

ANDRÉS MAURICIO RAMÍREZ RAMÍREZ

Sínteses Eletroquímicas de polímeros condutores baseados em polianilina para proteção contra corrosão de ligas metálicas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Exemplar revisado

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

São Carlos, 2013

***Quero dedicar este trabalho a Deus, família e amigos,
que além de não ser este seu sonho, sempre brindaram seu apoio e energia.***

***Agustina, Fanny, Soledad, Romina;
Já estou de volta em casa!***

La senda del guerrero

*Senda, camino estrecho
por donde sólo pisan los pasos del guerrero,
luchador incansable que va en busca de sus sueños,
por el camino agreste, que ilusiones agota.*

*Sólo los guerreros pueden ir por la senda,
ellos van cortando la maleza que al paso firme se opone,
esquivando los terrenos agrietados de desesperanzas
y de baches profundos que peligros propone.*

*La senda del guerrero es muchas veces un camino de sufrimiento,
pero él, estoicismo adquiere; aguanta y hasta aplomo conquista.*

*Cuando las arenas movedizas le avisan el fin,
se niega a la muerte, se aferra y se sujeta a las ramas u objetos para salvar su
vida,
y lo logra, así es el guerrero.*

*El guerrero es el hombre, valor y coraje en rededor.
Cuando un camino termina él sabe que empieza otro,
y va por la vía cargando más sueños que nutren su corazón.
La senda del guerrero es eterna como eternos son sus sueños.*

MARDAM

AGRADECIMENTOS

- Antes de tudo, quero agradecer a Deus por me dar saúde, coragem e a oportunidade de poder realizar meus sonhos.
- À família; minha esposa Fanny, filha Agustina, mãe Maria e irmã Romina, por sua entrega e ajuda em cumprir meu sonho.
- Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo, pela orientação e amizade.
- Ao grupo de Eletroquímica Interfacial, por todo seu apoio, durante o desenvolvimento de minha dissertação, com conselhos, força. Em especial a Kenia, Fernanda e Josias, por sua constante alegria e apoio.
- Aos todos os acadêmicos do IQSC-USP, por me dar a oportunidade, de assistir a cada umas de suas aulas e adquirir os conhecimentos que eles entregassem.
- A todo o pessoal do alojamento do bloco A, especial a Tarlei, Caio, João, Bizzorro, Techugo e Cintia por fazer aqueles finais de semana cheiros de muita alegria.
- A todos meus colegas de Instituto, especialmente; Gustavo, Julie, Arley, Sebastián. Pelo apoio recebido durante minha permanência.
- À família Barbosa de Oliveira, por todo o apoio até final deste processo. De todo coração muito obrigado.
- A CNPq pela bolsa de estudo.
- A CONICYT pela bolsa de estudo.
- Ao Brasil pela oportunidade de estudar.
- A todos e todas que fizeram parte de esta aventura, que me ajudarem em abrir as velas para este viaje, que hoje chega a um novo porto, mas ainda não acaba seu viaje.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a eletropolimerização de polímeros baseados em polianilinas e suas propriedades para a proteção contra a corrosão. Assim, foi utilizada a seguinte divisão: (i) estudo das sínteses eletroquímicas monitoradas espectrofotometria de UV-vis, utilizando perturbações potenciodinâmicas e potenciostáticas em diferentes concentrações monoméricas, sobre um eletrodo de ITO (óxido de titânio dopado com índio). Os resultados mostraram que durante as sínteses a polianilina (PAni) apresenta uma baixa formação de oligômeros e degradação. As sínteses de poli-o-metoxianilina apresentam uma maior quantidade de oligômeros, apresentando uma alta sinal de absorbância em 560 nm. Assim, os espectrociclovoltamogramas e espectropotenciogramas mostraram para todas as sínteses os potenciais onde ocorrem os processos formação de: bipolarons, radicais, oligômeros e a conversão de PAni entre as forma leucoesmeraldina e sal esmeraldina. Portanto, o monitoramento UV-vis foi considerado uma ferramenta muito útil e interessante para o entendimento de reações de polimerizações. (ii) A proteção contra a corrosão do aço 304 foi feita recobrando o mesmo com polímero por via eletroquímica (voltametria cíclica, **VC** e potenciostáticas, **Pot**), com otimizações de potencial, tempo de perturbação e número de ciclos, em soluções de elevadas concentrações monoméricas. Na primeira parte foi utilizado somente Ani; por VC foram observadas dois tipos de morfologia diferente. Na primeira, um filme e nanofibras, enquanto que para **Pot**, uma morfologia granular foi encontrada. As análises de corrosão mostraram que as melhores proteções foram obtidas para as seguintes condições: 0,05 – 1,15 V, por 15 ciclos, e 1,15 V, por 300 segundos. Esses filmes apresentaram deslocamento no potencial de corrosão, aumento na resistência de transferência de carga e potencial de circuito aberto elevado. Além disso, mantiveram uma superfície de aço livre de produto de corrosão. Assim, essas condições de sínteses foram reproduzidas para o-metoxianilina (OMA) e Poli(anilina-co-o-metoxianilina). A OMA sintetizada por **VC** apresentou a melhor proteção, deslocando o potencial de corrosão para valores anódicos e mantendo um potencial de circuito aberto elevado, devido à morfologia fechada de microfibras, não ocorrendo corrosão na superfície do aço.

ABSTRACT

The goal of the present work is to study the electropolymerization polymers of based on polianilines and their corrosion protection properties. So, the following division was applied: (i) study of the electrochemical synthesis coupled to a spectrophotometer of UV-vis. Using potentiostatic and potentiodynamic perturbations with different monomeric concentrations, on a ITO electrode (titanium oxide doped with Indium). The results show that polianiline (PAni) during the synthesis process present a low generation of oligomers and a null polymeric degradation. Whereas the synthesis of poli-o-metoxianilina presents an important concentration of oligomers, showing a high absorption signal in 560 nm. In this way, the spectroelectrochromograms and the spectropotentiograms showed for all the synthesis the potential were occur formation processes of: bi-polaron, radicals, oligomers and the transformation of PAni of the form leucoesmeraldina and esmeraldina salt. That's why the UV-vis monitoring process interesting for the understanding of polymerization reactions. (ii) the validations of corrosion protection of steel-304 were performed covering with polymer in a electrochemical way; cyclic voltammetric (VC) and potentiostatic (Pot), with variations of the potential, time and cycle numbers, in solution with high monomeric concentrations. The first part was just Ani. By VC two different types of growth morphology were observed; a granular film and nano fibers, while for Pot, the morphology were granular. The analysis of corrosion show that the best protections were achieved for: 0,05-1,15 V by 15 cycles of 1,15 V during 300 seconds. Those films present a shift on the corrosion potential, increasing the transfer resistance of charge in high open circuit potential, moreover, keeping the steel surface corrosion-free. Those conditions were reproduced for o-metoxianiline (OMA) e Poli (aniline-co-o-metoxianiline). The synthesized OMA by VC present a better protection, shifting to anodic values the corrosion potential and keeping a high open circuit potential, due to the morphology of the microfibers, not happening corrosion on the steel surface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática das diferentes formas de corrosão	22
Figura 1.2 – Diagrama esquemático do mecanismo de crescimento do filme de óxido sobre aço inoxidável 304 em ambiente aquoso de altas temperaturas.	24
Figura 1.3 – Representação gráfica do circuito equivalente associados à formação de óxido sobre Aço AISI 304.....	26
Figura 1.4 – (a) Circuito equivalente utilizado no modelo dos dados experimental de EIS com duas constantes de tempo. (b) Representação esquemática do filme de óxido de AISI 304 com corrosão por pite e respectiva interpretação física do circuito.....	26
figura 1.5 – Escalas de condutividade em comparação entre isolantes, semicondutores e condutores.....	30
Figura 1.6 – Interconversão das diferentes formas de PANi.....	32
Figura 1.7 – Voltograma da eletropolimerização PANi sobre o eletrodo de Pt desde uma solução 0,1 M monômero + 1.0 M a 20 mV^{-1} . (a) PANi, (b) POMA, (c) 3:1 (d) 1:1.....	33
Figura 1.8 – Via de reação da polimerização em eletrodo de carbono de baixa concentração de anilina em meio de pH neutro	34
Figura 2.1 – Representação das células eletroquímicas a serem utilizadas: (A) com eletrodo de trabalho de ITO com acompanhamento simultâneo por espectroscopia de UV-visível; (B) célula convencional para eletropolimerizações sobre eletrodos de aço; (C) Célula convencional tipo prensa constituída de policarbonato utilizada para os estudos de corrosão.....	41
Figura 2.2 – Representação gráfica de uma curva de polarização potenciodinâmica para aço 304 em meio de NaCl ao 3%	44
Figura 3.1 – Voltametria cíclica dos crescimentos eletroquímico de PANi sobre ITO, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração monomérica total de A) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, B) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e C) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, com uma velocidade	

de varredura de $0,020 \text{ Vs}^{-1}$. D) Transiente corrente tempo da PANi; (---) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (--) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e (---) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ 50

Figura 3.2 – Deconvolução do ultimo ciclo voltamétricos em sentido anódicos, para as sínteses de PANi feitas de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração monomérica total de A) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, B) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e C) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ 51

Figura 3.3 – Voltametria cíclica dos crescimentos eletroquímico de POMA sobre ITO, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração monomérica total de A) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, B) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e C) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, com uma velocidade de varredura de $0,020 \text{ Vs}^{-1}$. D) Transiente corrente tempo da PANi; (---) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (--) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e (---) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ 52

Figura 3.4 – (A) Estruturas tipo oxazine dos oligômeros de poli-o-metoxianilina. (B) gráfico de relação I_pB/I_pA em função do número de ciclos para a sínteses de POMA sobre ITO, para as três concentrações monoméricas estudadas; (---) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (--) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e (---) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ 53

Figura 3.5 – Voltametria cíclica dos crescimentos eletroquímico de filmes poliméricos sobre ITO, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração monomérica total de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de Ani:OMA em razões; A) 3:1, B) 1:1 e C) 1:3, com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . D) Transiente corrente tempo dos filmes poliméricos; (—) 3:1, (—) 1:1 e (—) 1:3 55

Figura 3.6 – gráfico de relação I_pB/I_pA em função do número de ciclos para a sínteses dos copolímeros Ani:OMA sobre ITO, para as três razões monoméricas estudadas; (—) 3:1, (—) 1:1 e (—) 1:3..... 56

Figura 3.7 – (A) Espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo no crescimento eletroquímico da polianilina sobre ITO, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de polianilina, com uma velocidade de varredura de $0,020 \text{ Vs}^{-1}$; (B) vista de acima o espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo do crescimento da anilina, (C) rimeiro ciclo voltamétricos do crescimento de PANi sobre ITO. 57

Figura 3.8 – (A) Espectrociclovoltamograma UV-Vis do ultimo ciclo no crescimento eletroquímico da polianilina sobre ITO, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de

