eletrocromáticos, diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) e sensores fluorescentes. Os polímeros conjugados, comparados aos materiais inorgânicos, oferecem várias vantagens; incluindo baixo custo, baixa massa específica, boa flexibilidade, alta condutividade, fácil processamento e disponibilidade comercial (MANTIONE *et al.*, 2016).

Os polímeros conjugados podem ser sintetizados de várias maneiras, porém as mais comuns são por reações de policondensação, através da polimerização oxidativa dos respectivos monômeros ou por eletropolimerização na superfície de um eletrodo (INZELT, 2018; RIBEIRO e MORTIMER, 2016).

Dentro deste contexto, as propriedades eletrônicas específicas do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT), em termos de reatividade e efeito doador, representam viabilidades muito interessantes como precursor do poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), combinando o baixo potencial de eletropolimerização e a alta reatividade do radical catiônico (RONCALI *et al.*, 2005).

Devido a necessidade de se aprimorar técnicas para revelar impressões digitais latentes de boa qualidade em metais, especialmente em estojos de cartuchos de munição, Bersellini *et al.* (2001) iniciou um estudo preliminar para encontrar um método alternativo que pudesse ajudar na solução do problema e que fosse fácil de aplicar, com baixo tempo de revelação, eficaz e de baixo custo. Nessa tentativa, demonstraram um método que se baseia no componente gorduroso das impressões digitais. Os resultados obtidos são muito interessantes e mostram que o processo de eletrodeposição de polímeros conjugados, como polipirrol (PPy), polianilina (PAni) e PEDOT; para realce de impressões digitais latentes em superfícies de aço inoxidável ou latão pode ser um novo método para revelar impressões latentes em substratos metálicos (BROWN e HILLMAN, 2012; BERSELLINI *et al.*, 2001). Entre os polímeros condutores citados, o poli (3,4-etilenodioxitiofeno) é considerado um dos melhores polímeros condutores atualmente disponíveis em termos de condutividade, estabilidade, processamento fino e flexibilidade. Os filmes finos PEDOT podem ser sintetizados tanto em soluções orgânicas quanto aquosas usando métodos eletroquímicos (SEKI *et al.*, 2019).

O método de revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas através da eletropolimerização de polímeros condutores é baseado no simples conceito de que o resíduo da impressão digital é eletricamente isolante. Uma vez que embora possa haver sais e outras espécies dentro do resíduo que conferem alguma condutividade, o resultado prático é que há resistência suficiente, proveniente do depósito sebáceo (gordura), para evitar a transferência de elétrons entre o metal do substrato e as espécies de solução. Assim, os monômeros precursores são eletropolimerizados no metal, na base dos vales formados pelo resíduo da impressão digital. De forma geral, o resíduo isolante da ID é usado como uma máscara e a deposição ocorre entre as cristas da impressão digital, gerando uma imagem negativa da ID (BROWN e HILLMAN, 2012; COSTA *et al.*, 2020a; SAPSTEAD *et al.*, 2015).

Os métodos para revelação de impressões digitais latentes usando técnicas eletroquímicas se baseiam nas propriedades de condução elétrica dos estojos de cartucho de munição (produzidos geralmente de latão). Neste sentido, Costa *et al.* (2020a) demonstraram uma estratégia para revelação de impressões digitais latentes em estojos de munição feitos de latão, que se baseia na eletrodeposição de PEDOT na superfície metálica, e representa um método simples, eficiente, rápido, de baixo

potencial (para oxidação do monômero) e de baixo custo. Os autores ainda relatam a ocorrência de um processo de corrosão da superfície metálica, que ocorre simultaneamente à eletrodeposição do polímero. Os autores apontam que este processo de dissolução/corrosão do metal atua aperfeiçoando ainda mais o contraste entre a impressão digital e o estojo de munição. Porém os mecanismos pelos quais estes processos ocorrem ainda necessitam de maiores estudos.

## 2.2 Corrosão

A capacidade dos depósitos de impressões digitais latentes em promoverem uma reação química com substratos de metal e, assim, alterar as propriedades químicas da superfície do metal é conhecida há quase cem anos e foi descrita historicamente em relação aos trabalhadores da indústria de metal cujas secreções de suor corroíam o metal. Depósitos de IDs no latão expostos ao ar à temperatura ambiente por vários dias produz uma corrosão suficiente do metal que permiti a visualização da impressão, mesmo após o resíduo do depósito de impressão digital ter sido removido pela limpeza do metal em água quente e mesmo com a adição de algumas gotas de detergente comercial. O grau de corrosão do metal é diretamente proporcional à concentração de íons cloreto presentes no suor écrino (BOND e PHIL, 2009; COOPER-DUNN *et al.*, 2017).

A corrosão (do latim *corrodere*, “roer em pedaços”) de metais também é definida como a dissolução química (oxidativa) espontânea da superfície metálica sob o efeito de seu ambiente. Na maioria das vezes, segue um mecanismo eletroquímico, onde a dissolução anódica (oxidação) do metal e a redução catódica de um agente oxidante ocorrem como reações acopladas (BAGOTSKY, 2006). De forma simples, a corrosão é um processo eletroquímico no qual o metal transfere elétrons para o ambiente corrosivo e sofre uma mudança de valência de zero para um valor positivo. Esses ambientes são chamados de eletrólitos, pois têm sua própria condutividade para transferência de elétrons (PEREZ, 2004).

O estudo de processos de corrosão requer uma compreensão completa dos eventos eletroquímicos dentro de um sistema particular de metal-eletrólito. Um eletrólito é análogo a uma solução condutiva, que contém íons carregados positiva e negativamente chamados cátions e ânions, respectivamente. A célula de ação local é

formada por uma área da superfície que contém uma região anódica e uma catódica (MCCAFFERTY, 2010; VAZ *et al.*, 2013).

Em outras palavras, para que isto ocorra é necessário que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da reação anódica seja igual à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica (BARD e FAULKNER, 2001; WOLYNEC, 2003).

A deterioração dos materiais, em especial, de materiais metálicos, através de processos eletroquímicos ocorre espontaneamente, na grande maioria dos casos, pois a forma iônica é energeticamente mais estável que a forma metálica. Fazendo com que o material passe da forma metálica à forma iônica, energeticamente mais estável, resultando no desgaste do material e perda de suas propriedades estruturais, entre outros, promovendo um ônus significativo do ponto de vista econômico (MELO e MAIA, 2015). Quase todos os metais estão sujeitos à corrosão, com exceção dos metais nobres (platina, ouro, prata) que em condições normais não sofrem corrosão (BAGOTSKY, 2006).

As células eletroquímicas, geralmente, são constituídas por quatro componentes básicos; o eletrólito, que é um fluido condutor elétrico; o eletrodo anódico, que é um metal em contato com o eletrólito, permitindo que ocorram reações anódicas; o eletrodo catódico, que é um metal em contato com o eletrólito, permitindo que ocorram reações de redução na superfície e a fonte de alimentação que é conectada aos eletrodos ânodo e cátodo, fornecendo o potencial ao sistema eletroquímico para reações de redução (eletrólise) ou corrente através do ânodo para proteger o cátodo da corrosão (BRETT e BRETT, 1994; PEREZ, 2004).

Os fenômenos de corrosão podem ser classificados de acordo com os aspectos visíveis do ataque corrosivo (PEREZ, 2004). Os tipos mais comuns de corrosão são apresentados no Quadro 02, que também apresenta uma breve descrição acerca de cada um.

**Quadro 02** – Breve descrição acerca dos tipos de processos corrosivos mais comuns.

Tipos de Corrosão	Descrição
<b>Corrosão uniforme</b>	Ocorre uniformemente em toda a superfície do metal. Isso ocorre porque as reações anódicas e catódicas são uniformemente divididas na superfície.
<b>Corrosão bimetalica ou galvânica</b>	O acoplamento de dois metais com potenciais diferentes em uma solução eletrolítica condutiva resulta em ataque acelerado ao metal anódico e ataque reduzido (proteção) ao metal catódico.
<b>Corrosão intersticial</b>	É geralmente observada onde ocorre armazenamento de pequenas quantidades de solução eletrolítica (entre flanges, parafusos, porcas etc.).
<b>Corrosão puntiforme (Pitting ou Pites)</b>	A corrosão por pite é uma forma perigosa de corrosão localizada, capaz de causar orifícios no metal. A corrosão por pites costuma ser difícil de observar por causa dos pequenos diâmetros dos pontos e porque eles costumam estar cobertos por produtos de corrosão.
<b>Corrosão intergranular</b>	Sob certas condições, pequenas áreas próximas aos limites dos grãos podem se tornar muito mais reativas (porque são mais anódicas) do que a maior parte dos grãos. A corrosão é capaz de penetrar no metal através dos limites do grão.
<b>Lixiviação seletiva</b>	É a remoção seletiva de um determinado elemento de uma liga devido à ocorrência de corrosão. Geralmente não é visível a olho nu, embora possa ocorrer perfuração ou fratura devido à resistência reduzida.
<b>Corrosão por erosão</b>	Consiste na aceleração ou aumento do ataque a um metal por diferenças na velocidade de um fluido corrosivo e da superfície do metal. Em geral, essa velocidade é alta e, frequentemente, efeitos de desgaste mecânico e abrasão estão envolvidos.
<b>Rachaduras por corrosão sob tensão</b>	É causada por uma tensão de tração constante atuando na superfície. Esta corrosão é claramente reconhecível pelo padrão de rachaduras ramificadas.

Fonte: PEREZ, 2004; PLIETH, 2008; DURRING, 2018.

Neste contexto, os polímeros condutores são geralmente utilizados em trabalhos que visam a proteção a corrosão em metais através da eletropolimerização (LIU *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2018). Apesar de ser relativamente fácil polimerizar um polímero condutor na superfície de um metal inerte como ouro ou platina, existem grandes limitações no caso de substratos de metais oxidáveis, como o cobre e suas ligas. Uma vez que a dissolução do eletrodo de trabalho é alcançada antes da oxidação do monômero devido ao seu baixo potencial de corrosão em meio aquoso, de forma que o cobre se dissolve no potencial necessário para oxidar o monômero (BEIKMOHAMMADI *et al.*, 2018; SHARIFIRAD *et al.*, 2010). No que diz respeito a eletropolimerização na superfície metálica para revelação de impressões digitais latentes, como já citado anteriormente, os processos de corrosão que ocorrem em conjunto com a eletropolimerização não caracterizam um problema, mas sim uma vantagem, de forma que incrementa o contraste entre a impressão digital e a superfície metálica (COSTA *et al.*, 2020a).

### 2.2.1 Superfícies comumente presentes em locais de crime

As habilidades analíticas e o conhecimento forense são necessários por parte dos profissionais que trabalham com o processamento da cena do crime e dos vestígios encontrados, ou seja, dos itens associados a uma cena de crime que podem determinar a culpa ou inocência de um indivíduo no tribunal. O investigador, no que diz respeito a presença de impressões digitais latentes, deve analisar qual a região mais produtiva para esse tipo de evidência; que podem ser encontradas em uma grande variedade de superfícies como janelas, portas, itens pessoais, facas, armas de fogo, estojos de cartuchos de munição etc. (DALUZ, 2019). Durante a formação dessas impressões, o material do dedo é transferido para a superfície, que desempenha um papel muito importante, em conjunto com o ambiente, na determinação do que acontece com a impressão digital após a deposição e como isso influencia subsequentemente em quais processos são provavelmente mais eficazes para aprimorar a sua visualização. Os tipos de materiais onde são encontrados os depósitos de impressões digitais são os mais diversos, onde os mais comuns são: metais, vidros, cerâmicas, polímeros, papel, madeira, tintas, tecidos, couro, superfícies adesivas e pele (BLEAY e de PUIT, 2018; CHAMPOD *et al.*, 2004).

### 2.2.1.1 Metais

Dentro deste contexto, os metais constituem um tipo de superfície de grande interesse econômico e social, eles são usados na forma pura ou como ligas para produzir uma variedade de objetos, incluindo ferramentas, maquinários, armas, joias e objetos de arte decorativa (PITERA *et al.*, 2018). No que se refere a algumas cenas de crime, os objetos metálicos podem ser os únicos artefatos que permanecem intactos (por exemplo, latas de gasolina ou carrocerias de automóveis). O roubo de metal também é um problema crescente, muito devido aos aumentos nos preços dos metais no mercado mundial de *commodities* (PITERA *et al.*, 2018; WIGHTMAN *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2017). As principais superfícies de metal associadas a cenas de crimes violentos incluem latão, para estojos de cartuchos deflagrados e não deflagrados e aço inoxidável, para lâminas de faca. E qualquer aprimoramento na recuperação de impressões digitais latentes nessas superfícies é de grande importância para contribuir com a diminuição desse tipo de crime (BLEAY *et al.*, 2019; QIN *et al.*, 2013).

Os metais são de natureza não porosa, quimicamente ativos e diferenças químicas significativas são apresentadas por diferentes tipos de metais. Metais como ouro e platina são quimicamente inertes e geralmente permanecem brilhantes e são bastante resistentes à corrosão. Metais e ligas incluindo níquel, alumínio, cromo, estanho, titânio e aços inoxidáveis têm camadas de óxido finas e estáveis presentes em sua superfície e apresentam boa resistência à corrosão. Outra categoria de metais, incluindo cobre, zinco e sua liga (latão), perderá progressivamente seu brilho em condições atmosféricas normais e são mais suscetíveis à corrosão (BLEAY e de PUIT, 2018). A maioria das superfícies metálicas recebidas em laboratórios contendo impressões digitais não são quimicamente inertes, e reações químicas podem ocorrer entre os constituintes da impressão digital (por exemplo, sais) e a superfície do metal, sendo a extensão dessas reações dependente da composição do metal/liga e da composição da impressão digital (PITERA *et al.*, 2018).

#### 2.2.1.1.1 Aço inoxidável

Aço inoxidável se refere à uma classe de ligas à base de ferro com concentrações apreciáveis de elementos de liga de níquel e cromo. Estes materiais



apresentam excelente resistência à corrosão, alta tenacidade e boa trabalhabilidade e são amplamente utilizados nas indústrias química, alimentícia e de processamento automotivo. O termo inoxidável deriva da resistência à corrosão proporcionada pela camada de óxido de superfície protetora atribuída a esses elementos de liga (BRUNSKI, 2004; GOBBI *et al.*, 2020).

A presença de cromo melhora muito a resistência à corrosão do aço, formando uma película de óxido de cromo muito fina, estável, regenerativa e passiva na superfície. De forma que a reação do metal com seus arredores, por exemplo com o oxigênio atmosférico, forma uma camada superficial de proteção que é uniforme e não permite a reação posterior. Se o filme for danificado, o cromo do aço reage novamente para reformar a camada protetora. Desta forma, o filme de óxido é frequentemente capaz de se adaptar ao ambiente ao qual o aço é exposto (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2017).

Tendo em vista sua estabilidade química e ampla utilização em objetos comuns em cenas de crime, as superfícies de aço inoxidável são largamente utilizadas em pesquisas forenses que buscam o aprimoramento da revelação de impressões digitais latentes em metais (BERESFORD e HILLMAN, 2010). Em geral, para estes metais relativamente inertes, é razoável a utilização de processos convencionais, no entanto, muitas pesquisas têm mostrado que é possível obter um melhor desempenho nessas revelações utilizando outras técnicas, otimizadas para esses tipos de superfícies (BLEAY, 2018).

#### 2.2.1.1.2 Cobre e latão

O cobre (Cu) é um metal que possui características muito atraentes, como por exemplo, sua alta abundância na terra, sua bio-relevância, a disponibilidade de muitos estados de oxidação ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Cu}^{II}$ ) e uma química de coordenação muito rica (FAN *et al.* 2016). O cobre é o quinto metal mais utilizado no mundo, é usado tanto em sua forma pura quanto na forma de ligas, constituindo um dos materiais não ferrosos mais importantes, tendo uma ampla gama de aplicações nas indústrias devido à sua condutividade elétrica, boa resistência a corrosão, alta condutividade térmica, facilidade de fabricação, boa resistência à bioincrustação e propriedades mecânicas interessantes. As ligas de cobre mais comumente usadas são latão, cobre-níquel e bronze. O latão é uma liga de cobre e zinco (Zn), na indústria são utilizadas ligas com

até 50% de Zn; porém, geralmente, encontra-se o latão com 30-32% de teor de Zn. O latão é uma liga resistente e fácil de ser processada, utilizada na fabricação de tubos, válvulas, objetos de decoração, acessórios etc. (BEIKMOHAMMADI *et al.*, 2018; GOROVEI e BENEVA, 2018; ZULFAREEN *et al.*, 2018).

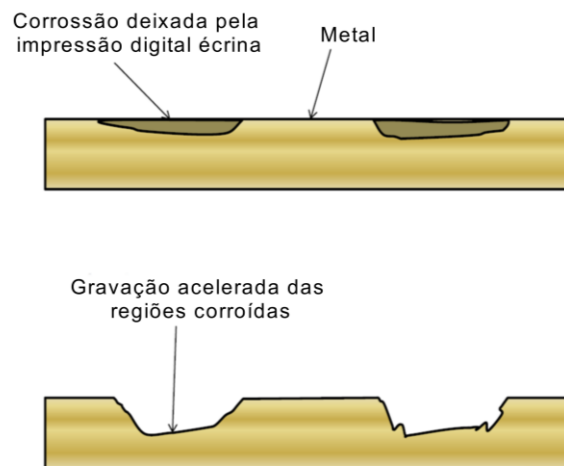
A boa resistência à corrosão do cobre e de suas ligas se deve ao desenvolvimento de camadas protetoras de produtos de degradação que diminuem a taxa de ataque do meio (GOROVEI e BENEVA, 2018). Já foi demonstrado para o cobre e suas ligas, que a reação de redução do oxigênio ocorre dentro da região de potencial onde a oxidação do metal ocorre, e esse processo produz uma dupla camada de óxidos composta de Cu/CuO/Cu<sub>2</sub>O (PROCACCINI *et al.*, 2009). Porém, embora o cobre e suas ligas sejam geralmente conhecidos como materiais relativamente nobres, em determinados ambientes a taxa de corrosão para essas superfícies pode vir a ser significativa, o que pode limitar sua aplicação em determinadas condições (BEIKMOHAMMADI *et al.*, 2018).

Rios *et al.* (2011) e Zulfareen *et al.* (2018) relatam que o cobre e suas ligas são resistentes à corrosão atmosférica e a muitos produtos químicos devido a formação dessa camada de óxidos, que pode retardar a corrosão adicional da superfície metálica; contudo são suscetíveis a problemas de corrosão em meios ácidos, como deszincificação e corrosão por pite. Neste sentido os íons cloreto afetam o comportamento à corrosão do cobre e do latão; quando íons cloreto estão presentes em soluções aquosas, cobre e latão são mais suscetíveis à corrosão por pite (GOROVEI e BENEVA, 2018).

A grande maioria dos estojos de cartuchos de munição utilizados em escala mundial são fabricados de latão. E este tipo de evidência possui grande relevância forense. Neste sentido a composição da impressão digital latente depositada nesse tipo de superfície necessita de atenção especial, uma vez que os depósitos écrinos produzem corrosão galvânica no latão nas regiões das cristas da impressão digital, principalmente corrosão por pites, devido à alta concentração de íon cloreto presentes nesse tipo de secreção; esta corrosão pode ser acelerada por aquecimento ou pela aplicação de uma solução eletrolítica (Figura 02). Os depósitos sebáceos, por sua vez, tendem a atuar como camadas isolantes, que protegem a superfície do latão dos processos de oxidação. Isto resulta em um crescimento da camada de óxido não homogêneo na superfície, dando origem a uma oxidação diferencial em regiões do

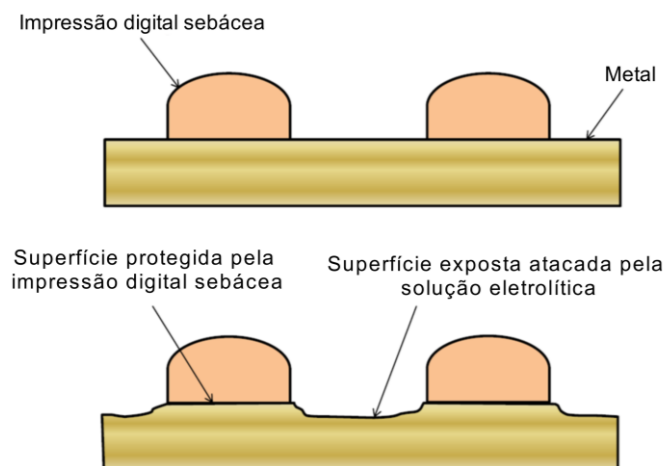
metal com e sem a impressão digital (Figura 03). Se o grau de oxidação da superfície for grande o suficiente, pode ser visível a visualização direta dos detalhes da crista, sem a necessidade da aplicação de quaisquer outras técnicas de revelação (BLEAY, 2018; GIRELLI *et al.*, 2018).

**Figura 02** – Diagrama esquemático da corrosão diferencial do metal iniciada pelas cristas dos depósitos écrinos.



**Fonte:** Adaptada de BLEAY, 2018.

**Figura 03** – Diagrama esquemático da corrosão diferencial do metal e regiões protegidas sobre as cristas dos depósitos sebáceos.



**Fonte:** Adaptada de BLEAY, 2018.

### 2.2.1.1.3 Estojos de munição

Tanto os cartuchos deflagrados quanto os não deflagrados podem ser encontrados em cenas de crime, ou potencialmente vinculados a elas, e podem conter impressões digitais depositadas de quando a arma de fogo foi carregada (GIRELLI *et al.*, 2018). Destas pequenas evidências, é possível extrair informações valiosas para o processo penal, como a identificação de suspeitos a partir de marcas de dedos reveladas em sua superfície (GIRELLI e SEGATTO, 2019). Porém, a taxa de sucesso na recuperação de impressões digitais latentes de boa qualidade neste tipo de evidência é bastante baixa (LIU *et al.*, 2015).

Estojos de cartuchos de munição são reconhecidos como um substrato difícil no que diz respeito a recuperação de impressões digitais latentes. A baixa quantidade e qualidade de IDs reveladas em estojos podem ser atribuídas a vários fatores. Como por exemplo o fato de que cartuchos normalmente usados em armas de fogo de propriedade de civis têm áreas de superfície relativamente pequenas e curvaturas altas. O manuseio desses pequenos itens resulta na deposição parcial das IDs, muitas das quais estão borradas e/ou sobrepostas. Estão ainda sujeitas a diversos tipos de danos durante o carregamento da arma até a coleta dos estojos para perícia. Onde o processo de disparo é considerado o principal fator para a deterioração destas impressões digitais, devido aos vários fenômenos físicos e químicos que ocorrem dentro da arma (BLEAY *et al.*, 2019; GIRELLI *et al.*, 2018).

## 2.3 Técnicas Eletroquímicas

A caracterização dos processos físico-químicos que estão envolvidos na corrosão das superfícies metálicas é estudada, geralmente, por meio de técnicas eletroquímicas. Estes métodos têm a capacidade de fornecer informações sobre o mecanismo de corrosão pressuposto e oferecem a possibilidade de mitigar a corrosão pelo controle do potencial aplicado ao eletrodo. Dentre os métodos eletroquímicos disponíveis para se estudar as reações de corrosão que ocorrem em determinada superfície, as técnicas de polarização por corrente contínua (DC) e técnicas de impedância por corrente alternada (AC) ganham um destaque especial no que diz respeito a determinação das taxas de corrosão e no monitoramento do progresso da corrosão (McCAFFERT, 2010; PEREZ, 2004).

### 2.3.1 Potencial de equilíbrio

A superfície do eletrodo de trabalho (ET), quando imersa em solução de um eletrólito suporte, se apresenta carregada (positivamente ou negativamente), e a camada de solução imediatamente vizinha a superfície será alterada. A partir desse conceito, Helmholtz postulou que essa orientação das moléculas do solvente constitui uma contra camada elétrica com carga total e densidade de carga igual ao eletrodo de trabalho, porém com sinal oposto, mantendo a neutralidade elétrica do sistema. Esta interface, formada por duas camadas de cargas opostas é denominada dupla camada elétrica (BRETT e BRETT, 1994; PACHECO *et al.*, 2013).

De acordo com WOLYNEC (2003) uma reação atingirá instantaneamente o equilíbrio, se a dupla camada elétrica formada sobre um eletrodo depender de uma única reação eletroquímica e se esse eletrodo não estiver ligado eletricamente a nenhum outro eletrodo ou fonte elétrica, desta forma, a velocidade da reação em questão, em ambos os sentidos, será a mesma. Assim, as reações genéricas 01 e 02, assumindo as condições de equilíbrio, serão representadas como:



Ou ainda,



Onde Ox e Red indicam, de forma genérica, os componentes da reação (02) que se encontram no estado oxidado e reduzido, respectivamente.

O potencial de eletrodo para um eletrodo em tais condições de equilíbrio é designado como potencial de equilíbrio ou potencial reversível, sendo indicado como  $E_e$ . São poucos os eletrodos que, na prática, são capazes de alcançar o equilíbrio. Assim, o conceito de potencial de equilíbrio é estendido a qualquer reação eletroquímica como sendo o potencial que o eletrodo assumiria se apenas essa reação fosse responsável pela formação da dupla camada elétrica (McCAFFERT, 2010; PLIETH, 2008).

### 2.3.1.1 Potencial de circuito aberto – OCP

O potencial de equilíbrio é designado como sendo o potencial característico que um dado metal assume numa dada solução de baixa resistividade elétrica. Esse potencial é definido pela intersecção da curva de polarização anódica com a curva de polarização catódica ou, quando houver mais de uma curva de uma das espécies, através da intersecção das curva-somas (McCAFFERT, 2010; WOLYNEC, 2003).

O potencial de equilíbrio se trata de um parâmetro eletroquímico cuja determinação experimental é bastante simples. Pois, como se trata de um potencial que é assumido pelo metal, basta proceder com a medida direta do potencial de corrosão do eletrodo de trabalho (ET) em relação a um eletrodo de referência (ER) estável. Essa medida, também pode ser designada como medida do potencial em circuito aberto, ou ainda, pela sigla OCP, respectiva a sua designação em inglês: open circuit potential (JIMÉNEZ *et al.*, 2009).

Para proceder com a medida direta do potencial de circuito aberto, o eletrodo de trabalho designa o metal cujo potencial de corrosão vai ser medido, as extremidades do eletrodo de trabalho, do eletrodo de referência e do contra-eletrodo (CE) são conectadas diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância. Quando existe o interesse em acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, convém conectar ao multímetro um registrador e, desta forma, registrar de forma contínua a variação do potencial com o tempo (BARD e FAULKNER, 2001).

Tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como em investigações de processos corrosivos, pode se obter informações bastante importantes mediante o conhecimento do valor do potencial de circuito aberto (JIMÉNEZ *et al.*, 2009; McCAFFERT, 2010).

### 2.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS

Com a aprimoração dos computadores e o desenvolvimento de programas de processamento de dados, as técnicas de impedância AC (corrente alternada) se tornaram um método bastante relevante para a realização de medições eletroquímicas. Esta técnica tem sido largamente utilizada para o estudo de interfaces metal/solução, filmes de óxidos, tratamentos de superfície e o do comportamento de corrosão de revestimentos orgânicos em metais (McCAFFERTY, 2010).

As medições de impedância eletroquímica são frequentemente realizadas sob regulação potencioestática. Nessas medições, o potencial tem um valor fixo com uma perturbação sobreposta (frequentemente senoidal) de amplitude fixa. Essa abordagem é atraente porque, a linearidade em sistemas eletroquímicos é controlada pelo potencial. Esse método envolve a conversão de sinais de entrada e saída do domínio do tempo em uma quantidade complexa que é uma função da frequência (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; WOLYNEC, 2003).

O conceito básico envolvido na técnica é que uma interface pode ser vista como uma combinação de elementos de circuitos elétricos passivos, isto é, resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a esses elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm, onde  $R \equiv E/i$ , em que  $R$  é a resistência,  $E$  o potencial aplicado e  $i$  a corrente aplicada (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2015).

A técnica é chamada de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy), devido a analogia que pode ser feita com a espectroscopia convencional, na qual o sistema exibe uma resposta em uma frequência característica como resposta a uma perturbação aplicada. Assim os gráficos da parte imaginária da impedância vs. o logaritmo da frequência produz um pico, análogo às observações usuais em outros tipos de espectroscopia (GIROTTI e de PAOLI, 1999; McCAFFERTY, 2010).

A impedância é definida por uma expressão formalmente semelhante à Lei de Ohm (Eq. 01), com a impedância ( $Z$ ) de um circuito AC desempenhando a mesma função da resistência equivalente num circuito DC. De forma que a impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico alternado (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo.

$$Z = \frac{E}{i} RC \quad \text{Eq. 01}$$

As medições de impedância são frequentemente usadas para identificar fenômenos físicos que controlam uma reação eletroquímica e para determinar as propriedades físicas correspondentes (GIROTTI e de PAOLI, 1999). Quando um sistema eletroquímico é perturbado por um sinal AC aplicado, o sistema relaxa para um novo estado estacionário; e o tempo  $\tau$  necessário para essa relação é conhecido

como constante de tempo. Às vezes,  $\tau$  é chamado de tempo de relaxamento por analogia ao processo pelo qual os dipolos se orientam e relaxam em resposta a um campo alternado (McCAFFERTY, 2010).

Em sistemas eletroquímicos, o tempo de relaxamento (em segundos) é dado pela Eq. 02 (McCAFFERTY, 2010).

$$\tau = RC \quad \text{Eq. 02}$$

onde R é a resistência (em ohms –  $\Omega$ ) e C é a capacitância (em farads – F) do sistema.

Alguns tipos de sistemas físicos e as frequências características envolvidas no tempo de relaxamento estão listados na Tabela 01.

**Tabela 01** – Tipos de processos físicos de relaxamento e as frequências nas quais ocorrem.

<b>Sistema analisado</b>	<b>Frequência (Hz)</b>	<b>Porção do espectro</b>
<b>Transições eletrônicas</b>	$10^{14} - 10^{16}$	Visível e ultravioleta
<b>Vibrações de ligações flexíveis</b>	$10^{13} - 10^{14}$	Infravermelho
<b>Rotação de pequenas moléculas</b>	$10^{11} - 10^{13}$	Infravermelho distante
<b>Rotação de moléculas poliatômicas</b>	$10^9 - 10^{11}$	Microondas
<b>Rotação de dipolos</b>		
<b>H<sub>2</sub>O líquido a 25°C</b>	$10^{10}$	Microondas
<b>Gelo a 0°C</b>	$10^3$	Radiofrequências
<b>Interfaces eletroquímicas</b>	$10^{-2} - 10^5$	Radiofrequências

Fonte: McCAFFERTY, 2010.

Na EIS a resposta do eletrodo é recebida pelo analisador de resposta de frequência (FRA – do inglês Frequency response analyzer) que encaminha os dados ao microcomputador para processamento. As medições de impedância AC geralmente são feitas na faixa de frequência de 0,01–100.000 Hz, embora essa faixa



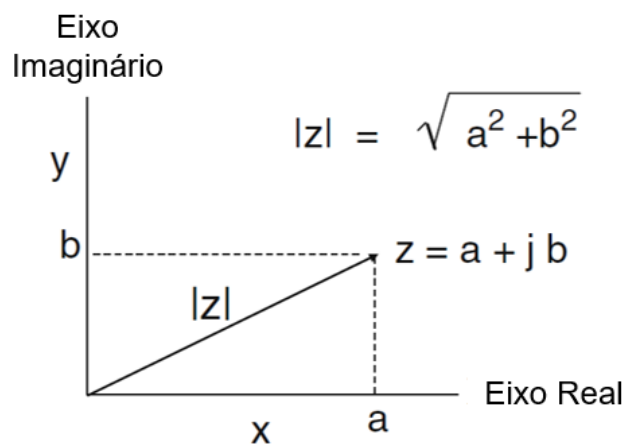
possa ser estendida ou reduzida, dependendo do sistema físico estudado (McCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2003).

A análise de circuitos elétricos AC utiliza números complexos, onde um número complexo  $Z$  consiste em um par ordenado de números,  $a$  e  $b$ , que são relacionados pela Eq. 03 (Bard e Faulkner, 2001; McCafferty, 2010; Orazem e Tribollet, 2008):

$$Z = a + jb \text{ RC} \quad \text{Eq. 03}$$

onde  $j = \sqrt{-1}$  ( $j$  é utilizado ao invés de  $i$  para evitar confusão com a corrente). O número “ $a$ ” é chamado de parte real do número complexo  $Z$  e “ $b$ ” é chamado de parte imaginária (embora ambos  $a$  e  $b$  sejam números reais). Um número complexo pode ser representado no plano complexo, como mostrado na Figura 04. O valor absoluto do número complexo  $|Z|$  é dado por sua distância da origem no plano complexo (Eq. 04).

**Figura 04** – Representação geométrica de um número complexo.



**Fonte:** Adaptado de McCAFFERTY, 2010.

$$|Z| = (a^2 + b^2)^{1/2} \text{ RC} \quad \text{Eq. 04}$$

O valor absoluto de  $|Z|$  é muitas vezes chamado de módulo de  $Z$ .

O plano complexo ou também chamado de plano de Argand-Gauss é usado para representar os dados de impedância. Nessas condições, o plano cartesiano pode ser chamado de plano de Argand-Gauss, onde  $Ox$  é o eixo real e  $Oy$  é o eixo imaginário. Para uma frequência angular constante  $\omega = 2\pi f$ , onde  $f$  é dado em  $Hz$  e

$\omega$  em radianos, então  $Z_x$  e  $Z_y$  do vetor podem ser encontradas utilizando suas projeções nos eixos  $x$  e  $y$ , por meio da trigonometria (Eq. 05 e 06) (RIBEIRO, 2020).

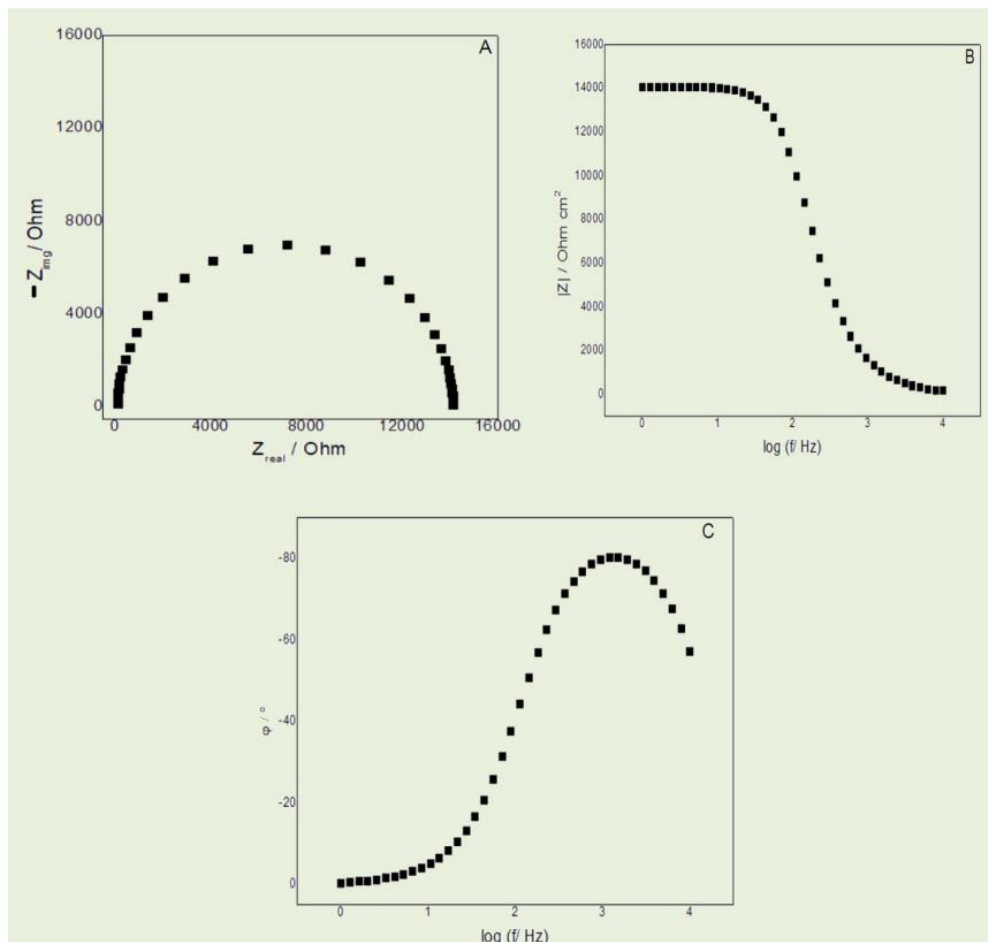
$$Z_x = |Z| \cos(\varphi) = |Z| \cos(\omega t) \quad \text{Eq. 05}$$

$$Z_y = |Z| \sin(\varphi) = |Z| \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 06}$$

É possível identificar diferentes maneiras de representar os eixos  $x$  e  $y$  no diagrama do plano complexo (BARD e FAULKNER, 2001).

### 2.3.2.1 Representações Gráficas

**Figura 05** – Representações gráficas dos dados de impedância nos seguintes modos: (A) Diagrama de impedância no plano complexo (Nyquist); (B) Impedância no digrama de Bode, na forma  $|Z|$  vs.  $\log(f/\text{Hz})$ ; e (C) Impedância no diagrama de Bode na forma  $\varphi$  vs.  $\log(f/\text{Hz})$ . Para um circuito do tipo R1(R2C1), onde  $R_1 = 100 \, \Omega$ ;  $R_2 = 14000 \, \Omega$  e  $C_1 = 10^{-7} \, \text{F}$ .



Fonte: RIBEIRO, 2020.

O diagrama de Nyquist (Figura 05A), também descrito como plano de Argand-Gauss ou diagrama de impedância no plano complexo; consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência em particular. O diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Nesse tipo de representação gráfica os dados de impedância real e imaginária são plotados da seguinte maneira:  $-Z_{img}$  vs.  $Z_{real}$ . Os dados de  $Z_{img}$  são negativos pois, em geral, essa parte da impedância em sistemas eletroquímicos é negativa (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2015; RIBEIRO, 2020). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência geram configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante. Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O diâmetro obtido para o semicírculo é a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) ou resistência a polarização ( $R_p$ ) do material (RIBEIRO *et al.*, 2015).

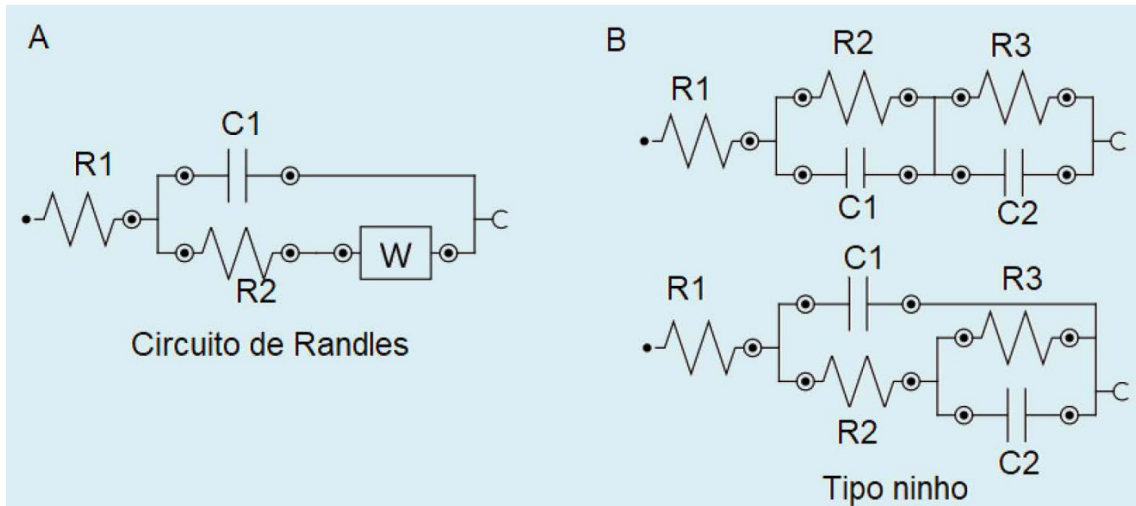
No diagrama de Bode os dois tipos de representação mais comuns são:  $\log(f)$  vs.  $-\text{ângulo de fase}$  (Figura 05C) e vs.  $|Z|$  (Figura 05B). No primeiro caso é possível observar com clareza se o sistema apresenta diferentes constantes de tempo  $\tau = RC$ , e como essas constantes estão relacionadas com a frequência em estudo. Usando um gráfico deste tipo, pode-se propor ou avaliar um circuito elétrico equivalente mais apropriado para o sistema em investigação. Já no caso de quando se plota o módulo de  $Z$  em função do logaritmo da frequência, é possível obter rapidamente os valores de resistência da solução ( $R_s / \Omega$ ) na região de domínio de altas frequências, e no outro extremo, na região de domínio de baixas frequências, a impedância total do sistema (WOLYNEC, 2003; RIBEIRO, 2020).

### 2.3.2.2 Análises de EIS por circuitos equivalentes

A interpretação das medidas de EIS geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente (CEE) que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação. Existem diversos CEE que podem ser empregados no ajuste de dados de EIS, variando de acordo com o sistema físico estudado; porém o tipo circuito elétrico equivalente mais comum para

ajustar os dados de impedância obtidos em sistemas eletroquímicos é o circuito conhecido pelo nome de circuito de Randles, em homenagem a J. E. B. Randles, que em 1947 usou esse tipo de circuito para analisar reações de eletrodos com cinética rápida.

**Figura 06** – Representação esquemática dos CEE: (A) circuito de Randles e (B) circuito tipo ninho.



Fonte: RIBEIRO, 2020.

O circuito apresentado na Figura 06A é composto por uma resistência da solução ( $R_s$ ) associada em série com a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ), que por sua vez é associada em paralelo com a resistência a transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e com a impedância de Warburg ( $W$ ). Outro tipo de circuito bastante utilizado no estudo de interfaces em sistemas eletroquímicos é apresentado na Figura 06B, conhecidos como circuitos do tipo ninho, os quais apresentam 2 elementos de Voigt (um resistor- $R$  associado em paralelo a um capacitor- $C$ ). Devido as diversas possibilidades de circuitos e de associação dos elementos de circuito, para analisar um sistema eletroquímico é preciso avaliar a melhor seleção do modelo de ajuste de dados, baseado em princípios físicos e/ou químicos que melhor representam a eletroquímica do sistema em questão (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; WOLYNEC, 2003; RIBEIRO, 2020).

Um dos maiores problemas em se utilizar circuitos elétricos equivalentes é decidir qual circuito equivalente específico, entre tantas possibilidades, deverá ser empregado. No caso de um processo corrosivo que envolve simultaneamente diversos processos físicos, o seu circuito equivalente será composto por diferentes

elementos de circuito. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar também a forma com que são interconectados. Neste sentido no Quadro 03 são mostradas algumas correlações entre processos físicos e elementos de circuito elétrico que são comumente usados nas análises de dados de EIS (RIBEIRO *et al.*, 2015; WOLYNEC, 2003).

**Quadro 03** – Relação entre processos físicos e elementos de circuitos elétrico usados nas análises de EIS.

Processo físico	Elemento de circuito
Transferência de carga	Resistores $R_s$ e $R_p$
Dupla camada elétrica	Capacitor, $C_{dl}$
Camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	Capacitor, $C$
Adsorção	Pseudocapacitor, $C_w$ e resistor, $R$
Transporte de massa	Pseudocapacitor, $C_w$ e pseuresistor, $R_w$

Fonte: Adaptada de WOLYNEC, 2003.

A presença de distribuição de constante de tempo (ou frequência) é frequentemente modelada pelo uso de um elemento de fase constante (CPE – do inglês Constant Phase Element), o uso de um CPE assume uma distribuição específica de constantes de tempo que podem se aplicar apenas aproximadamente a um determinado sistema (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

Quando um sistema eletroquímico é estudado com uma perturbação de potencial ou corrente do tipo onda senoidal, a dupla camada interfacial não se comporta como um capacitor puro em função da dispersão de frequência. Para modelar os sistemas eletroquímicos com o uso de CEE, o capacitor puro (C) precisa ser substituído por um elemento elétrico distribuído (CPE), que é representado pela expressão matemática (Eq. 07) (RIBEIRO, 2020):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$

Eq. 07

Onde  $Y_0$  é o valor do CPE dados em unidades de admitância (Siemens) e  $n$  é a exponencial do CPE, que pode variar de  $0 < n < 1,0$ . Este parâmetro está diretamente relacionado com o caráter capacitor do elemento. Se  $n = 1$ , um capacitor puro é obtido; se  $n = 0$ , um resistor puro é obtido e, finalmente, caso o valor de  $n = 0,5$ ; tem-se um comportamento característico da impedância de Warburg, que é muito utilizada na interpretação dos dados de impedância na região de domínio de baixa frequência e pode ser associada à difusão de íons do seio da solução para a interface eletrodo/solução (McCAFFERTY, 2010; BARD e FAULKNER, 2001 e RIBEIRO, 2020).