H₂SO₄ com uma concentração 0,4 mol L⁻¹ de anilina, com uma velocidade de varredura de 0,020 Vs⁻¹; (B) vista superior do espectrociclovoltamograma UV-Vis do ultimo ciclo do crescimento da polianilina, (C) ultimo ciclo voltamétricos do crescimento de PANi sobre ITO 58

Figura 3.9 – Espectropotenciograma UV-Vis do crescimento eletroquímico da polianilina sobre ITO, por um tempo de 600 segundos partir de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração. (A) 0,1 mol L⁻¹ e (C) 0,4 mol L⁻¹ de anilina. Vista superior da espectropotenciometria UV-Vis dos 600 segundos do crescimento da polianilina a partir de uma solução que contém; (B) 0,1 mol L⁻¹ e (D) 0,4 mol L⁻¹ de anilina. (E) Transiente corrente-tempo do crescimento de PANi sobre ITO a partir de uma solução que contém (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,4 mol L⁻¹..... 59

Figura 3.10 – (A) Espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo no crescimento eletroquímico da poli-o-metoxianilina sobre ITO, a partir de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração 0,1 mol L⁻¹ de o-metoxianilina, com uma velocidade de varredura de 0,020 Vs⁻¹; (B) vista superior do espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo do crescimento da anilina, (C) primeiro ciclo voltamétricos do crescimento de PANi sobre ITO. 60

Figura 3.11 – Espectrociclovoltamograma UV-Vis do ultimo ciclo do crescimento eletroquímico da poli-o-metoxianilina sobre ITO, com uma velocidade de varredura de 0,020 V s⁻¹, a partir de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração. (A) 0,4 mol L⁻¹ e (C) 0,1 mol L⁻¹ de o-metoxianilina. Vista superior da espectrociclovoltamograma UV-Vis do crescimento da poli-o-metoxianilina a partir de uma solução que contém; (B) 0,4 mol L⁻¹ e (D) 0,1 mol L⁻¹ de o-metoxianilina. (E) último ciclo voltamétricos do crescimento de PANi sobre ITO a partir de uma solução que contém; (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,4 mol L⁻¹ 62

Figura 3.12 – Espectropotenciograma UV-Vis do crescimento eletroquímico da poli-o-metoxianilina sobre ITO, por um tempo de 600 segundos partir de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração. (A) 0,1 mol L⁻¹ e (C) 0,4 mol L⁻¹ de o-metoxianilina. Vista superior da espectropotenciograma UV-Vis dos 600 segundos do crescimento da poli-o-metoxianilina a partir de uma solução que contém; (B) 0,1 mol L⁻¹ e (D) 0,4 mol L⁻¹ de o-metoxianilina. (E) Transiente corrente-tempo do

crescimento de POMA sobre ITO a partir de uma solução que contém; (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,4 mol L⁻¹ 63

Figura 3.13 – Espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo do crescimento eletroquímico dos filmes poliméricos sobre ITO, com uma velocidade de varredura de 0,020 V s⁻¹, a partir de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração 0,4 mol L⁻¹ total dos monômeros Ani:OMA em razões; (A) 1:3 e (C) 3:1. Vista superior da espectrociclovoltamograma UV-Vis do crescimento dos filmes poliméricos a partir de uma das razões Ani:OMA; (B) 1:3 e (D) 3:1. (E) primeiro ciclo voltamétricos do crescimento dos filmes poliméricos sobre ITO a partir de uma solução que contém razões Ani:OMA; (—) 3:1, (—) 1:3..... 65

Figura 3.14 – Espectrociclovoltamograma UV-Vis do ultimo ciclo do crescimento eletroquímico dos filmes poliméricos sobre ITO, com uma velocidade de varredura de 0,020 Vs⁻¹, a partir de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração total de 0,4 mol L⁻¹ dos monômeros Ani:OMA em razões; (A) 1:3 e (C) 3:1. Vista superior da espectrociclovoltamograma UV-Vis do crescimento dos filmes poliméricos a partir de uma das razões Ani:OMA; (B) 1:3, (D) 3:1 e (F)1:1. (E) ultimo ciclo voltamétricos do crescimento dos filmes poliméricos sobre ITO a partir de uma solução que contém razões Ani:OMA; (—) 3:1, (—) 1:3 e (—) 1:1..... 67

Figura 3.15 – Espectropotenciograma UV-Vis do crescimento eletroquímico dos filmes poliméricos sobre ITO, por um tempo de 600 segundos, a partir de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração total de 0,4 mol L⁻¹ dos monômeros Ani:OMA em razões; (A) 3:1, (C) 1:1 e (E) 1:3. Vista superior da espectropotenciograma UV-Vis do crescimento dos filmes poliméricos a partir de uma das razões Ani:OMA; (B) 3:1, (C) 1:1 e (E)1:3. (F) Transiente corrente-tempo do crescimento de filmes poliméricos sobre ITO que contém razões Ani:OMA; ; (—) 3:1, (—) 1:1 e (—) 1:3..... 68

Figura 3.16 – Espectros na região do UV-Vis, para as soluções finais de cada sínteses descrita acima..... 69

Figura 3.17 – Voltametrias Cíclicas dos filmes de polianilina sintetizados por; (A) voltametria cíclica com uma concentração de anilina de: (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25

mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹. (B) Potenciostática, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹ 70

Figura 3.18 – Voltametrias Cíclicas dos filmes de poli-o-metoxianilina sintetizados por; (A) voltametria cíclica com uma concentração de o-metoxianilina de, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹. (B) Potenciostática, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹..... 71

Figura 3.19 – Voltametrias Cíclicas dos filmes obtidos das misturas em solução dos monômeros Ani:OMA, a partir de uma solução que contém uma concentração monomérica total de 0,4 mol L⁻¹, sintetizada por; (A) voltametria cíclica (—) 3:1, (—) 1:1 e (—) 1:3. (B) Potenciostática, (—) 3:1, (—) 1:1 e (—) 1:3..... 72

Figura 3.20 – Espectros na região do UV-Vis dos filmes de polianilina por voltametria cíclica, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹. Potenciostática, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹..... 73

Figura 3.21 – Espectros na região do UV-Vis dos filmes de poli-o-metoxianilina por voltametria cíclica, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹. Potenciostática, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹ 74

Figura 3.22 – Espectros na região do UV-Vis dos filmes sintetizados em base das soluções misturadas de Ani:OMA, por (A) voltametria cíclica; (—) Ani, (—) 3:1, (—) 1:1, (—) 1:3 e (—) OMA. Potenciostática; (—) Ani, (—) 3:1, (—) 1:1, (—) 1:3 e (—) OMA 75

Figura 3.23 – imagem de microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 20.000 X do filme de anilina sintetizado por (A) voltametria cíclica com uma concentração de anilina de 0,1 mol L⁻¹ e (B) potenciostática a partir de uma concentração monomérica de 0,4 mol L⁻¹ 77

Figura 3.24 – imagem de microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 20.000 X do filme de o-metoxianilina sintetizado por voltametria cíclica com uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ de o-metoxianilina em solução e (B) potenciostaticamente para filmes sintetizados a partir de uma solução de 0,4 mol L⁻¹ o-metoxianilina 79

Figura 3.25 – imagem de microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 20.000 X do filme obtidos desde uma solução Ani:OMA 1:1 com concentração total de 0,4 mol L ⁻¹ : (A) Voltametria cíclica e (B) Potenciostática	80
Figura 4.1 – Perfil voltamétrico do aço 304 numa solução que contem 1,0 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	84
Figura 4.2 – Eletropolimerização da anilina por voltametria cíclica em uma janela de 0.05 a 1.15 V. utilizando uma solução que contem 1,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e de 0.4 mol L ⁻¹ anilina, a uma velocidade de 20 mV s ⁻¹ , com números de ciclos de; (A) 5, (B) 10 e (C) 15. Transiente corrente Ia – número de Ciclos (*) A1, (*) A2 e (*) A3	85
Figura 4.3 – Eletropolimerização da anilina por voltametria cíclica em uma janela de 0.05 a 1.25 V. utilizando uma solução que contem 1,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e de 0.4 mol L ⁻¹ anilina, a uma velocidade de 20 mV s ⁻¹ , com números de ciclos de; (A) 5, (B) 10, (C) 15 e (D) 20 ciclos	87
Figura 4.4 – (A) Transiente corrente Ia – número de Ciclos para (*) A4, (*) A5 e (*) A6. utilizando uma solução que contem 1,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e de 0.4 mol L ⁻¹ anilina, a uma velocidade de 20 mV s ⁻¹ . (B) Fotografia ótica do filme sintetizado com 20 ciclos.....	88
Figura 4.5 – Transiente corrente – tempo da eletropolimerização da anilina utilizando uma solução que contem 1,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e de 0.4 mol L ⁻¹ anilina. (A) A7, (B) A8, (C) A9 e (D) A10.....	89
Figura 4.6 – Voltametria cíclica dos filmes de polianilina sintetizados por voltametria cíclica; (A) A1, (B) A2, (C) A3, (D) A4, (E) A5 e (F)A6	90
Figura 4.7 – Voltametria cíclica dos filmes de polianilina sintetizados potenciostaticamente (A) A7, (B) A8, (C) A9 e (D) A10.....	91
Figura 4.8 – Espectro na região infravermelho dos filmes polianilina (A) A2, (B) A6, (C) A7 e (D) A10.....	92
Figura 4.9 – micrografias do microscópio óptico dos filmes polianilina; (A) A2, (B) A6, (C) A7 e (D) A8	94
Figura 4.10 – micrografias de MEV dos filmes de PANi sintetizados por (A) A2 e (B) A8	95

Figura 4.11 – (A) micrografia de MEV da amostra A6. (B) esquema da formação da nanofibras a partir do oligômero.....	95
Figura 4.12 – Curvas de polarização potenciodinâmica para os filmes obtidos a partir de uma solução que contém $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de monômero. Para (A); (—) A1, (—) A2, (—) A3. Para (B); (—) A4, (—) A5 e (—) A6. Para (C); (—) A7 e (—) A8. No fim, (D); (—) A9 E (—)A10.....	98
Figura 4.13 – micrografias do microscópio óptico após polarização potenciodinâmica dos filmes polianilina (A) A2 e (B) A9.....	99
Figura 4.14 – transiente de potencial-tempo, correspondente ao potencial circuito aberto dos filmes sintetizados eletroquimicamente em; (A) 1 hora e (B) durante 180 horas	100
Figura 4.15 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (C) $\theta - \log f$, (D) $\log Z - \log f$, do comportamento do aço descoberto mergulhado numa solução de 3% de NaCl. (B) micrografia ótica da superfície do aço após 168 horas	101
Figura 4.16 – (A) Circuito equivalente. Gráfico de (B) Nyquist e Bode; (C) $\theta - \log f$, (D) $\log Z - \log f$, do comportamento da primeira hora dos filmes poliméricos sintetizados por voltametria cíclica mergulhado numa solução de 3% de NaCl	103
Figura 4.17 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (C) $\theta - \log f$, (D) $\log Z - \log f$, do comportamento após 168 horas dos filmes poliméricos sintetizados por voltametria cíclica mergulhado numa solução de 3% de NaCl. (B) micrografia ótica da superfície do aço após 168 horas sem o filme da amostra A2.....	104
Figura 4.18 – micrografias óticas da superfície do aço pós retirar o filme depois do ficar imerso por 180 horas em NaCl (A) A1, (B) A4	106
Figura 4.19 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode (C) $\theta - \log f$, (D) $\log Z - \log f$, da amostra 6 mergulhada numa solução de 3% de NaCl. (B) micrografia ótica da superfície do aço após 168 horas sem o filme da amostra A6.....	107
Figura 4.20 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (C) $\theta - \log f$, (D) $\log Z - \log f$, do comportamento da primeira hora dos filmes sintetizados potenciostaticamente mergulhado numa solução de 3% de NaCl.....	108

Figura 4.21 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode (B) $\theta - \log f$, (C) $\log Z - \log f$, do comportamento dos filmes sintetizados potenciostaticamente após 168 horas mergulhado numa solução de 3% de NaCl.....	109
Figura 4.22 – micrografias após da impedância para Aço sem recobrimento após impedância para amostras sintetizadas potenciostaticamente (A) A7, (B) A8, (C) A9 e (D) A10	110
Figura 5.1 – Eletropolimerização por voltametria cíclica no intervalo de 0.05 a 1.15 V. por 15 ciclos de: (A) o-metoxianilina. As mistura monomérica de Ani:OMA tem uma razão: (B) 3:1, (C) 1:1 e (D) 1:3. Fotografias filmes; (E) POMA, (F) 3:1, (G) 1:1 e (H) 1:3	114
Figura 5.2 – Transiente corrente IA – número de Ciclos para os filmes (*) B1, (*) B2, (*) B3 e (*) B4, obtidos por voltametria cíclica	115
Figura 5.3 – Eletropolimerização potenciostaticamente ao potencial fixo de 1.15 V por 300 segundos de: (A) B5 (B) B6, (C) B7 e (D) B8	116
Figura 5.4 – Voltametria cíclica dos filmes sintetizados por voltametria cíclica de 0.05 a 1.15 V.; (A)B1, (B)B2, (C)B3 e (D)B4	117
Figura 5.5 – Voltametria cíclica dos filmes sintetizados potenciostaticamente a 1.15 V; (A)B5, (B)B6, (C)B7 e (D)B8.....	118
Figura 5.6 – Espectro na região infravermelho dos filmes: (A) B1, (B) B2, (C) B7 e (D) B8	119
Figura 5.7 – micrografias do microscópio óptico dos filmes das amostras (A) OMA VC e (B) 3-1 PT.....	120
Figura 5.8 – Micrografias MEV dos filmes de (A) B1 (B) B1 aumentado 20 Kx (C) B6 (D) B5	121
Figura 5.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica para os filmes obtidos; Curvas de polarização potenciodinâmica para os filmes obtidos; (A) (—) B1, (—) B2, (—) B3, (—) B4 e (—) aço descoberto. Para (B); (—) B5, (—) B6 (—) B7 e (—) B8 e (—) aço descoberto	123
Figura 5.10 – micrografias do microscópio óptico após polarização potenciodinâmica dos filmes POMA (A) B1 e (B) B5	125

Figura 5.11 – transiente de potencial-tempo, correspondente ao potencial circuito aberto dos filmes sintetizados eletroquimicamente em; (A) 1 hora e (B) durante 180 horas	125
Figura 5.12 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (B) $\theta - \log f$, (C) $\log Z - \log f$, do comportamento dos filmes sintetizados por voltametria cíclica após 1 horas mergulhado numa solução de 3% de NaCl.....	128
Figura 5.13 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (C) $\theta - \log f$, (D) $\log Z - \log f$, do comportamento dos filmes sintetizados potenciostaticamente após 1 horas mergulhado numa solução de 3% de NaCl. (B) Circuito equivalente para amostra B5.....	129
Figura 5.14 – (A) Circuito Equivalente utilizado após 168 horas de mergulho. Gráfico de (B) Nyquist e Bode; (C) $\theta - \log f$, (D) $\log Z - \log f$, do comportamento dos filmes sintetizados por voltametria cíclica após 168 horas mergulhado numa solução de 3% de NaCl.....	131
Figura 5.15 – micrografias após da impedância da superfície do aço sem filme; (A) B1, (B) B2.....	132
Figura 5.16 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode(B) $\theta - \log f$, (C) $\log Z - \log f$, do comportamento dos filmes sintetizados potenciostaticamente após 168 horas mergulhado numa solução de 3% de NaCl.....	1333
Figura 5.17 – micrografias após da impedância da superfície do aço sem filme; (A)B6, (B)B8, (C)B5 e (D)B7	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Descrição porcentual dos principais elementos constituintes dos aços inoxidáveis.....	24
Tabela 1.2 – Tipos de conformações apresentadas por um copolímero.....	29
Tabela 2.1 – Composição nominal e as obtidos por EDX do Aço 304 / % atômico	39
Tabela 3.1 – Potenciais e correntes da polianilina, poli-o-metoxianilina para o primeiro pico de oxidação.....	49
Tabela 4.1 – Resumo das amostras sintetizadas por voltametria cíclica e potencial constante	83
Tabela 4.2 – Dados obtidos da polarização potenciodinâmica dos distintos filmes de PAni sintetizados de maneira eletroquímica sobre aço-304.....	97
Tabela 4.3 – parâmetros espectroscopia impedância eletroquímica a partir do ajuste de circuitos equivalentes para os filmes de polianilina submerso numa solução de NaCl ao 3%.....	102
Tabela 5.1 – Resumo das amostras sintetizadas eletroquimicamente por voltametria cíclica e potencioestaticamente	113
Tabela 5.2 – Dados obtidos da polarização potenciodinâmica dos distintos filmes de POMA e copolímeros Ani/OMA sintetizados de maneira eletroquímica sobre aço-304.....	123
Tabela 5.3 – parâmetros espectroscopia impedância eletroquímica a partir do ajuste de circuitos equivalentes para os filmes na primeira hora de mergulho.....	127
Tabela 5.4 – parâmetros espectroscopia impedância eletroquímica a partir do ajuste de circuitos equivalentes para os filmes após 168 horas de mergulho.....	130

ÍNDICE

Dedicatória	2
Epígrafe	3
Agradecimentos.....	4
Resumo	5
Abstract	6
Lista de figuras.....	7
Lista de tabelas	16
Índice	17
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	21
<i>1.1 Corrosão.....</i>	21
<i>1.2 Aços</i>	23
<i>1.3 Recobrimentos metálicos</i>	27
<i>1.4 Recobrimentos poliméricos</i>	28
<i>1.5 Polianilina e seus derivados</i>	31
<i>1.6 Objetivos e metas</i>	37
CAPÍTULO II – EXPERIMENTAL.....	38
<i>2.1 Construção e tratamento prévio dos eletrodos</i>	38
2.1.1 Óxido de titânio dopado com índio (ITO)	38
2.1.2 Aço inoxidável AISI 304	38
2.1.3 Contra eletrodo.....	39
2.1.4 Eletrodo de referência	39
<i>2.2 Reagente e soluções</i>	39
<i>2.3 Células eletroquímicas</i>	40
<i>2.4 Sínteses eletroquímicas</i>	41
2.4.1 Eletropolimerização sobre eletrodo de ITO.....	42

2.4.2 Eletropolimerização de polímeros condutores sobre eletrodo de aço	
304	42
2.5 Caracterizações	42
2.5.1 Respostas eletroquímicas	42
2.5.1.1 Voltametria cíclica – VC.....	42
2.5.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica EIS	43
2.5.1.3 Polarização potenciodinâmica	44
2.5.2 Espectroscopia na região UV-vis.....	45
2.5.3 Espectroscopia na região infravermelha	45
2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	46
CAPÍTULO III – SÍNTESE DE PANI, POMA E COPOLÍMEROS COM	
MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO UV-VIS <i>IN SITU</i>	47
3.1 Crescimento eletroquímico.....	48
3.1.1 PANi	48
3.1.2 POMA.....	51
3.1.3 Mistura de Ani:OMA	54
3.2 Monitoramento UV-vis	56
3.2.1 PANi	56
3.2.2 POMA.....	61
3.2.3 Mistura de Ani:OMA	64
3.3 Caracterizações	71
3.3.1 Resposta eletroquímica	71
3.3.1.1 Voltametria Cíclica	71
3.3.2 Espectroscopia UV-vis.....	74
3.3.3 Microscopia eletrônica de Varredura	76
3.4 Conclusões parciais	81

CAPÍTULO IV – DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE PANI SOBRE AÇO 304 E A	
 PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO	82
4.1 Sínteses	83
4.1.1 Eletropolimerização por voltametria cíclica	83
4.1.2 Eletropolimerização potencioestática	86
4.2 Caracterizações	88
4.2.1 Caracterizações eletroquímicas	88
4.2.1.1 Voltametria cíclicas	88
4.2.2 Caracterizações Espectroscópicas	91
4.2.2.1 Espectroscopia na região infravermelho	91
4.2.3 Caracterizações morfológicas.....	93
4.2.3.1 Microscópio Óptico	93
4.2.3.2 Microscopia de varredura eletrônica.....	93
4.3 Estudo de corrosão	96
4.3.1 Polarização potenciodinâmica	96
4.3.2 Potencial de circuito aberto.....	98
4.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	100
4.4 Conclusões parciais	111
CAPÍTULO V – DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE POMA E COPOLÍMEROS	
SOBRE AÇO 304 E A PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO	112
5.1 Sínteses	112
5.1.1 Eletropolimerização por voltametria cíclica	113
5.1.2 Eletropolimerização potencioestática	114
5.2 Caracterizações	116
5.2.1 Caracterizações eletroquímicas	116
5.2.1.1 Voltametria cíclicas	116
5.2.2 Caracterizações Espectroscópicas	119
5.2.2.1 Espectroscopia na região infravermelho	119

5.2.3 Caracterizações morfológicas.....	122
5.2.3.1 Microscópio Óptico.....	122
5.2.3.2 Microscopia de varredura eletrônica.....	122
5.3 Estudo de corrosão	122
5.3.1 Polarização potenciodinâmica.....	122
5.3.2 Potencial de circuito aberto.....	126
5.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	126
5.4 Conclusões parciais	135
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	136
6.1 Conclusões	136
6.2 Perspectivas de trabalhos futuros	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

Capítulo I

Introdução

1.1. CORROSÃO

A deterioração dos materiais é um processo espontâneo, que pode ainda ser intensificado devido às constantes solicitações mecânicas às quais são submetidos e por fatores ambientais como atrito, temperatura, pressão, exposição a agentes químicos, dentre outros. Estes tipos de variáveis causam sobre a superfície do material o processo de corrosão, para qualquer material, e especialmente, no caso dos metais, como o processo de deterioração por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos.¹