### 2.3.3 Polarização

A polarização é o fenômeno onde as reações dos eletrodos induzem desvios no equilíbrio do sistema devido à passagem de uma corrente elétrica por uma célula eletroquímica, causando uma mudança no potencial do eletrodo de trabalho (ET). Nesse processo, o desvio do equilíbrio causa uma diferença de potencial elétrico entre o potencial do eletrodo polarizado e o do eletrodo no equilíbrio (não polarizado), conhecido como sobrepotencial ( $\eta$ ) (BARD e FAULKNER, 2001).

#### 2.3.3.1 Potencial de corrosão

O potencial de corrosão é formado pelo acoplamento de duas meias-células de reações. Logo em qualquer reação eletroquímica, a meia-célula com o potencial mais baixo é oxidada e a meia-célula com o potencial mais alto é reduzida. Isto possibilita prever o que acontecerá se metais diferentes forem acoplados ou se metais forem colocados em uma solução. A reação geral espontânea entre as duas meias-células só é possível quando o potencial de equilíbrio da reação anódica é inferior ao da reação catódica. Esses potenciais de equilíbrio podem ser determinados com referência aos potenciais padrão de acordo com a equação de Nernst (Eq. 08). Em situações que se desviam das "condições normais", ou seja, do potencial padrão a equação de Nernst pode ser usada para calcular o potencial do eletrodo para qualquer reação (BARD e FAULKNER, 2001; BRETT e BRETT, 1994; DURING, 2018).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{Eq. 08}$$

Onde  $E$  é o potencial do eletrodo,  $E^0$  é o potencial padrão do eletrodo,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura em K,  $F$  é a constante de Faraday,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação, e  $[Ox]$  e  $[Red]$  são, respectivamente, a concentração da espécie oxidante e redutora.

A diferença de potencial elétrico resultante das duas reações determina o potencial de corrosão absoluto. O potencial de corrosão é fortemente afetado pelo caráter oxidante/redutor do eletrólito. Condições de maior oxidação resultarão em um maior potencial de corrosão (DURING, 2018).

### 2.3.3.2 Resistência a polarização

A resistência a polarização ( $R_p$ ) ou resistência a transferência de carga de um sistema metal/eletrólito pode ser determinada utilizando um sistema de pelo menos dois eletrodos. E assim, a taxa de dissolução do metal ou taxa de corrosão podem ser calculadas utilizando uma função da corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), através dos métodos de polarização linear, extrapolação das retas de Tafel ou ainda, a já citada espectroscopia de impedância eletroquímica (McCAFFERTY, 2010; PEREZ, 2004).

### 2.3.3.3 Medidas de Polarização

O comportamento eletroquímico irreversível denotado pelo diagrama de polarização catódica e anódica de Stern é muito utilizado para determinar o potencial de corrosão simplesmente extrapolando as porções lineares de ambas as curvas até a sua interceptação. É muito comum em estudos eletroquímicos de metais puros e suas ligas. Fornece o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). Assim, uma curva de polarização é o resultado da polarização do potencial de corrosão anódica ou catódica (McCAFFERTY, 2010; PEREZ, 2004; WOLYNEC, 2003).

A função de densidade de corrente para polarizar um eletrodo irreversivelmente a partir do potencial de corrosão pode ser descrita pela equação de Butler-Volmer (Eq. 18), que descreve a relação corrente/potencial em um sistema de equilíbrio eletroquímico, que é equivalente a um processo de corrosão metálica onde reações individuais de oxidação e redução ocorrem no estado estacionário, sem a influência

dos processos de transporte de massa (BARD e FAULKNER, 2001; TAMAYO-SEPÚLVEDA *et al.*, 2017).

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{azF\eta}{RT} \right]_f - \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right]_r \right\} \quad \text{Eq. 09}$$

Onde:

$i$  = Corrente

$i_0$  = Corrente de troca

$a$  = coeficiente de transferencia de carga

$z$  = Estado de oxidação ou valência

$\eta$  = Sobrepotencial

$R$  = Constante universal dos gases

$T$  = Temperatura

Além disso, a polarização anódica causada por um sobrepotencial anódico  $\eta_a = (E - E_{corr}) > 0$  é referida como um processo eletroquímico no qual uma superfície metálica oxida (corrói) pela perda de elétrons. Consequentemente, a superfície do metal é carregada positivamente devido à perda de elétrons. Por outro lado, a polarização catódica requer que elétrons sejam fornecidos ao metal em um sobrepotencial negativo,  $\eta_c = (E - E_{corr}) < 0$  o que implica que  $E < E_{corr}$  (BARD e FAULKNER, 2001; PEREZ, 2004; PLIETH, 2008).

Usando a equação de Butler-Volmer sob polarização anódica e catódica individualmente, a equação se reduz a Eq. 10 e 11, respectivamente (PEREZ, 2004).

$$i_a = i_0 * \exp \left[ \frac{azF\eta_a}{RT} \right] \quad \text{Eq. 10}$$

$$i_c = -i_0 * \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)zF\eta_c}{RT} \right] \quad \text{Eq. 11}$$

Ajustando as equações anteriores para os sobrepotenciais anódicos e catódicos tem-se as Eq. 12 e 13 (PEREZ, 2004; WOLYNEC, 2003).

$$\eta_a = \beta_a \log \left( \frac{i_a}{i_0} \right) \quad \text{Eq. 12}$$



$$\eta_c = -\beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad \text{Eq. 13}$$

Onde  $\beta_a$  e  $\beta_c$  são as constantes de polarização anódica e catódica, ou ainda constantes de Tafel. As constantes de Tafel anódicas e catódicas ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ , respectivamente) são utilizadas para calcular a resistência a polarização do material e basicamente se relacionam com a resistência da reação mais relevante; a constante é dada em unidades de V/dec (volts por década) e representam o quanto que seria necessário aumentar o sobrepotencial para incrementar a taxa de reação em um fator de 10. Uma reação envolvendo apenas uma etapa, com uma transferência de elétrons, geralmente, corresponde a uma inclinação Tafel de 120 mV. Em uma reação mais complexa envolvendo várias etapas e várias transferências de elétrons, o declive de Tafel será determinado pela etapa de determinação da taxa de reação e pelo número e natureza das etapas anteriores (MA *et al.*, 2015; MURTHY *et al.*, 2018).

A Eq. 14 é também conhecida como equação de Wagner-Traud, e formalmente essa equação é semelhante à equação de Butler-Volmer na qual  $i$ ,  $i_0$  e  $\eta$  foram substituídos por  $\Delta i$ ,  $i_{corr}$  e  $\Delta E$ , respectivamente. Observa-se que  $\frac{2,303}{\beta_a}$  e  $\frac{2,303}{\beta_c}$  são iguais a  $\frac{azF}{RT}$  e  $-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}$ , respectivamente, os quais são coeficientes de  $\eta$  na equação de Butler-Volmer (WOLYNEC, 2003).

$$\Delta i = i_{corr} \left\{ \exp\left[\frac{2,303*\Delta E}{\beta_a}\right]_f - \exp\left[\frac{2,303*\Delta E}{\beta_c}\right]_r \right\} \quad \text{Eq. 14}$$

Onde,  $\eta = \Delta E = E - E_{corr}$

$E = \text{Potencial aplicado (V)}$

$\beta_a = \text{Constante de polarização anódica (V)}$

$\beta_c = \text{Constante de polarização catódica (V)}$

A relação linear simples que define a densidade da corrente de corrosão tem a forma descrita na Eq. 15 (PEREZ, 2004).

$$j_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde,

$$\beta = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Eq. 16}$$

Observa-se que a densidade de corrente de corrosão é muito sensível a mudanças na resistência de polarização ( $R_p$ ). A magnitude da resistência à polarização é controlada principalmente pela densidade da corrente de corrosão.

De forma que  $R_p$  pode ser descrita conforme a Eq. 17 (PEREZ, 2004).

$$R_p = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,303 * i_{corr}(\beta_a + \beta_c)} = \frac{\beta}{j_{corr}} \quad \text{Eq. 17}$$

Uma vez que a oxidação do metal é equivalente à sua corrosão. Usando a taxa de Faraday (Eq. 18) que descreve a taxa de reações químicas e dividindo pela densidade do metal ( $\rho$ ) é possível calcular a taxa de corrosão ou taxa de dissolução do metal ( $C_R$ ) (Eq. 19 e 20) (PEREZ, 2004).

$$R_F = \frac{j A_w}{zF} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde,  $j$  = densidade de corrente aplicada ( $A * cm^{-2}$ )

$A_w$  = Peso molecular das espécies ( $g * mol^{-1}$ )

$z$  = Estado de oxidação ou valencia

$F$  = constante de Faraday

$$C_R = \frac{R_F}{\rho} \quad \text{Eq. 19}$$

$$C_R = \frac{j_{corr} A_w}{zF\rho} \quad \text{Eq. 20}$$

Além disso, a taxa de corrosão pode ser representada pela taxa de perda de massa ou taxa de penetração, a Eq. 31 é um modelo matemático conveniente para determinar a dissolução do metal em termos de penetração por ano em unidades de mm/ano (McCAFFERTY, 2010).

### 2.3.3.3.1 Extrapolação das retas de Tafel

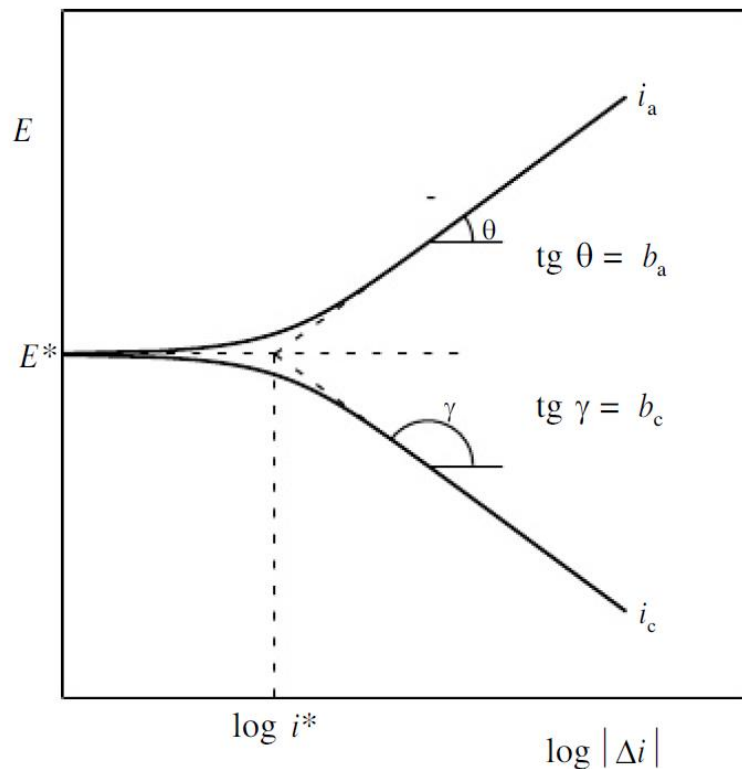
À semelhança da equação de Butler-Volmer, a equação de Wagner-Traud também apresenta duas exponenciais cuja variação de valor com  $\Delta E$  ocorre em sentido oposto. Assim, para valores de  $\Delta E \geq 30 \text{ mV}$  uma das exponenciais se torna desprezível com relação à outra, resultando em equações que descrevem as equações de Tafel para os processos anódicos e catódicos, Eq. 21 e 22, respectivamente (WOLYNEC, 2003).

$$\Delta E_a = \beta_a \log \frac{\Delta i_a}{i_{corr}} \quad \text{Eq. 21}$$

e

$$\Delta E_c = \beta_c \log \frac{|\Delta i_c|}{i_{corr}} \quad \text{Eq. 22}$$

**Figura 07** – Representação gráfica do método de extrapolação das retas de Tafel.



**Fonte:** WOLYNEC, 2003.

Dessa forma, a representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de  $E$  vs.  $\log$  de  $i$  conduz ao gráfico da Figura 07, no qual o potencial de equilíbrio  $E$ , a densidade de corrente de troca  $i_0$  e a densidade de corrente  $i$  foram substituídos pelo

potencial de corrosão  $E^*$ , pela taxa de corrosão  $i^*$  e pela densidade de corrente  $\Delta i$ , respectivamente. Verifica-se, assim, que neste gráfico a extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão  $E^*$  determina o valor da taxa de corrosão  $i^*$ . Esta é a base do método de extrapolação da reta de Tafel. Uma das vantagens desse método é que, além da taxa de corrosão, ele permite determinar também, a partir das retas de Tafel, os parâmetros  $\beta_a$  e  $\beta_c$ . Assim, se a inclinação da reta anódica for  $\theta$  e da catódica  $\gamma$  então  $\beta_a = \tan \theta$  e  $\beta_c = \tan \gamma$  (McCAFFERTY, 2010; PEREZ, 2004; WOLYNEC, 2003).

Vários autores utilizam as técnicas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica para analisar os mais diversos sistemas eletroquímicos em uma série de aplicações diferentes, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, como, processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos (CARVALHO *et al.*, 2006; GONG *et al.*, 2021; RIBEIRO, 2020). Os trabalhos até então apresentados na literatura que estudam a influência da eletrodeposição de polímeros condutores em superfícies metálicas, em sua maioria, estudam revestimentos de proteção a corrosão (ALMADA, 2007; MENKUER e OZKAZANC, 2019; SOUZA *et al.* 2018).

Neste sentido, Beikmohammadi *et al.* (2018) realizam um estudo potenciodinâmico e de espectroscopia de impedância eletroquímica das propriedades anticorrosivas de filmes de polipirrol (PPy) e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por eletropolimerização em eletrodos de cobre, e relatam que esses filmes ofereceram um aumento notável da proteção contra processos de corrosão. Um estudo da proteção contra corrosão do aço 1020 por filmes condutores eletrodepositados em ácido metanossulfônico é apresentado por Souza *et al.* (2018), que relatam, a partir de análises de polarização, que o filme de polipirrol, em relação ao filme de polianilina, apresentou melhor desempenho contra a corrosão. Babaei-Sati *et al.* (2019) também utilizam técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica para realizar um estudo comparativo da proteção a corrosão do aço-carbono pela eletrodeposição de nanocompósitos de polipirrol/óxidos metálicos, onde os resultados revelam que o nanocompósito PPy/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  proporcionou o melhor desempenho para proteção contra corrosão.

De forma que os trabalhos até então publicados, nessa área, diferem da proposta apresentada por este trabalho, onde o interesse está focado nos processos de corrosão resultantes da deposição da impressão digital e da revelação destas impressões digitais a partir da eletrodeposição de polímeros condutores. Uma vez que a pesquisa por novos métodos de revelação de impressões digitais latentes depositadas sobre superfícies metálicas utilizando polímeros condutores ainda é recente. E os processos de corrosão que ocorrem nas superfícies metálicas ainda não foram estudados de forma a considerar todas as variáveis necessárias para um entendimento mais abrangente destes mecanismos. De forma que estudar os processos de corrosão que ocorrem nessas superfícies metálicas é de grande importância para complementar a investigação científica sobre o tema e para ajudar no desempenho de melhores metodologias, a partir do entendimento de como e porque esses mecanismos ocorrem em superfícies de interesse forense. E uma vez que o grupo de pesquisa no qual este trabalho está inserido, possui diversos trabalhos na área de aplicação de polímeros condutores e na revelação de impressões digitais latentes depositadas sobre superfícies metálicas, o presente trabalho pretende realizar um estudo acerca dos mecanismos de corrosão que ocorrem e que são desencadeados nestas superfícies mediante ou não a aplicação de técnicas de eletropolimerização para a revelação de impressão digitais latentes.

### 3 OBJETIVOS

Estudar a corrosão em superfícies metálicas de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de cartuchos de munição; decorrentes da deposição da impressão digital (ID) e da aplicação de métodos eletroquímicos de revelação destas IDs com a utilização do polímero condutor poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT).

#### 3.1 Objetivos Específicos

Depositar as impressões digitais latentes nos substratos metálicos.

Simular o envelhecimento da impressão digital em diferentes tempos (1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias).

Avaliar o efeito da composição da impressão digital nessas superfícies metálicas, mediante análises dos substratos com e sem a deposição das impressões digitais.

Revelar as impressões digitais latentes nos substratos metálicos, mediante a deposição eletroquímica de polímeros condutores.

Avaliar o efeito da eletropolimerização nos processos de corrosão que ocorrem nestas superfícies metálicas.

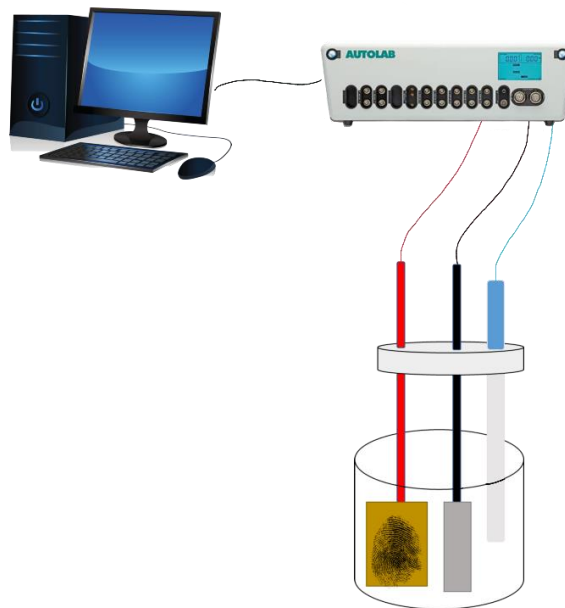
Investigar aspectos dos comportamentos eletroquímicos da corrosão dessas superfícies metálicas frente as variáveis propostas, com a utilização das técnicas de Potencial de circuito aberto (OCP), medições de polarização potenciodinâmica - curvas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Instrumentação e Célula Eletroquímica

A parte experimental eletroquímica foi realizada em um potenciostato/galvanostato Metrohm-Autolab PGSTAT302N, utilizando uma célula eletroquímica (Figura 08) constituída de um sistema único de três eletrodos. Sendo os eletrodos de trabalho os substratos metálicos (aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição) utilizados como base para as deposições das impressões digitais latentes; como contra-eletródo foi realizado uma placa de platina (Pt) e como eletródo de referência foi utilizado o eletródo de Ag/AgCl (KCl saturado) da Metrohm.

**Figura 08** – Arranjo esquemático simplificado do sistema eletroquímico.



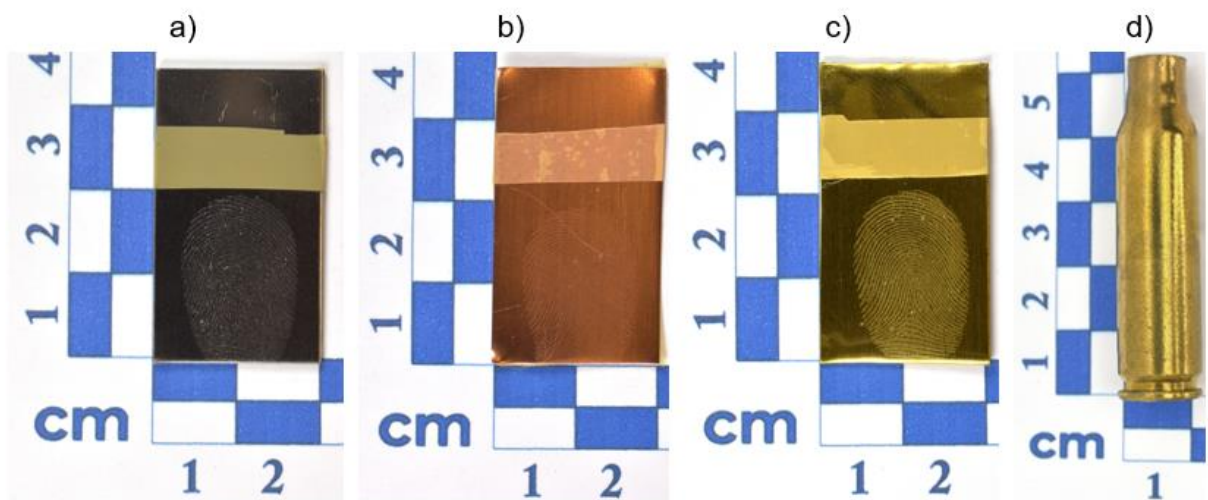
Fonte: Autora, 2022.

### 4.2 Substratos Metálicos

Os substratos metálicos utilizados (Figura 09) como eletrodos de trabalho foram constituídos de placas de aço inoxidável, placas de cobre, placas de latão e estojos de munição. As placas de aço inoxidável e latão (Metaloffcuts co, UK) possuem dimensões de 3,5 cm x 2,0 cm x 0,08 cm, e as placas de cobre 3,5 cm x 2,0 cm x 0,04 cm. Uma das faces das placas foi isolada com uma fita da Minnesota Mining and

Manufacturing Company (3M®), de forma que se obteve uma área superficial eletroquimicamente ativa de 4,00 cm<sup>2</sup>. Os Estojo de munição (calibre .762 fabricados pela Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC), lote L-57, série 0005195548), produzidos em latão, foram utilizados como recebidos, com uma área superficial eletroquimicamente ativas de 6,28 cm<sup>2</sup>. Os estojos utilizados neste trabalho foram cedidos pelo Setor Técnico-Científico da Polícia Federal de Alagoas.

**Figura 09** – Substratos metálicos utilizados nas análises: (a) aço inoxidável, (b) cobre, (c) latão e (d) estojo de munição.



Fonte: Autora, 2022.

#### 4.3 Preparação das Superfícies dos Substratos Metálicos

Os eletrodos de trabalho (placas de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição) foram limpos (polidos) com um tecido de feltro e com álcool isopropílico, com o auxílio de hastes flexíveis de algodão (“cotonetes”), para a remoção de quaisquer sujeiras ou impurezas, e foi deixando secar a temperatura ambiente. Após a secagem, uma face do eletrodo foi isolada com uma fita adesiva, com exceção dos estojos de munição, para delimitar a área eletroquimicamente ativa, de forma a se ter um melhor controle da área superficial utilizada.



#### 4.4 Aplicação das Impressões Digitais Latentes nos Substratos Metálicos

Os doadores das impressões digitais lavaram bem as mãos com água e sabão para remoção de quaisquer contaminantes, certificando-se de remover todos os resíduos de sabão. Após secar as mãos e os dedos, estes foram esfregados no nariz e na testa (fonte de suor sebáceo) antes de proceder com a deposição da impressão digital nos substratos. De forma que Sears *et al.*, relatam que a testa, apesar de ser uma fonte de suor sebáceo, também possui glândulas écrinas. Os depósitos das IDs foram então gerados através do contato do dedo do doador com as superfícies dos substratos metálicos. No processo de aplicação da ID procurou-se utilizar o mínimo de pressão, de forma a evitar distorções no formato das cristas da impressão digital. Este protocolo de aplicação das impressões digitais latentes nas superfícies metálicas foi seguido com base em trabalhos anteriores publicados pelo grupo (COSTA *et al.*, 2020a; COSTA *et al.*, 2020b; COSTA *et al.*, 2020c). Foram utilizadas impressões digitais de 2 diferentes doadores.

#### 4.5 Eletrodeposição de PEDOT nos Substratos Metálicos

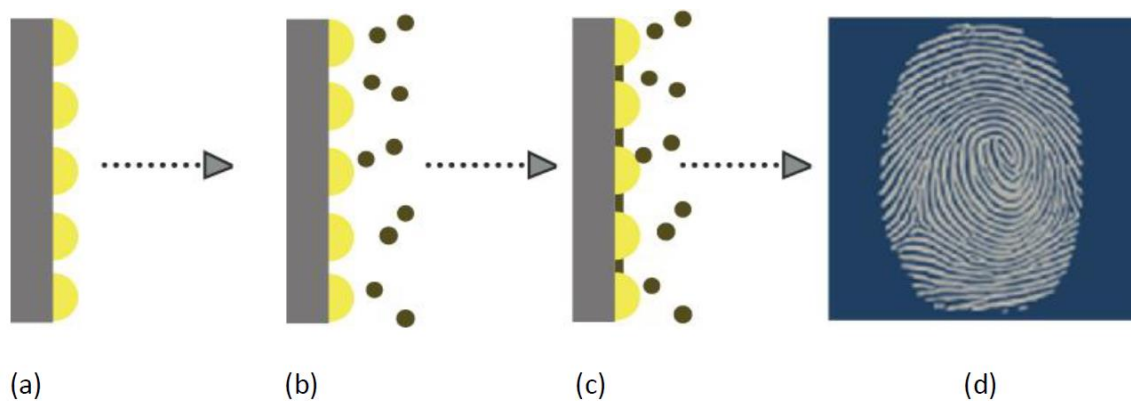
Os polímeros conjugados foram depositados eletroquimicamente em condições experimentais otimizadas pelo grupo. Tendo como base os trabalhos publicados por Costa *et al.*, 2020a e Costa *et al.*, 2020b.

Assim, a polimerização do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) (obtidos comercialmente pela Aldrich) em poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) foi realizada por métodos eletroquímicos. Para a síntese e deposição do polímero foi preparada uma solução aquosa do monômero EDOT ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) no eletrólito perclorato de lítio anidro ( $\text{LiClO}_4$ ) P.A. (Vetec) ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e para garantir a solubilidade do monômero, esta solução foi mantida em banho ultrassônico por cerca de 30 minutos antes do uso. Os filmes de PEDOT foram depositados sobre as superfícies dos substratos metálicos através do método de cronoamperometria. Onde o potencial aplicado em todo o processo de deposição foi de 1,1 V, com um tempo de deposição de 220 segundos.

O esquema da figura 10 ilustra como ocorre este método de revelação de impressões digitais latentes, que tem como princípio a situação em que o depósito da impressão digital atua sobre a superfície metálica como uma camada isolante elétrica,

impedindo que o polímero se deposite na superfície metálica recoberta pela impressão digital (COSTA *et al.*, 2020b).

**Figura 10** – Esquema representando a vista lateral da eletrodeposição de um polímero condutor em uma superfície metálica contendo a presença de uma impressão digital latente: (a) superfície metálica com depósito de impressão digital (gordura), (b) monômeros em solução próximos a superfície do metal, (c) deposição do polímero na superfície metálica e (d) vista lateral da impressão digital revelada.



Fonte: Costa, 2020c.

#### 4.6 Parâmetros Avaliados na Interação da Impressão Digital com os Substratos Metálicos

Para avaliar o efeito da camada de óxido superficial passiva presente nos substratos metálicos, estes foram lixados com uma lixa D'água (3M® Wetordry, 1200, 28 x 23 x 1 cm; 22 g). E as análises foram realizadas antes e após o processo de lixamento.

Com o intuito de avaliar o efeito da composição da impressão digital nas superfícies metálicas, as análises foram realizadas nos substratos com e sem a deposição da impressão digital.

O efeito do envelhecimento das impressões digital nos substratos metálicos foi avaliado por meio da realização dos testes eletroquímicos em diferentes tempos: 1 hora, 7, 15, 30 e 60 dias contados a partir do depósito da impressão digital nos substratos metálicos.

Para verificar o efeito da eletrodeposição do polímero condutor, as análises eletroquímicas também foram realizadas nos substratos após o processo de revelação das impressões digitais.

#### **4.7 Caracterizações Eletroquímicas das Superfícies Metálicas**

Os ensaios eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente, utilizando como eletrólito uma solução de  $\text{LiClO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

##### **4.7.1 – Potencial de Circuito Aberto (OCP)**

A realização das medidas de potencial de circuito aberto foi feita com o intuito de determinar o potencial de equilíbrio das superfícies metálicas; e foram medidas antes da realização dos demais testes eletroquímicos, a partir da varredura do potencial de todos os eletrodos de trabalho por um tempo pré-definido de 1800 segundos (30 minutos), utilizado como parâmetro de estabilização do sistema, conforme resultados apresentados por Rios *et al.* (2011) e Zulfareen *et al.* (2018).

##### **4.7.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)**

As medições de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas a partir da aplicação de uma perturbação no potencial de circuito aberto medido para as superfícies, em uma faixa de frequência de 100 kHz – 4 mHz, com uma onda senoidal de amplitude 10 mV. Os resultados obtidos foram analisados por meio do método do ajuste de circuitos elétricos equivalentes. Essa metodologia foi utilizada com base nos trabalhos apresentados por Beikmohammadi *et al.* (2018), Rios *et al.* (2011) e Procaccini *et al.* (2009), com alguns ajustes realizados para os tipos de sistemas analisados neste trabalho.

Os circuitos equivalentes foram escolhidos com base em resultados apresentados na literatura e nos valores de Qui-quadrado ( $\chi^2$ ) resultantes, de forma a obter os melhores ajustes para os dados obtidos. Os ajustes dos circuitos elétricos equivalentes foram realizados utilizando o software da Metrohm-Autolab NOVA versão 2.5.1. As análises gráficas foram realizadas com base nos diagramas de impedância no plano complexo (Nyquist) e nos espectros de BODE.

#### 4.7.3 – Polarização Potenciodinâmica – Curvas de Tafel

As medidas de polarização foram realizadas para obtenção de curvas de Tafel, onde foram aplicadas varreduras no potencial dos substratos metálicos do sentido catódico para o anódico, partindo de um potencial de origem 200 mV mais catódico que o OCP, até um potencial 200 mV mais anódico; com uma velocidade de varredura de  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , de modo a favorecer o equilíbrio das reações (ZULFAREEN *et al.*, 2018). O ajuste dos dados obtidos ao método da extrapolação das retas de Tafel, para obtenção dos parâmetros eletroquímicos de interesse, foi realizado com o auxílio do software da Metrohm-Autolab NOVA versão 2.5.1.

A ordem de realização das análises foi estabelecida com base nos fundamentos do método. Assim, uma vez que as medidas de potencial de circuito aberto (método não destrutivo) são necessárias para a realização das demais análises, esta foi realizada primeiro; seguida pela espectroscopia de impedância eletroquímica que também é uma técnica não destrutiva e por último foi realizada as análises de polarização potenciodinâmica por se tratar de um método destrutivo, que promove alterações nas condições das amostras.

Após a realização das análises todos os substratos foram devidamente fotografados utilizando uma câmera digital Nikon D5500 (Nikon Corporation, Kogaku, Japan).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Ensaio Eletroquímico

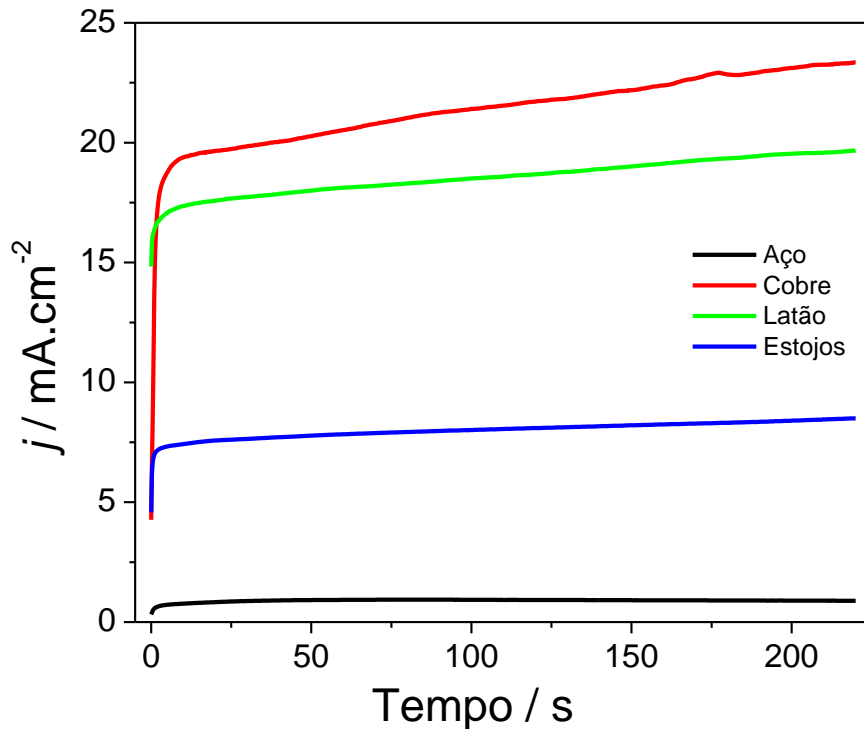
Com o intuito de realizar uma análise do efeito da composição da impressão digital (ID) e do efeito da técnica de revelação das impressões digitais sobre os processos corrosivos que ocorrem nos substratos metálicos de interesse, foi realizado um estudo com ensaios eletroquímicos (OCP, EIS e polarização) nas superfícies de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de cartuchos de munição; antes e após a deposição da ID, como também após a revelação da impressão digital com a eletrodeposição de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), através da técnica de cronoamperometria. O efeito do envelhecimento da ID também foi estudado, onde as revelações das impressões digitais e os ensaios eletroquímicos foram realizados com tempos de envelhecimento de 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias. As análises foram feitas com o eletrólito  $\text{LiClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , uma vez que este foi o eletrólito previamente utilizado nos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa, aos quais este trabalho está relacionado.

#### 5.1.1 Revelação das impressões digitais

A revelação das impressões digitais nos substratos metálicos de aço, cobre, latão e estojos de munição foi realizada por meio da eletrodeposição de PEDOT nas superfícies, utilizando a técnica de cronoamperometria, mediante a aplicação de um potencial de 1,1 V durante um tempo de 220 segundos. Na Figura 11 estão dispostos os perfis dos cronoamperogramas obtidos durante a eletrodeposição do PEDOT nos substratos metálicos, onde observa-se uma similaridade nos perfis das curvas, com diferenças significativas apenas nas densidades de corrente ( $j$ ); observa-se que as superfícies das placas de cobre e latão são mais eletroquimicamente ativas que as superfícies de estojos de munição, o que pode ser explicado devido a maior passivação das superfícies de estojos de munição na ocasião da aplicação da técnica, assim como ao formato cilíndrico do eletrodo, que pode impossibilitar uma distribuição uniforme da área da superfícies eletroquimicamente ativa. E como já esperado as superfícies de aço inoxidável possuem as menores densidades de corrente dentre as demais superfícies, uma vez que na faixa de potencial utilizada o aço inoxidável não

sofre processos de oxidação e a densidade de corrente observada está relacionada apenas com o processo de eletropolimerização.

**Figura 11** – Cronoamperogramas representativos das deposições dos filmes de PEDOT sobre as superfícies metálicas em solução aquosa de  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com potencial de  $1,1 \text{ V}$ .



**Fonte:** Autora, 2022.

A Tabela 02 apresenta os valores de densidade de carga ( $Q$ ) obtidos nos processos de revelação das impressões digitais, onde os valores obtidos para os substratos de cobre, latão e estojos são cerca de 10 vezes superiores a  $Q$  do aço inoxidável. Isto ocorre pois os valores de carga apresentados na Tabela 02 para um eletrodo inerte (aço inoxidável) referem-se apenas ao processo de deposição do polímero. E as demais superfícies (cobre, latão e estojos) sofrem processos de oxidação na faixa de potencial utilizada, sendo a carga resultante um somatório das cargas de ambos os processos eletroquímicos.

**Tabela 02** – Valores de densidade de carga (Q) obtidos durante o processo de eletrodeposição por cronoamperometria do PEDOT nas superfícies metálicas.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	Superfície: Aço inoxidável Q (C cm <sup>-2</sup> )	Superfície: Cobre Q (C cm <sup>-2</sup> )	Superfície: Latão Q (C cm <sup>-2</sup> )	Superfície: Estojos de cartucho Q (C cm <sup>-2</sup> )
Revelação da impressão digital	0	0,26	2,83	2,56	1,76
	1	0,24	1,68	1,83	2,62
	7	0,24	4,80	4,74	4,80
	15	0,20	3,44	3,48	4,64
	30	0,17	3,65	3,26	3,93
	60	0,18	5,74	3,56	1,58

Fonte: Autora, 2022.

### 5.1.2 Medidas do potencial de circuito aberto

Os ensaios de corrosão tiveram início com o monitoramento da evolução do potencial de circuito aberto (potencial de equilíbrio) das superfícies metálicas imersas na solução do eletrólito. Este potencial é geralmente medido durante intervalos de tempo relativamente longos, uma vez que o potencial varia com o tempo devido a tendência natural de ocorrerem mudanças na superfície do eletrodo de trabalho, como processos de oxidação ou formação de camadas de óxido passivas (GOROVEI e BONEA, 2018); quando se estabelece o equilíbrio entre a superfície do metal e solução, o valor do OCP estabiliza em um valor estacionário. Assim, de forma geral, o potencial de circuito aberto é um parâmetro que indica a tendência termodinâmica da superfície estudada a sofrer oxidação em um meio corrosivo e é bastante utilizado para prever o comportamento de corrosão de um determinado material (JIMÉNEZ *et al.*, 2009).

Os testes foram feitos sem a deposição da impressão digital, em duas condições diferentes: sem tratamento abrasivo prévio, na forma como as superfícies foram utilizadas para deposição da ID; e após processo de lixamento, uma vez que se sabe da capacidade destes materiais em formar uma camada de óxido passiva em suas superfícies, que confere a estes metais uma maior resistência a corrosão (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2017). As medidas de OCP também foram realizadas nos substratos após a deposição da impressão digital, como também após a revelação destas IDs com PEDOT; em diferentes tempos de envelhecimento: 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias; pois a composição da ID varia com o tempo e, além disso, os depósitos de impressão digital são conhecidos por promover (íons cloreto das secreções écrinas) ou inibir (secreções sebáceas) os processos corrosivos nestas superfícies, com exceção do aço inoxidável (BOND e PHILL, 2008b).

A Tabela 03 apresenta os valores de OCP medidos ao final dos 1800 segundos para cada um dos substratos analisados. Onde é possível comparar os potenciais obtidos para as diferentes superfícies analisadas, de forma que se observa a maior resistência (maiores potenciais) a corrosão do aço inoxidável. Seguido pelos substratos de cobre, que também possuem uma resistência a corrosão apreciável, devido a já referida dupla camada de óxidos formada em sua superfície. As superfícies das placas de latão e estojos de munição apresentam uma diminuição considerável



do potencial, demonstrado sua menor resistência, neste sentido pode-se destacar a formação do par galvânico Cu-Zn, resultando em processos de corrosão galvânica, que é a dissolução de metais que ocorre quando dois metais de diferentes potenciais eletroquímicos são imersos em um eletrólito causando correntes elétricas entre os metais através do meio condutor (QUEZADA-CASTILLO *et al.*, 2019). Os potenciais medidos também diferem entre os dois substratos de latão (placas e estojos), que apesar de se tratar do mesmo tipo de liga metálica (Cu-Zn), variam a forma do eletrodo, o grau de passivação das superfícies e podem variar as composições de cada elemento na liga. Em resumo os potenciais de circuito aberto dos materiais analisados seguem a seguinte ordem: aço > cobre > estojos > latão.

Na Tabela 04 encontram-se dispostos os potenciais de circuito aberto obtidos para as superfícies metálicas após estas serem submetidas ao processo de revelação das impressões digitais. Neste sentido, os polímeros condutores, dentre suas diversas aplicações, são bastante utilizados como revestimentos de proteção a corrosão (BABAEI-SATI *et al.*, 2019). Assim, observa-se que a deposição de PEDOT nas superfícies de aço inoxidável elevou bastante os valores de OCP, indicando uma menor tendência de ocorrerem processos de corrosão nesses substratos. Nas demais superfícies ocorreu a diminuição dos valores de OCP, isto se deve, provavelmente, aos processos de oxidação destas superfícies metálicas que ocorrem juntamente com o processo de eletrodeposição do polímero, resultando em revestimento superficial composto de uma mistura de polímero e produtos de corrosão.

A partir das medidas de OCP verifica-se que a deposição da ID de fato altera o comportamento eletroquímico das superfícies metálicas, deslocando os valores de OCP para maiores ou menores valores (BOND e PHILL, 2008a; 2008b). Como também se observa os efeitos da eletrodeposição do PEDOT, que atua como um revestimento protetivo, no caso do aço inoxidável, e induz a formação de produtos de corrosão superficial no caso das demais superfícies. Para uma avaliação mais concreta destes comportamentos e dos mecanismos pelos quais esses processos atuam são necessários estudos mais aprofundados. Desta forma foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e Polarização potenciodinâmica na região do potencial de circuito aberto. É importante ressaltar que, até o presente momento, nenhum estudo deste tipo foi realizado ou está descrito na literatura.

**Tabela 03** – Valores de potencial de circuito aberto (OCP) final medidos para os substratos metálicos após decorridos 1800 segundos.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	Superfície: Aço inoxidável OCP (mV)	Superfície: Cobre OCP (mV)	Superfície: Latão OCP (mV)	Superfície: Estojos de cartucho OCP (mV)
Sem impressão digital	Sem nenhum tratamento	125,25	52,76	-16,62	1,63
	Lixada	12,01	35,26	19,86	59,36
Com impressão digital	0	202,2	84,29	-5,66	16,43
	1	152,1	85,43	-1,45	20,85
	7	221	99,31	-29,79	43,05
	15	208,8	81,48	-22,21	22,62
	30	136,9	55,85	-2,56	-3,50
	60	137	50,62	-33,35	-20,64

Fonte: Autora, 2022.

**Tabela 04** – Valores de potencial de circuito aberto (OCP) final medidos para os substratos metálicos depois da revelação das impressões digitais após decorridos 1800 segundos.

<b>Condição</b>	<b>Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)</b>	<b>Superfície: Aço inoxidável OCP (mV)</b>	<b>Superfície: Cobre OCP (mV)</b>	<b>Superfície: Latão OCP (mV)</b>	<b>Superfície: Estojos de cartucho OCP (mV)</b>
<b>Após revelação da impressão digital</b>	0	257,55	47,81	0,57	-3,49
	1	224,82	48,39	-9,91	10,02
	7	227,79	59,38	-11,71	2,17
	15	226,3	59,67	-34,14	-3,42
	30	236,36	32,07	-39,18	-8,40
	60	229,24	46,10	-30,23	-5,77

Fonte: Autora, 2022.

### 5.1.3 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados para todas as superfícies metálicas estudadas, imediatamente após as medições de potencial de circuito aberto.

Com relação a forma de tratamento dos dados de EIS, encontram-se na literatura dois métodos, um deles é um tratamento matemático, onde são empregadas expressões-padrão de Nernst-Planck-Einstein, Poisson etc., que possibilitam a obtenção de resoluções analíticas para as diversas características do sistema. A outra maneira é a partir da atribuição de componentes de um circuito elétrico (capacitores, resistores, indutores etc.) aos processos eletroquímicos, de forma a construir um circuito que simule uma resposta de corrente semelhante àquela produzida pelo sistema eletroquímico investigado (GIROTTO e de PAOLI, 1999). A este circuito elétrico dá-se o nome de circuito elétrico equivalente (CEE). Como a maioria dos trabalhos mais recentes publicados que utilizam EIS para caracterizar um sistema eletroquímico utiliza o método de ajuste de CEE, e devido a possibilidade de correlacionar o sistema físico com elementos de circuitos elétricos, este método foi escolhido para realizar o ajuste dos dados de EIS obtidos para os substratos metálicos estudados.