A corrosão ocorre principalmente na superfície do material e tem como principal característica a transferência de elétrons entre este e o meio agressivo, o qual resulta na oxidação deste (Eq. 1.1)



Na Figura 1.1 estão representados os tipos de corrosão que os materiais podem apresentar. As corrosões por placas, alveolar e puntiforme são muitas vezes consideradas como uma só, pois ocorre na superfície do material. Os outros tipos de corrosão são bem definidos de um ponto de vista de seu mecanismo de ocorrência, apresentando características distintas entre si, levando a uma clara diferenciação. Os mecanismos de

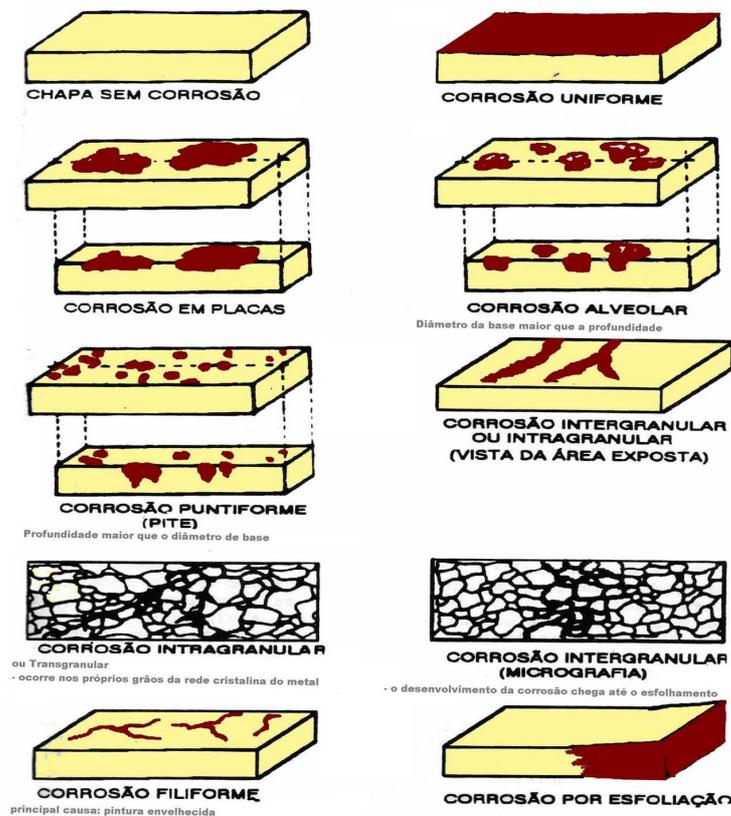


Figura 1.1 –Representação esquemática das diferentes formas de corrosão.¹

corrosão variam de acordo com o meio corrosivo a que estão expostos, podendo ser classificados como químicos e eletroquímicos. Há uma diferença clara entre estes dois tipos de corrosão, já que este último envolve uma transferência eletrônica na interface.

Os processos de corrosão levam a prejuízos econômicos importantes, já que estruturas danificadas precisam ser substituídas ou reparadas. Geralmente, as indústrias que contabilizam maiores perdas por processos de corrosão são as químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, entre outras¹.

O Instituto de Metais Não Ferrosos² (ICZ) publicou em 2011 que os gastos de corrosão no Brasil foram de 40.200 milhões de dólares, o que implica um 3% do PIB, enquanto que para Estados Unidos gastaram 276.000 milhões de dólares em corrosão. Assim, encontrar formas de proteção tem sido umas das prioridades dos pesquisadores

nessas áreas, o que pode ser visto pelo exponencial dos estudos proteção contra a corrosão durante os últimos anos.³

Os principais estudos sobre a corrosão envolvem variáveis relacionadas ao tipos de proteções, as quais podem ser classificadas em três tipos. *(i)* variáveis dependentes do material metálico (basicamente é feito um histórico sobre os materiais desde sua obtenção até sua instalação, tipos de soldas utilizadas, entre outros fatores); *(ii)* variáveis dependentes do meio corrosivo (são observadas a acidez, pressão, teor de oxigênio, entre outros); *(iii)* variáveis dependentes da forma de emprego (interação que o material apresenta com o meio onde se encontra instalado, que pode ser sobre o solo, subterrâneo, imerso na água, entre outros, e se há movimentação do material). Esta última variável foi classificada por Vernom⁴⁵ quanto ao tipo de ambiente onde as mesmas são utilizadas de acordo com os seguintes símbolos: *i) A (atmosfera), ii) W (submersa em água) e iii) G (subterrânea).*

Com base nas variáveis anteriormente mencionadas, foram desenvolvidos métodos para combater a corrosão, variáveis como custo de aplicação e manutenção são fatores a serem considerados para decidir se o método apresenta uma relação custo/benefício favorável. Dois principais avanços neste interim foi a adição de outras espécies metálicas à estrutura cristalina do ferro, formando um material denominado aço, o qual pode apresentar propriedades que reduzem a corrosão.

1.2. AÇOS

Os aços são uns dos mais importantes tipos de materiais que apresentam resistência contra a corrosão, sendo utilizados para a fabricação de diversas estruturas nas indústrias e ferramentas de trabalho. Os diversos tipos de aços possuem diferentes composições químicas, que podem ser compostos metálicos ou não metálicos, em variadas proporções. Dentre os diversos tipos de ligas de aços, uma classe muito utilizada são os aços inoxidáveis. A Tabela 1.1 apresenta distintos tipos de aço inoxidáveis, que se podem classificar em três classes; austeníticos, martensíticos e ferríticos⁵.

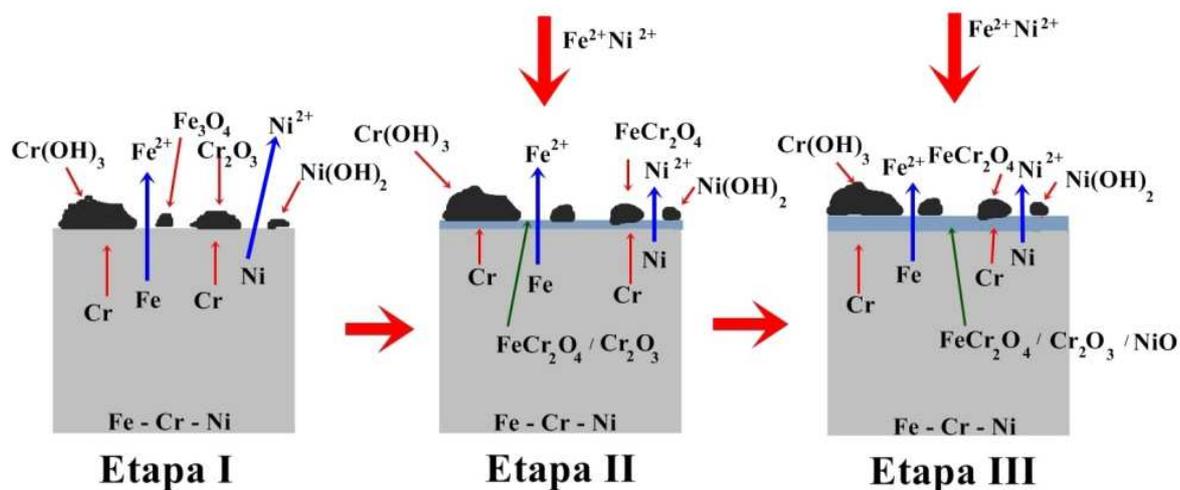


Figura 1.2 – Diagrama esquemático do mecanismo de crescimento do filme de óxido sobre aço inoxidável 304 em ambiente aquoso de altas temperaturas.⁶

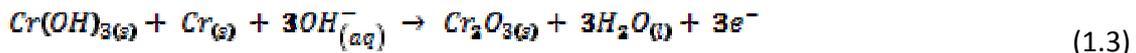
Tabela 1.1 – Descrição percentual dos principais elementos constituintes dos aços inoxidáveis

Teores dos constituintes das ligas em %								
Classes	Tipo	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni
Austeníticos	AISI 304	0.08	2.00	1.00	0.03	0.04	19.00	9.00
	AISI 316*	0.08	2.00	1.00	0.03	0.04	17.00	12.50
Martensíticos	AISI 410	0.15	1.00	1.00	0.03	0.03	12.50	
	AISI 420	0.15	1.00	1.00	0.03	0.03	13.00	
Ferríticos	AISI 430	0.12	1.25	1.00	0.03	0.04	17.00	
	AISI 439	0.17	1.00	1.00	0.03	0.03	18.00	

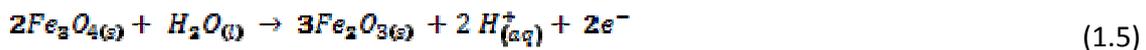
*Possui 3% de molibdênio em sua composição

Dentro dos diferentes tipos de aços apresentadas na Tabela 1.1, os austeníticos são os que apresentam melhores respostas frente à corrosão. Este comportamento se deve à presença dos elementos cromo e níquel, os quais protegem a superfície do aço pela formação de um óxido protetor. Xu, Wu e Han⁶ esquematizam a formação do óxido na superfície de uma amostra de aço em solução aquosa, a altas temperaturas, por um mecanismo constituído por três etapas (Fig. 1.2). Os autores observaram que numa

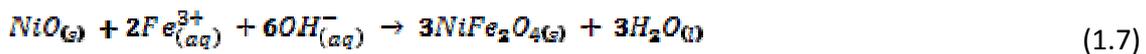
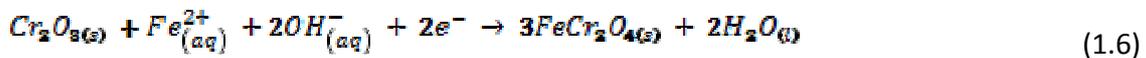
primeiro momento o cromo na presente na superfície reage com os grupos OH⁻ presentes na solução, formando o hidróxido de cromo III, o qual começa a se adere na superfície, para posteriormente formar um óxido protetor como:



A equação 1.4 (Eq. 1.4) também é aplicável ao níquel presente na liga, formando, neste caso, óxido de níquel II, pela desidratação pelo hidróxido correspondente:



Os óxidos NiO e Cr₂O₃ formados, localizados próximos ao substrato metálico (Fe), geram mais dois óxidos,



Este mecanismo de formação da camada de óxido protetor também é citado por Mohammadi *et al.*⁷, que, assim como Xu, Wu e Han⁶, realizaram estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para obter tais resultados. Ambos os trabalhos apresentaram um circuito equivalente idêntico para realizar as análises de impedância (Fig. 1.3); os elementos de circuito utilizados são uma resistência da solução (R_s), uma resistência e um elemento de fase constante (R1 e Q1) representando a dupla camada elétrica formada entre o metal e a solução, e outros dois destes elementos (R2 e Q2) representando o filme de óxido formado na superfície da liga de aço.