Com relação a análise gráfica dos resultados foram analisados os diagramas de Nyquist (diagrama de impedância no plano complexo) e os espectros de BODE (frequência vs.  $|Z|$  e vs.  $\varphi$ ), onde  $|Z|$  representa a impedância absoluta e  $-\varphi$  representa o ângulo de mudança de fase. Onde, de forma geral, no diagrama de Nyquist, existe uma tendência de que quanto maior o diâmetro do semicírculo eletroquímicos obtido, maior a resistência à corrosão do material. E no espectro de Bode- $(-\varphi)$ , em baixas frequências, quanto menor for o ângulo de fase observado, menor será a resistência a corrosão da superfície (LIN e DUH, 2009). O espectro de Bode- $(-\varphi)$  também é bastante útil para que se possa determinar as constantes de tempo ( $\tau = RC$ ) presentes no sistema, de acordo com a quantidade de picos de mudança de fase (ou relaxação) observados (RIBEIRO, 2020). No espectro de Bode- $(|Z|)$ , em altas frequências, pode-se observar diretamente a impedância total ou absoluta ( $|Z|$ ) da solução; e em baixas frequências a impedância total do sistema analisado, de forma que o  $|Z|$  do material

analisado pode ser obtido subtraindo-se a impedância total da solução da impedância total do sistema (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

Para verificar a precisão da escolha do CEE para simular os dados dentre as diversas possibilidades, foi adotado o método do valor de Qui-quadrado ( $\chi^2$ ), este método baseia-se nas Eq. 23 e 24 (RIBEIRO, 2020).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[Z_{re,exp}(\omega_i) - Z_{re,fit}(\omega_i)]^2 + [Z_{im,exp}(\omega_i) - Z_{im,fit}(\omega_i)]^2}{|Z(\omega_i)|^2} \quad \text{Eq. 23}$$

$$|Z(\omega_i)| = \sqrt{Z_{re,exp}(\omega_i)^2 + Z_{im,exp}(\omega_i)^2} \quad \text{Eq. 24}$$

Onde  $Z_{re,exp}(\omega_i)$  e  $Z_{im,exp}(\omega_i)$  são os dados medidos da parte real e da parte imaginária, respectivamente.  $Z_{re,fit}(\omega_i)$  e  $Z_{im,fit}(\omega_i)$  são os correspondentes valores ajustados.  $|Z(\omega_i)|$  é o módulo da impedância com um fator de peso. Desta forma, como é possível observar, o valor de qui-quadrado implica na variação entre os dados medidos e os resultados ajustados, e quanto menor o valor de  $\chi^2$  melhor é a qualidade do ajuste. Em todas as análises realizadas neste trabalho, os valores de  $\chi^2$  obtidos foram da ordem de  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$ , que são considerados satisfatórios.

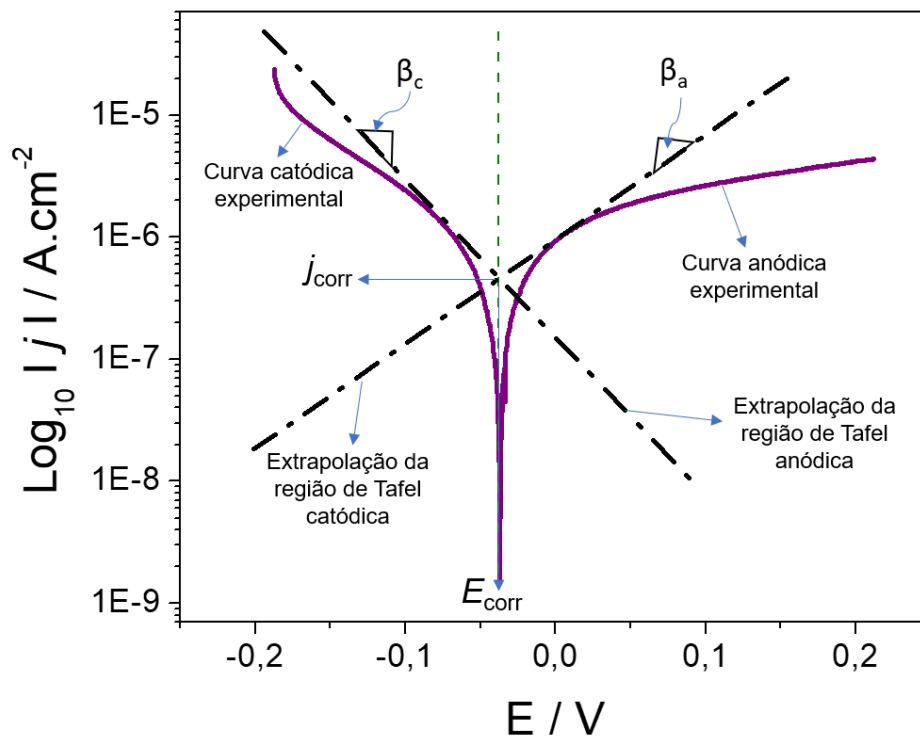
#### 5.1.4 Medidas de polarização potenciodinâmica: extrapolação das retas de Tafel

Para completar os estudos acerca dos mecanismos dos processos de oxidação que ocorrem na superfície desses materiais foram realizados os testes de polarização potenciodinâmica, uma vez que estes ensaios permitem a obtenção de informações a respeito de mecanismos de corrosão, taxa de corrosão, passividade e susceptibilidade a pite de metais em ambientes específicos. Os métodos de polarização envolvem a mudança incremental do potencial do eletrodo de trabalho e monitoramento da corrente que é produzida como função deste potencial (PLIETH, 2008; SOUZA e SPINELLI, 2009; ZULFAREEN *et al.*, 2018).

Os dados de polarização foram tratados pelo método da extrapolação das retas de Tafel, onde os dados foram ajustados no software NOVA 2.1.5 (Metrohm Autolab) de acordo com a equação de Butler-Volmer (Eq. 20), em um gráfico do potencial (E)

vs. o  $\log_{10}$  do módulo da densidade da corrente ( $j$ ); e os parâmetros eletroquímicos: densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ), as constantes de Tafel anódica ( $\beta_a$ ) e catódica ( $\beta_c$ ), o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a resistência a polarização ( $R_p$ ) e a taxa de corrosão (CR) são obtidos através do ajuste das curvas obtidas, como mostra o diagrama da Figura 12; a partir deste ajuste é feita a correlação desses dados com as Eq. 17 e 20, para o cálculo de  $R_p$  e CR, respectivamente (AUTOLAB, APPL. NOTE COR02; SOUZA e SPINELLI, 2009; TAMAYO-SEPÚLVEDA *et al.*, 2017).

**Figura 12** – Diagrama exemplificando o método da extrapolação das retas de Tafel, para obtenção dos parâmetros eletroquímicos de interesse.



Fonte: Autora, 2022.

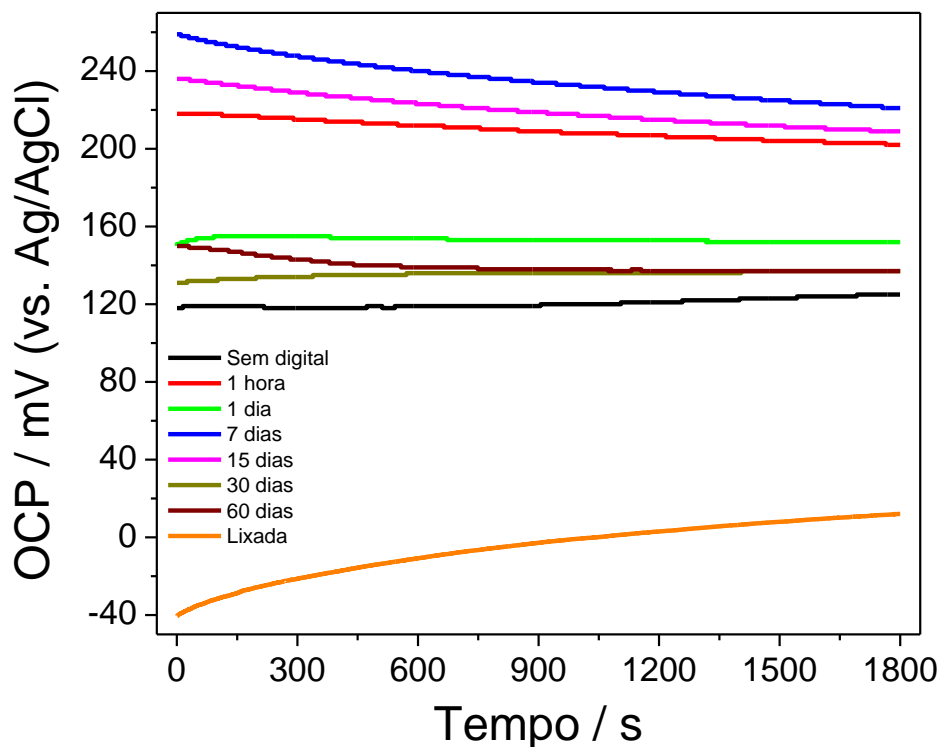
### 5.1.5 Aço inoxidável

#### 5.1.5.1 Medidas de potencial de circuito aberto

A Figura 13 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto obtidas para os substratos de aço inoxidável nas referidas condições de análises. Onde pode ser observado inicialmente a efetividade da passivação da superfície de aço inoxidável (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2017). E uma vez removida (lixada) a camada de

óxido superficial, o potencial medido para a superfície foi deslocado para valores aproximadamente 100 mV menores, e observa-se um aumento do OCP na curva à medida que o tempo de análise avança, indicando a formação da camada de óxido superficial (previamente lixada) no decorrer da leitura do potencial de circuito aberto. E como já esperado as medidas realizadas para a placa de aço inoxidável sem a deposição da ID (não lixada) apresenta uma excelente estabilidade, variando muito pouco o potencial com o tempo, fato que é atribuído, justamente, a camada de óxido passiva formada na superfície do metal. Também é observado que a presença do depósito da impressão digital na superfície do aço altera os potenciais da superfície para valores mais nobres (mais positivos); como, no caso do aço inoxidável, não há interação química pronunciada (processos de oxidação) entre a superfície do aço inoxidável e a composição da ID, essa variação pode ser atribuída a presença de camadas de óxidos mais estáveis nestas superfícies, que estão expostas aos componentes da ID e até mesmo ao efeito isolante da gordura presente nos depósitos sebáceos da impressão digital (BLEAY *et al.*, 2018).

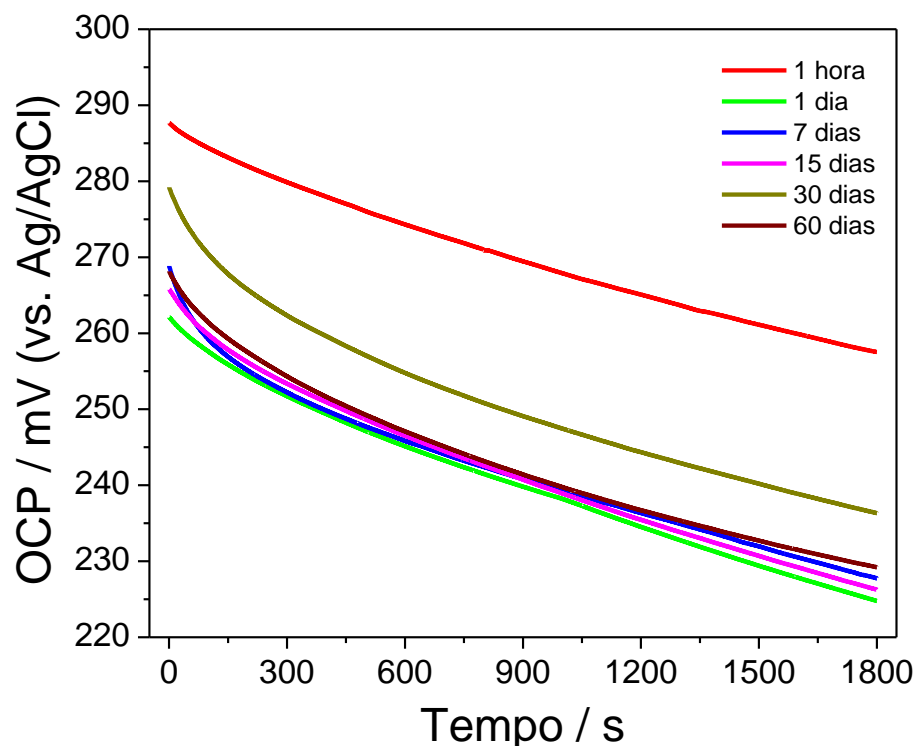
**Figura 13** – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 14 estão apresentadas as medidas de potencial de circuito aberto obtidas para os substratos metálicos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais com a eletrodeposição do PEDOT. Onde observa-se um significativo aumento da estabilidade destas superfícies, de forma que os valores de OCP finais apresentam uma variação menor que 40 mV entre todas as superfícies analisadas, o que se deve a excelente estabilidade química do PEDOT (ATES, 2011), as variações observadas podem estar relacionadas com a espessura dos filmes de polímero formados nas superfícies. Além disso observa-se também um incremento significativo nos valores de OCP para estas superfícies (Figura 16) em comparação com as apresentadas no gráfico da Figura 15, devido a já citada capacidade dos polímeros condutores em protegerem metais de processos corrosivos ao estabilizar um filme de óxido passivo na superfície do metal. E como o aço inoxidável não sofre processos de oxidação na faixa de potencial utilizada para a deposição do polímero (1,1 V) o filme de PEDOT é depositado uniformemente em toda a extensão da superfície onde não há depósito de impressão digital.

**Figura 14** – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



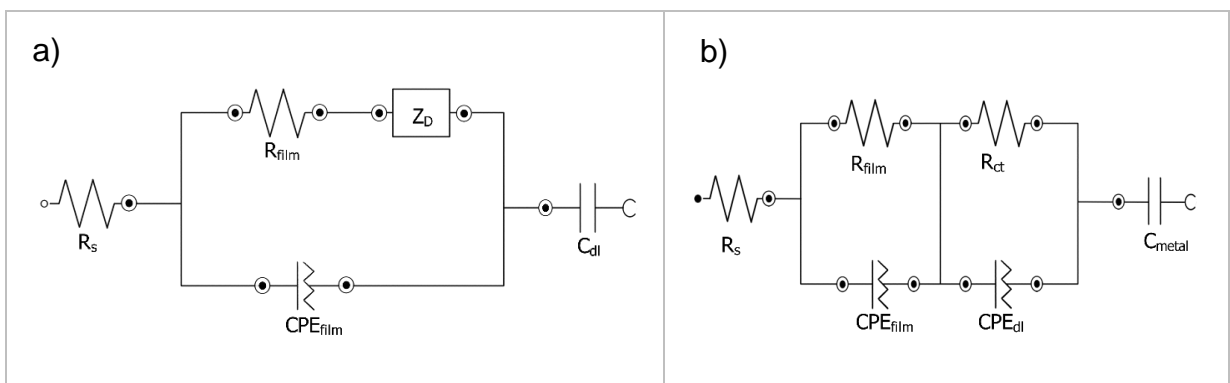
Fonte: Autora, 2022.



### 5.1.5.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

A Figura 15 apresenta os modelos de circuitos elétricos equivalentes propostos para o ajuste dos dados de EIS obtidos nas análises realizadas nos substratos de aço inoxidável nas referidas condições. Estes circuitos foram propostos a partir de dados apresentados por Hernández *et al.* (2020) e Lin e Duh (2009), que apresentam CEE's para ajuste de dados em superfícies de aços e em superfícies com camada de óxidos protetivas. Com bases nos resultados obtidos algumas modificações foram feitas nos circuitos apresentados pelos autores, com o intuito de se obter um melhor ajuste dos dados.

**Figura 15** – Modelos de circuitos elétricos equivalentes propostos para o ajuste dos resultados de EIS para os substratos de aço inoxidável: a) sem impressão digital, com impressão digital envelhecida 0,1, 7, 15, 30 e 60 dias e b) lixado.

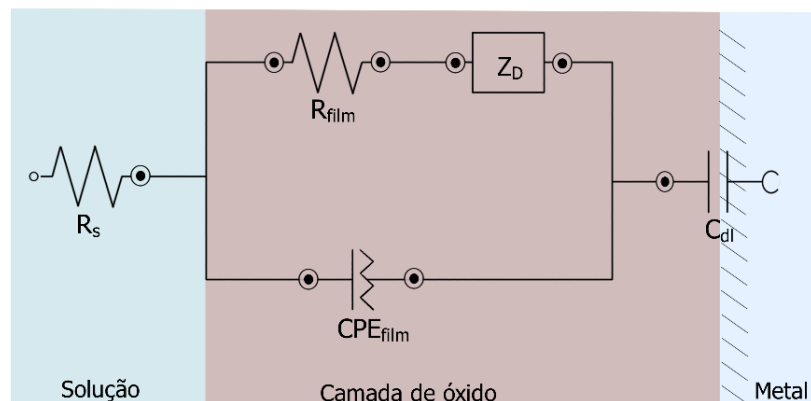


**Fonte:** Autora, 2022.

O circuito apresentado na Figura 15a foi utilizado para ajustar a maioria dos dados de EIS das superfícies analisadas (sem impressão digital, com ID envelhecida 0,1, 7, 15, 30 e 60 dias). Neste circuito estão presentes a resistência da solução ( $R_s$ ); a resistência e capacitância da camada de óxido presente na superfície do aço inoxidável ( $R_{film}$  e  $CPE_{film}$ , respectivamente); a impedância de Warburg ( $Z_D$ ) e a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ). Na maioria dos sistemas reais avaliados por EIS o elemento de constante de fase (CPE) é utilizado no lugar de um capacitor (C), devido a diversos fatores como a reatividade da superfície, superfícies heterogêneas, rugosidade, eletrodos porosos e distribuições de corrente e potencial associadas à geometria do eletrodo (REN *et al.*, 2017).

A impedância de um CPE é calculada pela Eq. 07 ( $Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{CPE}(j\omega)^n}$ ), onde  $Q_{CPE}$  ou  $Y_0$  é a magnitude da admitância do CPE e  $n$  é o seu termo exponencial. A impedância de Warburg observada no diagrama de Nyquist (Figura 17), que em baixas frequências se apresenta como uma linha reta com um ângulo de  $45^\circ$ , está relacionada a processos de difusão (transporte de massa) que ocorrem entre a superfície do eletrodo (camada de óxido passiva) e a solução do eletrólito, onde não há processos significativos de transferência de carga entre a superfície do metal e a solução. Considerando todos estes fatores foi proposta uma relação entre o sistema eletroquímico estudado e o circuito elétrico equivalente proposto, que é representada pelo diagrama disposto na Figura 16.

**Figura 16** – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o principal modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de aço inoxidável.

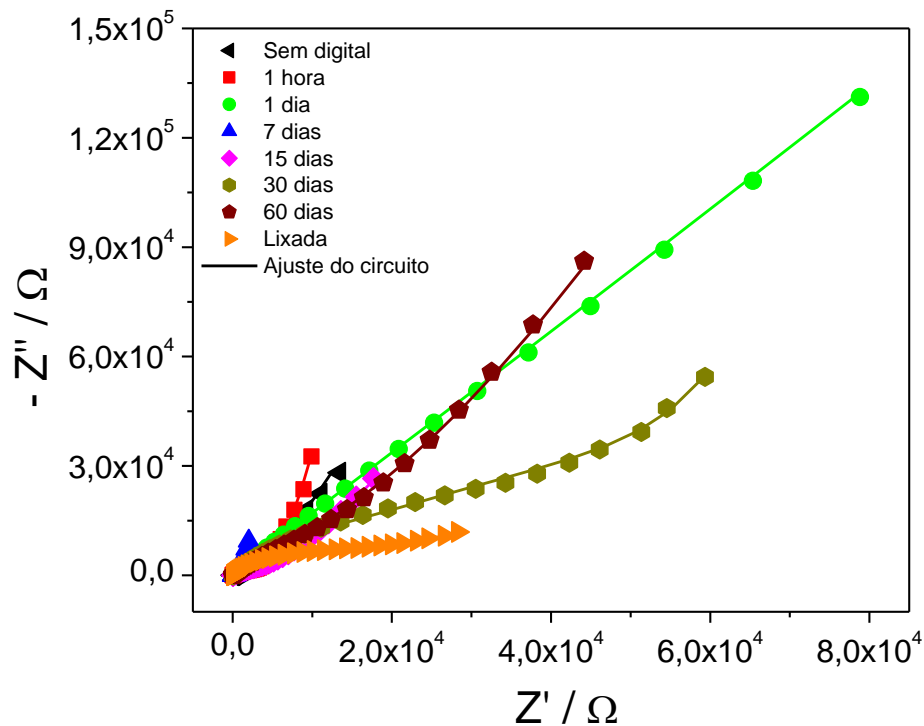


**Fonte:** Autora, 2022.

O circuito apresentado na Figura 15b foi utilizado para ajustar os dados de EIS da superfície de aço inoxidável lixada. Para esta superfície observa-se uma maior contração dos semicírculos capacitivos nos diagramas de Nyquist (Figura 17) (devido a menor resistência a corrosão) e no diagrama de Bode- $(-\varphi)$  (Figura 19) observa-se um alongamento de pico de mudança de fase, indicando a possível presença de mais de uma constante de tempo, resultando em um circuito com dois elementos de Voigt (RC) em série. Neste circuito tem-se a resistência da solução ( $R_s$ ); a resistência e capacitância da camada de óxido presente na superfície do aço inoxidável ( $R_{film}$  e CPE<sub>film</sub>, respectivamente); a resistência a transferência de carga da interface

óxido/metal ( $R_{ct}$ ), a capacitância da dupla camada elétrica ( $CPE_{dl}$ ) e um outro elemento capacitivo, que foi associado a superfície metálica ( $C_{metal}$ ).

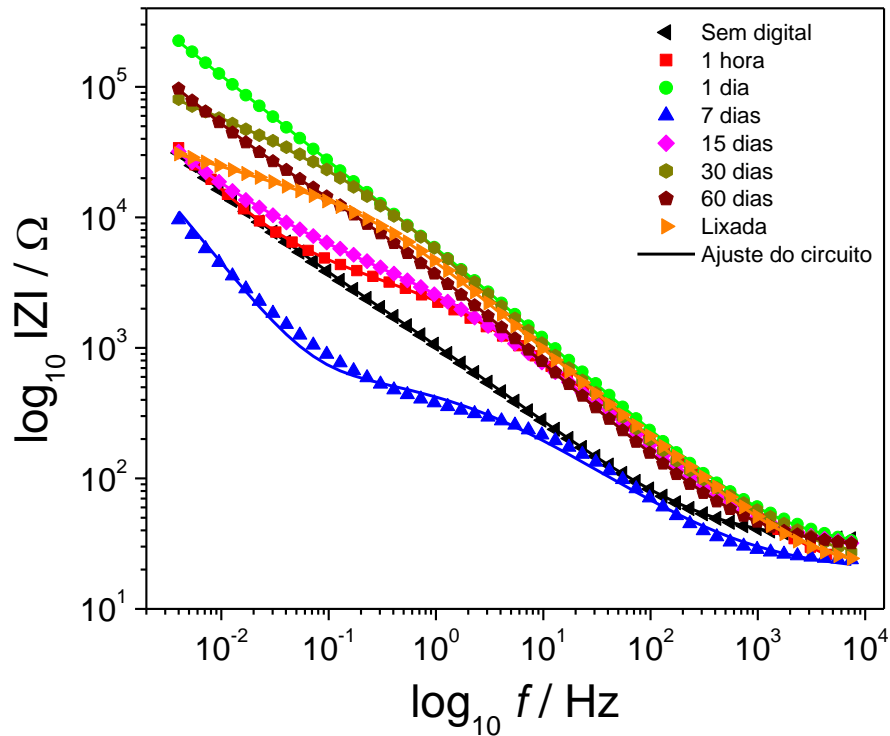
**Figura 17** – Diagrama de Nyquist para os para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 18 apresenta o espectro de Bode- $(|Z|)$ , onde observa-se que o módulo da impedância ( $|Z|$ ) em altas frequências, correspondente ao  $|Z|$  da solução, apresenta valores na mesma magnitude, comprovando que as análises foram realizadas no mesmo eletrólito, com mesma área superficial do eletrodo de trabalho e pouca interferência de processos de transferência de carga entre o a superfície do eletrodo e a solução (BARD e FAULKNER, 2001). Em baixas frequências é obtido o  $|Z|$  total do sistema, onde observa-se que a superfície com impressão digital de 7 dias possui a menor impedância absoluta.

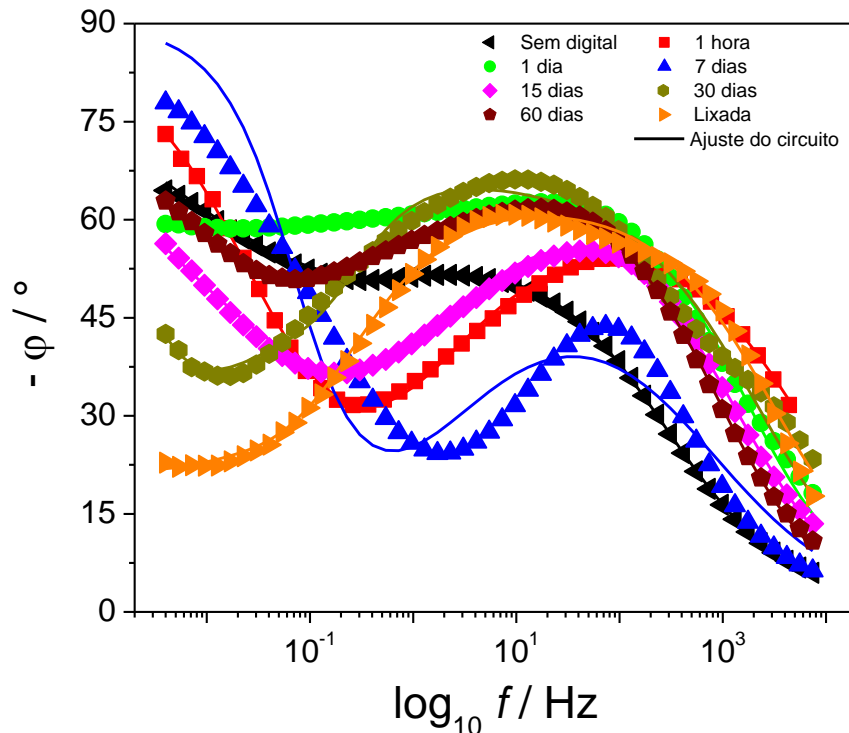
**Figura 18** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 19 estão representados os espectros de Bode- $(-\varphi)$ , onde é possível observar que as superfícies lixada, com impressão digital de 1, 30 e 60 dias que apresentam um maior ângulo de mudança de fase em frequências medias, irão apresentar uma maior resistência a corrosão, e a superfície com a ID de 7 dias que apresenta uma maior depressão do ângulo de mudança de fase irá apresentar, conseqüentemente, uma menor resistência a corrosão.

**Figura 19** – Espectros de Bode- $\phi$  para os para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 05 apresenta os dados ajustados para os elementos dos circuitos elétricos equivalentes utilizados no ajuste dos dados de EIS para as superfícies de aço inoxidável nas referidas condições. Onde se observa que, como esperado, as resistências da solução ( $R_s$ ) foram próximas. A superfície com impressão digital de 7 dias, como visto nas representações de Nyquist e BODE (Figuras 17, 18 e 19) apresenta a menor resistência da superfície. A maior resistência da camada de óxido superficial foi observada para a superfície com ID de 1 dia. Os termos exponencias ( $n$ ) dos CPE foram todos maiores que 0,5; indicando um caráter mais capacitivo do que resistivo deste componente. Também é possível observar que os valores de qui-quadrado foram suficientemente baixos para indicar um bom ajuste dos dados, considerando a quantidade de pontos utilizados.

**Tabela 05** – Valores obtidos para os elementos de circuito elétrico equivalente, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de aço inoxidável.

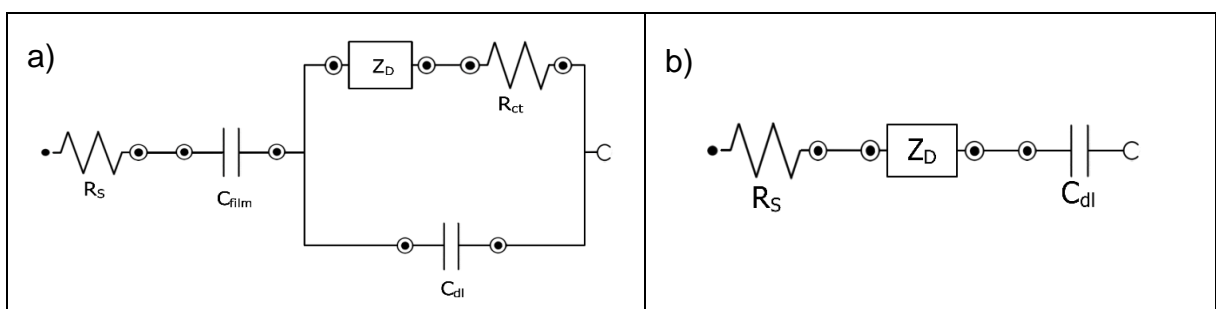
Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{film}$ ( $k\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega$ )	$CPE_{film} - Y_0$ ( $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )	$CPE_{film} - n$	$CPE_{dl} - Y_0$ ( $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )	$CPE_{dl} - n$	$Z_D$ ( $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot s^{1/2}$ )	$C_{dl}$ (mF)	$X^2$
	Sem impressão digital	Sem nenhum tratamento	32,1	3,90	-	27,14	0,64	-	-	19,52	2,97
	Lixada	17,71	12,88	28,79	6,46	0,73	30,42	0,62	-	13,00	0,036
Com impressão digital	0	13,60	3,39	-	7,28	0,66	-	-	60,25	1,58	0,005
	1	28,90	25,56	-	4,22	0,73	-	-	1,43	1,54	0,021
	7	19,00	1,23	-	38,10	0,59	-	-	57,6	3,59	0,092
	15	27,20	3,84	-	6,59	0,70	-	-	26,89	3,95	0,014
	30	22,30	8,08	-	8,89	0,92	-	-	6,57	1,10	0,014
	60	28,90	13,10	-	6,37	0,73	-	-	8,47	1,00	0,008

Fonte: Autora, 2022.

A Figura 20 apresenta os circuitos elétricos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados de EIS após a eletrodeposição do PEDOT, esses circuitos foram escolhidos para o ajuste dos dados com base no perfil dos diagramas de Nyquist e dos espectros de BODE obtidos para estas superfícies, como também nos resultados apresentados por Ates (2011); Ferloni *et al.* (1996) e Hernández *et al.* (2020).

Como pode ser observado nos diagramas de Nyquist da Figura 22, as superfícies com impressão digital envelhecidas 1 e 60 dias não apresentaram um semicírculo eletroquímico nas regiões de altas frequências, de forma que o circuito da Figura 20b não apresenta um elemento de Voigt (RC), como o circuito da Figura 20a utilizado para ajustar as demais superfícies. Isto se deve, provavelmente a uma maior contribuição da interface polímero/eletrólito nas superfícies com ID de 1 e 60 dias, que apresentam apenas a resistência da solução ( $R_s$ ), a capacitância da dupla camada elétrica (polímero/eletrólito) ( $C_{dl}$ ) e um elemento de impedância de Warburg ( $Z_D$ ). Uma vez que vários autores atribuem aos polímeros condutores um comportamento capacitivo devido a interface dentro da camada polimérica onde os contra-íons estão em contato com o polímero, e a capacitância resulta da dupla-camada formada pela acumulação na superfície da cadeia polimérica de contra-íons que estão presos apenas superficialmente dentro da camada polimérica. Os contra-íons que estão profundamente presos nas cadeias poliméricas representam os íons necessários para passar o polímero da sua forma isolante para o seu estado condutor e eles não contribuem para a capacitância (ALMADA, 2007).

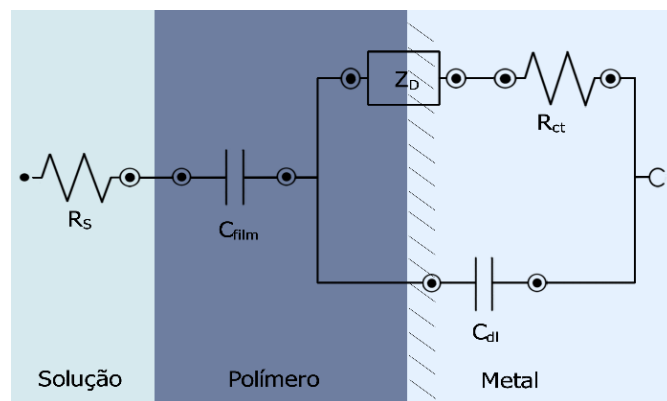
**Figura 20** – Modelos de circuitos elétricos equivalentes propostos para o ajuste dos resultados de EIS para os substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais: a) 1 hora, 7, 15 e 30 dias; b) 1 e 60 dias.



Fonte: Autora, 2022.

Assim na Figura 21 é apresentada uma proposta que relaciona o sistema físico analisado com o circuito elétrico equivalente, apresentados na Figura 20, utilizado para ajustar a maioria dos resultados de EIS no aço inoxidável. O CEE apresenta uma resistência da solução ( $R_s$ ), uma resistência ( $R_{ct}$ ) e uma capacitância ( $C_{dl}$ ) atribuída a dupla-camada elétrica formada devido à separação de carga na interface metal/eletrólito, um elemento de impedância de Warburg ( $Z_D$ ) e uma capacitância ( $C_{film}$ ) atribuída a troca iônica realizada para compensação de carga na interface polímero/eletrólito (ÖZYILMAZ et al., 2004). Em ambos os circuitos da Figura 20 o elemento de impedância de Warburg foi utilizado para ajustar a parte dos dados em baixas frequências, que apresentam um desvio do ângulo de  $90^\circ$  geralmente apresentados em revestimentos capacitivos; o que pode estar relacionado a processos de difusão entre a superfície do eletrodo (polímero) e a solução do eletrólito. A presença de um elemento RC (resistência e capacitância em paralelo), na maioria dos substratos, pode estar relacionada a interação da solução com a região da impressão digital, onde o polímero não se deposita. Como o potencial e o tempo de deposição utilizado foi superior ao necessário para uma boa revelação da ID nesse tipo de superfícies, em alguns substratos, o filme polimérico acabou crescendo muito e cobrindo partes da região do depósito da impressão digital.

**Figura 21** – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o principal modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais.

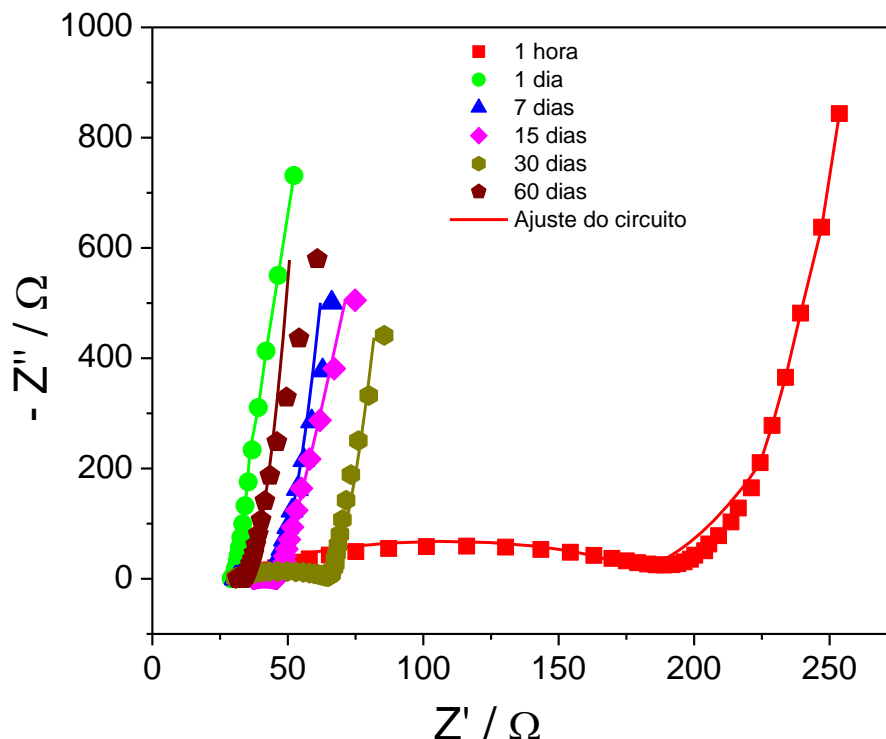


Fonte: Autora, 2022.



Na Figura 22 é apresentado os diagramas de Nyquist obtidos para os substratos de aço inoxidável após revelação das impressões digitais com PEDOT, onde como já citado, os substratos com IDs de 1 e 60 dias não apresentaram valores de resistência do eletrodo mensuráveis pela técnica de EIS. As demais superfícies apresentaram um semicírculo eletroquímico no diagrama de Nyquist, e os valores de resistência da interface metal/polímero puderam ser calculados. Onde a superfície com ID de 1 hora apresentou nitidamente a maior resistência dentre as demais. E todas as superfícies apresentaram um caráter bastante capacitivo, tanto pela deformação dos semicírculos ou inexistência deles nas regiões de altas frequências, quanto pela reta com ângulo próximo a  $90^\circ$  nas regiões de baixas frequências; o que se deve a homogeneidade do filme de PEDOT depositado no aço inoxidável.

**Figura 22** – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.

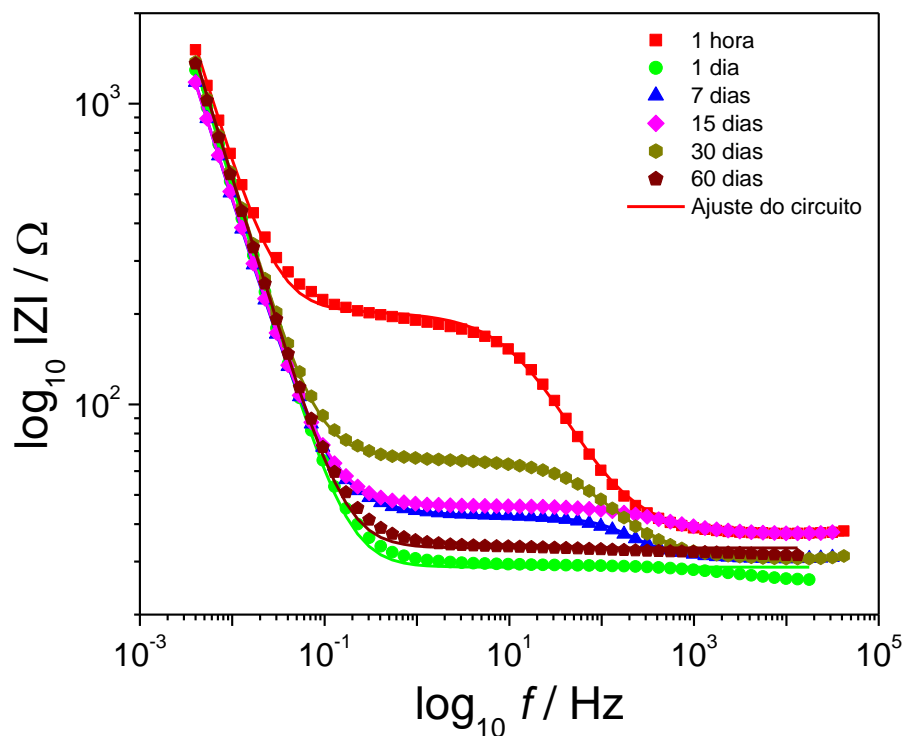


Fonte: Autora, 2022.

A Figura 23 apresenta o espectro de Bode- $|Z|$ , que mostra como os valores de impedância absoluta variam com a frequência, onde observa-se, que nas regiões de medias frequências, as superfícies de 1 e 60 dias não apresentam um pico, como as

demais, corroborando com os resultados anteriores de que estes substratos apresentaram um caráter puramente capacitivo, sem uma resistência mensurável. Por outro lado, os valores de impedância final não apresentaram grandes variações, denotando a estabilidade e homogeneidade dos filmes de PEDOT.

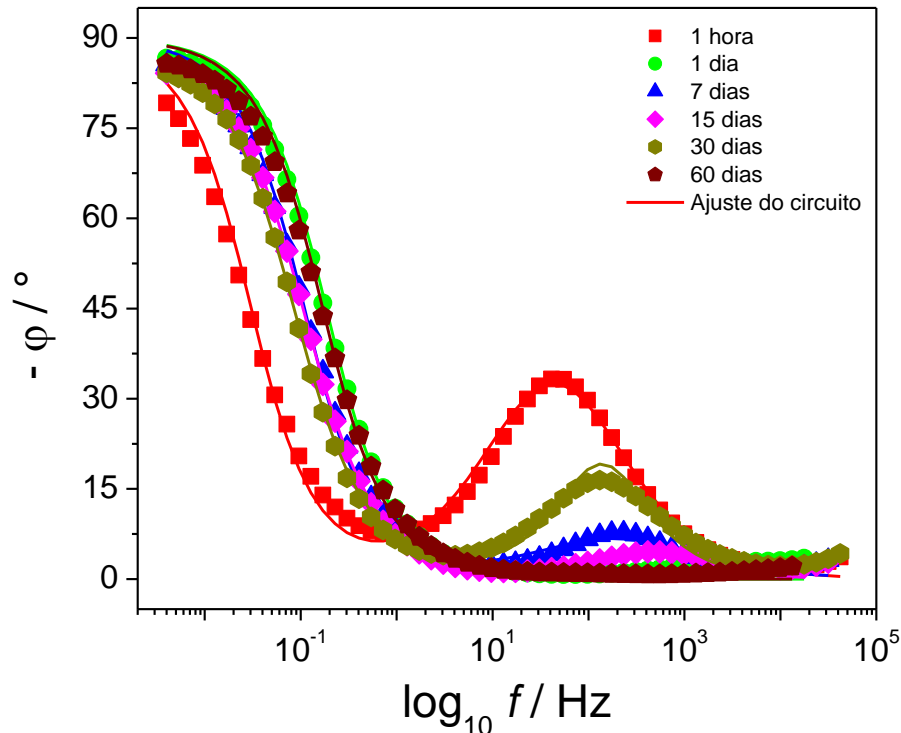
**Figura 23** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

No espectro de Bode- $\phi$  da Figura 24, observa-se que as superfícies com IDs de 1 e 60 dias também não apresentam picos nas regiões de médias frequências, conforme discussões anteriores. E a superfície com ID de 1 hora apresenta um maior ângulo de mudança de fase em médias frequências, o que condiz com a maior resistência observada no diagrama de Nyquist (Figura 22). Todas as superfícies ajustadas com o circuito da Figura 20a apresentam apenas uma constante de tempo, condizendo com o fato de o circuito apresentar apenas um elemento de Voigt (RC).

**Figura 24** – Espectros de Bode- $\phi$  para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 06 apresenta os valores obtidos através do ajuste do CEE para os dados das análises de EIS para o aço inoxidável, onde as resistências da solução ( $R_s$ ) foram bastante próximas, como esperado. A superfície com ID de 1 hora obteve maiores valores de resistência para a interface metal/polímero ( $R_{ct}$ ), essa resistência foi obtida para a maioria das superfícies, provavelmente devido ao fato de que o polímero não se deposita nas regiões do metal onde há a presença da impressão digital, possibilitando essa interação. No caso das superfícies com ID de 1 e 60 dias, um filme mais espesso e homogêneo pode ter impossibilitado a interação. Os valores de capacitância do filme polimérico ( $C_{film}$ ), foram cerca de 30 vezes maiores que aqueles obtidos para as superfícies sem PEDOT (Tabela 05), ressaltando o caráter capacitivo do filme polimérico. Os valores obtidos para o elemento  $Z_D$  foram cerca de 100 vezes maiores, indicando uma maior proporção de processos de difusão, isto ocorre provavelmente pois a superfície metálica é mantida em estado passivo e, também, a migração de contra-íons da superfície do eletrodo (filme polimérico).

**Tabela 06** – Valores obtidos para os elementos de circuito elétrico equivalente, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais.

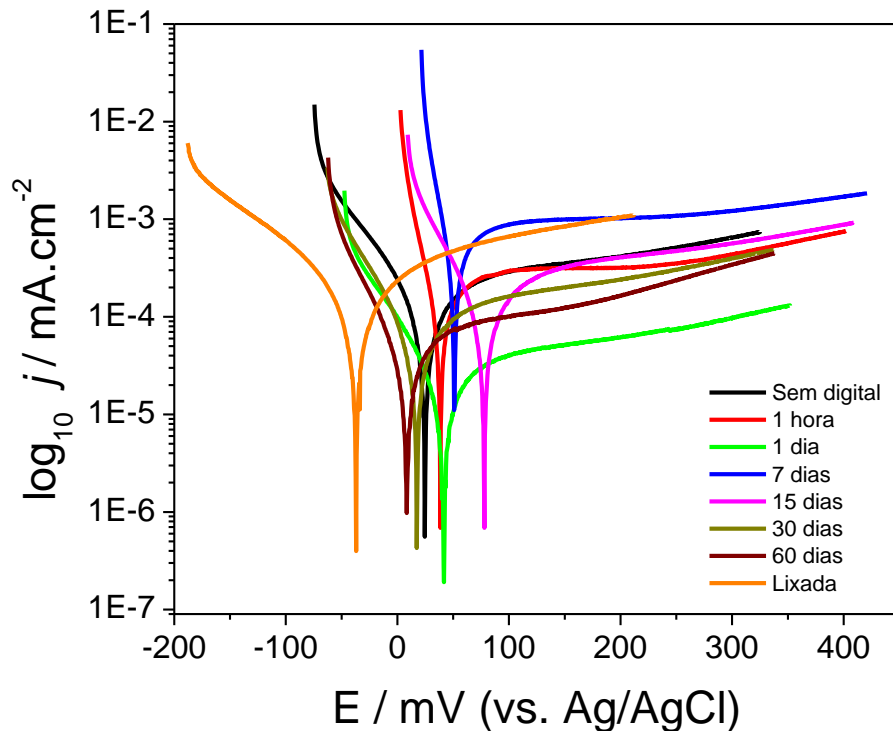
Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$Z_D$ ( $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot s^{1/2}$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F$ )	$C_{film}$ (mF)	$X^2$
Após revelação da impressão digital	0	39,40	133,0	30,118	51	31,31	0,0100
	1	29,00	-	187,45	-	31,68	0,0018
	7	30,70	10,80	142,75	75,65	34,84	0,0065
	15	37,60	7,78	361,39	47,20	32,39	0,0077
	30	31,70	30,70	128,66	52,30	28,13	0,0069
	60	32,90	-	163,5	-	29,85	0,0042

Fonte: Autora, 2022.

### 5.1.5.3 Medidas de polarização potenciodinâmica – curvas de Tafel

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de Tafel para as medidas de polarização potenciodinâmica realizadas nos substratos de aço inoxidável. É possível observar inicialmente que a resposta obtida foi semelhante para todas as superfícies analisadas.

**Figura 25** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de aço inoxidável, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.

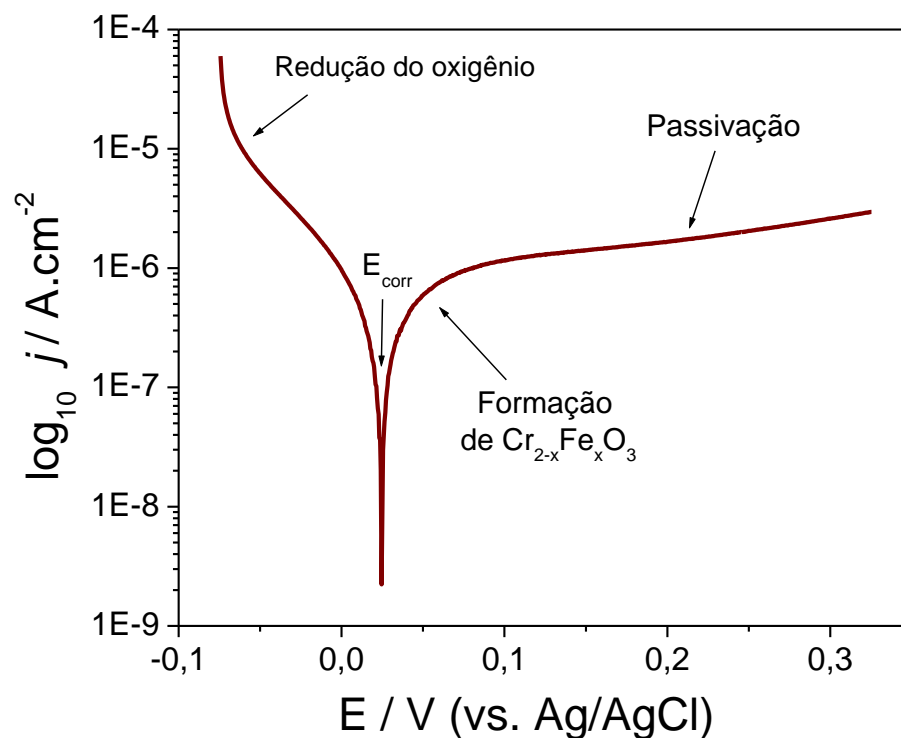


**Fonte:** Autora, 2022.

Desta forma, a Figura 26 apresenta um exemplo com os principais processos que podem estar relacionados com os tipos de reposta obtidas. Onde no ramo catódico das curvas tem-se um ligeiro abaixamento da corrente, que é associado na literatura a redução do oxigênio presente em solução (não desaerada) na superfície do eletrodo, que geralmente ocorre em potenciais mais negativos (MUNSON e WESTRE, 2020). Uma vez que os processos de corrosão em ambientes naturais são influenciados por reações de natureza catódica, principalmente a redução do oxigênio (LIU *et al.*, 2020). No ramo anódico é observado um rápido aumento da corrente e

posterior platô; onde o aumento da corrente indica a rápida formação (acomodação) da camada passiva (óxido de ferro-Fe e cromo-Cr) na superfície do aço inoxidável (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2017; TAMAYO-SEPÚLVEDA *et al.*, 2017), e a região de corrente constante é bastante conhecida como a região de passivação do metal (AMIN *et al.*, 2014; CARREON-ALVAREZ *et al.*, 2012), o pequeno aumento da densidade de corrente nesta parte das curvas, se deve provavelmente ao fato de a camada de óxido passiva ainda está se acomodando/homogeneizando na superfície.

**Figura 26** – Principais processos relacionados com o perfil das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as análises em superfícies de aço inoxidável.



Fonte: Autora, 2022.

É nítido na comparação das curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 25) o deslocamento do potencial de corrosão da superfície lixada para menores valores, como observado nas análises de OCP (Tabela 03), assim como o maior potencial observado para a superfície com impressão digital de 15 dias, que nas curvas de polarização também apresenta o maior potencial de corrosão. Porém mesmo com essa correlação entre os potenciais de corrosão e os valores de OCP, os valores obtidos tiveram um deslocamento bastante significativo. Indicando que os

valores de OCP, medidos nos 1800 segundos de análise, neste caso, não forneceram os potenciais de corrosão destas superfícies (AMIN *et al.*, 2014).

Os demais parâmetros eletroquímicos obtidos através do ajuste dos dados ao método da extrapolação das retas de Tafel são apresentados na Tabela 07. Onde observa-se que tanto os processos anódicos e catódicos têm influência na resistência das superfícies, uma vez que tanto  $\beta_a$  quanto  $\beta_c$  variam conforme as condições das superfícies diferem. É possível também observar a relação, já esperada, entre as densidades de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) e a resistência a polarização ( $R_p$ ), onde à medida que as correntes aumentam a resistência a polarização das superfícies diminuem; neste sentido, também se comprova que as taxas de corrosão dos substratos são diretamente proporcionais as densidades de corrente.

**Tabela 07** – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de aço inoxidável.

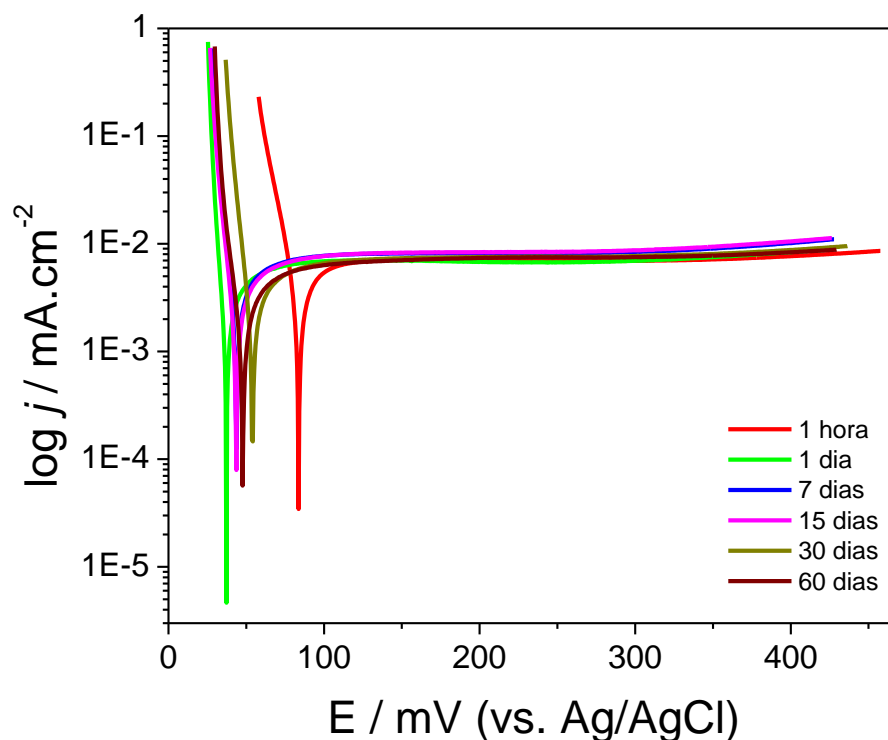
Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{corr}$		$j_{corr}$ ( $10^{-7}$ A.cm $^{-2}$ )	$R_P$ (k $\Omega$ )	CR ( $10^{-4}$ mm/y)
				Observado (mV)	Calculado (mV)			
Sem impressão digital	Sem nenhum tratamento	1,284	0,102	24,65	24,89	3,07	33,57	15,45
	Lixada	0,519	0,186	-36,88	-36,77	4,25	35,01	21,37
Com impressão digital	0	0,110	0,026	38,41	36,20	1,32	17,40	6,62
	1	0,559	0,080	41,62	40,64	0,41	192,57	2,04
	7	0,109	0,022	51,02	48,33	4,32	4,27	21,72
	15	0,221	0,062	77,87	76,64	1,78	29,63	8,96
	30	0,260	0,069	17,48	17,20	0,94	63,08	4,75
	60	0,237	0,056	8,24	8,89	0,55	88,28	2,79

Fonte: Autora, 2022.



A Figura 27 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais com PEDOT, onde tem-se uma maior similaridade no perfil apresentado pelas curvas, um possível resultado da estabilidade dos filmes de polímero. As mesmas considerações feitas para a Figura 26 podem ser consideradas para o comportamento dessas curvas, porém nessas superfícies as densidades de corrente do ramo anódico foram bastante semelhantes para todas as superfícies, como também se mantiveram constantes por uma maior faixa de potencial, isto se deve provavelmente ao mecanismo de proteção anódica dos polímeros condutores, uma vez que todas as curvas de polarização tiveram um deslocamento para o ramo anódico (MENKUER e OZKAZANC, 2019). Assim é possível inferir que o PEDOT possui uma densidade de corrente catódica suficiente para manter um filme passivo na superfície do aço inoxidável, protegendo o metal ao estabilizar esse filme de óxido passivo em sua superfície (ALMADA, 2007).

**Figura 27** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de aço inoxidável, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

**Tabela 08** – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{corr}$		$j_{corr}$ ( $10^{-6}$ A.cm <sup>-2</sup> )	$R_P$ ( $\Omega$ )	CR ( $10^{-3}$ mm/y)
				Observado (mV)	Calculado (mV)			
Após revelação da impressão digital	0	0,142	0,017	83,67	83,65	4,66	357,86	23,47
	1	0,016	0,006	37,22	36,62	1,25	383,72	6,30
	7	0,021	0,007	43,64	43,37	1,79	335,04	9,03
	15	0,028	0,009	43,52	43,11	1,94	388,94	9,78
	30	0,032	0,009	53,94	53,61	1,98	387,34	10,00
	60	0,035	0,011	47,72	46,90	1,82	330,24	9,15

Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 08 apresenta os valores obtidos para extrapolação das retas de Tafel das análises de polarização nos substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais com PEDOT, onde observa-se que a superfície com ID de 0 dias apresenta um maior valor de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), como também maiores valores das constantes de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ), em concordância com o deslocamento da curva no gráfico da Figura 29 para regiões mais anódicas. Para as demais superfícies esses valores foram próximos, também de acordo com as curvas de polarização potenciodinâmica. Os valores de resistência a polarização também foram bastante similares, evidenciando a estabilidade/homogeneidade dos filmes poliméricos. E as taxas de corrosão (CR) observadas estão em concordância com os valores de densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) obtidos. Os valores de  $j_{corr}$  obtidos foram maiores em comparação as análises antes da eletropolimerização, o que se justifica devido a maior condutividade da superfície do polímero condutor.

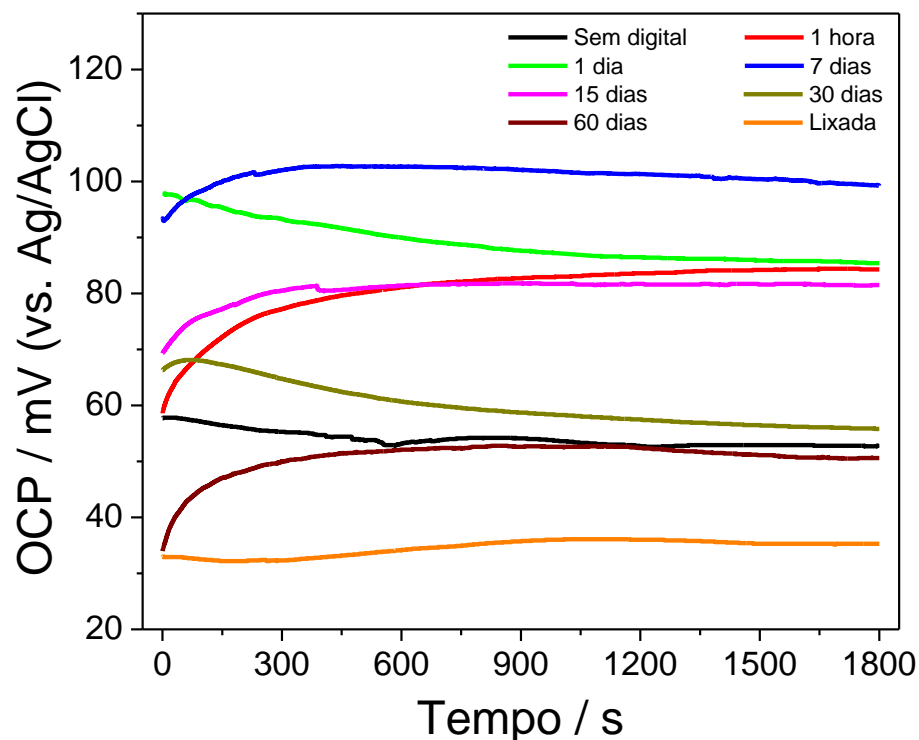
#### 5.1.6 Cobre

##### 5.1.6.1 Medidas de potencial de circuito aberto

A Figura 28 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto obtidas para os substratos de cobre nas referidas condições de análises. Na presença de oxigênio, o cobre e suas ligas também são conhecidos por formar uma camada de óxidos cúprico ( $CuO$  – óxido de cobre II) e cuproso ( $Cu_2O$  – óxido de cobre I) em sua superfície, que conferem ao material uma boa resistência a corrosão (PROCACCINI *et al.*, 2009). Como observado, ao remover essa camada de passivação (lixada) o potencial medido foi deslocado para valores cerca de 20 mV menores que aquele apresentado pela superfície sem tratamento prévio (sem ID – não lixada). A deposição da impressão digital também altera os potenciais medidos para esses substratos, onde observa-se que as análises realizadas nos substratos com ID de 1 hora, 1, 7 e 15 dias apresentaram valores de potenciais maiores que a superfície sem impressão digital; o que indica que, além dos efeitos da composição da própria ID (gorduras), os depósitos de secreções écrinas contendo íons cloretos atuaram na superfície promovendo a formação de produtos de corrosão, resultando em maiores valores de potenciais medidos para estas superfícies. Por outro lado, as análises realizadas nos substratos com ID de 30 e 60 dias apresentaram menores valores de potencial, isto pode ocorrer

devido ao maior tempo de envelhecimento da impressão digital, onde a evolução dos processos corrosivos resultaram em maiores deformações na superfície metálica, resultando na diminuição de seu potencial. Uma vez que ambientes contendo íons cloreto promovem processos corrosivos na superfície do cobre e suas ligas, em especial corrosão por pites (GOROVEI e BONEA, 2018).

**Figura 28** – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital; lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.

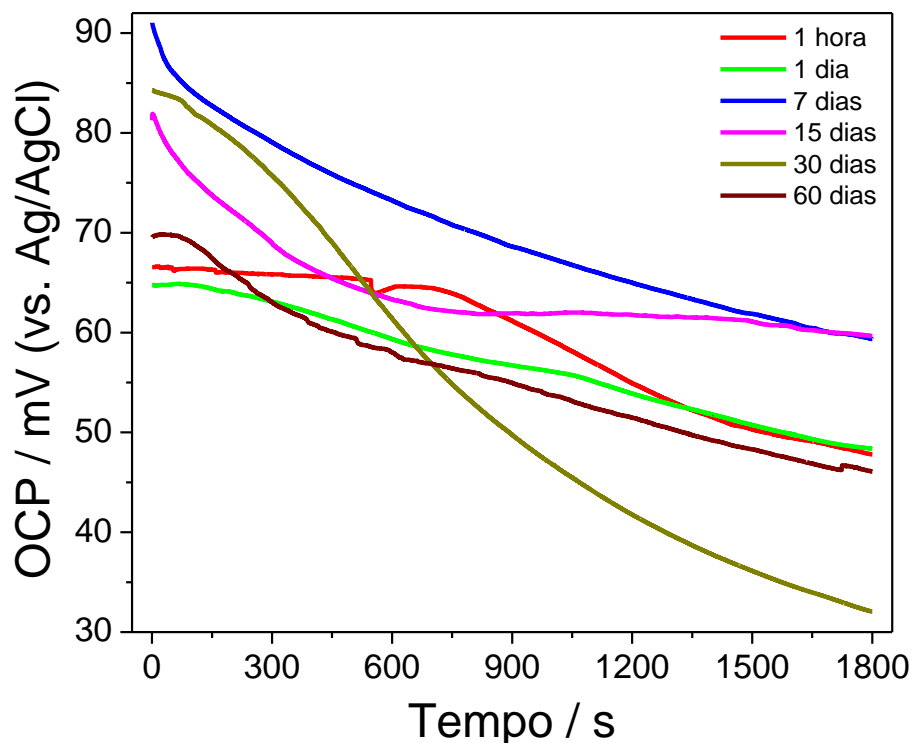


Fonte: Autora, 2022.

A faixa de potencial utilizada na eletrodeposição do PEDOT em conjunto com a polimerização do monômero na superfície do eletrodo ocasionaram a dissolução da camada de óxido superficial do cobre, o que dificultou a deposição de um filme polimérico ou estabilização de uma camada de óxido espessa na superfície do eletrodo, resultando apenas em um filme muito fino, que se acredita ser uma mistura de polímero e óxido na superfície dos substratos de cobre. Assim, na Figura 29, as curvas das medidas de potencial de circuito aberto para os substratos de cobre, não apresentam grandes diferenças das apresentadas anteriormente (Figura 28), porém a variação nos valores de OCP finais para essas superfícies foi menor. E a maior

variação dos potenciais com o tempo indica que os filmes formados levaram mais tempo para se acomodar na superfície, que pode ser explicado devido a junção do polímero e dos óxidos de cobre na superfície do eletrodo.

**Figura 29** – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



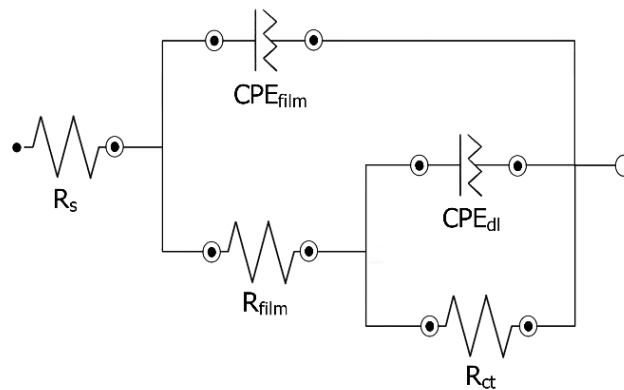
Fonte: Autora, 2022.

#### 5.1.6.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

A Figura 30 apresenta o modelo de circuito elétrico equivalente (CEE) utilizado para o ajuste dos dados de EIS obtidos para as análises das superfícies de cobre antes e após a revelação das IDs com PEDOT, e nos substratos de latão antes da deposição do polímero. Este modelo de circuito foi escolhido para realizar o ajuste destes dados com base nos resultados apresentados por Procaccini *et al.* (2009); Rosborg *et al.* (2011) e Rios *et al.* (2011) e nas representações gráficas obtidas para os testes de impedância (Nyquist e Bode). Para os substratos de cobre antes e após a revelação das impressões digitais com PEDOT, os resultados apresentam duas constantes de tempo, que são atribuídas ao relaxamento de duas espécies

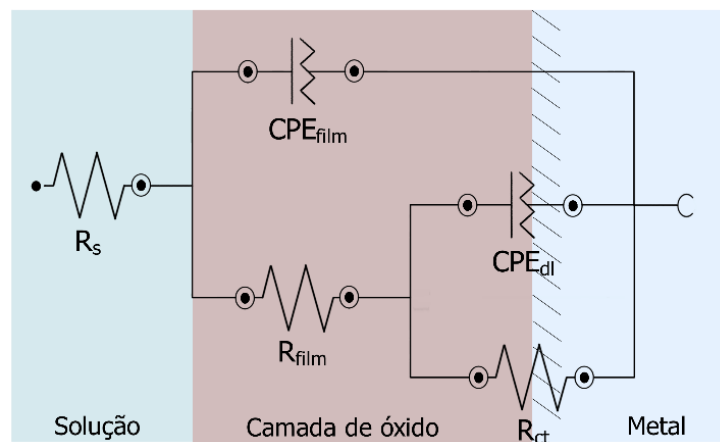
adsorvidas,  $\text{Cu}^I$  e  $\text{Cu}^{II}$ , na superfície do eletrodo; característicos dos processos de dissolução do cobre e suas ligas (RIOS *et al.*, 2011). No circuito estão presentes: a resistência da solução ( $R_s$ ), a resistência e capacitância da camada de óxido e/ou polímero presente nas superfícies, na interface revestimento/solução ( $R_{\text{film}}$  e  $\text{CPE}_{\text{film}}$ , respectivamente) e a resistência e a capacitância da dupla camada elétrica na interface metal/revestimento ( $R_{\text{ct}}$  e  $\text{CPE}_{\text{dl}}$ , respectivamente).

**Figura 30** – Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de cobre (antes e após a revelação das impressões digitais com PEDOT) e latão (antes da revelação das impressões digitais).



Fonte: Autora, 2022.

**Figura 31** – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de cobre e latão.

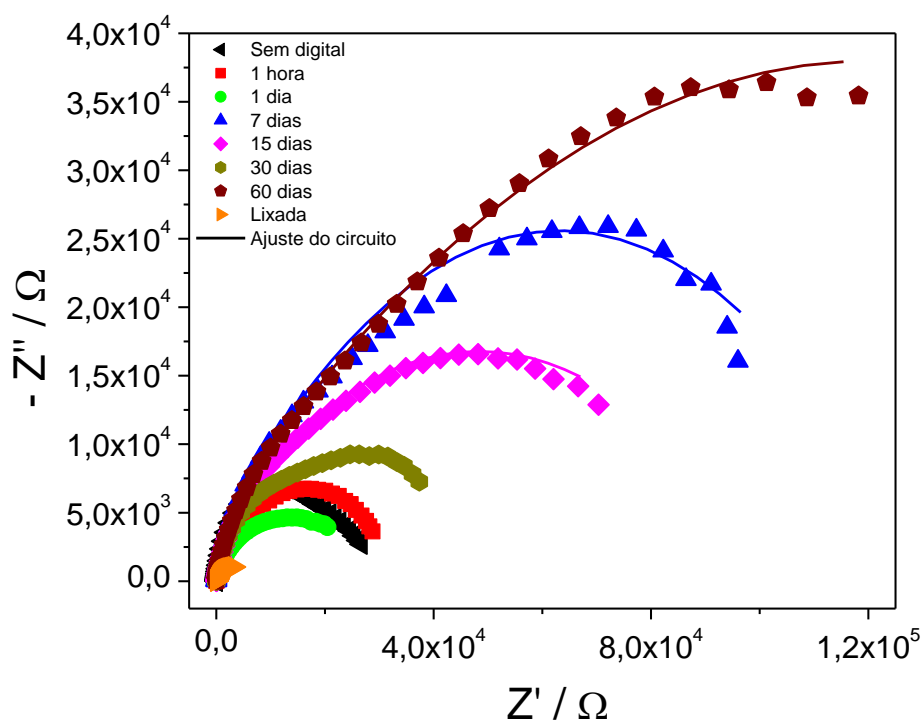


Fonte: Autora, 2022.

A Figura 31 apresenta a relação proposta entre os elementos do CEE apresentado com as interfaces dos sistemas eletroquímicos estudados. Observa-se que nesses tipos de superfície (cobre e latão) todos os substratos analisados apresentaram uma resistência e uma capacitância da dupla camada elétrica, indicando processos de transferência de carga entre a interface eletrodo/solução e o seio (bulk) da solução. Um elemento de constante de fase (CPE) foi novamente utilizado no lugar de um capacitor, devido a resposta capacitiva não ideal obtida nestas interfaces.

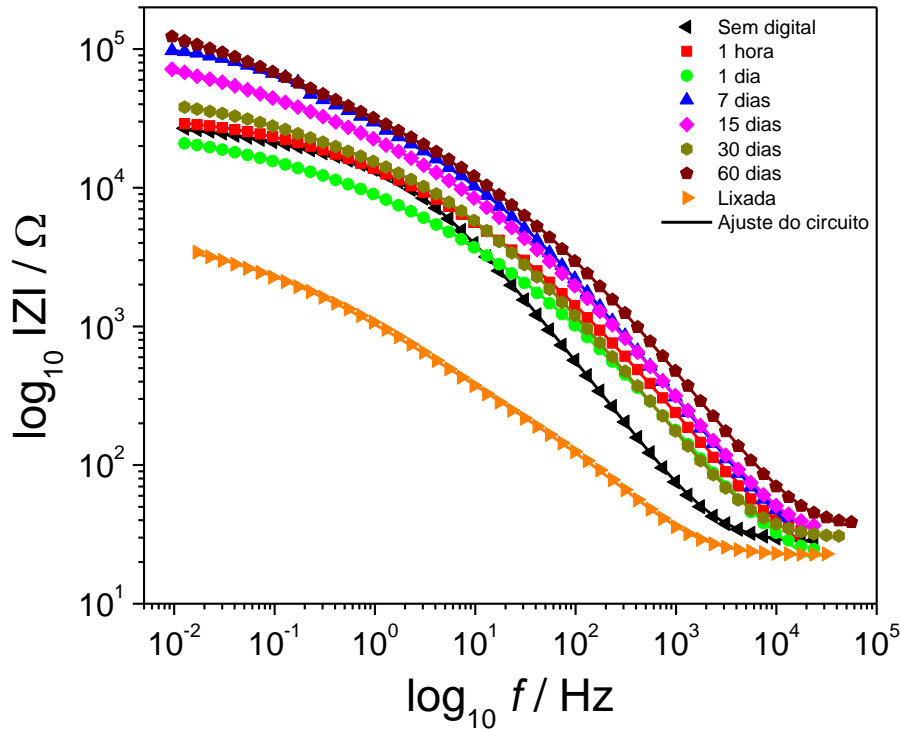
A Figura 32 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para os substratos de cobre nas referidas condições. Como pode ser observado pela contração dos arcos capacitivos, a superfície de cobre lixada apresenta a menor resistência; seguida pelas superfícies com ID de 1 dia, sem ID, com ID de 1 hora e com 30 dias; muito provavelmente devido a dissolução dos produtos de corrosão na solução. E o substrato com impressão digital de 60 dias apresentou a maior resistência, o que pode ser explicado devido a formação de uma camada de óxido mais estável e/ou mais espessa em sua superfície.

**Figura 32** – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



A menor resistência da superfície lixada (camada superficial de óxido de cobre removida) é também confirmada através da impedância total da superfície no espectro de Bode- $|Z|$  (Figura 33), que apresenta a menor impedância absoluta em comparação com as demais. Neste espectro também se observa que a maior impedância foi obtida para a superfície com ID de 60 dias, corroborando com o que já foi observado anteriormente.

**Figura 33** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.

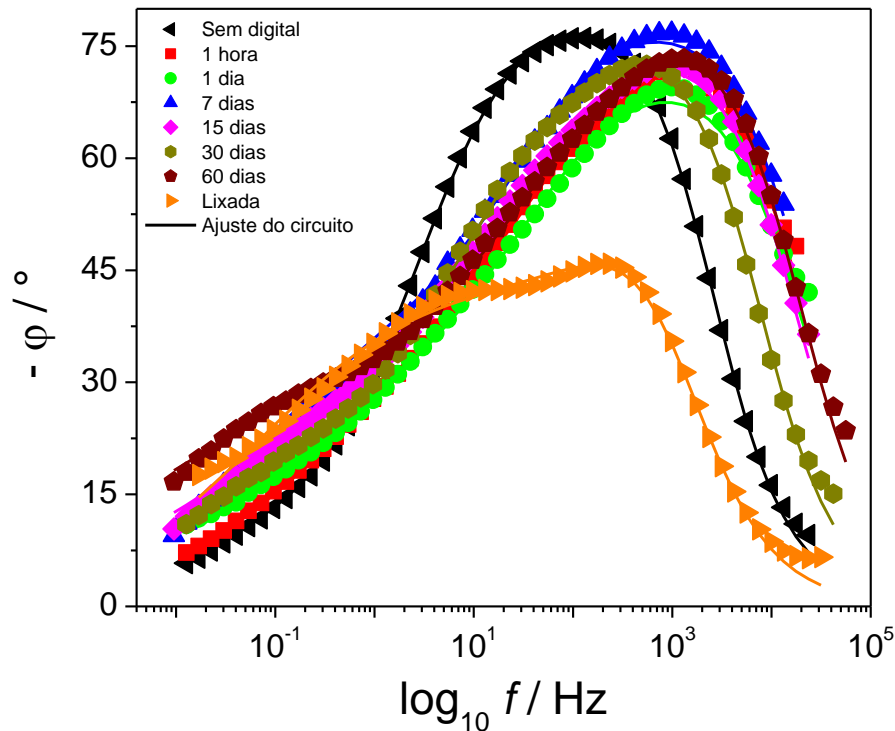


**Fonte:** Autora, 2022.

No espectro de Bode- $(-\varphi)$  (Figura 34) a dissolução do produto de corrosão é observada pela depressão no ângulo de mudança de fase apresentada nas regiões de médias frequências, em especial para a superfície lixada. Esta diminuição no ângulo de fase como resultado da menor cobertura do produto de corrosão na superfície do cobre já é descrita na literatura (HARRISON e STRONACH, 1976; REN *et al.*, 2017).



**Figura 34** – Espectros de Bode- $\phi$  para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

Como observado na Tabela 09, os valores obtidos para as resistências das superfícies estão de acordo com a análise gráfica. Os valores de CPE também estão de acordo com as resistências obtidas, para o caso do filme óxido os expoentes ( $n$ ) do CPE estão próximos a 0,9 indicando um maior caráter capacitivo dessa interface óxido/solução e para o CPE relativo a dupla camada elétrica tem-se expoentes com valores abaixo de 0,5 indicando uma maior resistividade (caráter mais resistivo) dessa interface metal/solução (RIOS *et al.*, 2011).

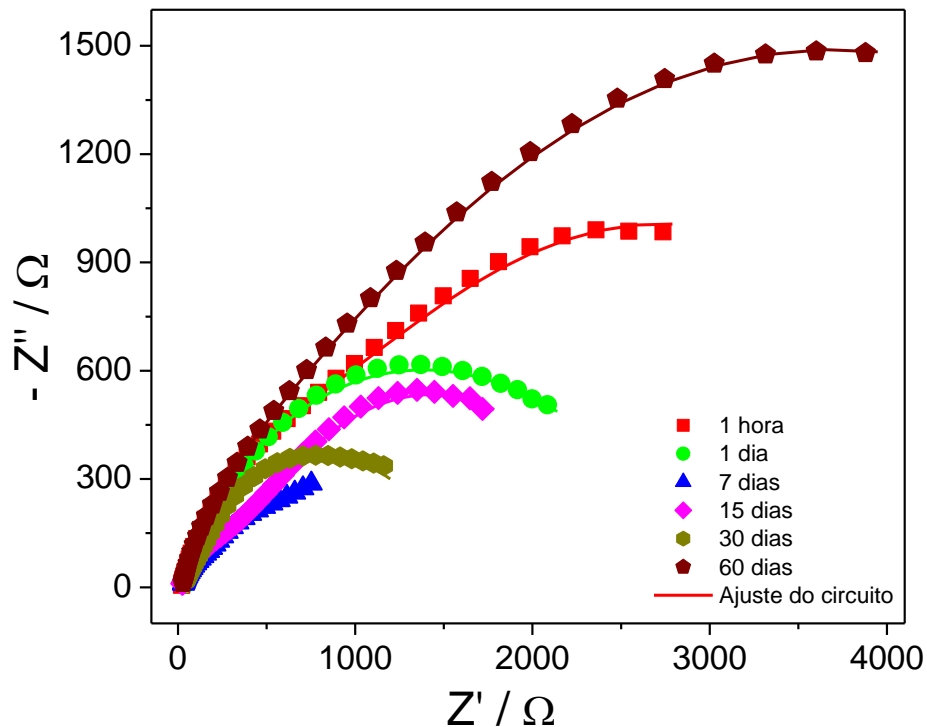
**Tabela 09** – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de cobre.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital	$R_s$	$R_{film}$	$R_{ct}$	$CPE_{film} - Y_0$	$CPE_{film} - n$	$CPE_{dl} - Y_0$	$CPE_{dl} - n$	$X^2$
	(dias)	( $\Omega$ )	(k $\Omega$ )	(k $\Omega$ )	( $\mu \Omega^{-1} \cdot s^n$ )		( $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )		
Sem impressão digital	Sem nenhum tratamento	27,55	2,53	31,15	4,39	0,93	2,45	0,32	0,010
	Lixada	22,09	0,08	4,61	17,1	0,89	33,53	0,48	0,029
Com impressão digital	0	15,80	2,25	32,66	2,16	0,86	2,32	0,43	0,062
	1	13,86	1,55	26,25	3,50	0,84	4,24	0,40	0,072
	7	17,96	7,64	120,74	1,30	0,89	1,26	0,05	0,068
	15	24,96	1,65	99,91	1,25	0,89	1,68	0,39	0,028
	30	29,05	0,95	59,50	1,65	0,93	2,24	0,35	0,020
	60	32,65	1,23	242,41	6,51	0,92	1,33	0,38	0,026

Fonte: Autora, 2022.

A Figura 35 apresenta o diagrama de Nyquist para os substratos de cobre após o processo de eletrodeposição do PEDOT, observa-se uma similaridade entre o perfil desse diagrama e aquele apresentado na Figura 32, para as superfícies antes da eletrodeposição. A superfície com ID de 60 dias apresenta um maior alargamento do semicírculo eletroquímico, indicando uma maior resistência do revestimento superficial, o que se deve, provavelmente, ao maior tempo de contato da ID com a superfície do cobre, ocasionando em uma maior espessura da camada de produto de corrosão na superfície do substrato. Seguido pelas superfícies de 1 hora, 1, 15 e 30 e 7 dias; nessas superfícies as diferenças nos semicírculos eletroquímicos podem ser explicadas devido a extensão dos processos eletroquímicos (polimerização e oxidação) na superfície desses eletrodos.

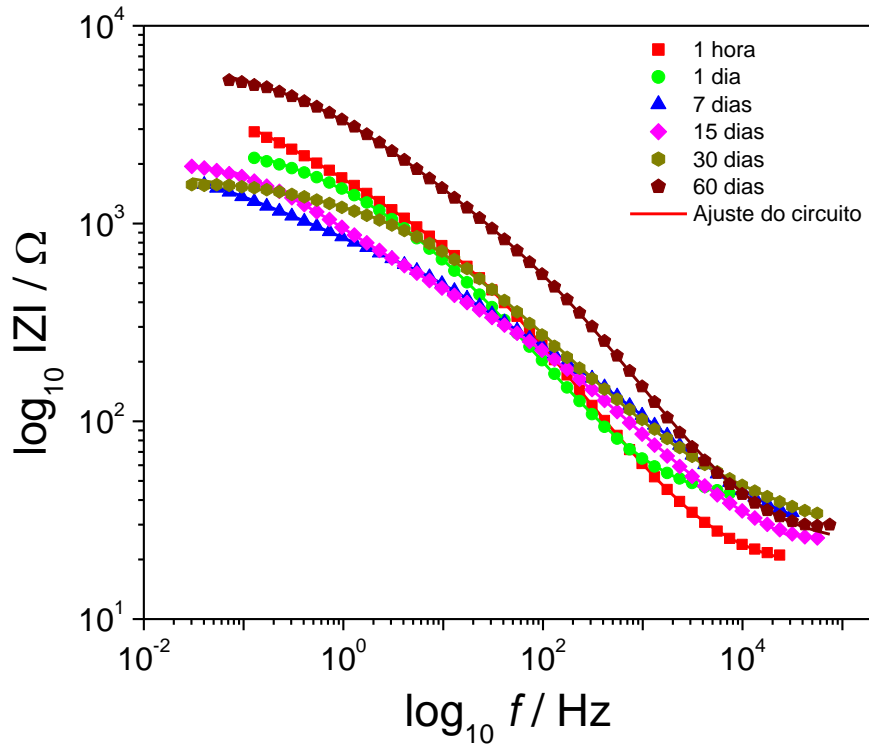
**Figura 35** – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A ordem das resistências das superfícies observadas no diagrama de Nyquist (Figura 35) é corroborada pelos valores de impedância absoluta apresentados nas regiões de baixas frequências do espectro de Bode- $|Z|$  mostrados na Figura 36.

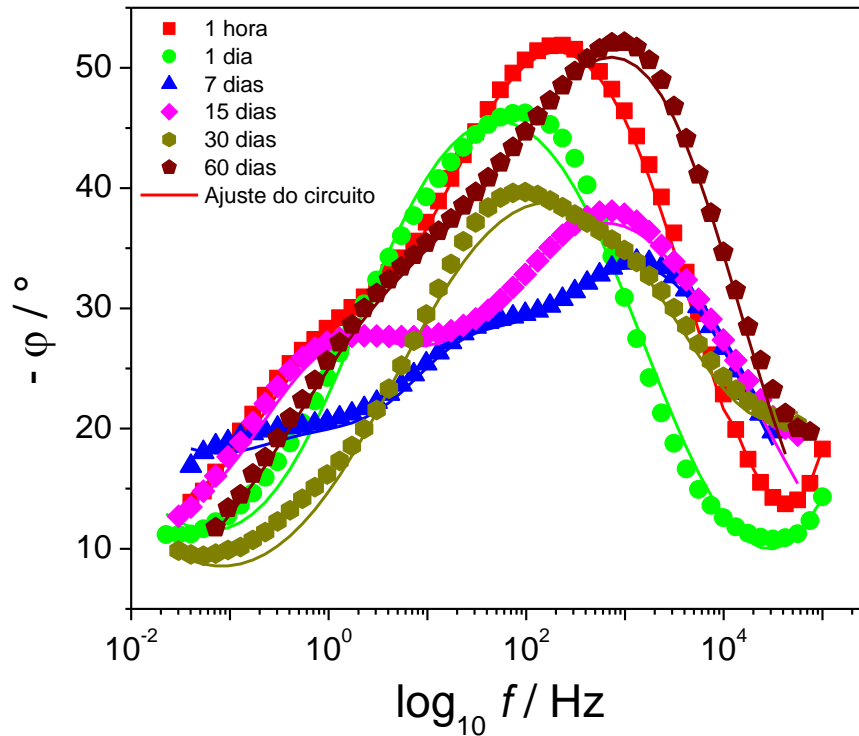
**Figura 36** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

Nos espectros de Bode- $\phi$  obtidos para os substratos de cobre após os processos de eletrodeposição de PEDOT, dispostos na Figura 37, é possível observar as duas constantes de tempo apresentadas pelo CEE da Figura 30, evidenciadas por dois picos evidentes no espectro ou alargamento do pico de mudança de fase. Onde os picos, na região de alta frequência, podem estar relacionados com a etapa inicial do processo de corrosão (formação dos filmes de óxidos de cobre e difusão de íons) enquanto na região de baixa frequência, o perfil dos espectros pode ser associado com a segunda etapa do processo de corrosão (dissolução de filmes de óxido de cobre) (MENKUER e OZKAZANC, 2019). A sequência da diminuição dos ângulos de mudança de fase para as superfícies com ID de 7, 15, 30 e 1 dia evidencia uma menor cobertura de produtos de corrosão nessas superfícies, o que pode explicar a menor resistência desses substratos.

**Figura 37** – Espectros de Bode- $\phi$  para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



**Fonte:** Autora, 2022.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores do ajuste dos CEE dos dados de impedância obtidos para as superfícies de cobre após o processo de eletrodeposição do PEDOT. As menores resistências observadas para estes substratos de cobre podem estar relacionadas a presença do polímero em conjunto com uma camada de óxidos de cobre mais fina. Para o caso da interface solução/revestimento, a maioria das superfícies apresentam expoentes ( $n$ ) do CPE próximos a 0,9 indicando um maior caráter capacitivo dessa interface, os demais apresentam expoentes próximos a 0,5; indicando processos de difusão ocorrendo preferencialmente nessa interface.

**Tabela 10** – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de cobre após a revelação das impressões digitais.

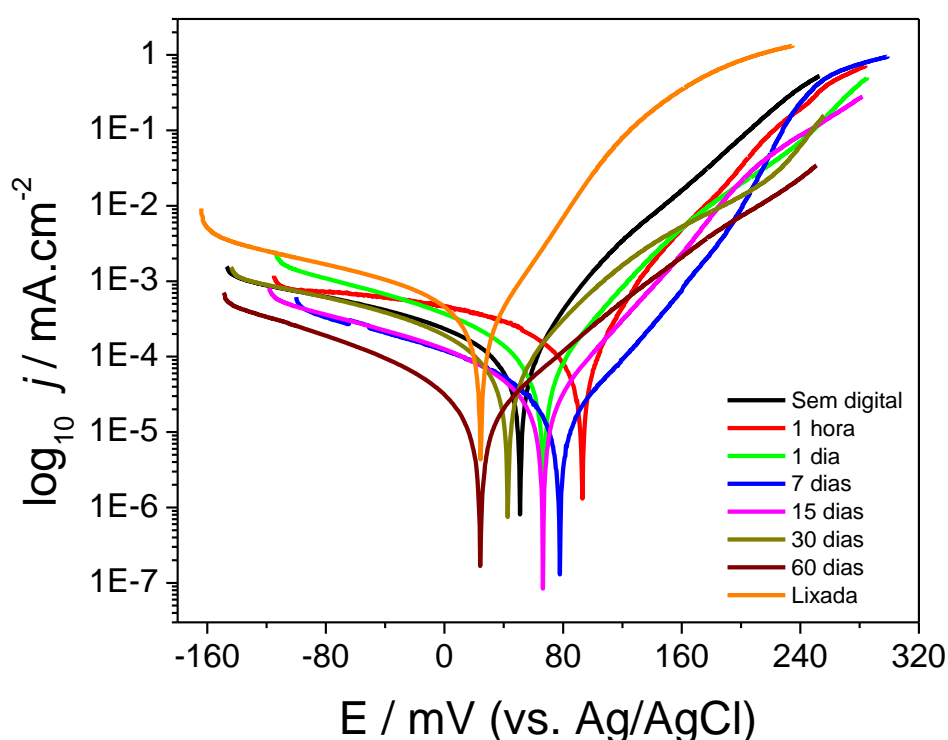
Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$R_s$	$R_{film}$	$R_{ct}$	$CPE_{film} - Y_0$	$CPE_{film} - n$	$CPE_{dl} - Y_0$	$CPE_{dl} - n$	$X^2$
		( $\Omega$ )	(k $\Omega$ )	(k $\Omega$ )	( $\mu \Omega^{-1}.s^n$ )		( $10^{-5} \Omega^{-1}.s^n$ )		
Após revelação da impressão digital	0	17,3	1,12	3,82	42,93	0,70	28,22	0,53	0,005
	1	37,7	0,57	2,50	50,49	0,71	22,89	0,38	0,008
	7	32,4	0,04	2,44	1,34	0,84	41,65	0,33	0,006
	15	17,8	0,49	2,06	79,05	0,58	37,88	0,56	0,009
	30	24,5	0,66	0,95	103,71	0,53	0,19	0,98	0,001
	60	23,2	0,91	6,27	70,69	0,72	8,66	0,49	0,009

Fonte: Autora, 2022.