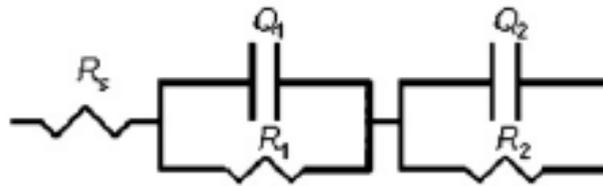


Figura 1.3 – Representação gráfica do circuito equivalente associados à formação de óxido sobre Aço AISI 304.⁷

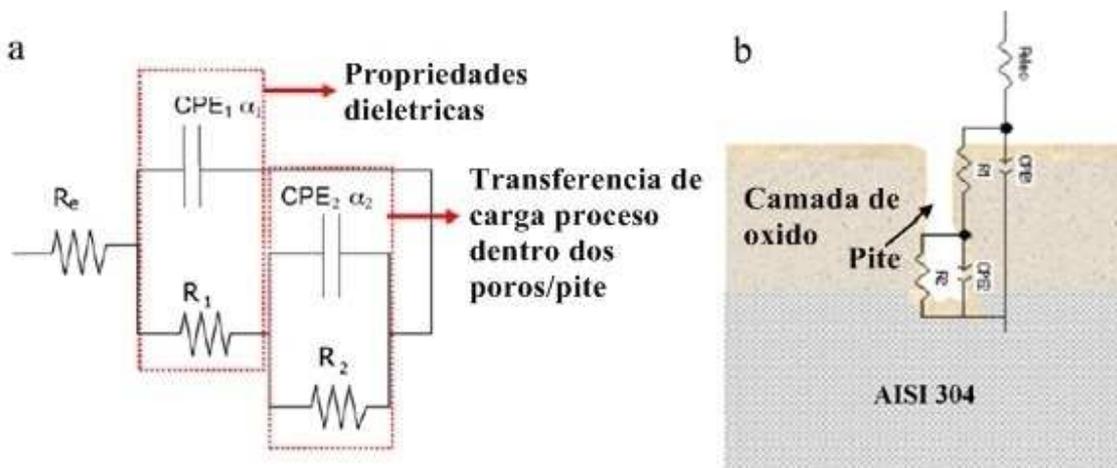


Figura 1.4 – (a) Circuito equivalente utilizado no modelo dos dados experimental de EIS, com duas constantes de tempo. (b) Representação esquemática do filme de óxido sobre AISI 304, com corrosão por pite e a respectiva interpretação física do circuito.⁸

Contudo, as ligas de aços inoxidáveis austeníticos são, de forma geral, suscetíveis à corrosão por íons cloretos⁹; os aço AISI-304 sofrem corrosão por pite⁸, os quais se apresentam por um ataque em forma angulosa, e com profundidade em geral maior do que o seu diâmetro.

O estudo deste tipo de corrosão foi feito por Freire *et al.*⁸ os quais utilizaram EIS para tal estudo, analisando os dados por meio do circuito equivalente da Fig. 1.4. Por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), os autores observaram que os pite formados na superfície da liga continham altas concentrações de MnS. Este comportamento também foi apontado por outros autores¹⁰⁻¹², os quais explicaram que o Mn presente na liga, após oxidação, reage com os íons cloreto da solução e forma um sal de $MnCl_2$; este último composto se difunde pela solução. A reação do S forma espécies

solúveis e provoca a acidificação do meio, deixando exposto novamente o material protegido, que posteriormente formará novamente a camada passivante de óxido. Contudo, pode-se melhorar a resistência à corrosão intergranular aumentando-se as quantidades de Cr (para 21,5%), níquel (para 12%), manganês (para 5%), além da adição de nióbio e vanádio (0,2%), os quais formam complexos de carboneto no contorno do grão da superfície⁹.

Devido à corrosão dos aços, diversas pesquisas têm sido feitas com o objetivo de desenvolver métodos de proteção contra a corrosão. Dentre estes, revestimentos têm sido muito utilizados, os quais podem ser basicamente de dois tipos: metálicos e poliméricos. Eles possuem aplicação em praticamente todos os ambientes e, geralmente, são mais econômicos e limpos que as demais formas de proteção.

1.3. RECOBRIMENTOS METÁLICOS

Os recobrimentos metálicos são utilizados como recobrimentos de estruturas por apresentarem variadas propriedades, como proteção à corrosão, aspecto decorativo, entre outros¹. Estes revestimentos formam filmes protetores de óxidos e hidróxidos, ou outros compostos, ao reagir com o meio agressivo.

O cromo e o zinco são dois metais que apresentam boas respostas frente à corrosão; por isso, estes elementos são fundamentais nas ligas para aumentar a resistência frente a processos corrosivos. Ambos possuem potenciais de corrosão bastante catódicos: Cr em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) apresenta potencial de corrosão de $-1,125 \text{ V (vs. ECS)}$ ¹³, enquanto que Zn em solução $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e pH 6,0 apresenta potencial de $-1,074 \text{ V (vs. ECS)}$ ¹⁴. Estes metais podem ser sintetizados por diferentes técnicas, como as eletroquímicas (Cr^{13, 15}, Zn^{14, 16, 17}), *pulverização catódica* (Cr¹⁸), *Metal Vapor Vacuum Arc*, MEVVA (Cr¹⁵) e *Deposição física de Vapor* (Cr e Zn¹⁹).

Estudos do comportamento do Fe protegido por Cr e Zn frente à corrosão são encontrados na literatura^{13, 14}. O revestimento de cromo sobre filmes de ferro faz deslocar o potencial de corrosão para valores mais anódicos, protegendo assim a peça de ferro devido principalmente à formação de uma camada passivante, a qual é constituída por

óxidos/hidróxidos; a espessura deste filme é inversamente proporcional à corrente de corrosão¹³. Em outro estudo, uma resposta semelhante à apresentada para os filmes de zinco é relatada, apresentando potenciais de corrosão alto com correntes de corrosão baixas, mostrando uma proteção contra a corrosão eficiente neste tipo de material¹⁶.

Misturas de Cr e Zn apresentam uma interessante resposta frente à proteção da corrosão do Fe. Estes sistemas têm sido sintetizados por *deposição física a vapor*¹⁹ e eletroquimicamente²⁰. Os estudos indicam que os filmes estudados apresentam uma boa resposta frente à corrosão, enquanto que as análises estruturais mostram que na interface metal/Zn ocorre boa adesão sobre o aço devido à presença de cromo, que é responsável pelo aumento da dureza do material. Estas propriedades são intensificadas com o aumento da concentração de cromo, sendo que os autores indicam que este elemento é o responsável pela diminuição da corrosão no aço¹⁹.

Apesar do Cr apresentar propriedades de combate à corrosão, um grave problema de compatibilidade com o meio ambiente e a saúde humana é encontrado. A norma feita pela OSHA (Segurança Ocupacional e Administração de Saúde) estabelece que o Cr provoca câncer pulmonar; nas indústrias de materiais cromados, as concentrações deste elemento, em geral, excedem os níveis máximos permitidos, que são de $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ de CrO_3 ou $0,001 \text{ mg.m}^{-3}$ de Cr.²¹

1.4. RECOBRIMENTOS POLIMÉRICOS

Desde o descobrimento dos polímeros sintéticos no início do século XX, o mundo da química orgânica foi revolucionado. Antes, porém, uma das mais importantes etapas nesta revolução se deu em 1864, quando Wesley Hyatt descobriu um material que foi chamado celuloide. Este polímero foi sintetizado para substituir as bolas de bilhar feitas, na época, de marfim²². Os polímeros são macromoléculas orgânicas, que podem ser naturais, sintéticas ou artificiais. O nome deriva do prefixo poli (designado pela IUPAC), que corresponde às ligações de uma grande quantidade de unidades repetitivas chamadas monômeros. A partir desta descoberta, a pesquisa na área de polímeros foi muito impulsionada, devido principalmente à possibilidade de alteração da cadeia polimérica por meio da adição e/ou substituição de diferentes monômeros aos presentes nas

Tabela 1.2 – Tipos de conformações apresentadas por um copolímero

Conformação	Desenhos
Homopolímero	A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A
Alternado	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B
Aleatório	A-B-B-B-A-B-A-A-B-B-A-A-B-A-A-B-A-B-A-B-A-A
Em bloco	A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B
Ramificado	A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B

estruturas poliméricas. Os polímeros que contêm diferentes unidades repetitivas ao longo da cadeia são denominados copolímeros e podem assumir quatro conformações diferentes.

Em 1979, os pesquisadores Heeger, MacDiarmid e Shirakawa publicaram um trabalho sobre a dopagem do poliacetileno com vapores dos halogênios²³, promovendo uma oxidação parcial do poliacetileno com iodo, os autores aumentaram a condutividade do polímero em 10⁹ vezes com relação ao polímero original.

A condutividade destes tipos de materiais deve-se principalmente às estruturas poliméricas conjugadas, com anéis aromáticos, ligações duplas e/ou triplas, apresentando condutividade similares aos metais (Fig. 1.5). Além disso, estas estruturas orgânicas possuem ainda propriedades intrínsecas, como flexibilidade, dureza, transparência, entre outras. Assim, diversos materiais têm sido desenvolvidos, como os dispositivos