### 5.1.6.3 Medidas de polarização potenciodinâmica – curvas de Tafel

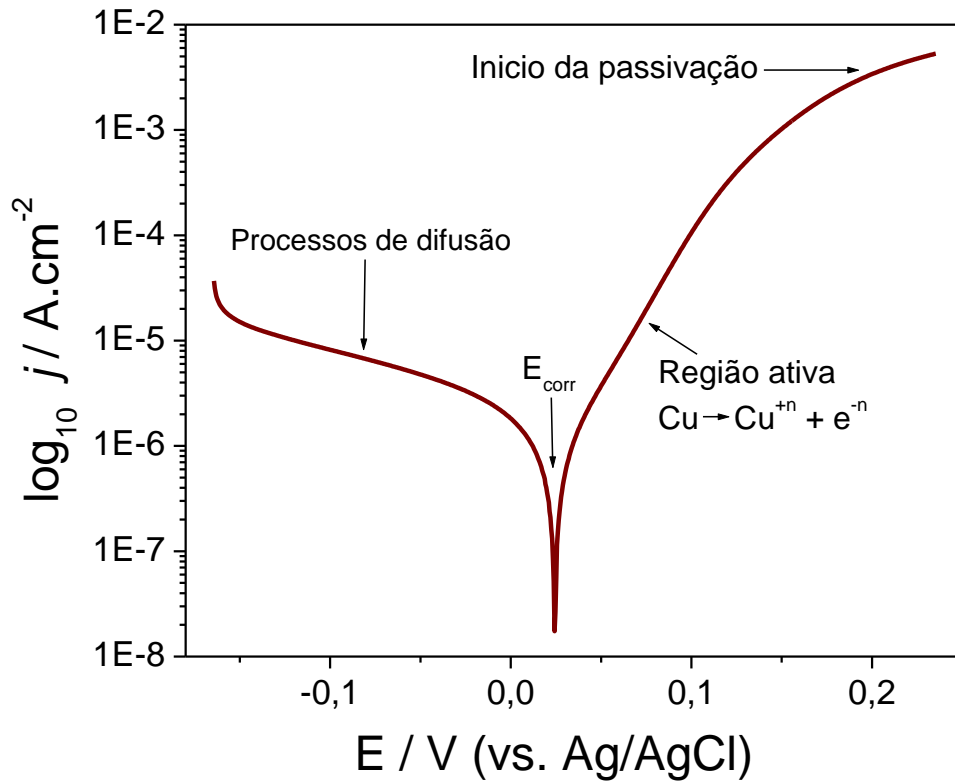
A Figura 38 apresenta as curvas de Tafel para as medidas de polarização potenciodinâmica realizadas nos substratos de cobre. Observa-se que a resposta obtida foi bem semelhante para todas as superfícies analisadas. Desta forma, a Figura 39 apresenta um exemplo com os principais processos que podem estar relacionados com os tipos de repostas obtidas. Onde no ramo catódico das curvas observa-se uma região onde a corrente se mantém praticamente constante, indicando uma região onde há a predominância de processos de difusão e poucos processos de redução ocorrendo na superfície do metal, antes do potencial de corrosão ser atingido. No ramo anódico, por outro lado, há um rápido incremento na densidade de corrente, conforme o potencial aumenta, indicando uma região ativa com o desenvolvimento de processos de oxidação/dissolução do metal. Isto se deve ao fato de que, diferentemente do que ocorre no aço inoxidável, a camada de óxido passiva presente na superfície do cobre é menos estável (menos protetora) (CARREON-ALVAREZ *et al.*, 2012).

**Figura 38** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de cobre, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

**Figura 39** – Principais processos relacionados com o perfil das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as análises em superfícies de cobre.



**Fonte:** Autora, 2022.

Devido a menor estabilidade dessas superfícies, observa-se o deslocamento dos potenciais de corrosão (Figura 38) em relação as medidas de potencial de circuito aberto. O óxido de cobre também confere certa estabilidade a estas superfícies, e na maioria das curvas obtidas em elevados valores de potencial, observa-se o início de uma região passiva. A passivação dos substratos de cobre também pode ser observada nas imagens dos substratos após os testes eletroquímicos (seção 5.2), onde observa-se que a evolução desses processos de oxidação do Cu, com exceção do substrato previamente lixado, não altera a aparência das superfícies, e as alterações observadas nas placas de cobre ocorreram, com o tempo, na região onde se localizam os depósitos da impressão digital.



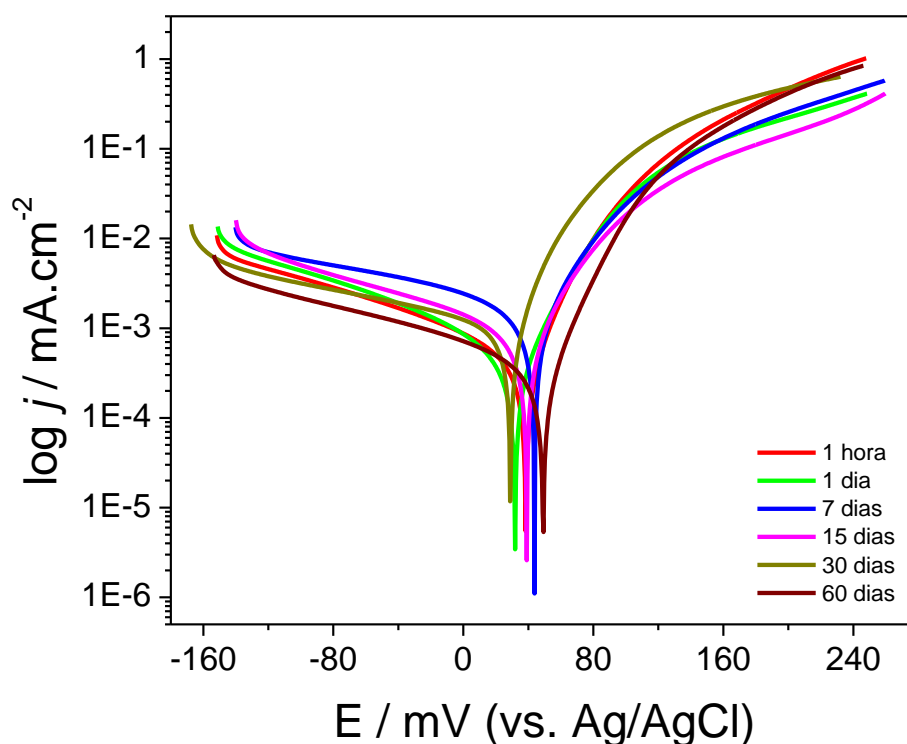
**Tabela 11** – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de cobre.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{corr}$		$j_{corr}$ ( $10^{-8}$ A.cm $^{-2}$ )	$R_P$ (k $\Omega$ )	CR ( $10^{-4}$ mm/y)
				Observado (mV)	Calculado (mV)			
Sem impressão digital	Sem nenhum tratamento	0,046	0,166	51,13	51,13	11,90	32,84	27,71
	Lixada	0,039	0,125	24,44	23,92	30,80	10,55	71,40
Com impressão digital	0	0,039	0,127	92,94	92,61	11,10	29,19	25,84
	1	0,048	0,078	66,85	67,19	6,77	47,97	15,72
	7	0,071	0,089	77,74	78,91	2,35	182,64	5,46
	15	0,049	0,075	66,33	67,19	2,45	131,18	5,68
	30	0,060	0,121	42,73	43,12	8,71	50,07	20,21
	60	0,068	0,096	24,06	24,06	2,13	203,31	4,94

Fonte: Autora, 2022.

Na Tabela 11 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos no método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de cobre. Onde observa-se que tanto  $\beta_a$  quanto  $\beta_c$  não variam significativamente, indicando que os mesmos mecanismos estão ocorrendo nestas superfícies e as variações na densidade de corrente se deve a efeitos de bloqueio de superfície (SOUZA e SPINELLI, 2009) que se pode remeter a, já referida, camada de óxido formada. Neste sentido os valores de  $j_{corr}$  foram de acordo com as resistências a polarização e com as taxas de corrosão obtidas para estas superfícies. Assim percebe-se que para a maioria dos substratos houve um incremento da resistência a polarização, conforme aumentou-se o tempo de envelhecimento da impressão digital, resultado da maior produção de produtos de corrosão, devido ao ambiente promovido pelos compostos da impressão digital; que pode possuir maior ou menor teor de sais, dependendo de diversos fatores (CADD *et al.*, 2015).

**Figura 40** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de cobre, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 40 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos de cobre após os processos de eletrodeposição do PEDOT, onde observa-se que o perfil das curvas é similar ao apresentado na Figura 39, para as quais as discussões feitas anteriormente também são válidas. Porém após o processo de eletrodeposição do PEDOT para revelação das impressões digitais, as curvas de polarização apresentam uma maior uniformidade, indicando que mesmo que os revestimentos nessas superfícies sejam finos, estes apresentam uma boa estabilidade/uniformidade frente a processos redox, que pode ocorrer devido a presença do PEDOT na camada de óxidos superficiais formadas nessas superfícies.

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos na extrapolação das retas de Tafel dos substratos de cobre após os processos de eletrodeposição de PEDOT, onde os valores da constante de Tafel anódica ( $\beta_a$ ) apresentam uma relativa estabilidade, em concordância com o ramo anódico das curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 40), que também demonstram uma boa similaridade; logo pode-se inferir que os mesmos processos eletroquímicos de oxidação estão ocorrendo nas superfícies metálicas. Os valores de  $\beta_a$  também estão de acordo com os potenciais de corrosão apresentados, que no geral não apresentam grandes variações dentre as superfícies. Os valores de  $j_{corr}$ , como esperado, demonstram uma boa concordância com as resistências a polarização das superfícies; onde as superfícies que apresentam menor resistência, possuem uma maior densidade de corrente; e por sua vez apresentam maiores valores de CR.

De modo geral, mesmo com a dissolução do Cu ocorrendo junto ao processo de eletrodeposição do polímero condutor, resultando em uma camada muito fina de revestimento nas superfícies metálicas de cobre, este processo contribuiu para uma maior estabilidade dessas superfícies e dos processos eletroquímicos que ocorrem nesses substratos; como evidenciado pelos potenciais de circuito aberto, pelos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica.

**Tabela 12** – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de cobre após a revelação das impressões digitais.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{corr}$		$j_{corr}$ ( $10^{-7}$ A.cm $^{-2}$ )	$R_P$ (k $\Omega$ )	CR ( $10^{-3}$ mm/y)
				Observado (mV)	Calculado (mV)			
Após revelação da impressão digital	0	0,028	0,100	38,43	38,46	3,87	6,21	8,97
	1	0,034	0,077	31,80	31,98	3,72	6,86	8,63
	7	0,047	0,340	43,78	43,75	18,79	2,37	43,59
	15	0,042	0,194	39,01	39,32	9,53	3,97	22,10
	30	0,028	0,481	28,96	28,68	11,32	2,54	26,27
	60	0,028	0,113	49,11	49,13	2,94	8,38	6,81

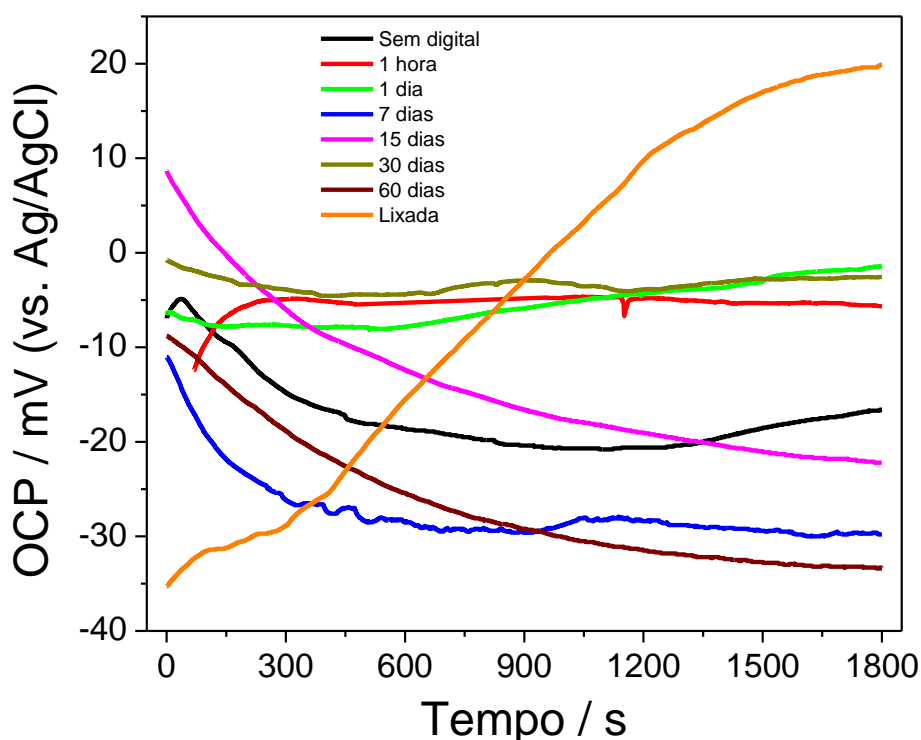
Fonte: Autora, 2022.

### 5.1.7 Latão

#### 5.1.7.1 Medidas de potencial de circuito aberto

A Figura 41 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto obtidas para os substratos de latão nas referidas condições de análises. Como pode ser observado na curva de OCP, a placa de latão lixada (camada de óxido superficial removida) exhibe inicialmente um potencial mais negativo que as demais superfícies, como esperado, porém, houve a evolução muito rápida de uma camada de produto de corrosão (óxidos) na superfície do material, ocasionando em um aumento do potencial da placa para valores mais positivos.

**Figura 41** – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital; lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

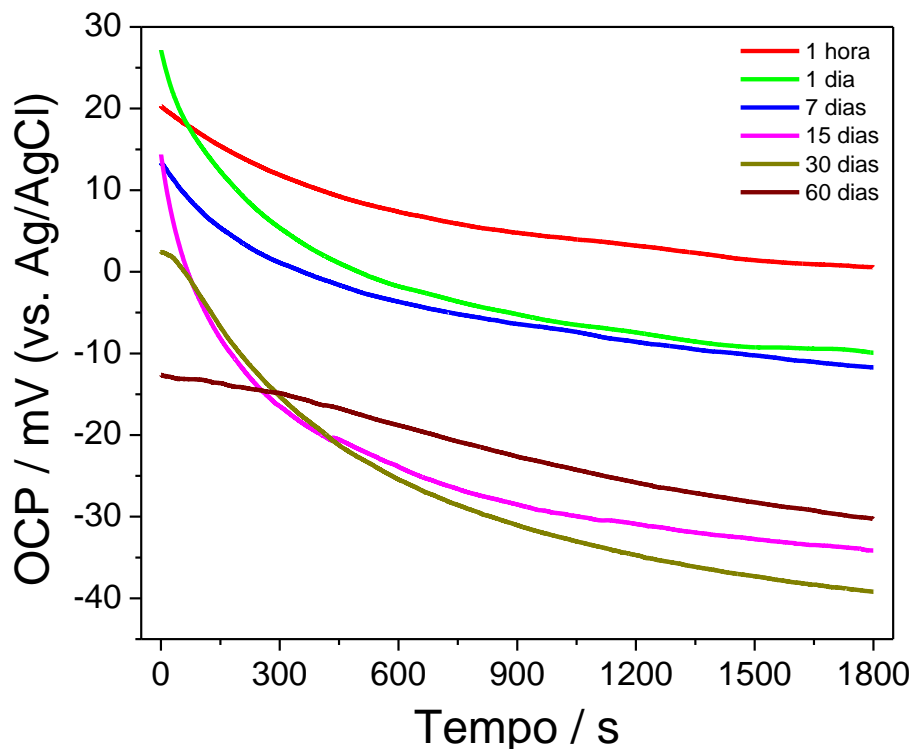
Análogo ao que ocorre nas demais superfícies, o depósito da impressão digital também altera o potencial medido para estes substratos (Figura 41), de forma que alguns apresentam potenciais mais negativos (ID de 7, 15 e 60 dias), provavelmente

devido a evolução de camada de óxido menos estável e falhas na superfícies metálica devido a corrosão; e outros apresentam potenciais menos anódicos (1 hora, 1 e 30 dias), possivelmente devido a formação de uma camada de óxido mais estável em suas superfícies, fato que é corroborado também pela maior estabilidade das curvas de OCP obtidas para estas superfícies.

A eletrodeposição de PEDOT nas superfícies das placas de latão para revelação das impressões digitais também resultou na formação de produtos de corrosão nessas superfícies, uma vez que na faixa de potencial utilizada no processo, o latão (liga de Cu e Zn) sofre oxidação; porém diferentemente do que ocorreu nas placas de cobre, no caso do latão, a dissolução da camada superficial não foi tão agressiva, possibilitando a formação de uma camada de revestimento superficial mais consistente, e mais uma vez, acredita-se que os filmes produzidos nessas superfícies sejam uma mistura de óxidos de Cu-Zn e polímero.

As medidas de potencial de circuito aberto obtidas para os substratos de latão após a realização da eletrodeposição de PEDOT são apresentadas na Figura 42, onde as superfícies com ID de 1 hora, 1 e 7 dias apresentam maiores valores de OCP, enquanto as superfícies com ID de 15, 30 e 60 dias apresentam OCP mais negativos. Isto ocorre, provavelmente, devido ao fato de que nos substratos onde a impressão digital é mais recente (1 hora, 1 e 7 dias) a evolução dos processos de oxidação causados pela ID ainda é baixa, e o processo de eletrodeposição do PEDOT possibilita uma produção de produto de corrosão mais uniforme nessas superfícies; enquanto que a maior evolução dos processos de oxidação nas superfícies onde a impressão digital teve maior tempo de contato com a ID (15, 30 e 60 dias), resulta em uma camada de produto de corrosão mais espessa, porosa e menos uniforme nesses substratos no momento da eletrodeposição do PEDOT. Observa-se no perfil das curvas uma diminuição dos valores de OCP nessas superfícies com o avanço do tempo de análise, indicando que a acomodação da camada superficial ocorreu com a dissolução do produto de corrosão e/ou penetração da solução eletrolítica pelos poros do revestimento.

**Figura 42** – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

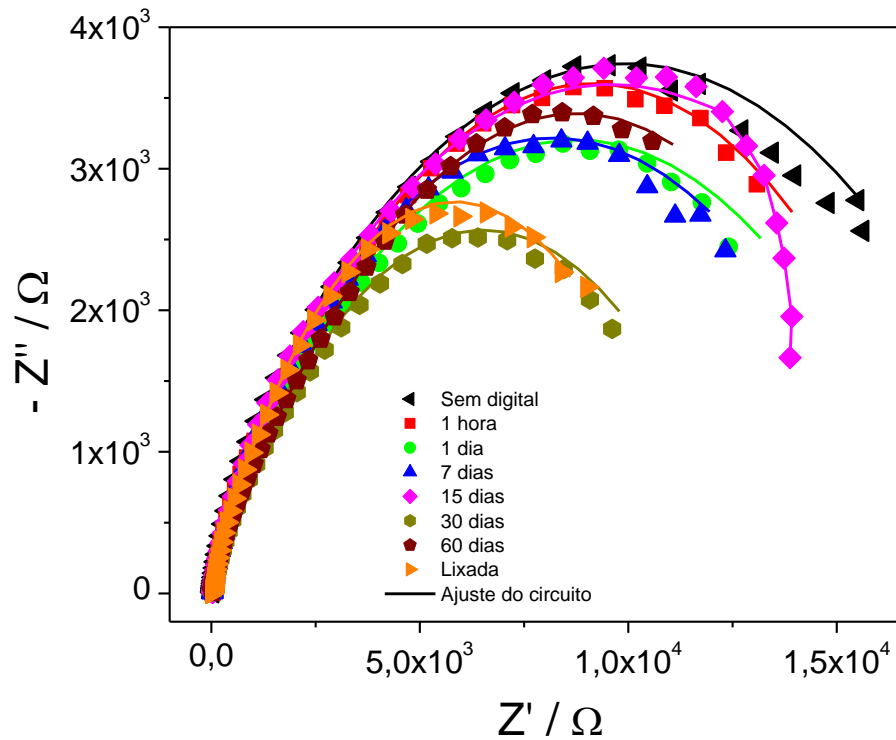
#### 5.1.7.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

O circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados de EIS nas superfícies de latão nas condições: sem deposição da ID; lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da ID, foi o mesmo utilizado para ajuste dos dados de EIS no cobre (Figura 30), para o qual se considera a mesma relação do sistema físico analisado com o modelo de CEE apresentada na Figura 31.

Na Figura 43 tem-se a representação do diagrama de Nyquist para as superfícies de latão estudadas nas referidas condições. Observa-se que nestas superfícies a presença da impressão digital acarretou menores resistências dos substratos, se comparado ao substrato sem a presença da ID, que apresentou maior resistência dentre as demais. E a superfície lixada e a com ID de 30 dias apresentam as menores resistências. Pode-se inferir que neste tipo de superfície a presença da

impressão digital induz processos de oxidação, e a camada de óxido protetora é menos estável que aquela formada nos substratos de cobre.

**Figura 43** – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.

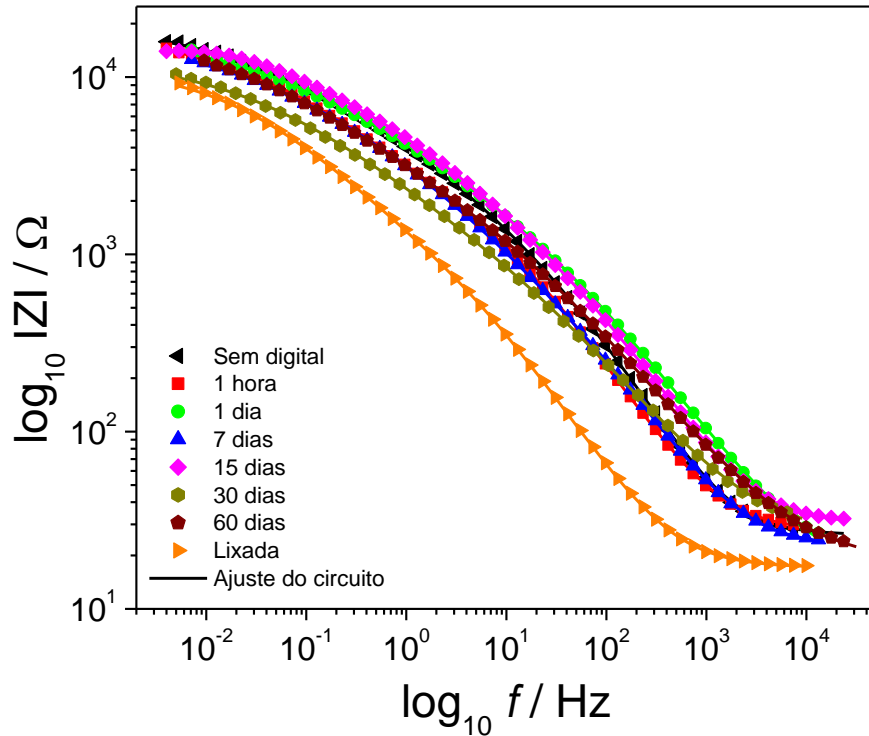


Fonte: Autora, 2022.

No que diz respeito a impedância total do sistema apresentada pelo espectro de Bode- $(|Z|)$  (Figura 44) um resultado semelhante ao apresentado no diagrama de Nyquist é observado, onde a impedância absoluta da superfície lixada e com ID de 30 dias é relativamente menor que as demais, que apresentam impedância absoluta de magnitudes semelhantes.



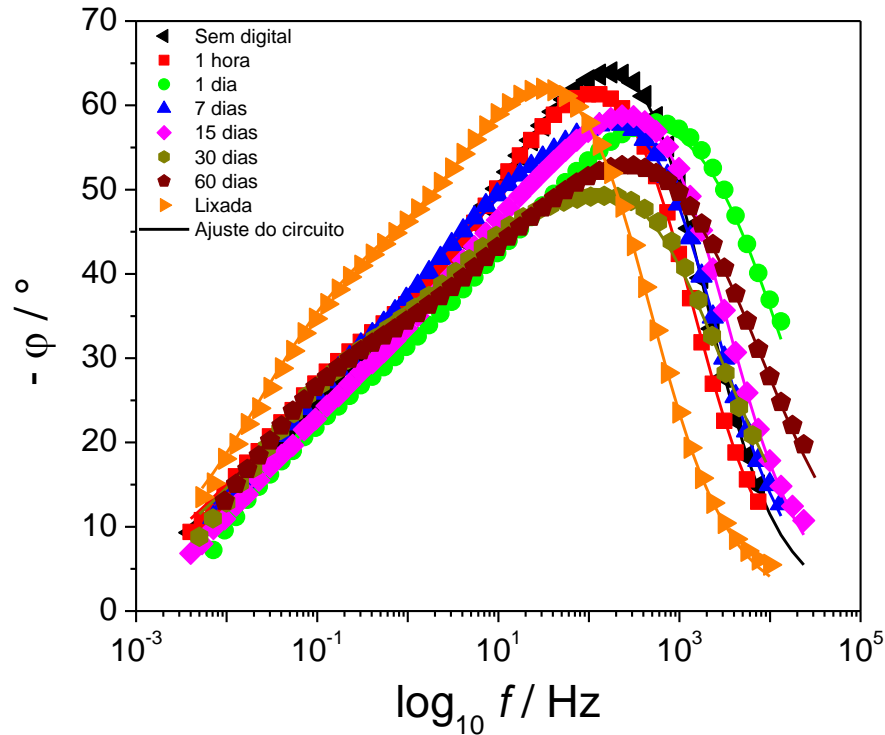
**Figura 44** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



**Fonte:** Autora, 2022.

Na Figura 45 é apresentado o espectro de Bode- $(-\phi)$  onde observa-se o deslocamento da mudança de fase para menores frequências da superfície de latão previamente lixada, indicando que a evolução dos processos de transferência de carga é mais expressiva nesta superfície, uma vez que quando menor a frequência da mudança de fase, maior a capacitância do sistema (BARD e FAULKNER, 2001). Com relação as demais superfícies, observa-se que a mudança de fase ocorre para basicamente os mesmos valores de baixas e medias frequências onde observa-se uma depressão dos ângulos de mudança de fase para as superfícies contendo os depósitos de impressões digitais em relação a superfície sem a deposição da impressão digital. Indicando que nas superfícies onde houve a deposição da ID ocorreu uma evolução dos processos de corrosão/dissolução das superfícies do latão.

**Figura 45** – Espectros de Bode- $\phi$  para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 13 apresenta os valores para os ajustes do CEE (Figura 32) para as respostas de impedância obtidas para as superfícies de latão. Observa-se que as resistências destas superfícies são relativamente menores que as observadas para as superfícies de cobre. Esses resultados já foram discutidos por Procaccini *et al.* (2009), que atribuem essa menor resistência das superfícies de latão a uma camada superficial de óxido mais heterogênea (menos estável) e menos dielétrica; que mesmo tendo maior espessura é porosa e permite a difusão do eletrólito pelos poros, resultando em uma menor resistência a transferência de carga. Isto também é corroborado pelos maiores valores de  $CPE_{\text{film}} - Y_0$  obtidos para as superfícies de latão.

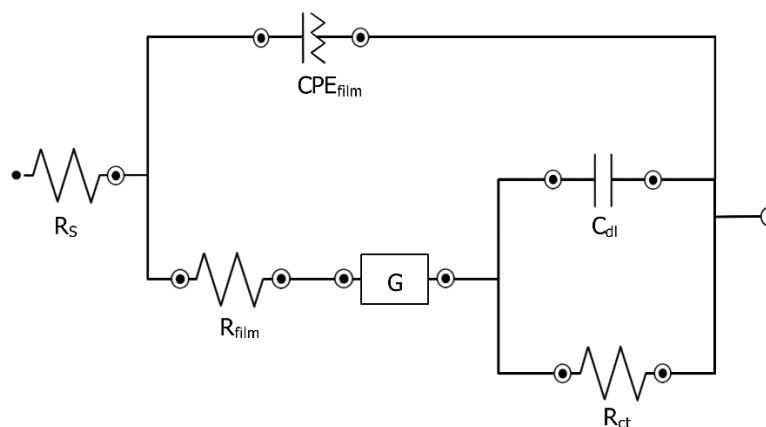
**Tabela 13** – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de latão.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{film}$ ( $k\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega$ )	$CPE_{film} - Y_0$ ( $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )	$CPE_{film} - n$	$CPE_{dl} - Y_0$ ( $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )	$CPE_{dl} - n$	$X^2$
	Sem impressão digital	Sem nenhum tratamento	26,09	0,62	19,88	0,92	0,89	9,29	0,43
Lixada		17,00	0,97	10,72	7,92	0,83	24,71	0,54	0,006
Com impressão digital	0	27,27	1,35	16,79	1,93	0,83	13,05	0,48	0,007
	1	15,27	1,31	16,51	1,51	0,74	9,30	0,42	0,026
	7	22,57	0,26	16,82	1,37	0,85	10,92	0,44	0,009
	15	30,10	0,38	19,68	7,60	0,85	7,79	0,42	0,003
	30	25,60	1,12	11,96	4,51	0,69	15,12	0,45	0,019
	60	18,3	1,76	15,46	3,26	0,69	12,49	0,46	0,007

Fonte: Autora, 2022.

Os resultados das análises de EIS realizadas nos substratos de latão após os processos de eletrodeposição do PEDOT não obtiveram um ajuste satisfatório com o CEE utilizado para o ajuste dos dados de cobre e latão, apresentado anteriormente. Assim mediante o perfil obtido nos diagramas de Nyquist e nos espectros de Bode e nos trabalhos apresentados por Ates (2011); Chaudhry *et al.* (2017); Dhanda *et al.* (2011); Meland *et al.* (2005); Nielsen *et al.* (2011); e Refaey *et al.* (1999) foram realizadas algumas modificações no CEE da Figura 30, e foi então proposto o circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 46 para a realização do ajuste dos dados de EIS no latão após eletrodeposição do polímero. Este circuito também foi utilizado para o ajuste dos dados de EIS nos substratos de estojos de munição após a realização da eletrodeposição de PEDOT. Em ambas as superfícies (latão e estojos de munição, após eletrodeposição do PEDOT) o ajuste do circuito CEE (Figura 46) resultou em bons valores de  $\chi^2$ , indicando um ajuste satisfatório dos dados.

**Figura 46** – Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos resultados de EIS em latão e estojos de munição após a revelação das impressões digitais com PEDOT.

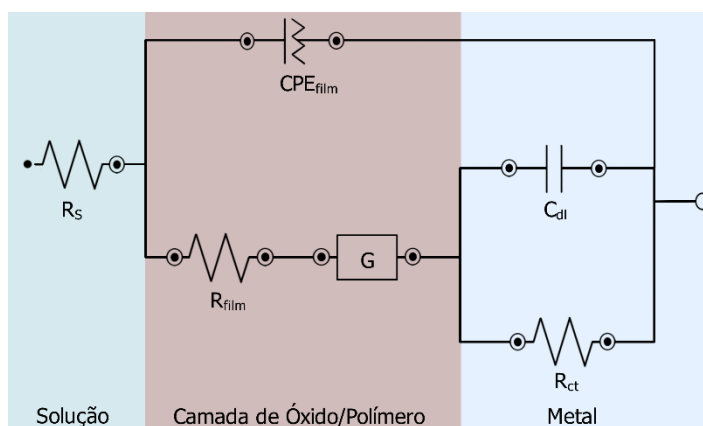


**Fonte:** Autora, 2022.

A Figura 47 apresenta uma proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o modelo de circuito elétrico equivalente proposto na Figura 47 para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de latão e estojos de munição, após a revelação das impressões digitais com PEDOT. No circuito elétrico estão presentes: a resistência da solução ( $R_s$ ), a resistência e capacitância da camada de óxido e/ou polímero presente nas superfícies, na interface revestimento/solução ( $R_{film}$  e  $CPE_{film}$ , respectivamente) e a resistência e a capacitância da dupla camada elétrica na

interface metal/revestimento ( $R_{ct}$  e  $C_{dl}$ , respectivamente). E um elemento de fase Gerischer (G) foi incluindo para um melhor ajuste dos dados, propõe-se que este elemento esteja relacionado ao comportamento do revestimento (óxidos superficiais e polímero); é proposto na literatura que o elemento de fase Gerischer esteja relacionado com processos de adsorção nos poros do revestimento em combinação com processos de difusão superficial; os elementos de fase Gerischer são geralmente observados em eletrodos porosos (MELAND *et al.*, 2005).

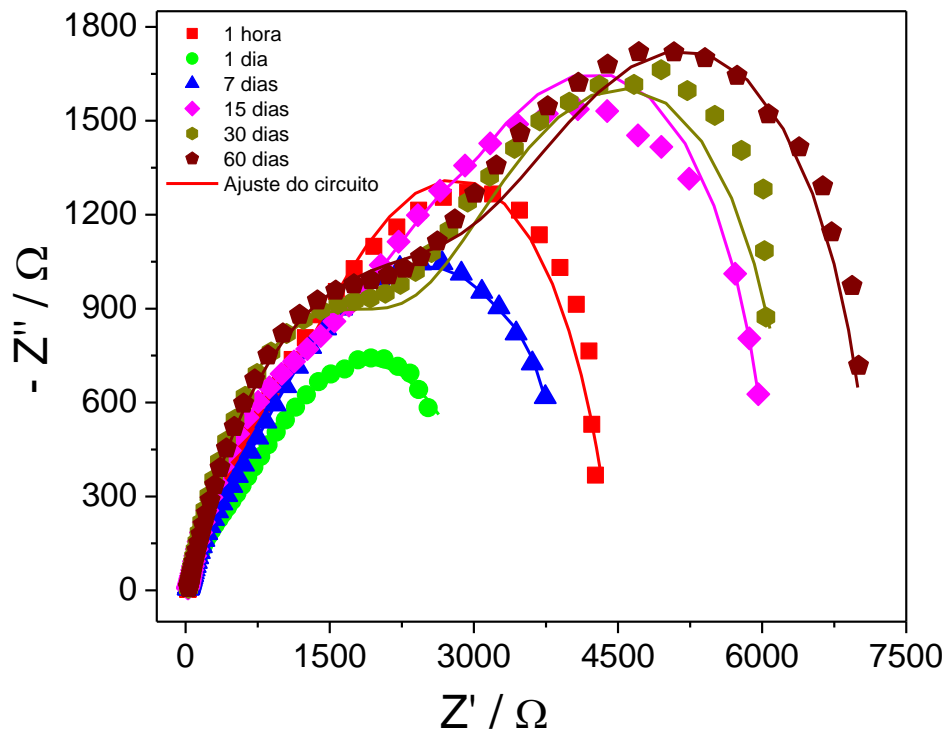
**Figura 47** – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos latão e estojos de munição após a revelação das impressões digitais com PEDOT.



**Fonte:** Autora, 2022.

O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 48 para os substratos de latão após os processos de eletrodeposição do PEDOT mostra a presença de dois semicírculos eletroquímicos, que podem ser atribuídos a reações de transferência de carga nas interfaces metal/revestimento (altas e médias frequências) e revestimento/eletrólito (médias e baixas frequências), respectivamente, em conjunto com os demais processos que supõe-se ocorrer na superfície desses eletrodos (adsorção e difusão), que contribuem para as modificações observadas no perfil desses semicírculos, em relação a um semicírculo ideal. É notável que o processo de eletrodeposição do polímero alterou o comportamento dos processos que ocorrem nessas superfícies, tendo uma separação mais nítida entre as interfaces do sistema físico analisado.

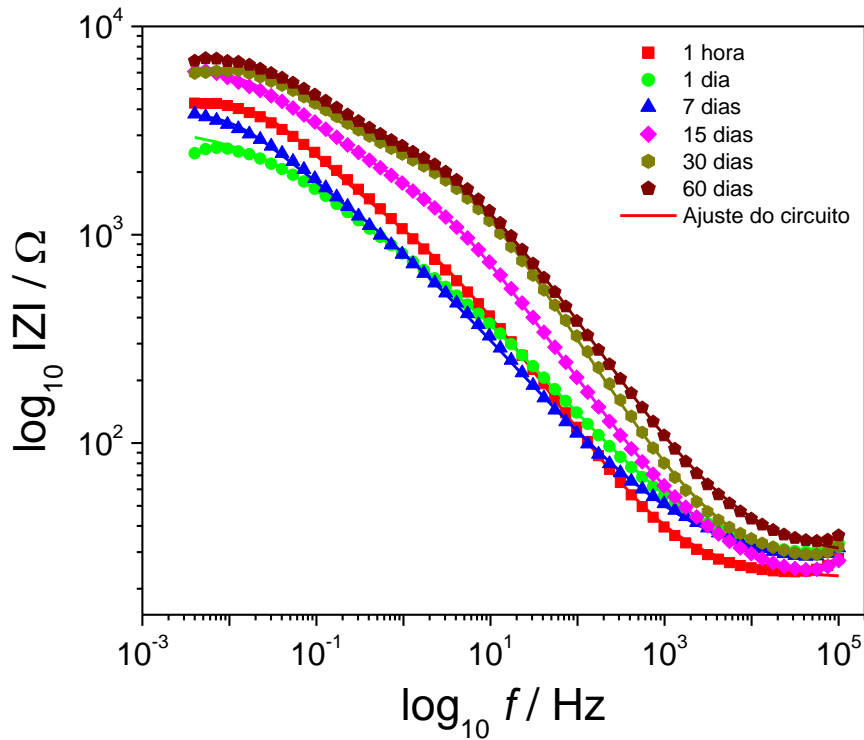
**Figura 48** – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 49 apresenta o espectro de Bode- $|Z|$  para os substratos de latão após os processos de eletrodeposição do PEDOT, onde observa-se que em termos de impedância absoluta as superfícies com ID de 15, 30 e 60 dias apresentam um maior  $|Z|$ , que as superfícies com ID de 1 hora, 1 e 7 dias. De forma que, nos resultados de impedância, pode-se inferir que a maior espessura da camada de revestimento formada nessas superfícies (ID de 15, 30 e 60 dias) no processo de eletrodeposição do PEDOT reduziu a evolução dos processos de transferência de carga nessas superfícies, com base em discussões anteriores, os processos de adsorção e difusão nesses substratos podem ter ocorrido em maiores proporções.

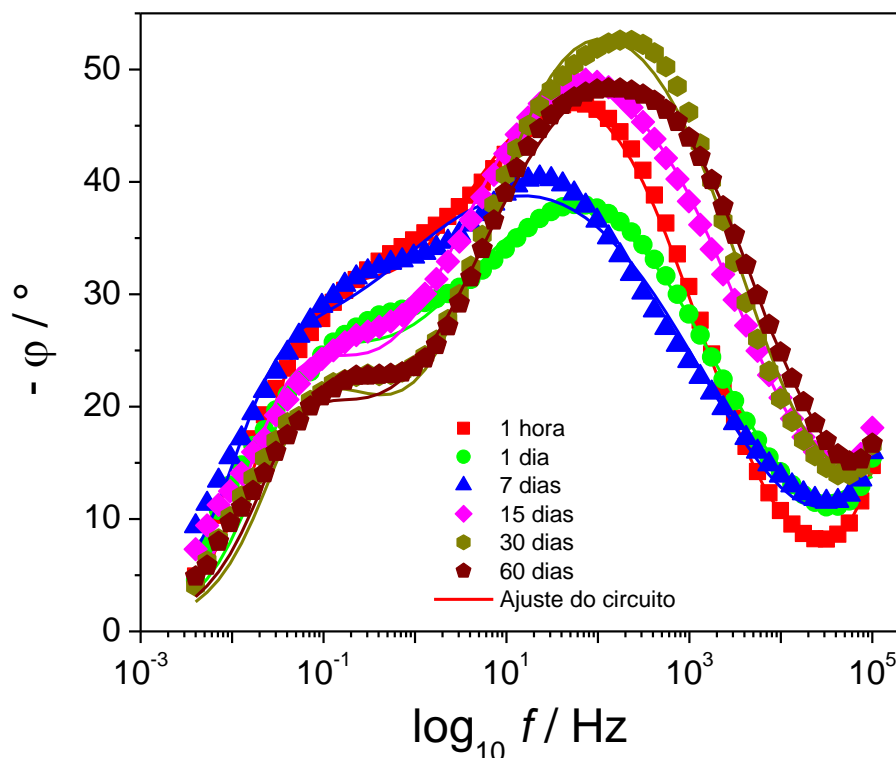
**Figura 49** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



**Fonte:** Autora, 2022.

A Figura 50 apresenta o espectro de Bode- $\phi$  para os substratos de latão após os processos de eletrodeposição do PEDOT, onde observa-se a presença de dois picos bem evidenciados, indicando a presença de duas constantes de tempo, em concordância com os dois semicírculos eletroquímicos observados no diagrama de Nyquist (Figura 48) e com os dois elementos de Voigt (RC) presentes no circuito elétrico equivalente (Figura 46). Nos picos de mudança de fase em médias frequências observa-se que as superfícies com ID de 30, 60, 15 dias e 1 hora, apresentaram, respectivamente, uma menor evolução dos processos de oxidação.

**Figura 50** – Espectros de Bode- $\phi$  para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 14 apresenta os valores do ajuste dos CEE dos dados de EIS obtidos para as superfícies de latão após o processo de eletrodeposição do PEDOT. Observe-se que os valores de resistência na interface metal/revestimento ( $R_{ct}$ ) foram muito menores que aqueles apresentados na Tabela 13, para os substratos de latão antes da eletrodeposição do polímero, indicando que nessas superfícies a presença do polímero em conjunto com o processo de eletrodeposição aumentou o caráter capacitivo dessa interface, evidenciado também pela presença de uma capacitância real ( $C_{dl}$ ) e não mais de um CPE. Com relação a interface solução/revestimento, os valores do expoente  $n$  do  $CPE_{film}$  mais próximos de 0,5 indicam a incidência de processos de difusão e ou adsorção na superfície do revestimento; assim como os a presença e os valores apresentados pelo elemento de fase Gerischer, onde a admitância representada pelo elemento  $G - Y_0$  exibe valores similares aos apresentados pelo elemento  $CPE_{film} - Y_0$ , e o parâmetro de constante de taxa  $G - K_a$  (em segundos), está relacionado a taxa de ocorrência desses processos.



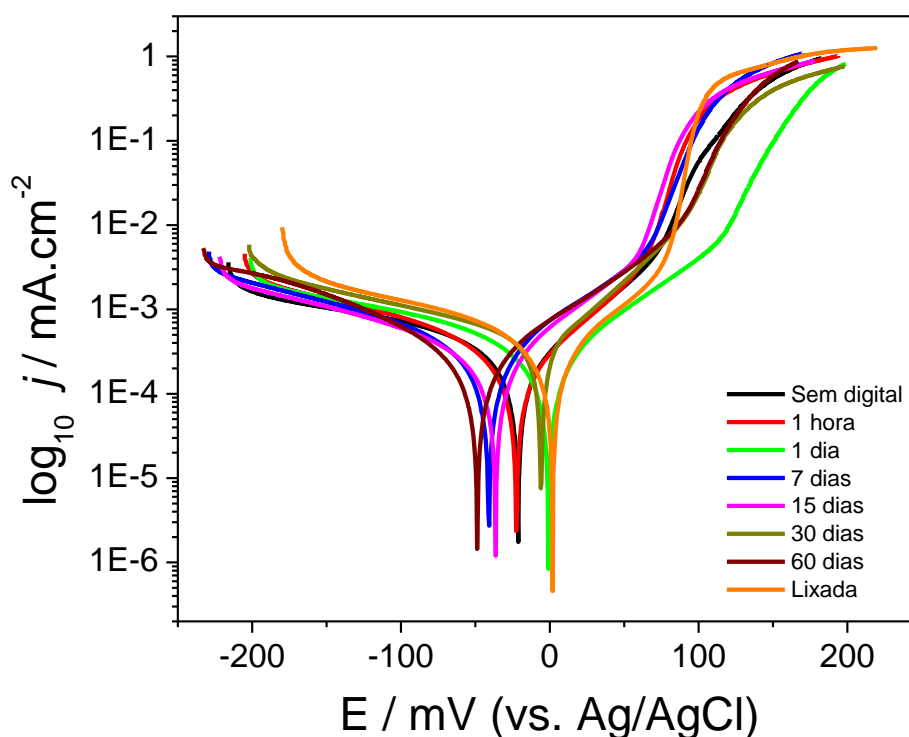
**Tabela 14** – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de latão após a revelação das impressões digitais.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{film}$ ( $k\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$CPE_{film} - Y_0$ ( $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )	$CPE_{film} - n$	$G - Y_0$ ( $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot s^{(1/2)}$ )	$G - Ka$ ( $s^{-1}$ )	$C_{dl}$ ( $10^{-7} F$ )	$X^2$
	Após revelação da impressão digital	0	27,9	0,60	10,31	19,46	0,73	6,75	0,16	3,09
1		39	0,74	13,8	30,32	0,55	12,98	0,16	0,71	0,006
7		47,6	1,20	22,7	51,34	0,52	13,30	0,08	0,24	0,004
15		35,9	1,63	16,3	9,99	0,66	6,53	0,12	0,52	0,004
30		36,2	1,94	13,7	3,74	0,73	5,20	0,19	1,02	0,007
60		28,1	2,73	19,9	5,32	0,61	5,64	0,16	175,66	0,009

Fonte: Autora, 2022.