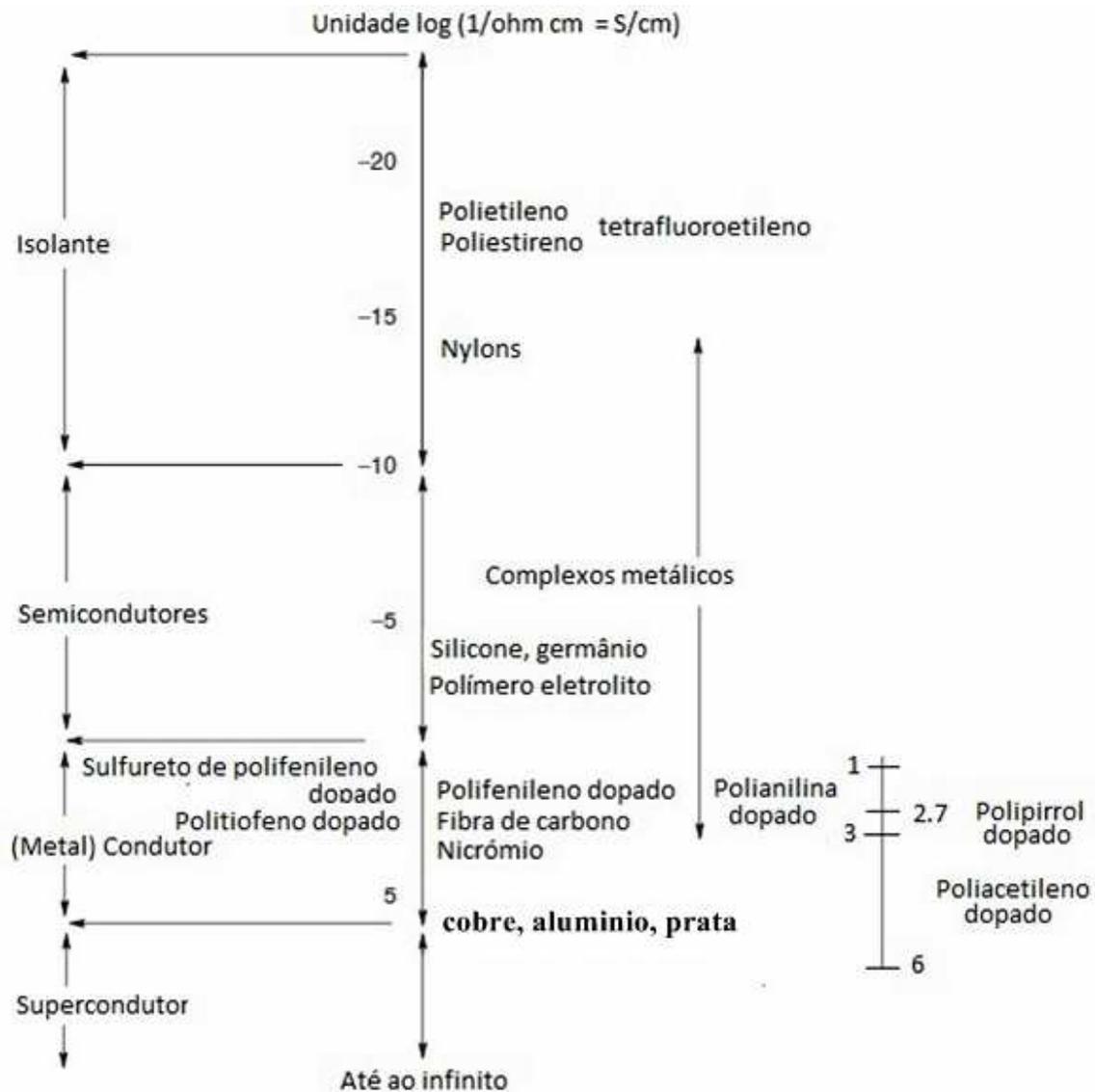


Figura 1.5 – Escalas de condutividade em comparação entre isolantes, semicondutores e condutores.⁵

piezelétricos, materiais com foto resposta (sensores e conversores de energia solar), possibilitando a síntese eletroquímica, sendo está uma técnica limpa e econômicas.²⁴

Um das aplicações que foi desenvolvida nestes últimos tempos é a proteção de ligas metálicas a partir do recobrimento destas com um filme de polímero. Este tipo de material representa uma vantagem quando comparado aos recobrimentos metálicos, pois possui peso reduzido, facilitando o transporte e instalação; apresenta resistência a solos e agentes corrosivos, flexibilidade e, mais importante, é mais compatível com o meio ambiente por se constituir como materiais atóxicos¹. Os polímeros mais utilizados na

indústria são o *p*-cloropreno, *p*-estileno clorossulfonados, difluoreto de *p*-vinilideno, *p*-propileno e *p*-tetrafluoretileno, entre outros. A PANi é responsável pela maior parte dos estudos publicados²⁵ devido às suas diversas propriedades, podendo assim ser utilizado tanto em dispositivos fotoelétricos como na proteção contra a corrosão ou em outras aplicações.

1.5. PANI E SEUS DERIVADOS

A PANi, PANi, e *p*-*o*-metoxianilina, POMA, são uns dos poucos polímeros que podem ser solubilizados em meio ácidos aquosos²⁶⁻³⁴. O ácido protona a cadeia principal da PANi e promove sua dopagem, com consequente aumento da sua condutividade. Outras propriedades interessantes deste material é a facilidade com a qual pode ser sintetizado, que pode ser por via química^{28, 32} ou eletroquímica^{26, 27, 29-31, 33-36}.

A polimerização por via eletroquímica (eletropolimerização) depende do fluxo de elétrons para determinar o tipo de cadeia predominante. Pantoja³⁵ apresenta esta classificação de acordo com a Figura 1.6³⁷, utilizando “*y*” para designar a fração oxidada dentro da cadeia. Assim, quando $y=1$, predomina o estado de oxidação reduzido, recebendo o nome de *leucoesmeraldina*. Quando $y=0$, predomina o estado oxidado, recebendo o nome de *pernigranilina*. Nas duas situações anteriores o polímero se comporta como isolante; quando $y=0,5$ a cadeia apresenta uma mistura igualitária de unidades oxidadas e reduzidas, de forma que o polímero se comporta como condutor, sendo denominada como sal *esmeraldina*.

Os estudos de eletropolimerização de PANi e POMA mediante voltametria cíclica^{33-36, 38, 39} apresentam três picos característicos (Fig. 1.7). Os picos A/A` se refere à conversão entre sal *esmeraldina* e *leucoesmeraldina*, enquanto que os picos C/C` correspondem à segunda oxidação do polímero no qual se forma *pernigranilina* a partir do sal *esmeraldina* gerado no primeiro pico. Os picos B/B` são atribuídos como reações paralelas da síntese de PANi. Alguns autores descrevem este processo como a formação de compostos quinóides proveniente da formação de radicais do monômero em solução.

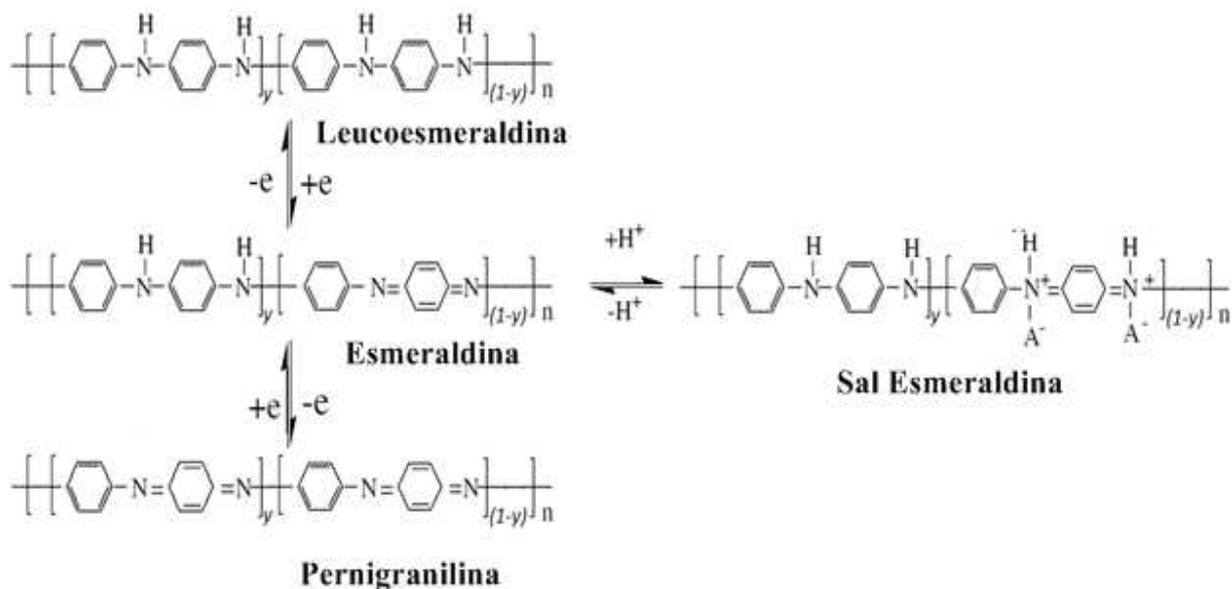


Figura 1.6 – Interconversão das diferentes formas de PANi.³⁷

A síntese eletroquímica da PANi foi proposta inicialmente no ano de ano 1962⁴⁰, por um mecanismo que envolve uma primeira etapa de formação de um radical a partir do monômero; este radical reage com os demais monômeros presentes na solução. Esta reação pode ser do tipo cabeça- cauda, formando novamente um dímero radical que dá seguimento à reação em cadeia.

Contudo, podem ocorrer reações paralelas entre os radicais, que podem ser de dois tipos (Fig. 1.8). *i)* cabeça – cabeça⁴¹, o qual estabelece um equilíbrio redox entre o N-fenil-1,4-benzoquinonadiimina (PBQ) com 4-aminodifenilamina (ADPA). As hidrólises do PBQ formam o 4-(fenilamino)-2,5 ciclohexadien-1-ona (PC), que, por sua vez, mediante uma segunda hidrólise, gera como produto p-benzoquinona e anilina novamente. A ADPA reage novamente com anilina, gerando um oligômero que, mediante reações eletroquímicas sucessivas em meio ácido, forma a PANi. *ii)* cabeça – cauda^{41, 42}, o qual forma hidrazobenzeno, que está em equilíbrio redox com azobenzeno. A diferença das reações cabeça – cabeça neste par redox é o hidrazobenzeno, que reage novamente com anilina em meio ácido para formar a PANi. Jia *at al.*⁴³ apresentaram uma reação de síntese cabeça – cauda, entre o radical formado no início e o monômero presente na solução para a POMA.

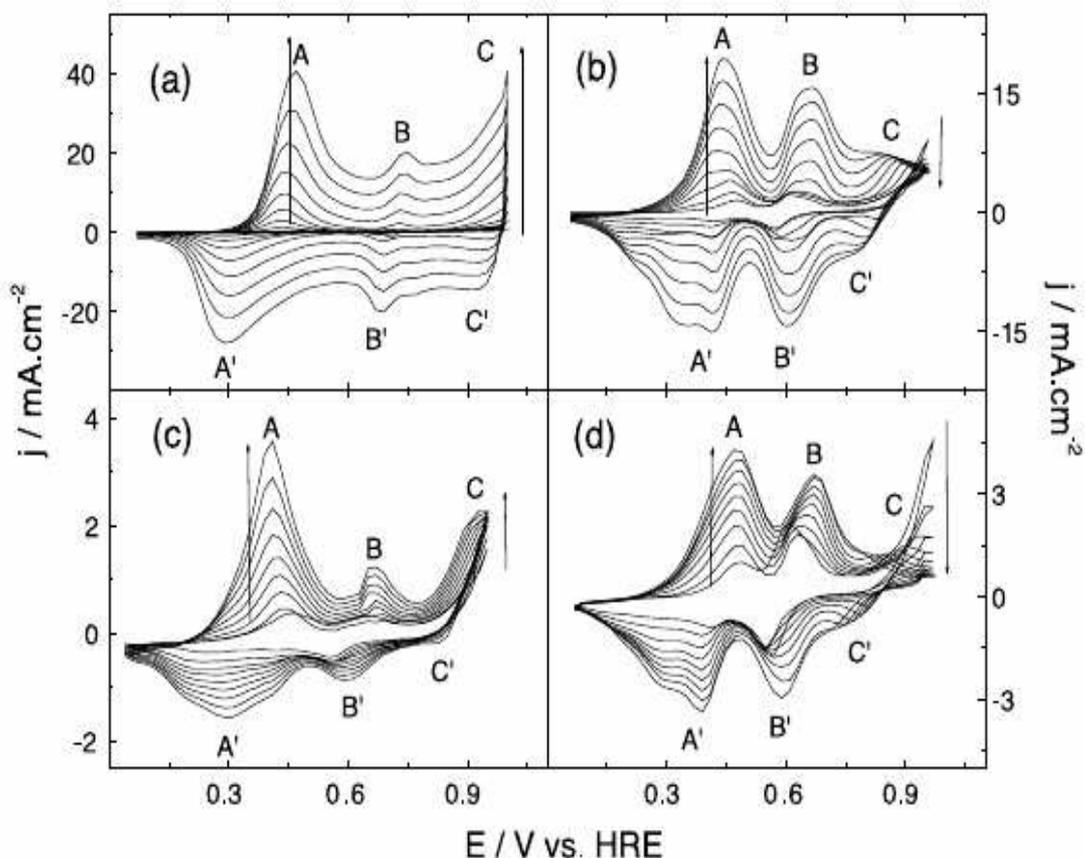


Figura 1.7 – Voltamograma da eletropolimerização PANi sobre o eletrodo de Pt desde uma solução 0,1 M monômero + 1,0 M a 20 mV^{-1} . (a) PANi, (b) POMA, (c) 3:1 (d) 1:1.³⁴

Outra técnica eletroquímica utilizada para a síntese de anilina é a potenciostática, na qual se observa um maior crescimento da PANi em ITO do que em FTO. Neste caso, o motivo é atribuído à resistividade apresentada pelo ITO, que é muito menor do que do FTO e, assim, a quantidade de anilina eletropolimerizada em FTO é menor²⁶. Mas o substrato não é o único responsável na eletropolimerização; a dopagem da PANi pelo ácido em questão tem grande influência no crescimento do filme.

As sínteses de POMA em HCl, HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄. Maiores espessuras do polímero são em geral obtidas em H₂SO₄, sendo que a ordem decrescente de espessura obtida nos demais ácidos foi: HCl > HNO₃ > HClO₄³⁶. Patil *et al*³⁶ atribuem este

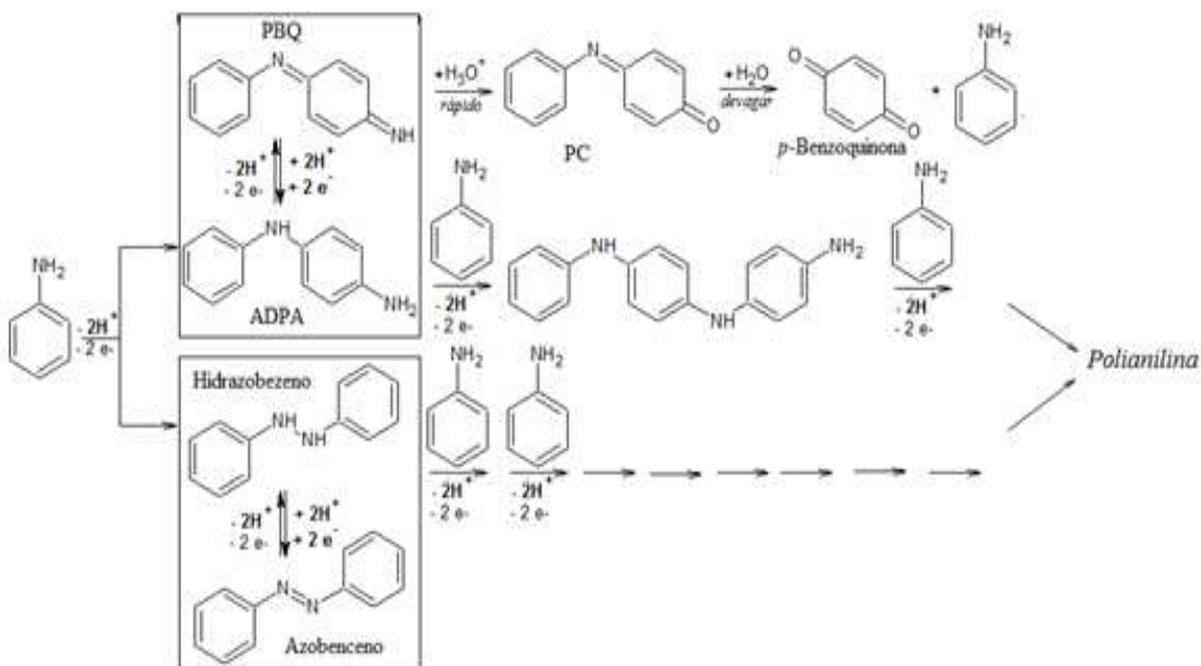
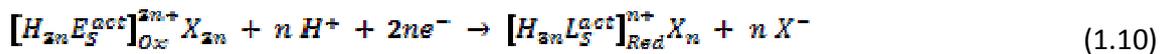
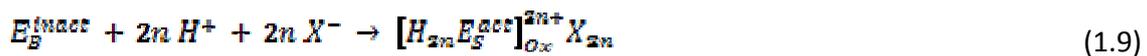


Figura 1.8 – Via de reação da polimerização em eletrodo de carbono de baixa concentração de anilina em meio de pH neutro.⁴¹

comportamento aos ânions presentes na solução eletrolítica; assim, HSO_4^- , Cl^- e NO_3^- se adsorvem sobre a superfície do eletrodo, melhorando consideravelmente a condutividade do filme obtido, sendo seus valores de 68,7, 58,4 e 31,6 mS cm^{-3} , respectivamente. Por outro lado, ClO_4^- não se adsorve no substrato, diminuindo a condutividade do material sintetizado (27,4 mS cm^{-2}). Os derivados da anilina, como a o-metoxianilina, as que apresentam o mesmo mecanismo de polimerização. Contudo, a POMA, é responsável por gerar uma maior degradação do polímero no momento da eletrossíntese. Motheo *et al.*³⁴ sintetizaram por voltametria cíclica o *p*-(anilina-co-o-metoxianilina) sobre a platina, Pt. Os resultados mostraram que o filme com menor degradação foi obtido utilizando uma solução constituída por 1,0 mol L^{-1} de HCl e 0,1 mol L^{-1} de monômeros, numa proporção de 3:1 Ani/OMA. Além disto, os autores observaram que a maior concentração diminuiu o grau de oxidação, e que o polímero assim sintetizados apresentaram uma estrutura de blocos.

Estudos de corrosão utilizando compostos baseados em PANi são, em geral, subdivididos em duas grandes áreas (com relação ao método de síntese): química^{28, 29, 32,}

37, 44-46 ou eletroquímica^{30, 47-58}. A dopagem dos filmes sintetizados quimicamente dependem do meio reacional, podendo ser dopados^{29, 32, 45, 46} ou desdopados^{28, 32, 37, 44}; já as sínteses eletroquímicas apresentam filmes dopados. O mecanismo de proteção que estes filmes têm apresentado ainda não é totalmente explicado, mas os autores descrevem a formação de um filme protetor sobre a superfície do metal protegido. Vera *et al.*⁵⁹ descreveram a aplicação de filmes de PANi e POMA altamente protetores, e propuseram um mecanismo de proteção para este tipo de filmes, consistindo principalmente na formação de uma camada passivante na interface metal/polímero como:



Os íons altamente agressivos na solução penetram no filme polimérico até chegar à interface metal/polímero; nesta etapa se produz a hidrólise do metal, formando hidróxido e liberando prótons ao meio, que por sua vez reage com a PANi presente. Esta é reduzida, passando da forma base *esmeraldina* para *leucoesmeraldina*, constituindo-se um bom sistema protetivo contra a corrosão do aço carbono. No aço inoxidável, o filme de PANi aumenta a velocidade de formação de uma camada de óxido rica em íons de Cr^{3+} ⁴⁸, o qual passiva a superfície do material; este fenômeno concorda com estudos de potencial de circuito aberto feitos por Gasparac e Martin⁴⁴, que descrevem que em presença de solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com oxigênio, a formação da camada de óxido na superfície do aço é facilitada; grandes quantidades de íons cromo foram encontradas na interface aço/PAni.

Vários trabalhos sobre a dopagem desses polímeros podem ser encontrados na literatura; Vera *et al.*⁵⁹ descrevem que os polímeros desdopados apresentam melhores comportamentos frente à corrosão, já que quando os filmes poliméricos dopados

difundem os íons H^+ para a camada interna do óxido/hidróxido formado. Isto causa danos sobre este, que perde a propriedade de passivar a superfície do aço. Resultados similares foram apresentados por Dominis *et al.*⁴⁵. Zhong *et al.*³⁷ descrevem que a carga e transferência dos prótons presentes no filme apresenta uma boa proteção. A velocidade de formação e tempo de duração dessa camada protetora não foi descrita, mas alguns autores apontam que o eletrólito apresenta um papel muito importante nas sínteses⁴⁷. Os ácidos mais utilizados são HCl e H_2SO_4 , mas outros ácidos também são utilizados para dopar os filmes de PANi e POMA, como, por exemplo, o ácido fosfórico⁶⁰, que promove ainda uma melhora da adesão do filme. O ácido oxálico²⁷ também é utilizado, e além apresenta uma melhora nas propriedades de proteção contra a corrosão sob altas concentrações de oxalato, por meio de um aumento da carga na superfície, resultando em uma eletrodeposição mais efetiva. Mrad *et al.*⁵³ concluem que uma dopagem com nitrato resulta em maior proteção que os filmes dopados com oxalato, principalmente porque este último apresenta maior porosidade, protegendo menos a superfície do aço contra a corrosão.

Estes estudos mostram um bom comportamento das propriedades protetoras dos compostos baseados na anilina, utilizando diferentes métodos de deposição (químico e eletroquímico), e diferentes formas de dopagem. Thierry *et al.*⁶¹ convida a realizar novas etapas de estudos sobre materiais orgânicos e inorgânicos para a proteção da corrosão, e testar estes materiais em ambientes agressivos além dos convencionais, não se limitando apenas ao NaCl como único ambiente de ensaios.

Gasparac e Martin⁴⁴ demonstraram que os filmes de PANi podem proteger zonas descobertas de aço, fenômeno descrito como “*self-healing*”. Assim, como se observou durante esta revisão, sintetizar um filme de PANi o poli-o-metoxianilina com uma espessura adequada em geral envolve maiores tempos de síntese, o que se constitui como uma desvantagem. Uma maior espessura de filme é importante por este apresentar um potencial de circuito aberto mais anódico por um tempo maior³⁰, proporcionando um melhor efeito barreira.

1.6. OBJETIVOS E METAS

O objetivo do trabalho foi estudar a oxidação eletroquímica de PANi e POMA, tanto com homopolímero como copolímero, avaliando seu comportamento como protetor contra a corrosão de ligas de ferro.