### 5.1.7.3 Medidas de polarização potenciodinâmica – curvas de Tafel

**Figura 51** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de latão, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.

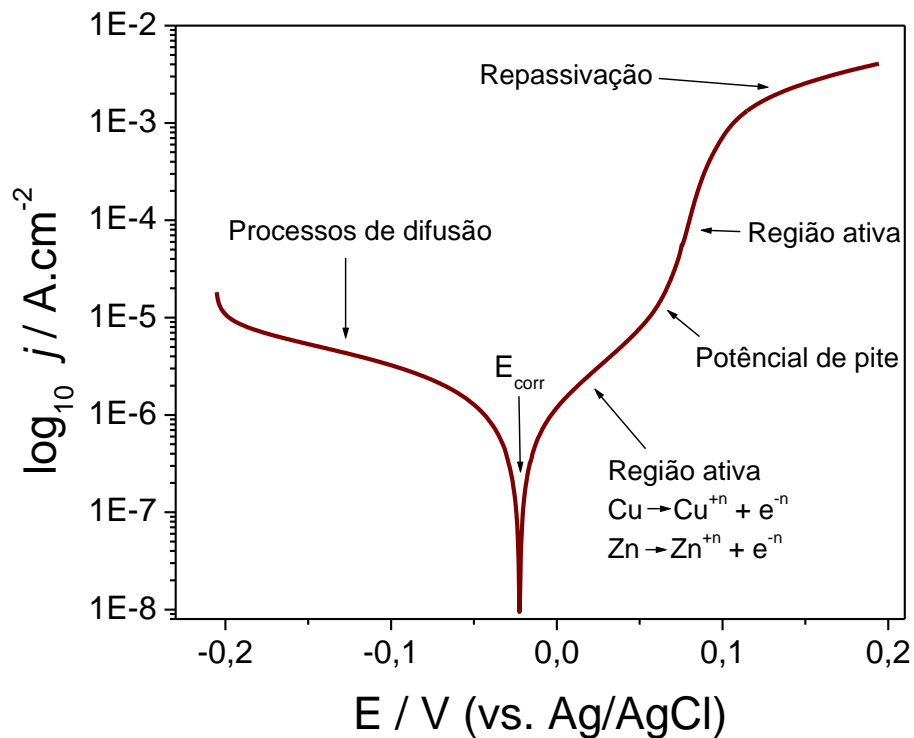


**Fonte:** Autora, 2022.

A Figura 51 apresenta as curvas de Tafel para as medidas de polarização potenciodinâmica realizadas nos substratos de latão, nas referidas condições de análise. Observa-se que, mais uma vez, a resposta obtida foi bem semelhante para todas as superfícies analisadas. Assim, a Figura 52 apresenta um exemplo com um modelo para os principais processos que podem estar relacionados com os tipos de repostas obtidas nas curvas de Tafel anódicas e catódicas. Onde no ramo catódico das curvas observa-se uma região com um comportamento bastante semelhante ao observado nos substratos de cobre, onde a corrente se mantém praticamente constante. Porém no ramo catódico observa-se um início da evolução dos processos de oxidação semelhantes ao observados anteriormente no cobre, porém numa faixa de potencial de aproximadamente 0,05 a 0,1 V observa-se a existência do potencial de pite, ou seja a ruptura localizada da camada passiva do metal, levando a um maior e mais rápido incremento nas densidades de corrente das superfícies; indicando uma

área mais ativa de processos de oxidação do metal e/ou dissolução da camada passiva (AMIN *et al.*, 2014). Posteriormente, no ramo anódico, com exceção da superfície com impressão digital de 1 dia, observa-se o início de uma região passiva, indicando que a superfície pode ter uma tendência a repassivação.

**Figura 52** – Principais processos relacionados com o perfil das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as análises em superfícies de latão e estojos de munição.



**Fonte:** Autora, 2022.

Na Tabela 15 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos para as superfícies de latão, respectivamente, a partir do ajuste dos dados ao modelo da extrapolação das retas de Tafel. Onde observa-se que as constantes de Tafel catódicas ( $\beta_c$ ) apresentam variações indicando uma maior diversidade de processos de redução ocorrendo nessas superfícies, devido a menor capacidade protetiva do filme superficial. As constantes de Tafel anódicas ( $\beta_a$ ) para os substratos de latão apresentaram uma maior estabilidade, como pode ser observado no perfil das curvas de polarização anódicas. As densidades de correntes também obtiveram boas correlações com as resistências a polarização e taxas de corrosão obtidas.

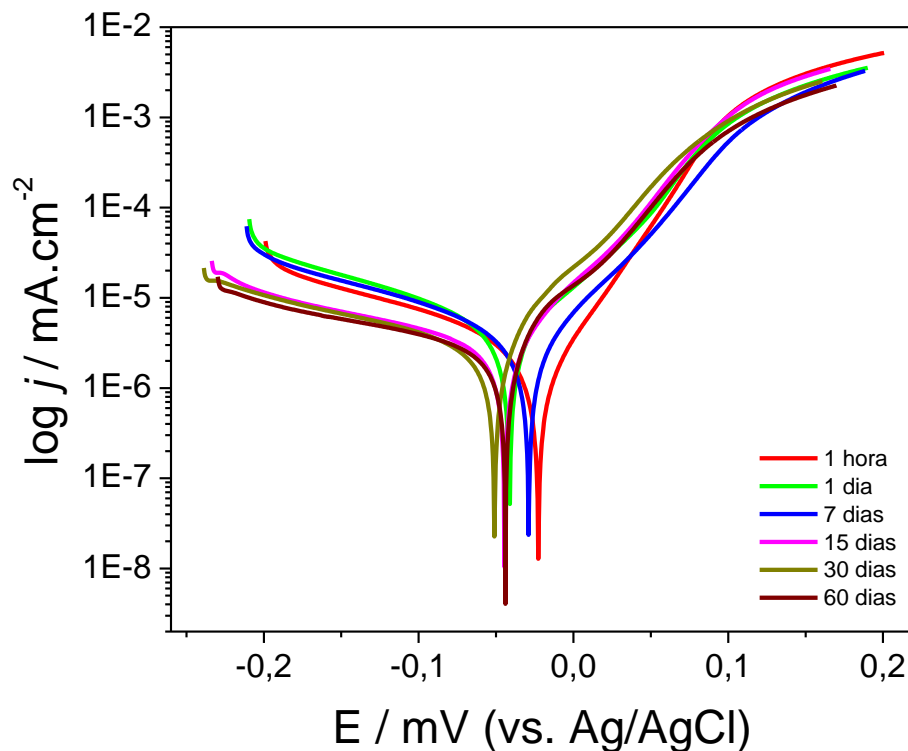
**Tabela 15** – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de latão.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{corr}$		$j_{corr}$ ( $10^{-7}$ A.cm <sup>-2</sup> )	$R_p$ (k $\Omega$ )	CR ( $10^{-3}$ mm/y)
				Observado (mV)	Calculado (mV)			
Sem impressão digital	Sem nenhum tratamento	0,116	0,238	-21,35	-21,35	4,35	19,52	10,60
	Lixada	0,165	0,781	1,96	1,99	10,70	13,84	25,97
Com impressão digital	0	0,094	0,133	-22,40	-22,03	2,82	21,28	6,86
	1	0,102	0,215	-0,85	-0,89	3,83	19,57	9,33
	7	0,138	0,341	-40,94	-40,75	6,03	17,71	14,68
	15	0,125	0,443	-36,41	-36,90	5,41	19,56	13,17
	30	0,164	0,482	-5,89	-5,86	27,90	9,69	67,93
	60	0,114	0,150	-48,70	-48,57	3,43	20,54	8,35

Fonte: Autora, 2022.

A Figura 53 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos de latão após os processos de eletrodeposição do PEDOT. Onde as curvas, assim como nas análises antes da eletrodeposição do polímero, apresentam uma boa similaridade entre si. Porém nessas superfícies (com PEDOT), diferente do que é apresentado na discussão da Figura 52, as curvas de polarização não apresentaram uma região de potencial de pite pronunciada, indicando um revestimento mais resistente, que pode ter reduzido a ação dos íons cloreto na superfície metálica.

**Figura 53** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de latão, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

**Tabela 16** – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de latão após a revelação das impressões digitais.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{corr}$		$j_{corr}$ ( $10^{-6}$ A.cm <sup>-2</sup> )	$R_P$ (k $\Omega$ )	CR ( $10^{-3}$ mm/y)
				Observado (mV)	Calculado (mV)			
Com impressão digital	0	0,045	0,059	-22,62	-22,64	0,32	8,67	7,8468
	1	0,157	-0,512	-41,26	-41,38	6,40	3,85	155,91
	7	0,172	-0,658	-28,87	-28,45	4,68	5,42	113,94
	15	0,103	-0,201	-44,50	-44,53	4,12	5,59	100,44
	30	0,093	-0,176	-50,99	-52,33	3,96	5,39	96,592
	60	0,072	-0,148	-43,92	-44,54	2,68	5,65	65,373

Fonte: Autora, 2022.

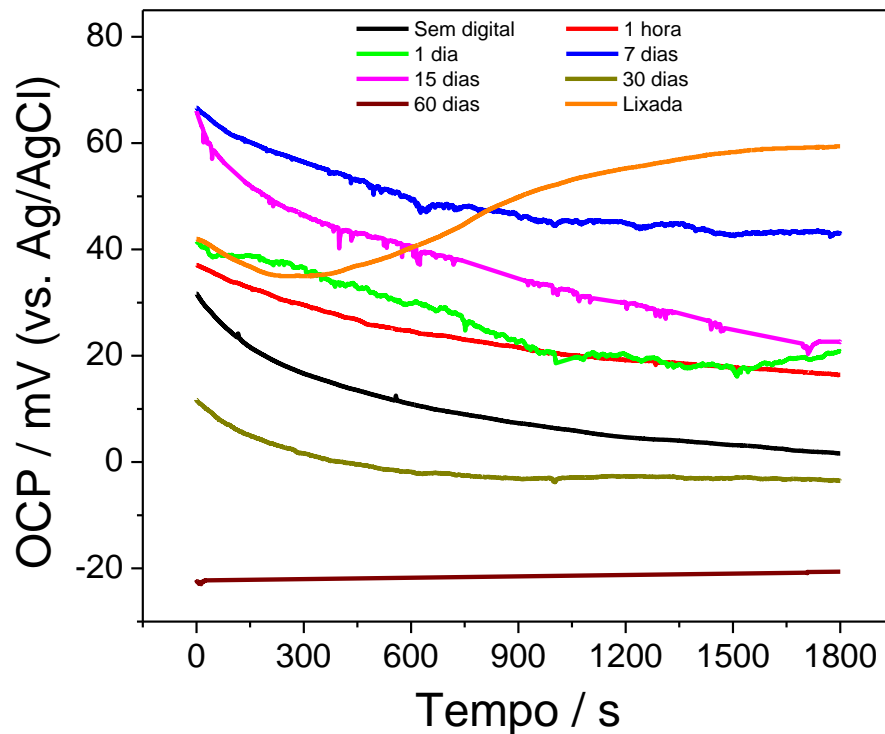
A Tabela 16 apresenta os valores obtidos na extrapolação das retas de Tafel para os substratos de latão após os processos de eletrodeposição de PEDOT. Onde observa-se que as constantes de Tafel  $\beta_a$  e  $\beta_c$  estão de acordo com o perfil apresentado pelas curvas de polarização, indicando uma relativa conformidade entre os processos que ocorrem nas superfícies. A diminuição dos valores calculados para a resistência a polarização ( $R_p$ ) das superfícies, em relação as análises sem polímero, indicam uma menor interação da solução eletrolítica com a superfície metálica, resultando em uma menor produção de produtos de corrosão nessas superfícies. E os valores de  $R_p$  estão de acordo com os valores de densidade de corrente de corrosão, que foram maiores conforme as superfícies apresentaram menores  $R_p$ ; e da mesma forma CR também apresentou conformidade com  $j_{corr}$  e  $R_p$ .

#### 5.1.8 Estojos de munição

##### 5.1.8.1 Medidas de potencial de circuito aberto

A Figura 54 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto obtidas para os substratos de estojos de munição nas referidas condições de análises. Nesta situação, comparável ao que ocorre na placa de latão, também se observa o aumento do potencial da superfície lixada, resultado da formação do produto de corrosão. E a presença da impressão digital também altera o comportamento e, conseqüentemente, os potenciais dos estojos, de forma que se observa uma maior ou menor estabilidade dessas superfícies em comparação com a superfície sem impressão digital (não lixada). Onde as superfícies com ID de 30 e 60 dias apresentam potenciais finais (Tabela 03) menos estáveis que as superfícies com ID de 1 hora, 1, 7 e 15 dias, que apresentam potenciais finais maiores. Neste caso se aplica a mesma discussão realizada para as superfícies do latão, no que diz respeito aos motivos das alterações no comportamento das medidas de potencial de circuito aberto das superfícies dos estojos.

**Figura 54** – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital; lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

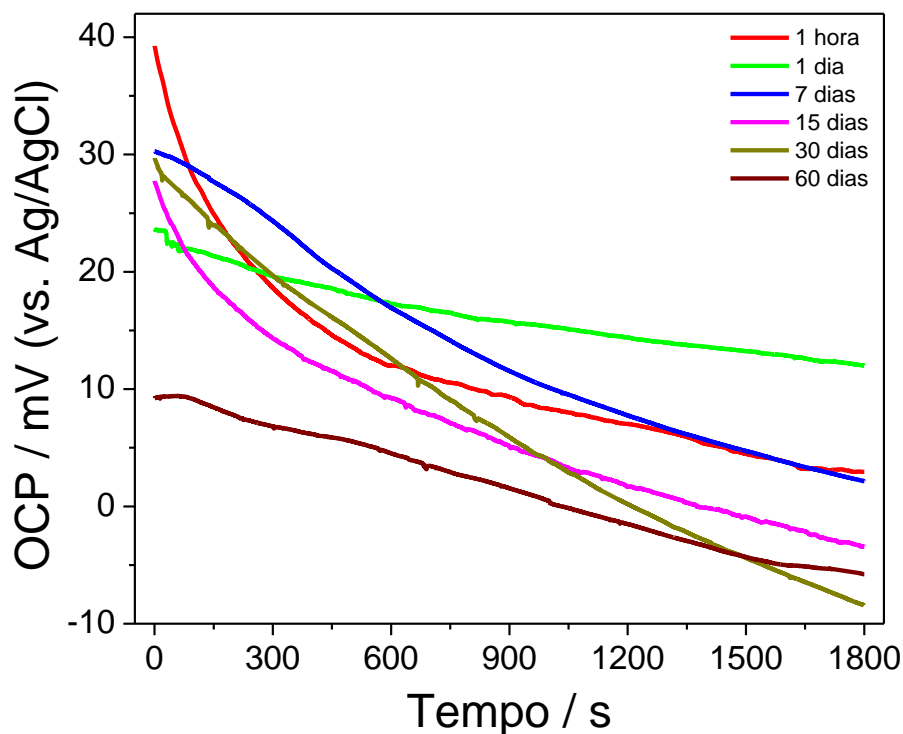
Assim como ocorre nas placas de latão, a eletrodeposição do polímero condutor também acarreta processos de oxidação na superfície metálica dos estojos de munição, o que se supõe resultar na formação de produtos de corrosão na superfície dos estojos de munição em conjunto com a deposição do PEDOT entre as cristas da impressão digital.

Desta forma, na Figura 55 as medidas de potencial de circuito aberto, para os estojos de munição após os processos de eletrodeposição do PEDOT, apresentam uma menor variação nos valores de OCP final, como também apresentam um deslocamento destes potenciais para menores valores, indicando uma maior semelhança entre as superfícies, mesmo com tempos de envelhecimento das IDs variando e uma menor quantidade de produtos de corrosão depositados nessas superfícies; o que pode ser um resultado da presença do PEDOT nesses revestimentos. Uma diminuição os valores de OCP conforme o tempo de análise aumenta também é observada para estas superfícies, uma possível explicação é a acomodação do revestimento superficial, seja pela dissolução da camada de óxidos



ou até mesmo a formação de um revestimento poroso que permita a entrada de íons em seus poros.

**Figura 55** – Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

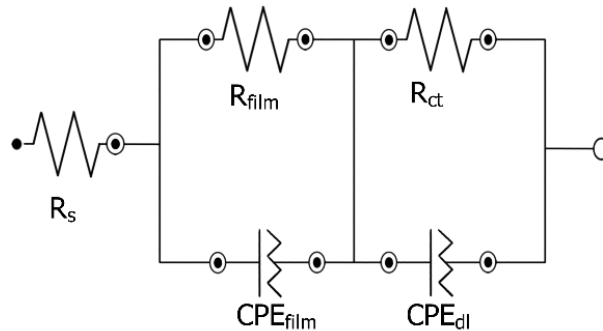
#### 5.1.8.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

Os estojos de cartucho de munição utilizados são produzidos em latão (liga de Cu-Zn), porém a porcentagem de cada elemento da liga pode não ser a mesma das superfícies de latão analisadas anteriormente, e o formato do eletrodo também difere das placas de latão, uma vez que os estojos de munição têm forma cilíndrica; de forma que foi observado um comportamento relativamente diferente entre as superfícies. A diferença entre a composição das placas de latão utilizadas e dos estojos de munição ainda necessita ser mais bem estudadas.

Assim, nos substratos dos estojos de munição se observa duas constantes de tempo mais pronunciadas no espectro de Bode-(- $\phi$ ) (Figura 60) de forma que um melhor ajuste de circuito foi obtido com um circuito do tipo ninho apresentado na

Figura 56; Beikmohammadi *et al.* (2018) também utilizam um circuito desse tipo para ajustar dados de impedância obtidos para o cobre e ligas de cobre.

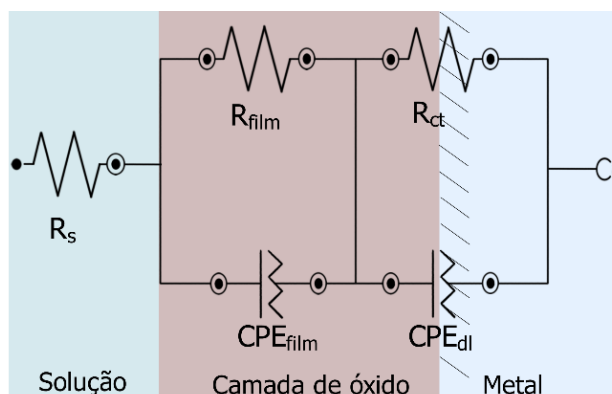
**Figura 56** – Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de estojos de munição nas condições: a) 1 hora, 1, 2, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital e b) sem impressão digital e lixada.



**Fonte:** Autora, 2022.

Na Figura 57 é apresentado um diagrama correlacionando o circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados com o sistema eletroquímico estudado. O circuito difere do apresentado na Figura 30 apenas na disposição dos elementos.

**Figura 57** – Diagrama apresentando proposta simplificada da relação do sistema físico analisado com o modelo de circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIS nos substratos de estojos de munição.

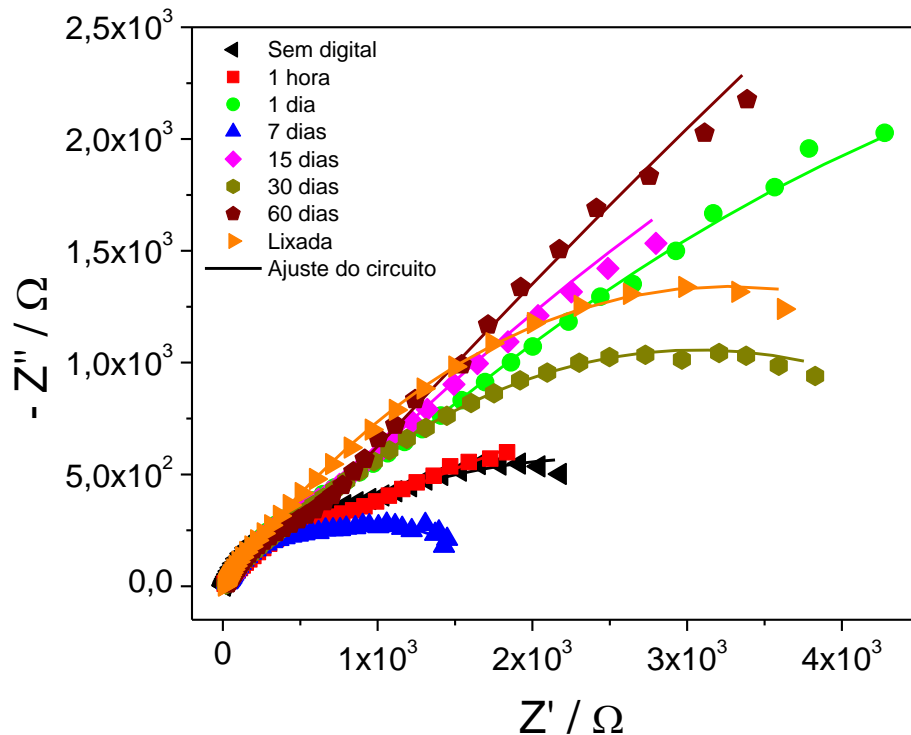


**Fonte:** Autora, 2022.

A Figura 58 apresenta o diagrama de Nyquist obtido para as superfícies de latão nas respectivas condições estudadas, onde se observa que a única superfície com menor resistência que a superfícies sem impressão digital (não lixada) é o

substrato com a ID de 7 dias; demonstrado que neste caso a evolução da camada de óxidos ocorre mais rapidamente nestas superfícies. É importante ressaltar que as superfícies de estojos de munição já estavam passivadas no momento das deposições da impressão digital.

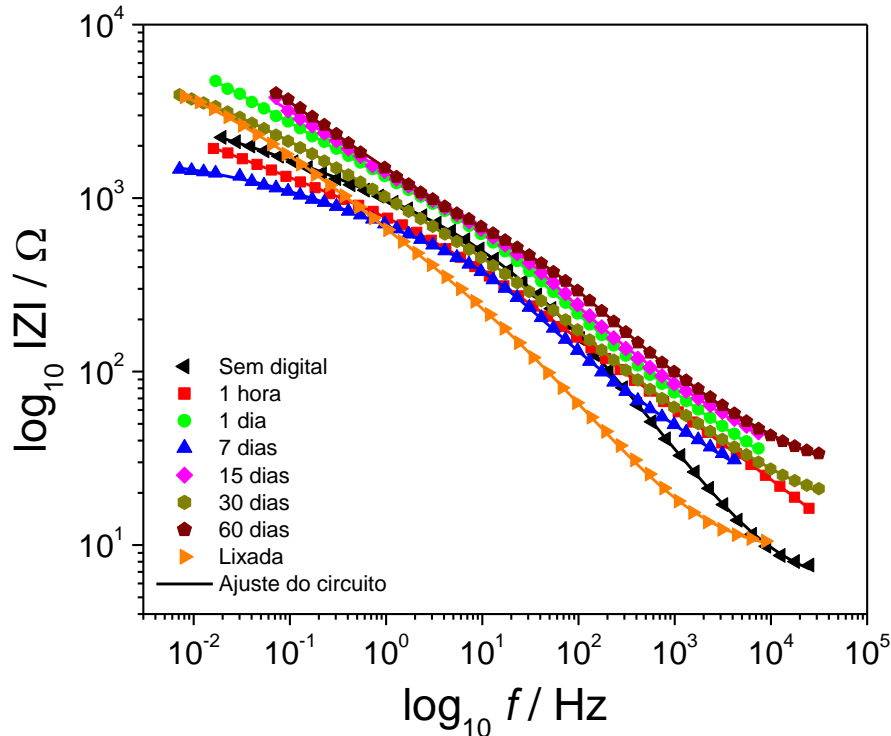
**Figura 58** – Diagrama de Nyquist para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

No espectro de Bode- $(|Z|)$  da Figura 59 observa-se que a impedância absoluta das superfícies segue o mesmo padrão observado para a resistência no diagrama de Nyquist. Onde a superfície com ID de 7 dias apresenta a menor impedância absoluta, a superfície com impressão digital de 1 dia apresenta valores de  $|Z|$  próximo a superfície sem impressão digital e as demais superfícies apresentam valores de impedância absoluta superiores a superfície sem impressão digital.

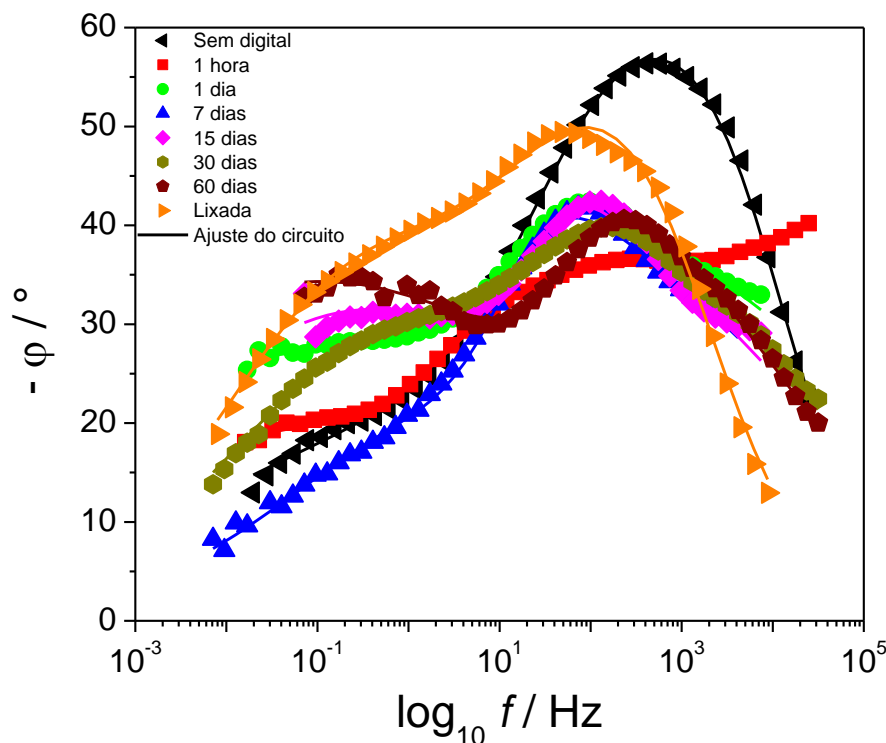
**Figura 59** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 60 apresenta os espectros de Bode- $(-\varphi)$  para as superfícies dos estojos de munição. Neste espectro observa-se um comportamento semelhante ao observado para os espectros obtidos nas análises das superfícies das placas de latão. Onde verifica-se uma depressão do ângulo de fase em médias/altas frequências para todas as superfícies em comparação com a superfícies sem a deposição da impressão digital. Para os ângulos de mudança de fase verificados em baixas frequências, onde o capacitor é carregado mais lentamente, observa-se um comportamento semelhante ao observado nas representações gráficas anteriores. Onde as superfícies sem impressão digital e com ID de 7 dias apresentam uma maior evolução dos processos de oxidação do metal, denotados pelos menores ângulos de fase. Como as maiores capacitâncias aparecem em menores frequências, de acordo com os valores de CPE obtidos no ajuste de circuito (Tabela 16), os picos de mudança de fase, observado em baixas frequências (maior capacitância), estão relacionados com a capacitância da camada de óxido superficial.

**Figura 60** – Espectros de Bode- $\phi$  para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

Na Tabela 17 observa-se que nestas superfícies (estojos de munição), com a presença dos depósitos de impressão digital, a camada superficial de óxidos tem mais influência na resistência das superfícies do que a resistência da dupla camada elétrica. O que pode ser explicado devido a uma camada de produto de corrosão mais espessa e estável nestas superfícies. E, como já citado anteriormente, os íons cloreto presentes na ID são conhecidos por promoverem processos corrosivos nas superfícies de cobre e suas ligas, o que pode acarretar um maior depósito de óxido nestas superfícies. Os valores de CPE da dupla camada elétrica ( $CPE_{dl} - Y_0$ ) para os substratos com a deposição da impressão digital também são menores que os valores de CPE do filme de óxido ( $CPE_{film} - Y_0$ ), indicando também uma menor transferência de carga entre a dupla camada elétrica e a solução, devido a maior resistência (proteção) da camada de óxido superficial.

**Tabela 17** – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de estojos de munição.

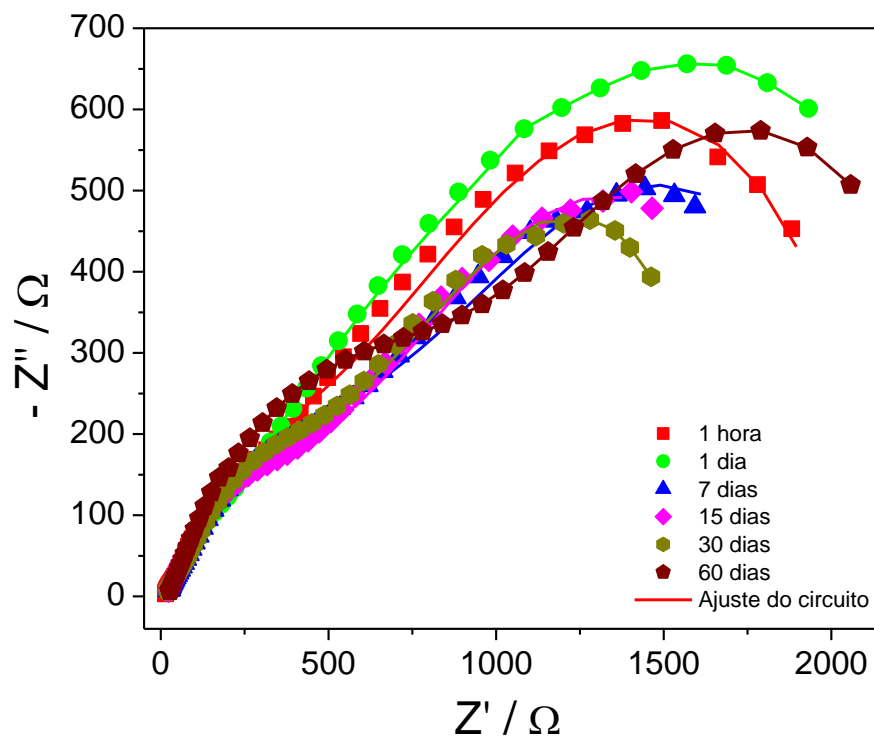
Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{film}$ ( $k\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega$ )	$CPE_{film} - Y_0$ ( $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )	$CPE_{film} - n$	$CPE_{dl} - Y_0$ ( $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )	$CPE_{dl} - n$	$X^2$
	Sem impressão digital	Sem nenhum tratamento	5,53	0,37	4,30	0,42	0,75	6,12	0,32
Lixada		8,66	0,34	6,17	1,66	0,70	5,26	0,48	0,013
Com impressão digital	0	4,32	5,95	0,395	10,31	0,33	4,24	0,59	0,001
	1	7,11	15,28	0,310	4,29	0,41	1,05	0,81	0,009
	7	8,45	1,61	0,199	6,84	0,41	1,23	0,86	0,016
	15	15,30	19,35	0,186	3,54	0,42	0,42	0,95	0,024
	30	10,09	5,91	0,106	4,33	0,44	1,73	0,80	0,008
	60	17,71	57,30	0,193	3,42	0,43	0,43	0,81	0,011

Fonte: Autora, 2022.

Os dados de EIS obtidos para as análises nos substratos dos estojos de munição, após a realização do processo de eletrodeposição do PEDOT, foram ajustados com o mesmo circuito (Figura 46) utilizado para ajustar os dados de EIS no latão após eletrodeposição do polímero.

A Figura 61 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para os estojos de munição após eletrodeposição do PEDOT, onde é possível observar dois semicírculos eletroquímicos bem definidos, evidenciando a separação dos processos que ocorrem nas duas interfaces presentes no sistema (metal/revestimento e revestimento eletrólito). Também se observa uma boa similaridade no perfil das curvas apresentadas para todas as superfícies, nos seis tempos de envelhecimento da ID analisados. O perfil das curvas do diagrama de Nyquist indica a presença do elemento de fase Gerischer (G), presente no CEE, evidenciando a presença de processos de difusão e adsorção na superfície do eletrodo.

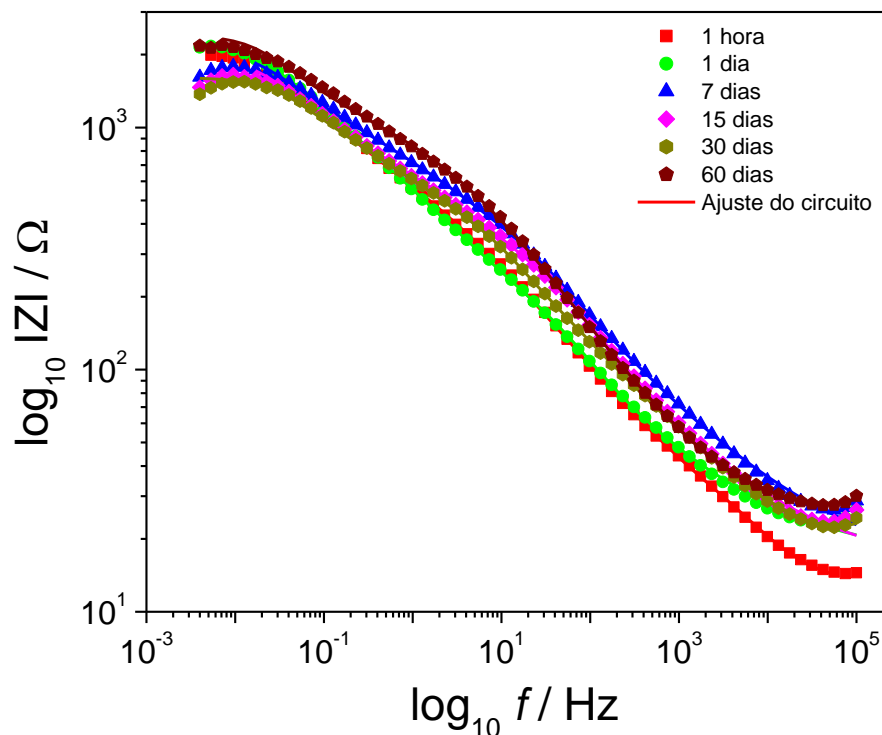
**Figura 61** – Diagrama de Nyquist para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

O espectro de Bode- $|Z|$ , apresentado na Figura 62, corrobora a similaridade dos processos que ocorrem nas superfícies de estojos de munição, analisadas após a eletrodeposição do PEDOT, onde os seis substratos não apresentam diferenças muito significativas nos valores absolutos de impedância calculados.

**Figura 62** – Espectros de Bode- $|Z|$  para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.

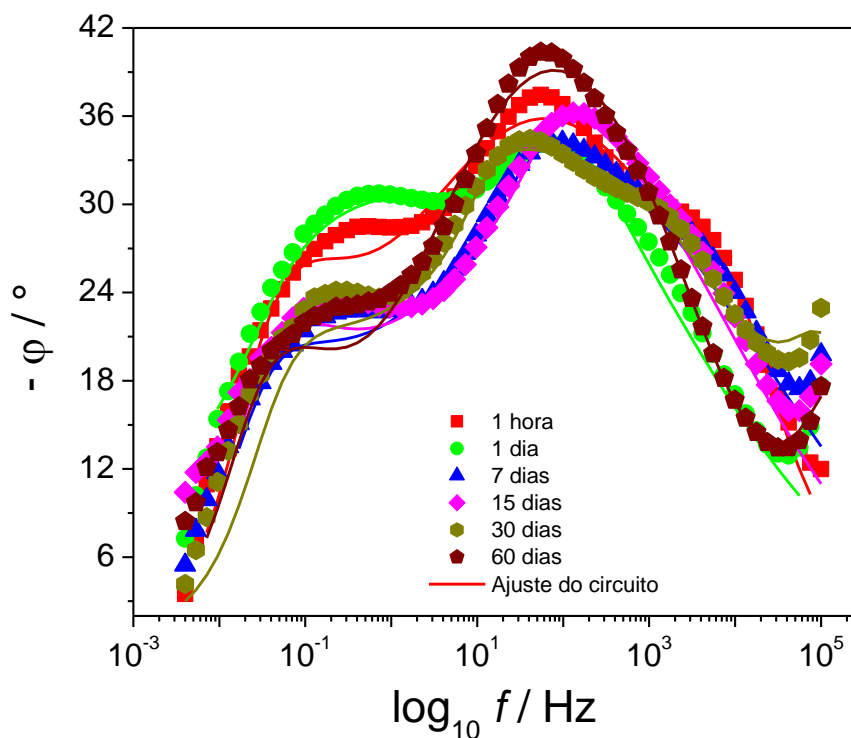


**Fonte:** Autora, 2022.

No espectro de Bode- $\phi$ , apresentado na Figura 63, observa-se uma boa separação entre os picos de mudanças de fase nas análises realizadas nas superfícies de estojos de munição, indicando a existência de duas constantes de tempo e a separação das capacitâncias das duas interfaces do sistema. Tanto no segundo pico dos espectros (medias frequências), que se supõe estar relacionado a interface revestimento/metal, quanto no primeiro pico dos espectros (baixas frequências), que se supõe estar relacionado a interface revestimento/solução, não se observam grandes alterações nos ângulos de mudança de fase entre as superfícies; indicando uma similaridade na proporção dos processos de oxidação que ocorrem nestes substratos, em cada uma destas interfaces.



**Figura 63** – Espectros de Bode- $\phi$  para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 18 apresenta os dados obtidos no ajuste do CEE para os estojos de munição após eletrodeposição do polímero, onde observa-se que as maiores resistências foram obtidas para a interface revestimento/solução ( $R_{\text{film}}$ ), indicando que os processos de transferência de carga estão ocorrendo em maior proporção na superfície do revestimento. Os coeficientes  $n$  do  $\text{CPE}_{\text{film}}$ , próximos a 0,5, apontam para a existência de processos de difusão e/ou adsorção, assim como os valores apresentados por  $G$ , onde a admitância representada pelo elemento  $G-Y_0$  exibe valores expressivos. A presença de uma capacitância ideal ( $C_{dl}$ ) é um indício da presença do PEDOT na superfície do eletrodo, em conjunto com a camada de óxido.

**Tabela 18** – Valores obtidos para os elementos de circuitos elétricos equivalentes, ajustados para os resultados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica nos substratos de estojos de munição após a revelação das impressões digitais.

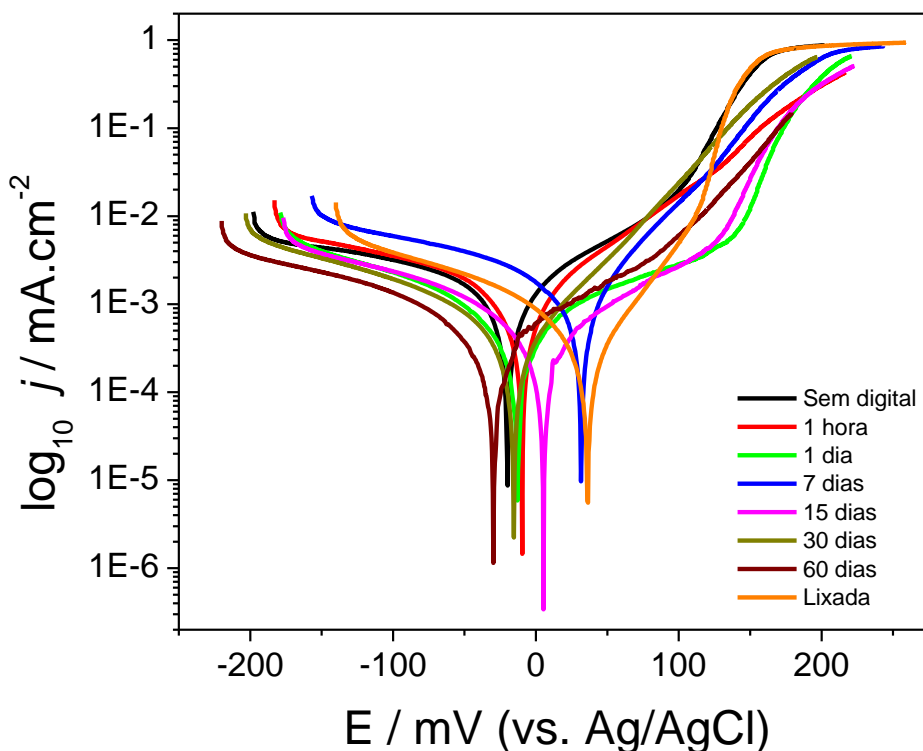
Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$R_s$	$R_{film}$	$R_{ct}$	$CPE_{film} - Y_0$	$CPE_{film} - n$	$G - Y_0$	$G - Ka$	$C_{dl}$	$X^2$
		( $\Omega$ )	( $k\Omega$ )	( $\Omega$ )	( $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )		( $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot s^n$ )	( $s^{-1}$ )	( $10^{-5} F$ )	
Após revelação da impressão digital	0	11,9	0,55	6,64	4,90	0,51	18,597	0,13	0,32	0,014
	1	16,1	2,01	33,42	10,25	0,39	32,22	0,14	5,84	0,009
	7	15,1	0,91	59,83	4,44	0,41	26,033	0,17	6,29	0,011
	15	15,2	0,73	59,80	4,94	0,43	26,874	0,15	3,94	0,009
	30	12,5	0,74	75,90	5,80	0,41	26,842	0,20	11,28	0,009
	60	20,3	2,43	142,0	5,23	0,44	20,15	0,12	5,63	0,014

Fonte: Autora, 2022.

### 5.1.8.3 Medidas de polarização potenciodinâmica – curvas de Tafel

A Figura 64 apresenta as curvas de Tafel para as medidas de polarização potenciodinâmica realizadas nos substratos de estojos de munição, nas referidas condições de análise. Com relação ao ramo catódico dessas curvas, observa-se um comportamento igual ao discutido para os substratos de latão. E no ramo anódico observa-se que a maioria das superfícies apresentam um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 52, exibindo um potencial de pite; e apresentando uma evolução significativa da densidade de corrente com o potencial. O início da região de passivação nos estojos de cartuchos (com exceção da superfície lixada) foram menos expressivos do que os apresentados nas placas de latão, e se assemelharam mais aqueles apresentados pelas placas de cobre; fato que pode ser atribuído a uma possível maior concentração de cobre na composição do latão dos estojos de munição em comparação com as placas de latão utilizadas neste estudo.

**Figura 64** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os estojos de munição, nas condições: sem deposição da impressão digital, lixada; e após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

Nas curvas de polarização apresentadas nos gráficos das Figuras 51 e 64 para latão e estojos de munição, respectivamente, os potenciais de corrosão das superfícies tiveram uma melhor correlação com os valores de potencial de circuito aberto, porém ainda assim houve um deslocamento significativo destes potenciais. Neste sentido Amin *et al.* (2014) relatam que o potencial de circuito aberto pode ser correspondente ao potencial de corrosão, após um tempo de imersão de aproximadamente 4 horas, podendo variar a depender da superfície.

Na Tabela 19 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos para as superfícies de estojos de munição, a partir do ajuste dos dados ao modelo da extrapolação das retas de Tafel. Onde observa-se que as constantes de Tafel catódicas ( $\beta_c$ ) apresentam variações indicando uma maior diversidade de processos de redução ocorrendo nessas superfícies, devido a menor capacidade protetiva do filme superficial. As constantes de Tafel anódicas para os estojos de munição apresentam também variações significativas, o que também é evidenciado pelo perfil mais diversificado das curvas anódicas obtidas. As densidades de correntes também obtiveram boas correlações com as resistências a polarização e taxas de corrosão obtidas.

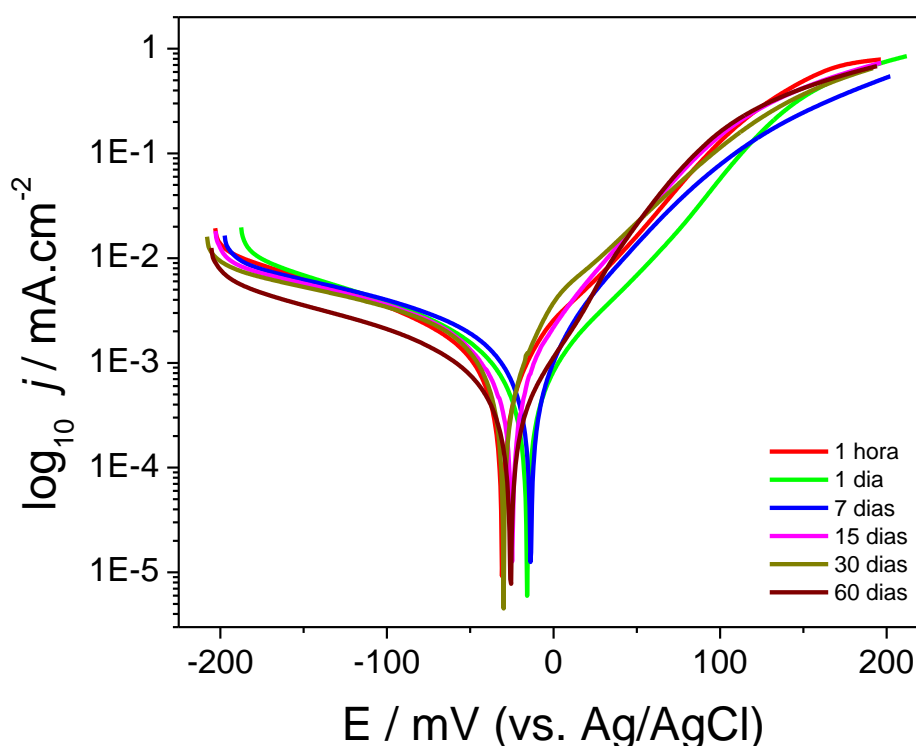
**Tabela 19** – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de estojos de munição.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{corr}$		$j_{corr}$ ( $\mu$ A.cm <sup>-2</sup> )	$R_P$ (k $\Omega$ )	CR (10 <sup>-2</sup> mm/y)
				Observado (mV)	Calculado (mV)			
Sem impressão digital	Sem nenhum tratamento	0,408	3,505	-19,98	-19,71	9,76	2,59	23,7
	Lixada	0,049	0,059	36,24	38,92	0,24	7,80	0,58
Com impressão digital	0	0,121	0,216	-9,58	-9,55	1,81	2,96	4,42
	1	1,345	0,610	-13,08	-13,15	4,55	6,37	11,09
	7	0,067	0,161	31,72	31,71	1,43	2,30	3,47
	15	0,570	0,590	5,32	5,34	2,69	7,45	6,55
	30	0,075	0,092	-15,51	-15,51	0,41	6,94	1,00
	60	0,269	0,353	-29,82	-28,82	1,29	8,19	3,14

Fonte: Autora, 2022.

A Figura 65 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as análises nos estojos de munição após eletrodeposição do PEDOT, onde se observa uma maior similaridade no perfil das curvas apresentadas, como também não se observam regiões de potencial de pite, como observado nas superfícies de latão após eletrodeposição do polímero.

**Figura 65** – Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos metálicos de estojos de munição, depois da revelação das impressões digitais com PEDOT, após 1 hora, 1, 7, 15, 30 e 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

Na Tabela 20 estão apresentados os valores obtidos na extrapolação das retas de Tafel para os estojos de munição após eletrodeposição do PEDOT, onde as constantes  $\beta_a$  e  $\beta_c$  não exibem variações muito significativas, de acordo com o perfil das curvas de polarização, tanto no ramo catódico, quanto no ramo anódico. Os potenciais de corrosão e os valores de  $R_p$  estão de acordo com as densidades de corrente e taxas de corrosão calculadas. Também foi observado uma diminuição dos valores de  $R_p$  nessas superfícies, indicando uma menor quantidade de produto de corrosão.

**Tabela 20** – Valores obtidos para o método da extrapolação das retas de Tafel, realizados para as análises de polarização nos substratos de estojos de munição após a revelação das impressões digitais.

Condição	Tempo de envelhecimento da impressão digital (dias)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{corr}$		$j_{corr}$ ( $10^{-7}$ A.cm $^{-2}$ )	$R_P$ (k $\Omega$ )	CR ( $10^{-2}$ mm/y)
				Observado (mV)	Calculado (mV)			
Após revelação da impressão digital	0	0,095	0,216	-30,81	-30,10	18,10	2,52	4,42
	1	0,079	0,116	-15,74	-15,35	9,85	3,32	2,40
	7	0,046	0,076	-13,68	-13,68	7,77	2,56	1,90
	15	0,051	0,115	-24,71	-24,99	9,78	2,52	2,38
	30	0,043	0,069	-29,97	-28,78	7,94	2,32	1,93
	60	0,079	0,131	-25,70	-25,51	7,48	4,57	1,82

Fonte: Autora, 2022.

O processo de eletrodeposição do PEDOT resultou em alterações nos processos eletroquímicos que ocorrem nas superfícies metálicas de latão (placas e estojos), resultando em uma menor evolução dos processos de transferência de carga nessas superfícies, o que pode ocorrer devido a inserção do polímero na camada de óxido superficial, que contribuiu para uma estabilização dos processos de oxidação, controlando a evolução dos produtos de corrosão e protegendo o metal de sofrer corrosão por pites. Também é sugerido que os revestimentos são mais porosos, o que também é suposto de ocorrer devido a presença do PEDOT, favorecendo processos de adsorção e difusão na superfície do revestimento.

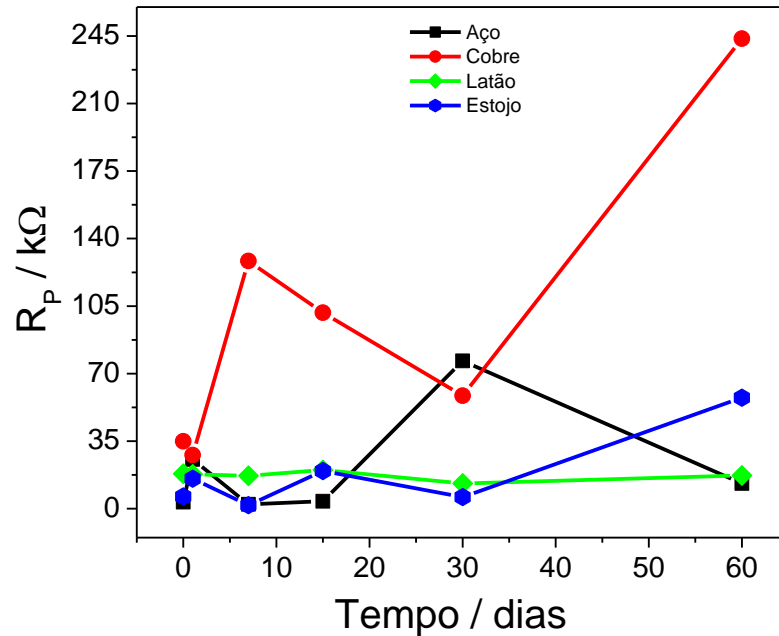
#### 5.1.9 Comparações de parâmetros eletroquímicos

A resistência a polarização ( $R_p$ ) das superfícies estudadas foi obtida somando as resistências do filme de óxido ( $R_{film}$ ) com a resistência a transferência de carga da dupla camada elétrica ( $R_{ct}$ ) calculadas através do ajuste de dados de EIS pelos circuitos elétricos equivalentes. Os valores de  $R_p$  para os substratos com a deposição da impressão digital de 0 (1 hora), 1, 7, 15, 30 e 60 dias estão plotados no gráfico da Figura 66; e para os substratos, com mesmo tempo de envelhecimento da ID, após o processo de eletrodeposição do PEDOT estão dispostos no gráfico da Figura 67.

Na Figura 66, observa-se a evolução das resistências das superfícies, que no aço e no cobre estão relativamente relacionados a camada de óxido passiva da superfície. E nos substratos de latão e estojos de munição percebe-se a evolução a resistência das superfícies conforme o tempo de envelhecimento da ID aumenta, evidenciando a evolução dos produtos de corrosão depositados nas superfícies destes substratos, o que pode ser relacionado aos componentes da impressão digital, em especial aos íons cloretos. O processo de eletrodeposição do polímero diminuiu os valores de  $R_p$  nas superfícies analisadas (Figura 67), em especial nas superfícies de aço inoxidável, onde a deposição do polímero é realizada sem interferência dos processos de oxidação, e devido ao caráter capacitivo do polímero, a resistência a polarização das superfícies não foi mensurada nas superfícies com ID de 1 e 60 dias. Nos demais substratos supõe-se que a redução nos valores desse parâmetro também esteja relacionada a presença do polímero, em conjunto com a camada de produto de corrosão formada com os processos de oxidação, durante a eletrodeposição.

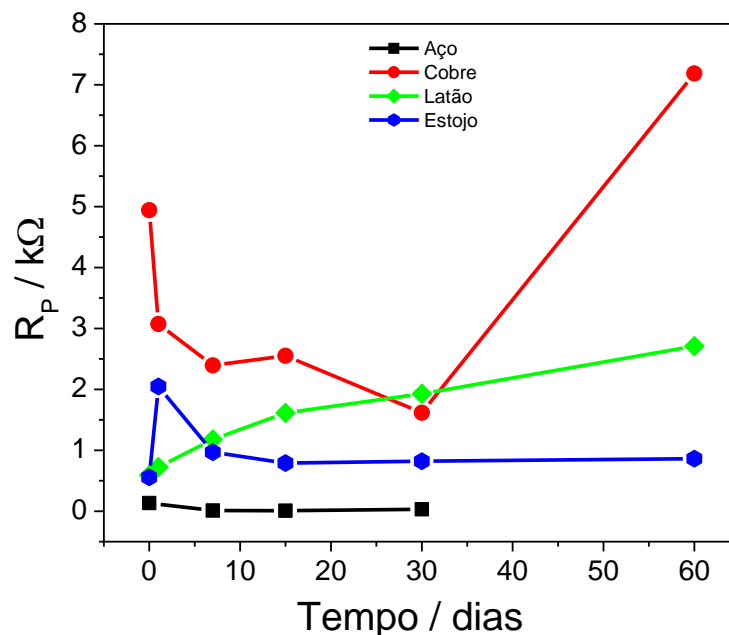


**Figura 66** – Valores de resistência a polarização ( $R_p$ ) obtidos através do ajuste dos circuitos elétricos equivalentes para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

**Figura 67** – Valores de resistência a polarização ( $R_p$ ) obtidos através do ajuste dos circuitos elétricos equivalentes para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias.

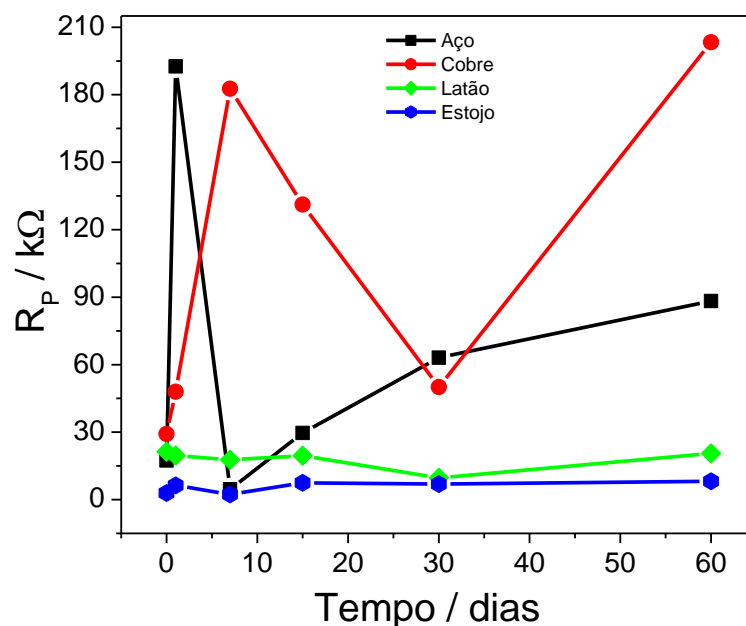


Fonte: Autora, 2022.

As Figuras 68 e 69 apresentam os gráficos com os valores de  $R_p$  obtidos para as superfícies estudadas nos testes de polarização, esse parâmetro (Eq. 17) é calculado com base nas constantes de Tafel e na densidade de corrente de corrosão.

Na Figura 68, antes do processo de eletrodeposição, nos substratos de aço inoxidável e cobre é observado uma maior variação nos valores de  $R_p$ , uma vez que nesses substratos qualquer variação na superfície (camada superficial passiva) gera uma grande variação neste parâmetro. E neste sentido, estas superfícies (aço inoxidável e cobre) apresentam uma tendência geral a um incremento na resistência a polarização conforme o tempo de envelhecimento da impressão digital aumenta; tendo em alguns pontos uma redução ou um incremento neste parâmetro, o que provavelmente se deve a quebra e/ou reconstituição da camada superficial protetora. Nos substratos de latão e estojos de munição, também se observa uma alteração nas resistências a polarização, porém como a resistência geral destas superfícies é menor, as mudanças observadas são menos expressivas, nos substratos de latão observa-se uma maior constância dessas resistências e nos estojos de munição um relativo incremento da  $R_p$ , para a maioria das superfícies.

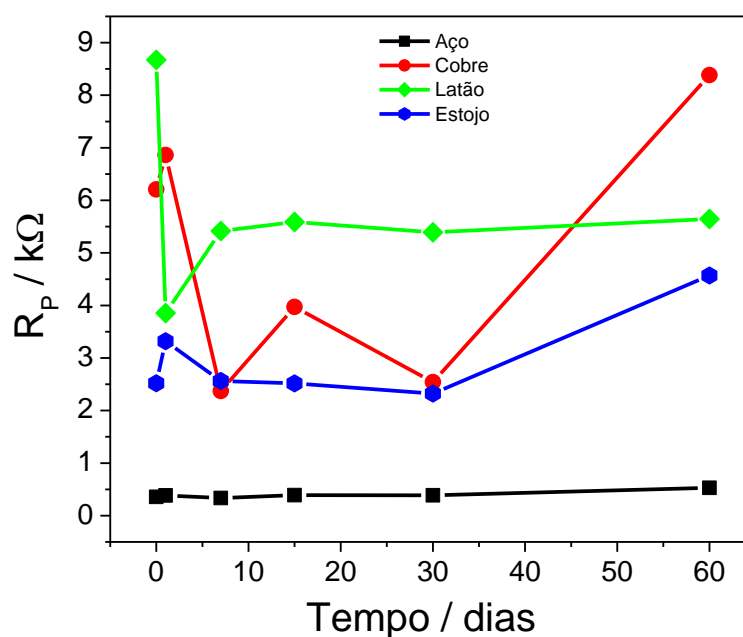
**Figura 68** – Valores de resistência a polarização ( $R_p$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 69 são apresentados os valores de  $R_p$  para as análises após a eletrodeposição do PEDOT, onde, mais uma vez, se observa a diminuição significativa das resistências a polarização destes substratos. Diferente do que ocorre nas análises de impedância, que monitoram os processos sem induzir modificações nessas superfícies; nas análises de polarização, é realizada uma varredura nos potenciais em volta do potencial de circuito aberto da superfície metálica, induzindo processos de redução (ramo catódico das curvas) e oxidação (ramo anódico das curvas). De forma que, devido a esta indução na polarização dos eletrodos, as resistências a polarização são mensuradas para todos os substratos, inclusive no aço inoxidável. Este, por sua vez, apresenta os menores valores de  $R_p$ , que se deve ao revestimento capacitivo de PEDOT, como já discutido anteriormente. As demais superfícies (cobre, latão e estojos de munição) apresentam um comportamento relativamente semelhante, indicando uma similaridade entre os processos redox que ocorrem nesses substratos, a diminuição das resistências a polarização nesses materiais apontam, mais uma vez, para a presença do PEDOT no revestimento superficial.

**Figura 69** – Valores de resistência a polarização ( $R_p$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias.



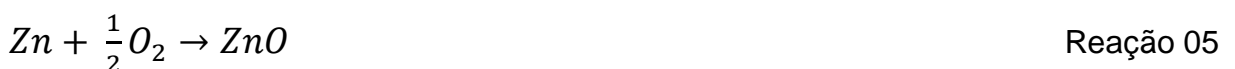
Fonte: Autora, 2022.

A resistência do aço inoxidável se deve a formação de uma camada de óxido passiva de ferro e cromo na superfície deste metal, que é bastante estável, uniforme e possui grande capacidade de se adaptar a diversos ambientes. A composição desse óxido pode ser melhor representada como  $Cr_{2-x}Fe_xO_3$  onde  $x$  tende a 0 conforme a concentração de cromo na liga aumenta (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2017). Após o processo de eletrodeposição do PEDOT entre as cristas da impressão digital, o polímero cria uma camada protetora no metal, mantendo-o em estado passivo, impedindo modificações em sua camada de óxido passiva.

Para o cobre a resistência também está relacionada com o desenvolvimento de uma dupla camada de óxido protetiva de  $CuO/Cu_2O$ , que é mais resistente em ambientes neutros ou levemente alcalinos. Em certos ambientes além das espécies cuprosas e do óxido cúprico, hidróxido cúprico e, a depender do ambiente, carbonato cúprico também podem estar presentes nos produtos de corrosão (RIOS *et al.*, 2011; PROCACCINI *et al.*, 2009). A formação da dupla camada de óxidos principais pode ser expressa através das Reações 03 e 04 (REN *et al.*, 2017; PROCACCINI *et al.*, 2009).

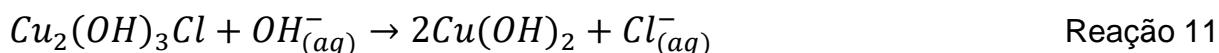
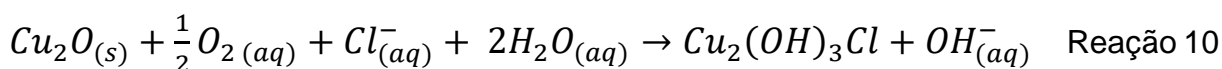
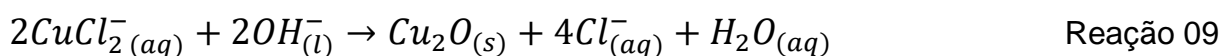


No latão a dupla camada de óxidos de cobre também exerce importante influência na resistência da superfície, porém nesse caso a presença do zinco (Zn) não pode ser desconsiderada, onde o  $CuO/Cu_2O$  continua sendo o constituinte principal, mas a presença do  $ZnO$  já foi confirmada nestas superfícies, e sua formação é definida pela Reação 05 (PROCACCINI *et al.*, 2009).

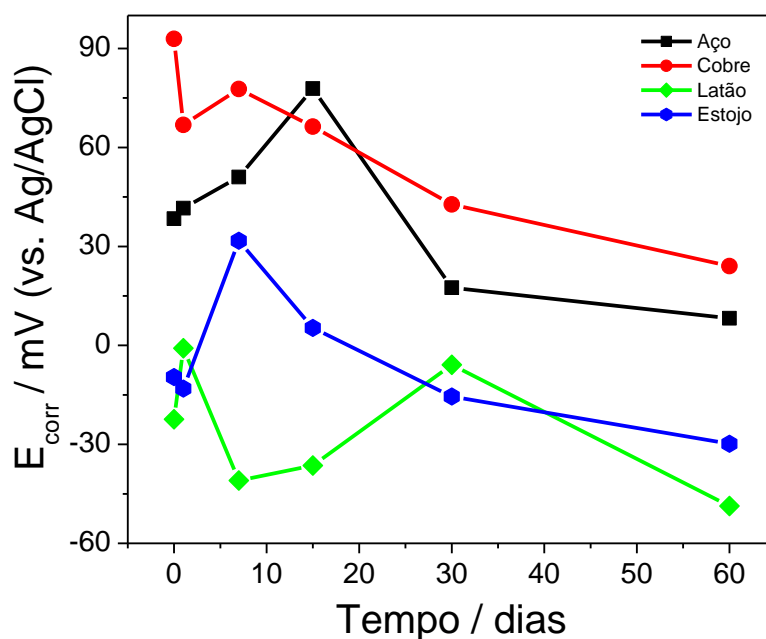


Nas superfícies de cobre, latão e estojos de munição; devido aos menores potenciais de corrosão destas superfícies, o processo de eletrodeposição do PEDOT, na faixa de potencial utilizada, induz processos de oxidação nessas superfícies; que são ainda mais expressivos devido a presença de íons cloreto no eletrólito utilizado. Esses processos de oxidação, apontam principalmente para a dissolução do cobre em presença de íons  $Cl^-$ , que é descrita por ZULFAREEN *et al.* (2018) e o mecanismo

está representado nas Reações 06 a 11. Assim os processos de formação de produtos de corrosão (óxidos de Cu e Zn) e a dissolução do metal (formação de hidróxido de cobre (II) -  $Cu(OH)_2$ ) ocorrem em conjunto com a deposição eletroquímica do polímero.



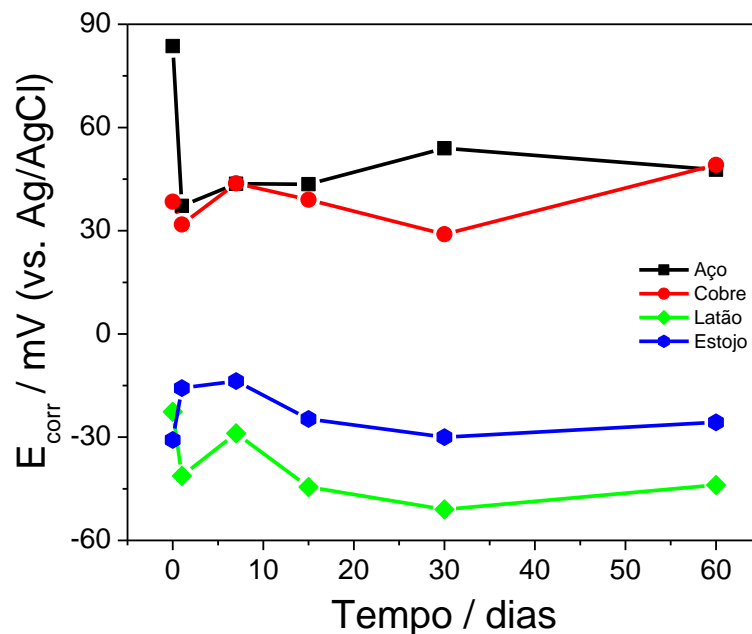
**Figura 70** – Valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojo de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 70 estão representados os valores de potencial de corrosão obtidos para as superfícies com deposição da impressão digital nos testes de polarização. Suportando os incrementos nos valores de resistência a polarização, observa-se a tendência a redução dos valores de potencial de corrosão para estes materiais conforme o tempo de envelhecimento da ID aumenta, indicando uma maior tendência a produção de produtos de corrosão nas superfícies dos substratos estudados. Para as superfícies após a eletrodeposição do PEDOT, os valores de  $E_{\text{corr}}$ , apresentados na Figura 71, observa-se um comportamento diferente, onde a variação desses potenciais é reduzida, indicando uma maior similaridade entre as camadas de revestimento presentes nessas superfícies, indicando que o envelhecimento da impressão digital não exerce uma grande influência no processo de eletrodeposição do polímero.

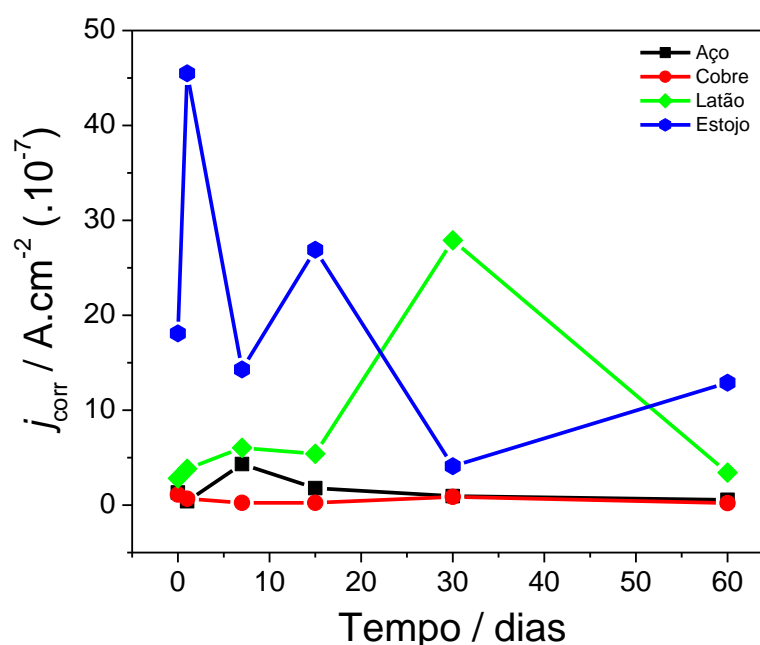
**Figura 71** – Valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojo de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias.



Fonte: Autora, 2022.

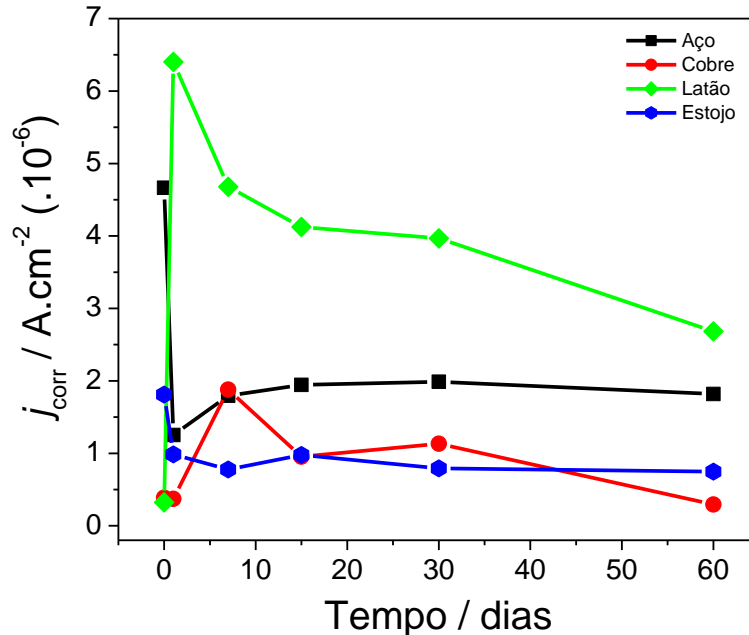
Nas Figuras 72 e 73 estão representados os valores de densidade de corrente de corrosão e nas Figuras 74 e 75 os valores de taxa de corrosão, obtidos nos testes de polarização. A densidade de corrente de corrosão (Eq. 15) está relacionada com as constantes de Tafel e a resistência a polarização, e as taxas de corrosão (Eq. 20) são calculadas com base nas densidades de corrente de corrosão. Desta forma estes valores estão intrinsicamente relacionados, e nos gráficos isto pode ser mais bem observado; onde ambos os gráficos ( $j_{\text{corr}}$  e CR) exibem basicamente o mesmo comportamento para as respectivas condições de análise. Nestes gráficos é também comprovado a relação de proporcionalidade inversa entre os potenciais de corrosão e as densidades de corrente de corrosão; e entre a resistência a polarização e as taxas de corrosão. A menor tendência a variação desses parâmetros também é observada para as superfícies após eletrodeposição do PEDOT (Figuras 73 e 74), em relação aos substratos analisados apenas com a deposição das impressões digitais (72 e 75).

**Figura 72** – Valores de densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojo de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital.



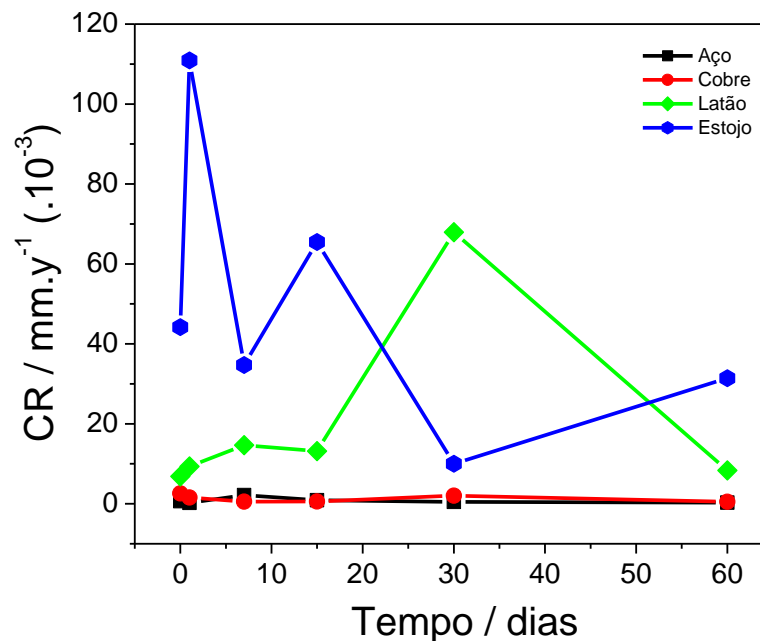
Fonte: Autora, 2022.

**Figura 73** – Valores de densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias.



Fonte: Autora, 2022.

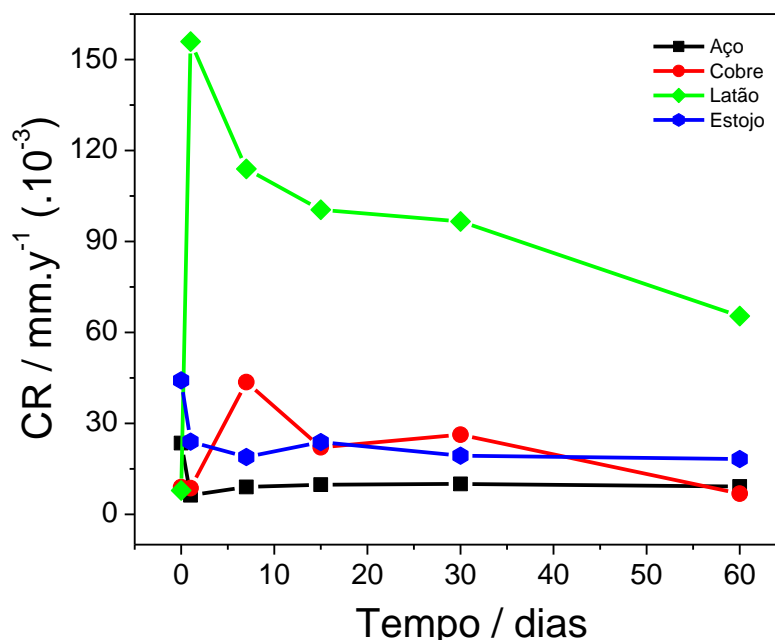
**Figura 74** – Valores de taxa de corrosão (CR) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; nos tempos de 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.



**Figura 75** – Valores de taxa de corrosão (CR) obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os substratos de aço inoxidável, cobre, latão e estojos de munição; após a revelação das impressões digitais com 0, 1, 7, 15, 30 e 60 dias.



**Fonte:** Autora, 2022.

Com os testes eletroquímicos realizados nas superfícies metálicas estudadas foi possível comprovar que os depósitos da impressão digital exercem uma influência significativa no comportamento eletroquímico destes materiais. E esta influência depende muito da composição da ID depositada, uma vez que a concentração de compostos presentes na impressão digital varia a depender de muitos fatores. E já é discutido na literatura que compostos, em especial os íons cloreto, presentes em depósitos écrinos da impressão digital produzem corrosão na superfície metálica de cobre e suas ligas. Enquanto depósitos sebáceos atuam como camadas isolantes, e protegem essas superfícies dos processos oxidativos (COOPER-DUNN *et al.*, 2017; GIRELLI *et al.*, 2018). Neste sentido, a composição da superfície metálica exerce também uma grande influência no comportamento observado, onde a depender da resistência da superfície e do seu grau de passivação observa-se uma maior ou menor evolução e uniformidade dos processos que ocorrem nestas superfícies. Onde no aço inoxidável observa-se apenas a evolução da camada passiva na superfície metálica; no cobre observa-se a evolução dos processos oxidativos na superfície, em especial na região dos depósitos da ID; no latão e nos estojos de munição os processos de

corrosão ocorrem de forma mais expressiva, devido a menor resistência destes substratos.

Por sua vez, o processo de eletrodeposição do polímero condutor exerce uma influência significativa no comportamento das superfícies metálicas estudadas. No aço inoxidável, a eletrodeposição do PEDOT é realizada entre as cristas da impressão digital, uma vez que os componentes sebáceos da ID atuam como uma camada isolante e o polímero não se deposita nessa região; devido a boa resistência dessa superfície, o potencial utilizado na eletrodeposição (1,1 V), não acarreta processos de oxidação na superfície do metal que prejudique a deposição do polímero, acarretando em uma camada uniforme de PEDOT depositada no aço inoxidável, dando ao revestimento dessas superfícies, antes bastante resistivo (camada de óxido passiva), um caráter capacitivo. Nas demais superfícies, compostas de cobre e ligas de cobre (latão), supõe-se que a eletrodeposição do polímero ocorra em conjunto com os processos de dissolução/oxidação desses materiais, devido a alteração observada no comportamento eletroquímico desses substratos, uma vez que promoveu superfícies com um caráter mais capacitivo, em especial no latão, e mais estáveis, mesmo em tempos de envelhecimento da ID mais longos, onde já era observada uma corrosão residual nas superfícies, que, do ponto de vista eletroquímico, não acarretou grandes perdas no processo de deposição eletroquímica do polímero condutor.

## **5.2 Imagens dos Substratos Metálicos Após os Testes Eletroquímicos**

A corrosão é um processo que, na maioria dos casos, se manifesta visualmente, modificando a aparência do material, mediante a formação de produtos de corrosão e/ou deterioração das superfícies metálicas; assim como, o processo de eletrodeposição do PEDOT também modica a aparência das superfícies dos materiais. Desta forma, com o intuito de visualizar fisicamente as mudanças na superfície metálica observadas nos ensaios eletroquímicos de corrosão, todas as superfícies foram devidamente fotografadas. De forma que as imagens obtidas contribuíram para corroborar com os resultados eletroquímicos previamente obtidos.

As Figuras 76a, 78a, 81a e 83a apresentam as imagens dos substratos metálicos após a realização dos testes eletroquímicos, que corroboram com os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos; onde os substratos de aço inoxidável

e cobre exibem camadas de óxidos uniformes e estáveis (passivas) que conferem a esses materiais a elevada resistência a corrosão. Por outro lado, as superfícies de latão e estojo de munição apresentam a formação de produtos de corrosão nas superfícies de forma não uniforme, resultando na menor resistência a corrosão dessas superfícies.

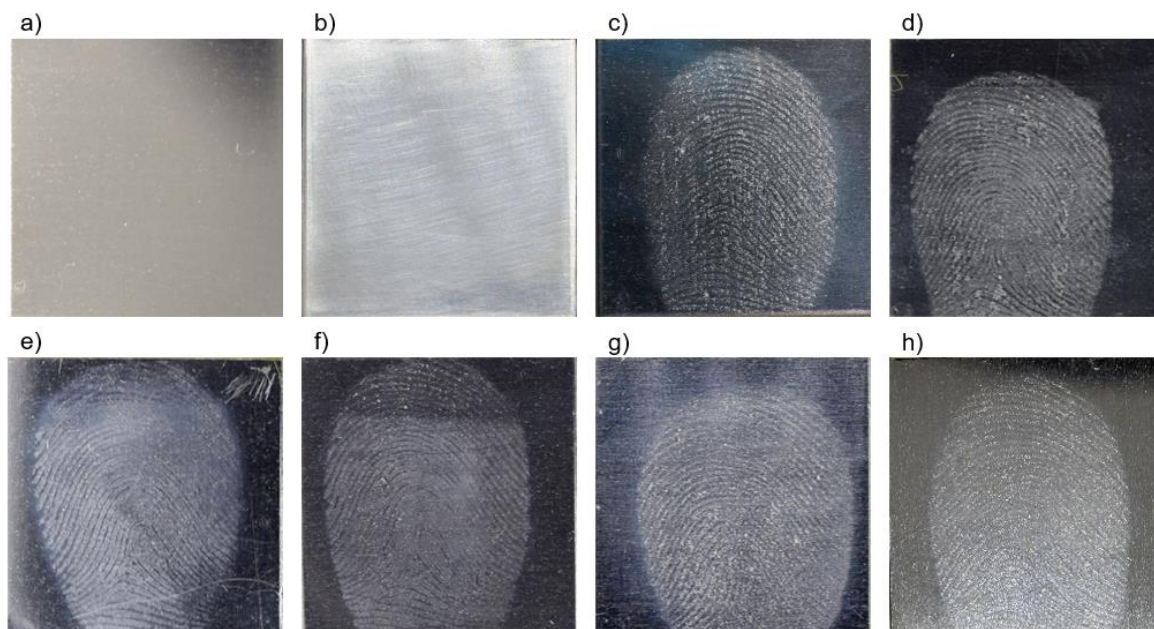
As Figuras 76b, 78b, 81b e 83b apresentam as imagens dos substratos metálicos lixados após os testes eletroquímicos, onde se observa mais uma vez a estabilidade da superfície de aço inoxidável, uma vez que a sua passivação ocorre muito rapidamente. Na superfície do cobre, do latão e do estojo de munição a camada de óxido formada é característica da evolução de processos de corrosão, que alteram a aparência do metal; porém no cobre observa-se uma camada superficial mais uniforme.

As Figuras 76, 78, 81 e 83 apresentam, também, as imagens dos substratos metálicos com a deposição da impressão digital após os testes eletroquímicos; com tempos de envelhecimento da ID de 1 hora (c), 1 dia (d), 7 dias (e), 15 dias (f), 30 dias (g) e 60 dias (h).

E, nas Figuras 77, 80, 82 e 84, estão apresentadas as imagens dos substratos metálicos submetidos ao processo de eletrodeposição do PEDOT, após a realização dos testes eletroquímicos; com tempos de envelhecimento da ID de 1 hora (a), 1 dia (b), 7 dias (c), 15 dias (d), 30 dias (e) e 60 dias (f).

Na Figura 76 pode-se perceber que nas superfícies de aço inoxidável não se observa visualmente nenhuma interação química dos depósitos da impressão digital com a superfície metálica, devido a já discutida elevada resistência e capacidade de adaptação da camada passiva a ambientes de estresse destas superfícies. Percebe-se também os efeitos do envelhecimento da ID, de forma que as impressões digitais que passaram mais tempo expostas as condições ambientais do laboratório apresentam uma menor resolução dos detalhes em comparação com as IDs mais recentes, e pode-se considerar que durante o processo de envelhecimento ocorre a evaporação (secagem) dos componentes mais voláteis da impressão.

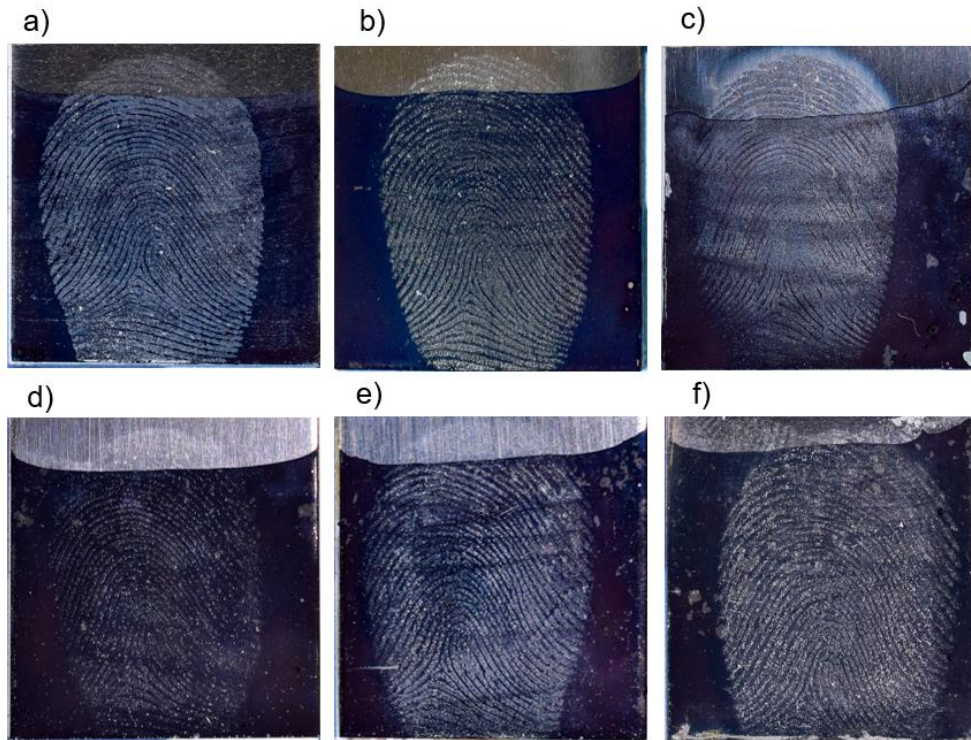
**Figura 76** – Imagens dos substratos metálicos de aço inoxidável após a realização dos testes eletroquímicos, nas condições (a) sem deposição da impressão digital, (b) lixada, (c) após 1 hora, (d) 1, (e) 7, (f) 15, (g) 30 e (h) 60 dias da deposição da impressão digital.



**Fonte:** Autora, 2022.

A Figura 77, por sua vez, apresenta os substratos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais, nos referidos tempos de envelhecimento; onde observam-se os filmes de PEDOT (azul escuro) recobrendo estas superfícies, preferencialmente nas regiões onde não se encontram depósitos da ID, em algumas superfícies observa-se a formação de um filme mais espesso de polímero, que prejudica uma boa visualização da impressão digital, o que ocorreu devido ao tempo e potencial de eletrodeposição, superior ao ideal, que foi utilizado para que houvesse uma padronização dos parâmetros utilizados neste processo em todas as superfícies.

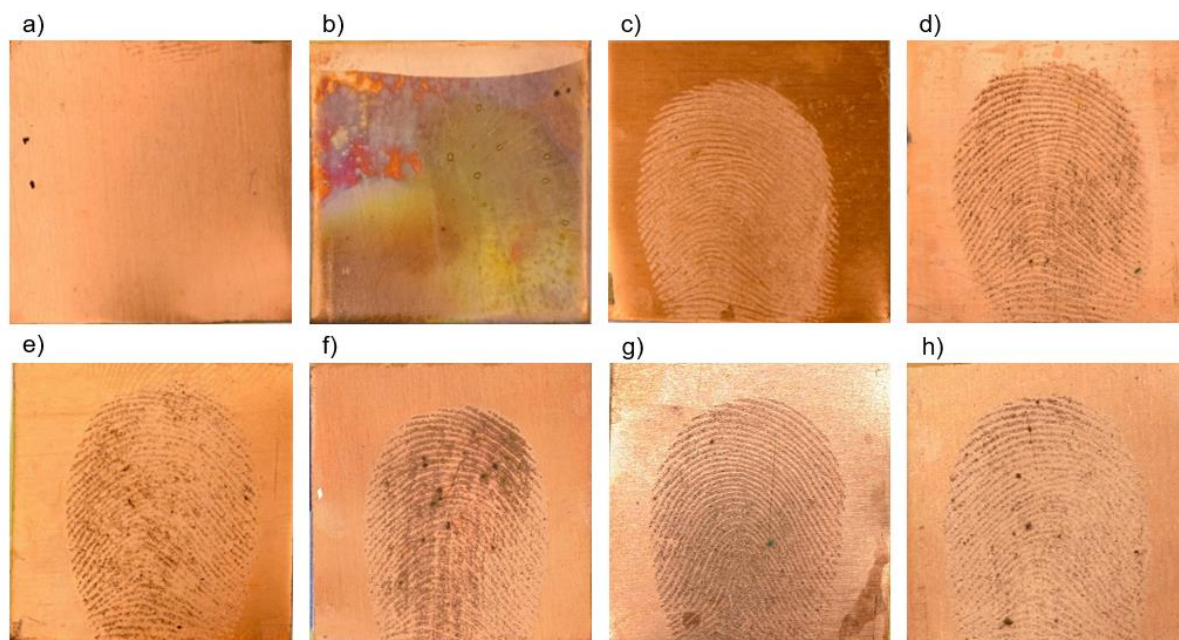
**Figura 77** – Imagens dos substratos metálicos de aço inoxidável após a revelação das impressões digitais e a realização dos testes eletroquímicos: (a) após 1 hora, (b) 1, (c) 7, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 dias da deposição da impressão digital.



**Fonte:** Autora, 2022.

Nos substratos de cobre (Figura 78), as imagens demonstram que os mecanismos de corrosão observados nos testes eletroquímicos estão localizados na região dos depósitos da impressão digital, onde verifica-se nitidamente nas imagens que o metal (sem ID) se mantém passivado após os testes e na região da deposição da impressão os depósitos da ID promovem a oxidação da superfície metálica, devido a já referida tendência dos íons cloretos em promoverem a corrosão no cobre. E a formação dos produtos de corrosão aumenta com o tempo de envelhecimento da ID, ocasionando em um maior contraste entre a superfície e os depósitos da impressão digital.

**Figura 78** – Imagens dos substratos metálicos de cobre após a realização dos testes eletroquímicos, nas condições (a) sem deposição da impressão digital, (b) lixada, (c) após 1 hora, (d) 1, (e) 7, (f) 15, (g) 30 e (h) 60 dias da deposição da impressão digital.

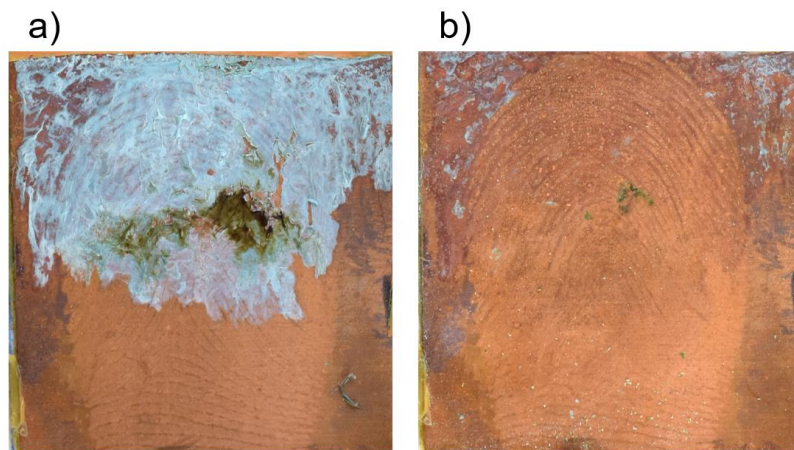


**Fonte:** Autora, 2022.

Uma vez que o objetivo do trabalho é avaliar a corrosão superficial que ocorre nas superfícies metálicas (cobre, latão e estojos de munição) decorrentes do processo de eletrodeposição de polímero condutor, foi utilizado um potencial (1,1 V) que favorecesse esses processos de oxidação e que mesmo assim permitisse a deposição do polímero. Como observado, nas placas de aço inoxidável (Figura 77), o potencial e o tempo utilizado permitem a deposição do polímero condutor. E as Figuras 80, 82 e 84, demonstram a ocorrência dos processos de oxidação nos substratos de cobre, latão e estojos de munição, respectivamente.

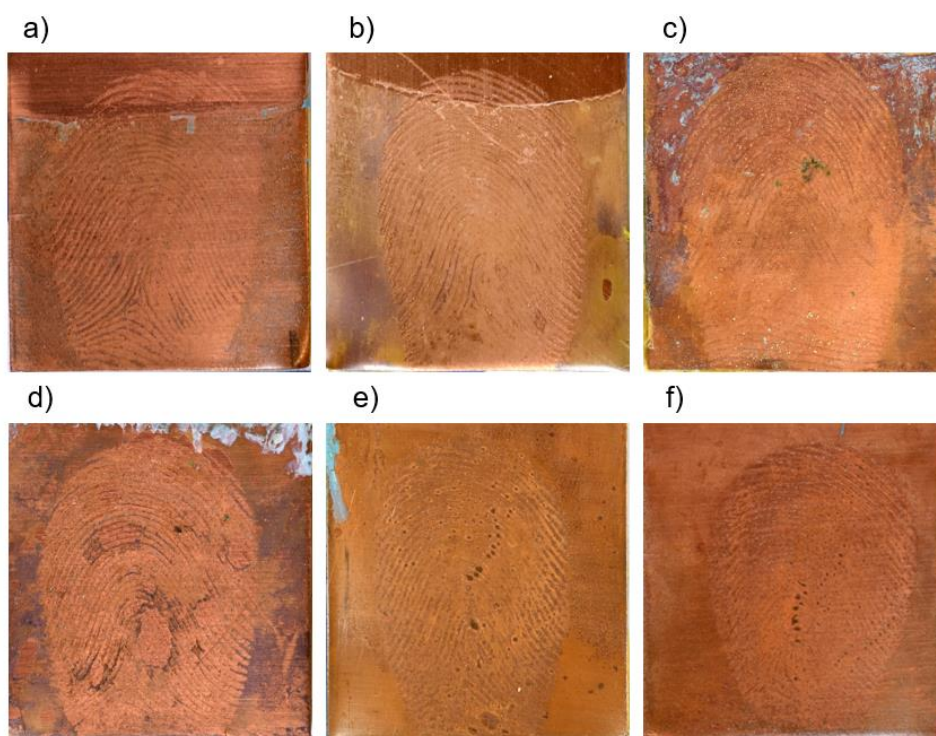
O processo de eletrodeposição do polímero ocasionou uma expressiva dissolução do Cu, evidenciada pela produção de hidróxido de cobre (II) ( $Cu(OH)_2$ ), um sólido gelatinoso azul pálido, de acordo com as reações 06-11; como é observado na Figura 79. Onde a Figura 79a apresenta a superfície após realização da eletrodeposição do PEDOT, na qual se observa a presença do hidróxido de cobre depositado na superfície, a Figura 79b apresenta a superfície após removido o  $Cu(OH)_2$ .

**Figura 79** – Imagens do substrato metálico de cobre, após a revelação da impressão digital, apresentando em a) a camada de hidróxido de cobre (II) depositada na superfície e em b) a superfície após removida a camada de hidróxido de cobre (II).



**Fonte:** Autora, 2022.

**Figura 80** – Imagens dos substratos metálicos de cobre após a revelação das impressões digitais e a realização dos testes eletroquímicos: (a) após 1 hora, (b) 1, (c) 7, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 dias da deposição da impressão digital.

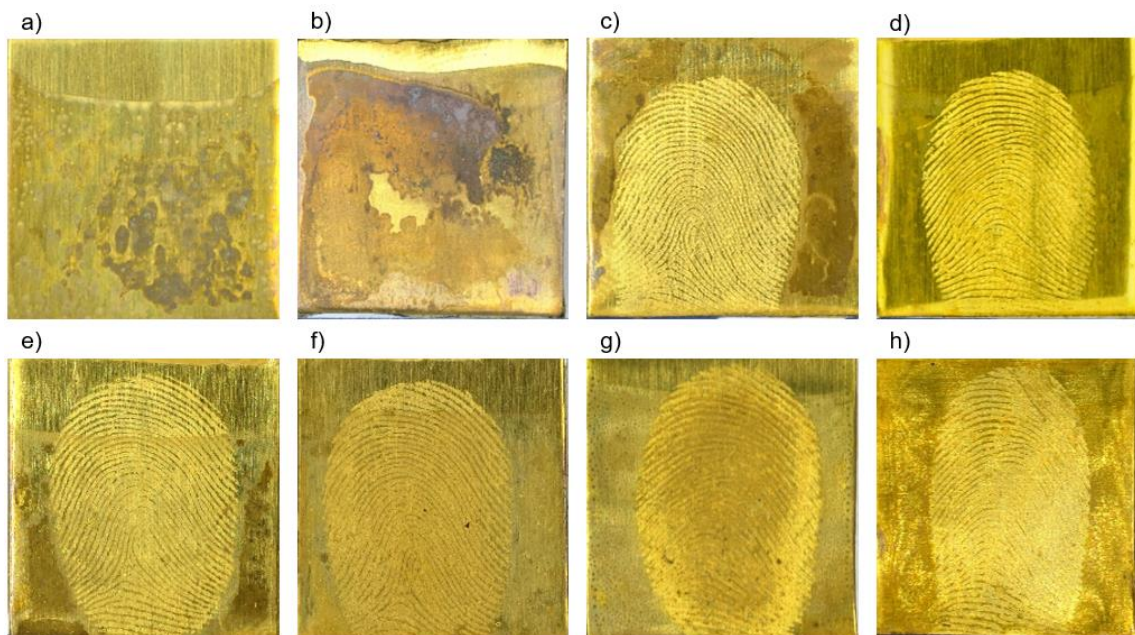


**Fonte:** Autora, 2022.

A Figura 80, apresenta os substratos de cobre após os processos de eletrodeposição do PEDOT e de realizados os testes eletroquímicos, onde observa-se que a dissolução agressiva de Cu nesses substratos, resultou na formação de um filme superficial bastante fino.

Nas superfícies de latão (Figura 81) e estojos de munição (Figura 83) nota-se que a evolução dos processos de oxidação são mais expressivas e ocorrem em toda a superfície em maior ou menor grau, o que ocorre devido a menor resistência e menores potencias de corrosão observados nesses materiais; de forma que a corrosão ocorre mais uniformemente fora dos depósitos da impressão digital, porém, devido a composição (mais rica em sais) da ID, com tempos de envelhecimento mais longo, também podem ocorrer processos de corrosão na região dos depósitos da impressão de forma menos uniforme, muitas vezes não se estendendo por toda a região dos depósitos, devido aos efeitos isolantes da gordura presente na impressão digital.

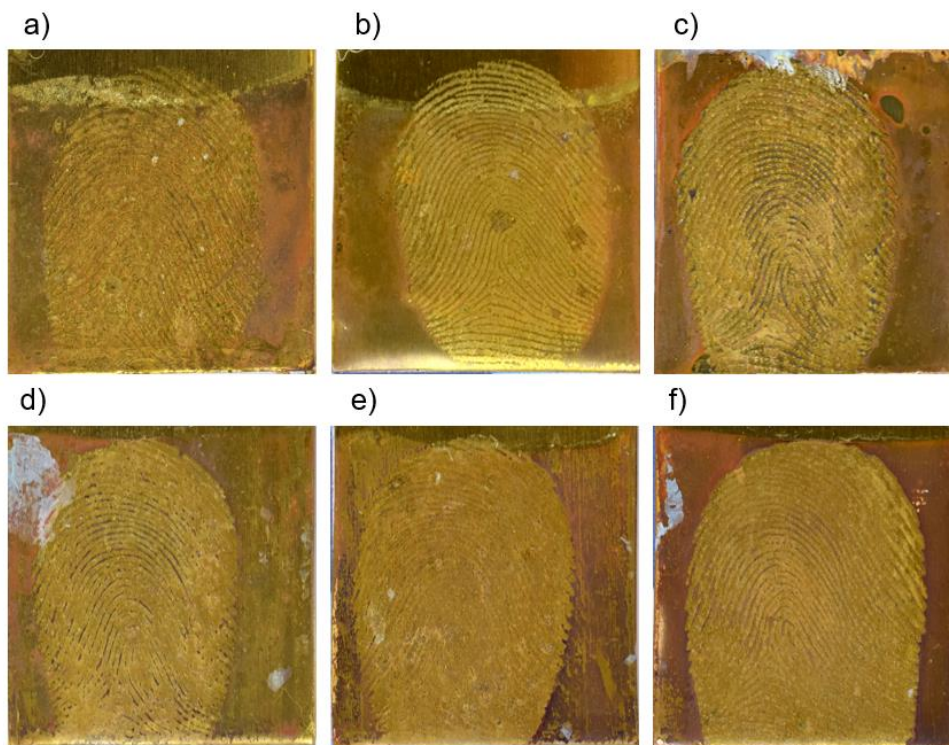
**Figura 81** – Imagens dos substratos metálicos de latão após a realização dos testes eletroquímicos, nas condições (a) sem deposição da impressão digital, (b) lixada, (c) após 1 hora, (d) 1, (e) 7, (f) 15, (g) 30 e (h) 60 dias da deposição da impressão digital.



**Fonte:** Autora, 2022.



**Figura 82** – Imagens dos substratos metálicos de latão após a revelação das impressões digitais e a realização dos testes eletroquímicos: (a) após 1 hora, (b) 1, (c) 7, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 dias da deposição da impressão digital.



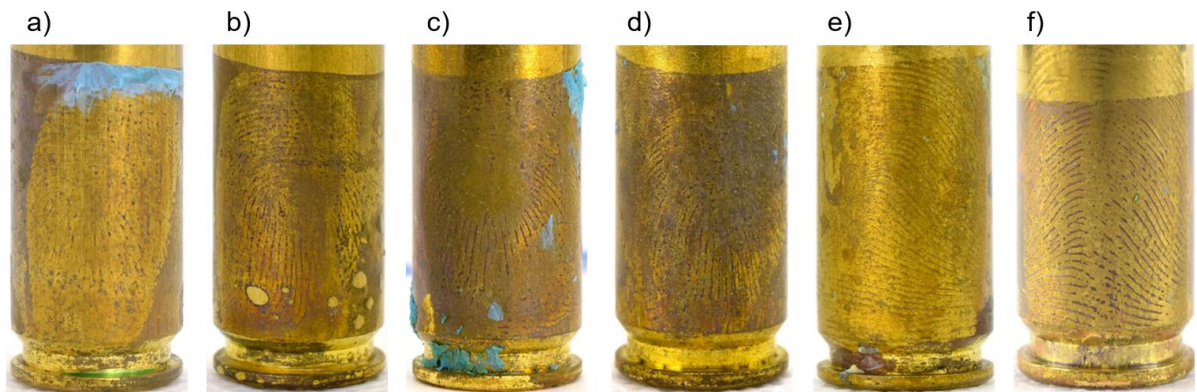
**Fonte:** Autora, 2022.

**Figura 83** – Imagens dos substratos metálicos de estojos de munição após a realização dos testes eletroquímicos, nas condições (a) sem deposição da impressão digital, (b) lixada, (c) após 1 hora, (d) 1, (e) 7, (f) 15, (g) 30 e (h) 60 dias da deposição da impressão digital.



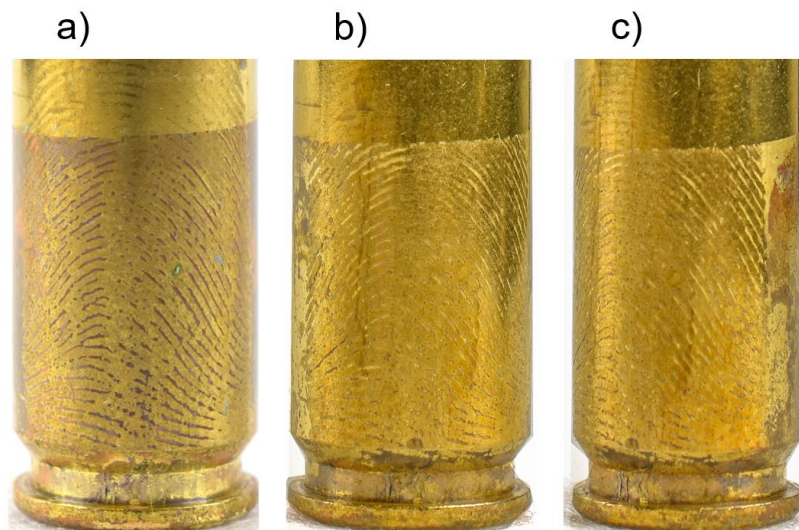
**Fonte:** Autora, 2022.

**Figura 84** – Imagens dos substratos metálicos de estojos de munição após a revelação das impressões digitais e a realização dos testes eletroquímicos: (a) após 1 hora, (b) 1, (c) 7, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 dias da deposição da impressão digital.



Fonte: Autora, 2022.

**Figura 85** – Corrosão residual deixada pelo processo de eletrodeposição do PEDOT. (a) Imagem do estojo de munição após a revelação da impressão digital depositada a 60 dias; (b) e (c) Imagem do estojo de munição após removido o filme do revestimento superficial.



Fonte: Autora, 2022.

Nas superfícies de latão (Figura 82) e estojos de munição (Figura 84) observa-se a permanência desses processos de oxidação, de forma que a eletrodeposição do PEDOT resultou em uma maior incidência desses processos na região entre a cristas da impressão digital, uma vez que o componente sebáceo da ID atua como um

isolante; fazendo com que a deposição do polímero e os processos de oxidação, durante a eletrodeposição, ocorram preferencialmente na região onde não estão presentes os depósitos da impressão digital. Contribuindo para uma melhor visualização das impressões digitais, mesmo em tempos de envelhecimento mais longos. E devido a coloração dos revestimentos superficiais nessas superfícies e aos resultados obtidos nos testes eletroquímicos, espera-se que a deposição do polímero ocorra junto aos processos de oxidação, resultando em um revestimento superficial compostos de uma mistura de óxidos (Cu e Zn) e polímero. Além disso, o direcionamento desses processos de oxidação, preferencialmente, para a região entre as cristas da impressão digital, resulta em uma corrosão residual (Figura 85) nessas regiões, como já foi observado por Costa *et al.* (2020a), permitindo um possível aprimoramento na visualização do padrão das cristas da impressão digital; podendo ser utilizado como um meio de revelação adicional das IDs, que está sendo explorado em trabalhos em andamento do grupo de pesquisa.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados dos ensaios eletroquímicos (potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de polarização potenciodinâmica) foi possível constatar que a presença dos depósitos de impressão digital induz reações de oxidação/dissolução nas superfícies metálicas estudadas, em especial em metais oxidáveis como cobre e latão. Foi constatado também o efeito do envelhecimento destas impressões digitais nestas superfícies, de modo que houve mudanças significativas no perfil dos resultados obtidos conforme variou-se o tempo de envelhecimento da impressão digital. As diferenças no comportamento de cada superfície metálica também foi um ponto bastante significativo no trabalho, de forma que fatores, inerentes a cada superfície, tiveram grande influência nos resultados obtidos, como as diferentes resistências a processos corrosivos, atribuídas, principalmente, as variações nas camadas de óxidos superficiais passivas presentes nestes materiais, que influenciam diretamente nos processos de oxidação.

Assim foi possível concluir que a presença da impressão digital, de fato, influencia nos mecanismos dos processos de oxidação que ocorrem nas superfícies dos substratos metálicos estudados, mesmo nos materiais mais resistentes como o aço inoxidável e cobre. De modo que nos substratos de cobre, os processos de corrosão que ocorrem na superfície, apenas na região da ID (devido aos sais presentes), são bem pronunciados e proporcionam um contraste permanente entre a impressão digital e o metal, mesmo após longos intervalos de tempo. Nos substratos de latão e estojos de munição, que são superfícies com uma menor resistência a processos de oxidação, tem-se uma maior evolução dos processos de corrosão em toda a superfície, principalmente em tempos de envelhecimento mais longos, uma vez que estes materiais, mesmo bem armazenados, estavam todo o tempo expostos ao oxigênio do ambiente do laboratório. Porém, observa-se que a presença da ID no latão resulta em uma diferença na proporção e nos mecanismos dos processos de oxidação que ocorrem na região das cristas e fora delas; de forma que a corrosão que ocorre nestas superfícies, juntamente com os resíduos dos depósitos da ID, resulta no contraste entre o metal e a região do metal onde houve o depósito dos resíduos da impressão digital. Porém a corrosão gerada apenas pela presença da impressão digitais nestas superfícies de latão não é direcionada.

Assim, somando a estes processos, a presença do polímero e do processo de polimerização direciona/estabiliza a extensão dos processos de oxidação nas superfícies metálicas, em especial nos estojos de munição. De forma que mesmo em superfícies com impressões digitais depositadas a 60 dias, que já apresentam a formação de uma quantidade expressiva de produto de corrosão não se observa muita diferença entre os processos que ocorrem em superfícies com ID mais recente, do ponto de vista eletroquímico. Isto aponta para que o processo de revelação de impressões digitais utilizando a técnica de eletrodeposição de polímeros condutores, apresenta eficiência mesmo em superfícies envelhecidas, revelando um grande potencial de aplicação prática. Observa-se também que a atuação conjunta dos processos de oxidação e eletrodeposição do polímero entre as cristas da ID proporciona um melhor contraste da ID e ainda deixa uma corrosão residual que contribui para uma melhor identificação do padrão da impressão digital analisada, uma vez que esta corrosão residual pode contribuir para incrementar o contraste entre as cristas da impressão digital e a superfície metálica.

## PERSPECTIVAS

Pretende-se realizar caracterizações mais aprofundadas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e termogravimetria (TG), de forma a confirmar os mecanismos e a localização da incidência dos processos de oxidação, como também confirmar a presença do polímero nos filmes superficiais.

Os experimentos até então foram realizados em presença do eletrólito de suporte  $\text{LiClO}_4$ , e pretende-se realizar estas análises em presença de outros eletrólitos (EDTA,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $\text{NaCl}$ ); de forma a entender o efeito do eletrólito nestes processos, com relação aos tamanhos dos íons, presença de íons cloreto, condutividade da solução etc.

O polímero condutor avaliado neste trabalho foi o poli(3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT), assim pretende-se também avaliar esses mecanismos em presença de outros polímeros condutores, a exemplo do polipirrol (PPy), de forma a avaliar diferenças de condutividade, porosidade, estabilidade e composição da matriz polimérica.

Estes estudos buscam contribuir para aprimorar ainda mais o estudo da revelação de impressões digitais latentes, utilizando o processo de eletrodeposição de polímeros condutores em superfícies metálicas.

## REFERÊNCIAS

- ALMADA, G. F. Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores. 2007. 116 p. Dissertação (Mestre em Físico-Química) - Instituto de Química da **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2007.
- AMBADIYIL, S.; SOOREJ, K. S.; PILLAI, V. P. M. Biometric Based Unique ID Generation and One to One Verification for Security Documents. **Procedia Computer Science**, v. 46, p. 507-516, 2015.
- AMIN, M. A.; EL-BAGOURY, N.; SARACOGLU, M.; RAMADAN, M. Electrochemical and Corrosion Behavior of cast Re-containing Inconel 718 Alloys in Sulphuric Acid Solutions and the Effect of Cl<sup>-</sup>. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 9, p. 5352 – 5374, 2014.
- ATES, M. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 1-10, 2011.
- BABAEI-SATI, R.; PARSA, J. B.; VAKILI-AZGHANDIB, M. Electrodeposition of Polypyrrole/ Metal Oxide Nanocomposites for Corrosion Protection of Mild Steel—A Comparative Study. **Synthetic Metals**, v. 247, p. 183–190, 2019.
- BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. 2<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken - New Jersey, 2006.
- BALSAN, J. D.; ROSA, B. N.; PEREIRA, C. M. P.; SANTOS, C. M. M. Desenvolvimento de metodologia de revelação de impressão digital latente com chalconas. **Química Nova**, v. 42, n. 8, p. 845-850, 2019.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Ed. John Wiley & Sons, ed. 2, 2001.
- BARNES, J. G. History. In: **The Fingerprint Sourcebook**. Cap. 1. Washington, DC: U.S. Dept. of Justice, Office of Justice Programs, National Institute of Justice, 2011.
- BAZZAOUI, M.; MARTINS, J. I.; BAZZAOUI, E. A.; REIS, T. C.; MARTINS, L. Pyrrole Electropolymerization on Copper and Brass in a Single-Step Process from Aqueous Solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 815–822, 2004.
- BEIKMOHAMMADI, M.; FOTOUHI, L.; EHSANI, A.; NASERI, M. Potentiodynamic and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Anticorrosive Properties of P-Type Conductive Polymer/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Solid State Ionics**, v. 324, p. 138–143, 2018.
- BERESFORD, A. L. e HILLMAN, A. R. Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints on Stainless Steel Surfaces. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 2, 2010.

BERRY, J.; STONEY, D. A. History and Development of Fingerprinting. In: LEE, H. C.; GAENSSLEN, R. E. **Advances in Fingerprint Technology**. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2001.

BERSELLINI, C.; GAROFANO, L.; GIANNETTO, M.; LUSARDI, F.; MORI, G. Development of latent fingerprints on metallic surfaces using electropolymerization processes. **Journal of Forensic Sciences**, v. 46(4), p. 871–877, 2001.

BHADESHIA, H. K. D. H; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: Microstructure and Properties**, Elsevier, 2017.

BLEAY, S. M. Electrical and electrochemical processes. In: BLEAY, S. M.; CROXTON, R. S.; PUIT, M. **Fingerprint Development Techniques: Theory and Application**. 1<sup>a</sup> ed., cap. 14, John Wiley & Sons Ltd., p. 383-399, 2018.

BLEAY, S. M.; de PUIT, M. Introduction. In: BLEAY, S. M.; CROXTON, R. S.; PUIT, M. **Fingerprint Development Techniques: Theory and Application**. 1<sup>a</sup> ed., cap. 1, John Wiley & Sons Ltd., p. 383-399, 2018.

BLEAY, S. M.; KELLY, P. F.; KING, R. S. P.; THORNGATED, S. G. A Comparative Evaluation of The Disulfur Dinitride Process for The Visualisation of Fingermarks on Metal Surfaces. **Science & Justice**, v. 59, n. 6, p. 606-621, 2019.

BOND J. W.; PHIL, D. Visualization of latent fingerprint corrosion of metallic surfaces. **Journal of Forensic Sciences**, v. 53, n. 4, p. 812-822, 2008a.

BOND, J. W.; PHIL, D. Visualization of Latent Fingerprint Corrosion of Brass, **Journal of Forensic Sciences**, v. 54, n. 5, p. 1034-1041, 2009.

BOND, J. W.; PHIL, D. The Thermodynamics of Latent Fingerprint Corrosion of Metal Elements and Alloys. **Journal of Forensic Sciences**, v. 53, n. 6, p. 1344-1352, 2008b.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Coimbra (Pt): Ed. ALMEIDA, p. 191-217, 1993.

BROWN, R. M. e HILLMAN, A. R. Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Physical Chemistry Chemical Physics**. V. 14, p. 8653–866, 2012.

BRUNSKI, J. B. Metals. In: RATNER, B D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 2<sup>a</sup> ed. Cap. 2 Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2004.

CADD, S.; ISLAM, M.; MANSON, P.; BLEAY, S. Fingerprint composition and aging: a literature review. **Science and Justice**, v. 55, p. 219-238, 2015.



CARREON-ALVAREZ, A., VALDERRAMA, R. C., MARTÍNEZ, J. A., ESTRADA-VARGAS, A., GÓMEZ-SALAZAR, S., et al., "Corrosion of Aluminum, Copper, Brass and Stainless Steel 304 in Tequila". **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 7877-7887, 2012.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

CHAMPOD, D.; LENNARD, C.; MARGOT, P.; STOILOVIC, M. **Fingerprints and other ridge skin impressions**. United States of America: CRC PRESS, 2004.

CHAUDHRY, A.U.; MITTAL, V.; MISHRA, B. Impedance Response of Nanocomposite Coatings Comprising of Polyvinyl Butyral and Haydale's Plasma Processed Graphene. **Progress in Organic Coatings**, v. 110, p. 97-103, 2017.

CHOI, J.; McDONAGH, A. M.; MAYNARD, P.; ROUX, C. Metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingerprint detection. **Forensic Science International**, v. 179, n. 2–3, p. 87-97, 2008.

CHRISTOFIDIS, G.; MORRISSEY, J.; BIRKETT, J. W. Detection of Fingermarks - Applicability to Metallic Surfaces: A Literature Review. **Journal Forensic Science**, p. 1-12, 2018.

COOPER-DUNN, A.; JONES, O.; BOND, J. W. The effect of varying the composition of fingerprint sweat deposits on the corrosion of brass and fingerprint visibility. **J. Forensic Sci.**, v. 62, n. 5, p. 1314-1319, 2017.

COSTA, C. V. Inovação em Biometria Forense: Polímeros Condutores Aplicados na Revelação de Impressões Digitais Latentes, 2020. 101 p. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – **Universidade Federal de Alagoas**. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2020c.

COSTA, C. V.; ASSIS, A. M. L.; FREITAS, J. D.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A. S. A low-potential electrochemical method for fast development of latent fingerprints on brass cartridge cases by electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Nano Select**, v. 1, p. 1-8, 2020a.

COSTA, C. V.; GAMA, L. I. L. M.; DAMASCENO, N. O.; ASSIS, A. M. L.; SOARES, W. M. G.; SILVA, R. C.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A. S. Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel. **Synthetic Metals**, v. 262, 2020b.

CROXTON, R. S.; BARON, M. G.; BUTLER, D.; KENT, T.; SEARS, V. G. Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. **Forensic Sci Int.** v. 15, n. 199(1-3), p. 93-102, 2010.

CROXTON, R. S.; BLEAY, S. M.; de PUIT, M. Composition and properties of fingermarks. In: BLEAY, S. M.; CROXTON, R. S.; PUIT, M. **Fingerprint Development Techniques: Theory and Application**. 1<sup>a</sup> ed., cap. 3, John Wiley & Sons Ltd., p. 383-399, 2018.

DAFYDD, H.; WILLIAMS, G.; BLEAY, S. Latent fingerprint visualization using a scanning Kelvin probe in conjunction with vacuum metal deposition. **J Forensic Sci.**, v. 59, n. 1, 2014.

DALUZ, H. M. **Fingerprint Analysis Laboratory Workbook**. London: CRC Press Taylor & Francis Group, 2015.

DHANDA, A.; PITSCH, H.; O'HAYRE, R. Diffusion Impedance Element Model for the Triple Phase Boundary. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 8, p. 877-884, 2011.

DURING, E. D. D. **Corrosion Atlas: A Collection of Illustrated Case Histories**. Elsevier, 2018.

FAN, M.; GAO, R.; ZOU, Y.; WANG, D.; BAI, N.; LI, G.; ZOU, X. An efficient nanostructured copper(I) sulfide-based hydrogen evolution electrocatalyst at neutral pH. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 366-373, 2016.

FERLONI, P.; MASTRAGOSTINO, M.; MENEGHELO, L. Impedance Analysis of Electronically Conducting Polymers. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 1, p. 27-33, 1996.

FERREIRA, B. R.; LIU, A. S.; CHO, L. Y. Behavior of Polypyrrole Film Chemically Polymerized with Lauric Acid on Copper Surface. **Materials Science Forum**, v. 930, p. 434-439, 2018.

Fingerprints and its Evolution as a Function of Time by GC/MS Analysis. **Journal of Forensic Sciences**. V. 56, n. 1, p. 102-108, 2011.

GIRELLI, C. M. A.; SEGATTO, B. R. Identification of a Suspect in a Murder Case through Recovery of Fingermarks from a Fired Cartridge Case. **Journal of Forensic Sciences**, v. 64, n. 5, p. 1520-1522, 2019.

GIRELLI, C. M. A.; VIEIRA, M. A.; SINGHC, K.; CUNHA, A. G.; FREITAS, J. C. C.; EMMERICHA, F. G. Recovery of Latente Fingermarks from Brass Cartridge Cases: Evaluation of Developers, Analysis of Surfaces and Internal Ballistic Effects. **Forensic Science International**, v. 290, p. 258-278, 2018.

GIROD, A.; RAMOTOWSKI, R.; WEYERMANN, C. Composition of fingerprint residue: A qualitative and quantitative review. **Forensic Science International**, v. 223, p. 10–24, 2012.

GIROD, A.; WEYERMANN, C. Lipid composition of fingerprint residue and donor classification using GC/MS. **Forensic Science International**, v. 238, p. 68–82, 2014.

GIROTTI, E. M.; De PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 358-368, 1999.

GOBBI, S. J.; GOBBI, V. J.; REINKE, G. Improvement of mechanical properties and corrosion resistance of 316L and 304 stainless steel by low temperature plasma cementation. **Revista Matéria**, v. 25, n. 2, 2020.

GONG, C.; HE, X.; YAN, X. Corrosion behavior of Mg–Ca–Zn alloys with high Zn content. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 152, p. 1-8, 2021.

GOROVEI, M. C.; BENEÁ, L. The Effect of Some Key Changes in the Chemistry of Water in Relation to Copper and Brass Corrosion Control. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 374, 2018.

HARRISON, J. A.; STRONACH, P. J. THE EFFECT OF SURFACE STRUCTURE ON METAL DEPOSITION REACTIONS. **J Electroanal. Chem**, v. 72, p. 239–242, 1976.

Hartzell-Baguley, B.; Hipp, R. E.; Neal R. Morgan, N. R.; Morgan, S. L. Chemical Composition of Latent Fingerprints by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. Na Experiment for an Instrumental Analysis Course. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 4, 2007.

HERNÁNDEZ, H. H.; REYNOSO, A. M. R.; GONZÁLEZ, J. C. T.; MORÁN, C. O. G.; HERNÁNDEZ, J. G. M.; RUIZ, A. M.; HERNÁNDEZ, J. M.; CRUZ, R. O. **Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels, Electrochemical Impedance Spectroscopy**, IntechOpen, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.94470.

HUYUNH, C.; HALÁMEK, J. Trends in fingerprint analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 328–336, 2016.

INZELT, G. Conducting polymers: past, present, future. **Journal Electrochemistry Science Engineering**, v. 8, n. 1, p. 3-37, 2018.

JIMÉNEZ, Y. S.; GIL, M. T.; GUERRA, M. T.; BALTES, L.S.; ROSCA, J. C. M. Interpretation of open circuit potential of two titanium alloys for a long-time immersion in physiological fluid. **Bulletin of the Transylvania University of Brasov**, v.2, n. 51, p. 97–204, 2009.

KASPER, S. P. **Latent Print Processing Guide**. Academic Press, 2016, ISBN 9780128035078.

KENT, T. Water content of latent fingerprints – Dispelling the myth. **Forensic Science International**, v. 266, p. 134–138, 2016.

LIN, C. H.; DUH, J. G. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5 wt.% NaCl solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 784–787, 2009.

LIU, A. S.; BEZERRA, K. M.; CHO, L. Y. Electrodeposition of Polypyrrole on Aluminum Alloy 2024-T3 From Dodecylbenzenesulfonic Acid Medium. **International Journal of Recent Scientific Research**, v. 8, n. 11, p. 21449-21454, 2017.

LIU, S.; PFLUG, M.; HOFSTETTER, R.; TAYLOR, M. The Effect of pH on Electrolyte Detection of Fingermarks on Cartridge Cases and Subsequent Microscopic Examination. **Journal of Forensic Sciences**, v. 60, n. 1, p. 186-192, 2015.

LIU, X.; ZHANG, D.; WANG, C.; WANG, X.; ZHAO, Z.; WU, M.; HUANG, J. C. Effect of grain boundary precipitation on corrosion of heating-aging treated Al-4.47Zn-2.13Mg-1.20Cu alloy. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 5815-5826, 2020.

MA, J.; LIU, X.; QU, W.; ZHOU, C. Corrosion Behavior of Detonation Gun Sprayed Al Coating on Sintered NFeB. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 24, n. 3, p. 394-400, 2015.

MANTIONE, D.; AGUA, I. DEL; SCHAAFSMA, W.; DIEZ-GARCIA, J.; CASTRO, B.; SARDON, H.; MECERREYES, D. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): GlycosAminoGlycan Aqueous Dispersions: Toward Electrically Conductive Bioactive Materials for Neural Interfaces. **Macromolecular Bioscience**, v. 16, n. 8, p. 1227-1238, 2016.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Springer, 2010.

MELAND, A.-K.; BEDEAUX, D.; KJELSTRUP, S. A Gerischer Phase Element in the Impedance Diagram of the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Anode. **J. Phys. Chem.**, v. 109, p. 21380-21388, 2005.

MELO, R. S.; MAIA, F. T. M. Avaliação do Uso de Circuitos Equivalentes na Análise por Impedância Eletroquímica de Revestimentos Anticorrosivos. **Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana**, n. 02, p. 2-9, 2015.

MENKUER, M.; OZKAZANC, H. Electrodeposition of Polypyrrole on Copper Surfaces in OXA-DBSA Mix Electrolyte and Their Corrosion Behaviour. **Progress in Organic Coatings**. v, 130, p. 149-157, 2019.

**Metrohm-Autolab** Application Note COR02: Corrosion Part 2 – Measurement of Corrosion Rates.

MORET, S.; SPINDLER, X.; LENNARD, C.; ROUX, C. Microscopic examination of fingerprint residues: Opportunities for fundamental studies. **Forensic Science International**, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.05.027>.

MUNSON, C.; WESTRE, S. Correlation Between Electrochemical Behavior and Neutral Salt Fog Corrosion on TCP Coated AA2024. **Nasf Surface Technology White Papers**, v. 84, n. 6, p. 1-11, 2020.

MURTHY, A. P.; THEERTHAGIRI, J.; MADHAVAN, J. Insights on Tafel Constant in the Analysis of Hydrogen Evolution Reaction. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 122, n. 42, p. 23943-23949, 2018.

NarayanMOHANTY, M.; SIKKA, R. Review on fingerprint-based identification system. **Materials Today: Proceedings**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.414>.

NIELSEN, J.; JACOBSEN, T.; WANDEL, M. Impedance of Porous IT-SOFC LSCF:CGO Composite Cathodes. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 7963–7974, 2011.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken, N.J: Wiley, 2008.

ÖZYILMAZ, A. T.; ERBIL, M.; YAZICI, B. Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, p. 47-54, 2004.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

PITERA, V. G.; SEARS, S. M.; BLEAY, S. P. Fingerprint visualisation on metal surfaces: An initial investigation of the influence of surface condition on process effectiveness. **Science & Justice**, v. 58, n. 5, p. 372-383, 2018.

PLIETH, W. **Electrochemistry for Materials Science**. Elsevier, 2008. <https://doi.org/10.1016/B978-044452792-9.50008-7>.

PRABAKARAN, E.; PILLAY, K. Nanomaterials for latent fingerprint detection: a review. **Journal of materials research and technology**, v. 12, p. 1856-1885, 2021.

PROCACCINI, R.; VÁZQUEZ, M.; CERÉ, S. Copper and brass aged at open circuit potential in slightly alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 28, p. 7324-7329, 2009.

QIN, G.; ZHANG, M.; ZHANG, Y.; ZHU, Y.; LIU, S.; WU, W.; ZHANG, X. Visualizing latent fingerprints by electrodeposition of metal nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 693, p. 122-126, 2013.

QUEZADA-CASTILLO, E.; AGUILAR-CASTRO, W.; QUEZADA-ALVÁN, B. Corrosion of galvanic pairs of dental alloys copper base with silver amalgams in artificial saliva. **Revista Matéria**, v. 24, n. 1, 2018.

RAMOS, A. S., VIEIRA, M. T. An efficient strategy to detect latent fingermarks on metallic surfaces. **Forensic Science International**, v. 217, p. 196–203, 2012.

REFAEY, S. A. M.; SCHWITZGEBEL, G.; SCHNEIDER, O. Electrochemical impedance studies on oxidative degradation, overoxidative degradation, deactivation and reactivation of conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 98, p. 183–192, 1999.

REN, Y. J.; ANISUR, M. R.; QIU, W.; HE, J. J.; AI-SAAD, S.; SINGH-RAMAN, R. K. Degradation of graphene coated copper in simulated proton exchange membrane fuel cell environment: Electrochemical impedance spectroscopy study. **Journal of Power Sources**, v. 362, p. 366-372, 2017.

RIBEIRO, A. S.; MORTIMER, R. J. Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. **Electrochemistry**. The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 21–49, 2016.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 529-546, 2015.

RIBEIRO, J. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta nas Investigações Eletroquímicas. **Rev. Virtual Quim.**, v. 12, n. 6, 2020.

RIOS, J. F.; CALDERÓN, J. A.; NOGUEIRA, R. P. Electrochemical behavior of copper in drinking water: evaluation of dissolution process at low anodic overpotential. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 7, 2011.

ROHATGI, R.; SODHI, G. S.; KAPOOR, A.K. Small particle reagent based on crystal violet dye for developing latent fingerprints on non-porous wet surfaces. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejfs.2014.08.005>.

RONCALI, J.; BLANCHARD, P.; FRÈRE, P. 3,4-Ethylendioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional p-conjugated systems. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 1589–1610, 2005.

ROSBORG, B.; KOSEC, T.; KRANJC, A.; PAN, J.; LEGAT, A. Electrochemical impedance spectroscopy of pure copper exposed in bentonite under toxic conditions. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 7862–7870, 2011.

SAPSTEAD, R. M.; CORDEN, N.; HILLMAN, A. R.; Latent Fingerprint Enhancement Via Conducting Electrochromic Copolymer Films of Pyrrole and 3,4-Ethylenedioxythiophene on Stainless Steel. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 119–128, 2015.

SAPSTEAD, R. M.; RYDER, K. S.; FULLARTON, C.; SKODA, M.; DALGLIESH, R. M.; WATKINS, E. B.; BEEBEE, C.; BARKER, R.; GLIDLED, A.; HILLMAN, A. R. Nanoscale control of interfacial processes for latent fingerprint enhancement. **The Royal Society of Chemistry**, v. 164, p. 391–410, 2013.

SEARS, V. G., BLEAY, S. M., BANDEY, H. L. & BOWMAN, V. J. "A Methodology for Fingerprint Research". **Science and Justice: Centre for Applied Science and Technology**, Home Office Science, Sandridge, v. 52, n. 3, p. 145-160, 2012.

SEKI, Y.; TAKAHASHI, M.; TAKASHIRI, M. Effects of different electrolytes and film thicknesses on structural and thermoelectric properties of electropolymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films. **RSC Advances**, v. 9, p. 15957–15965, 2019.

SHARIFIRAD, M.; OMRANI, A.; Ali ROSTAMI, A.; KHOSHROO, M. Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 645, n. 2, p. 149-158, 2010.

SIMGLA, N.; KAUR, M.; SOFAT, S. Automated latent fingerprint identification system: A review. **Forensic Science International**, v. 309, 2020.

SODHI, G. S.; KAUR, J. Physical developer method for detection of latent fingerprints: a review. **Egy. J. Forensic. Sci.**, v. 6, p. 44-47, 2016.

SOUZA, A. F.; CHO, L. Y.; LIU, A. S. Corrosion protection of 1020 steel by conducting films electrodeposited in methanesulfonic acid. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, v. 1, n. 1, p. 41-48, 2018.

SOUZA, F. S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 51, p. 642–649, 2009.

TAMAYO-SEPULVEDA, J. A.; VASQUEZ-ARROYAVE, F. A.; CALDERON-GUTIERREZ, J. A. Effect of aeration on Tafelian behavior of the carbon steel corrosion in acid sulfate medium. **Rev. fac. ing. univ**, n. 83, p. 36-42, 2017.

VADIVEL, R.; NIRMALA, M.; ANBUKUMARAN, K. Commonly available, everyday materials as non-conventional powders for the visualization of latent fingerprints. **Forensic Chemistry**, v. 24, 2021.

VAZ, E. L. S.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Uma Experiência de Corrosão Metálica em Meio Ácido. **Rev. Virtual Quim.**, v. 5, n. 4, p. 724-733, 2013.

WEYERMANN, C.; ROUX, C.; CHAMPOD, C. Initial results on the composition of fingerprints and its evolution as a function of time by GC/MS analysis. **J Forensic Sci.**, v. 56, n. 1, p. 102-108, 2011.

WIGHTMAN, G.; EMERY, F.; AUSTIN, C.; ANDERSSON, I.; HARCUS, L.; ARJU, G.; STEVEN, C. The interaction of fingermark deposits on metal surfaces and potential ways for visualization. **Forensic Science International**, v. 249, p. 241–254, 2015.

WILLIAMS S. F.; PULSIFER D. P.; SHALER R. C.; RAMOTOWSKI R. S.; BRAZELLE S.; LAKHTAKIA A. Comparison of the columnar-thin-film and vacuum-metal-deposition techniques to develop sebaceous fingermarks on nonporous substrates. **J Forensic Sci.**, v. 60, n. 2, p. 295-302, 2015.

WILLIAMS, G.; MCMURRAY, N. Latent fingermark visualisation using a scanning Kelvin probe, **Forensic Science International**, v. 167, p. 102-109, 2007.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Ed Usp, v. 49, p. 21-75, 2003. ISBN 978-8531407499.

XU, J.; ZHANG, Z.; ZHENG, X.; BOND, J. W. A Modified Electrostatic Adsorption Apparatus for Latent Fingerprint Development on Unfired Cartridge Cases. **Journal of Forensic Sciences**, v. 62, n. 3, p. 776-781, 2017.

YAMASHITA, B.; FRENCH, M.; et al. Latent print development. Cap. 7. In: **The Fingerprint Sourcebook**. Washington, DC: U.S. Dept. of Justice, Office of Justice Programs, National Institute of Justice, 2011.

ZHU, A.; WANGA, H.; SUNB, S.; ZHANGA, C. The Synthesis and Antistatic, Anticorrosive Properties of Polyaniline Composite Coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 122, p. 270-279, 2018.

ZULFAREEN, N.; VENUGOPAL, T.; KANNAN, K. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of brass in hydrochloric acid by N-(4-((4-benzhydryl piperazin-1-yl) methyl carbamoyl) phenyl) Furan-2-Carboxamide. **Int. J. Corros.**, p. 1-18, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/9372804>