Para tanto, as seguintes metas foram propostas:

- a. Síntese eletroquímica de PANi, POMA e copolímero sobre ITO, e caracterização por espectroscopia UV-visível das características do crescimento e reações paralelas que possam ocorrer;
- b. Estudar a influência do tempo na eletropolimerização de anilina e derivados em altas concentrações de monômero, em presença de um oxidante forte, sobre a superfície de aço;
- c. Caracterização eletroquímica, morfológica e estrutural dos depósitos formados, utilizando técnicas eletroquímicas, microscopia e espectroscopias.
- d. Sintetizar os filmes sobre aço inoxidável e avaliar a proteção contra a corrosão dos filmes poliméricos.

Capítulo II

Experimental

2.1. Preparação e tratamento prévio dos eletrodos

2.1.1. Óxido de estanho dopado com índio (ITO)

Os eletrodos de ITO comerciais foram desengraxados manualmente com etanol utilizando um banho de ultrassom Pantec e enxaguando com abundante quantidade de água purificada. Posteriormente, eles foram colocados num suporte especial para fixá-lo dentro da célula.

2.1.2. Aço inoxidável AISI 304

Os eletrodos utilizados para o estudo da corrosão foram confeccionados a partir de chapas de aço inoxidável cortadas de forma circular, com as dimensões de 1,2 cm de diâmetro e 0,8 cm de espessura, os quais foram embutidos em resina de poliéster, sendo um fio de cobre usado como contato elétrico. A composição nominal do aço AISI 304 se encontra na tabela 3.1. Antes de ser utilizado nas sínteses, o eletrodo de aço AISI 304 foi polido e lavado manualmente; o polimento foi feito mediante o uso de lixas d'água granuladas na escala de 100 a 1200; o desengraxe foi feito com etanol e posterior enxágue com abundante quantidade de água purificada, seguida por rápida secagem.

Tabela 2.1 – Composição nominal e as obtidos por EDX do Aço AISI 304 / % atômico

	Fe	Cr	S	Ni	Al	Ti	C	Si	Cu	Mn
Teor ⁷	45.57	19.59	0.001	32.16	0.46	0.08	0.08	0.31	0.16	1.02
No estudo	70.81	20.06	0.33	7.04	--	--	--	--	--	1.77

2.1.3. Contra eletrodo

Um contra eletrodo de Pt foi utilizado e limpo entre todas as sínteses para retirar todas as substâncias orgânicas adsorvidas na superfície, mediante a exposição à chama oxidante e seguido da imersão em água em 25 °C.

2.1.4. Eletrodo de referência

O eletrodo padrão de hidrogênio foi preparado mediante a geração de hidrogênio a partir de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, num tubo capilar com um fio de Pt, mantendo a pressão constante no interior do capilar.

2.2 Reagente e soluções

A anilina (Synth, para sínteses) e o-metoxianilina (Aldrich, 99,7%) utilizadas foram destiladas sob pressão reduzida na presença de óxido de zinco, conservada entre 0 a 4°C, sob atmosfera de nitrogênio.

Todas as soluções eletrolíticas foram preparadas com água ultrapura Milli-Q (Milipore de 18,3 MΩ), em ambiente climatizado a aproximadamente 25°C.

Para as sínteses eletroquímicas dos polímeros sobre ITO foram utilizadas soluções constituídas por:

- **Sol. I:** Ácido sulfúrico (H₂SO₄ – J. R. Baker, 99.5%) 1,0 mol L⁻¹ em presença de 0,4; 0,25 e 0,1 mol L⁻¹ de monômero total de anilina:o-metoxianilina em razões *mol/mol*

de 1:0 e 0:1. Para as razões *mol/mol* de 3:1; 1:1; 1:3 foi utilizada 0,4 mol L⁻¹ de concentração total de monômero.

Para as sínteses eletroquímicas sobre aço forem utilizadas soluções constituídas por:

- **Sol. II:** Ácido sulfúrico (H₂SO₄ - J. R. Baker, 99.5%,) 1,0 mol L⁻¹ em presença de 0,4 mol L⁻¹ de monômero total de anilina:o-metoxianilina, nas razões *mol/mol* 1:0; 3:1; 1:1; 1:3; 0:1.

Para as caracterizações eletroquímicas dos polímeros formados foi utilizado:

- H₂SO₄ – J. R. Baker, 99.5%, 1,0 mol L⁻¹.

Para os ensaios eletroquímicos de corrosão foi utilizada:

- Solução aquosa de NaCl – Synth, 99.0%, 3,0%, usado como meio agressivo.

2.3. Células eletroquímicas

Para o estudo da eletropolimerização com monitoramento UV-Vis foi utilizada uma célula de quartzo de um compartimento, de 1 cm X 1cm e altura de 10 cm, com uma tampa de teflon® com 4 furos (Fig. 3.1A). Como eletrodo de trabalho utilizou-se ITO com uma área de 0,5 cm², e dois eletrodos de Pt de 0,5 cm x 10 cm e eletrodo de referência de hidrogênio.

Para as eletropolimerizações sobre aço e as caracterizações eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica de único compartimento, de geometria cilíndrica e construída em vidro Pyrex® e com uma tampa de teflon® com três furos (Fig.3.1B). Para as caracterizações de corrosão foi utilizada uma terceira célula, constituída em policarbonato com uma capacidade de 100 mL e dois furos, o primeiro na parte superior para a adição dos eletrodos de platina e de referência (ENH), enquanto que na parte vertical encontra-se o segundo furo com um diâmetro de 0,89 cm, na qual posiciona-se a amostra fixada por uma prensa na parte posterior (Fig. 2.1C).

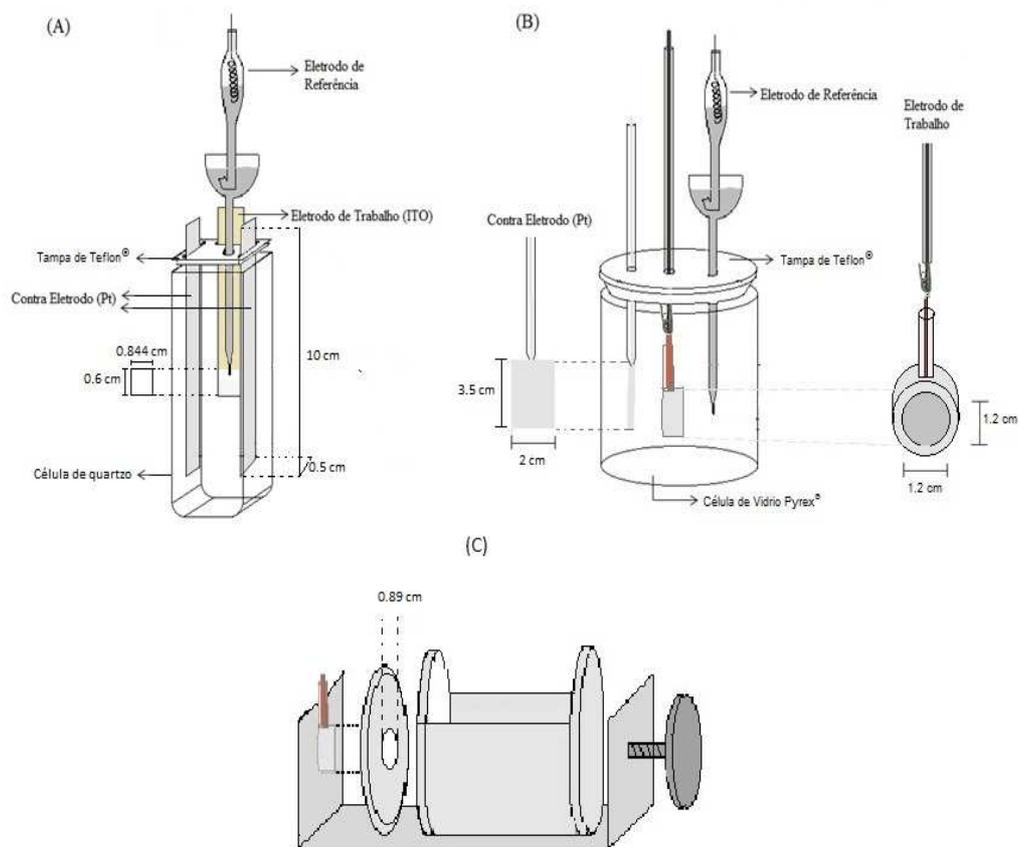


Figura 2.1 – Representação das células eletroquímicas a serem utilizadas: (A) com eletrodo de trabalho de ITO com acompanhamento simultâneo por espectroscopia de UV-visível; (B) célula convencional para eletropolimerizações sobre eletrodos de aço; (C) Célula convencional tipo prensa constituída de policarbonato utilizada para os estudos de corrosão.

2.4. Sínteses eletroquímicas

As sínteses eletroquímicas foram realizadas nas células descritas na seção 3.3 do presente capítulo, para o qual se utilizou um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20, controlado pelo *software* GPES.

2.4.1. Eletropolimerização sobre eletrodo de ITO

As eletropolimerizações sobre o eletrodo de ITO foram feitas baseadas em estudo realizado por voltametria cíclica feito por Motheo *et al.*³⁴ com algumas

modificações no eletrólito de suporte. Utilizou-se meio de H₂SO₄, baseado no estudo de Patil *et al.*³⁶ A faixa de potencial utilizado foi de 0,05 até 1,00 V vs. ENH a 20 mV s⁻¹; o numero de ciclos foi limitado a 30 ciclos. Nos polímeros crescidos potenciostaticamente foi usado um potencial de 1,00 V_{vs. ENH} por um tempo fixo de 600 segundos.

2.4.2. Eletropolimerização de polímeros condutores sobre eletrodo de AÇO 304

O crescimento dos filmes foi dividido em três etapas:

- *Estudo do tempo de sínteses de PAni (2 etapas):* utilizou-se perturbações por voltametria cíclica, **VC** (1ª. Etapa), e potenciostáticas, **Pot** (2ª. Etapa), com o objetivo de encontrar as melhores condições de sínteses para a proteção da corrosão. Nas eletropolimerizações por **VC** foram utilizados a **Sol2** nos intervalos de potencial: **i)** 0,05 a 1,15 V. e **ii)** 0,05 a 1,25 V, com uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, por 5 até 20 ciclos. As sínteses **Pot** foram realizadas a 1,15 V. e 1,25 V com os tempos de 75, 150 e 300 segundos.
- *Sínteses de poli(anilina – co – o-metoxianilina) em razões mol/mol, 3:1, 1:1 e 1:3 e poli-o-metoxianilina (3ª. Etapa):* utilizou-se a **Sol2** em **VC** nos intervalos de potencial 0,05 a 1,15 V por 15 ciclos e mediante **Pot** 1,15 V por 300 segundos.

2.5. Caracterizações

2.5.1. Respostas eletroquímicas

A resposta eletroquímica foi obtida com o objetivo de caracterizar os filmes dos polímeros sintetizados para os eletrodos de ITO e aço. Para alcançar estes objetivos, foram utilizadas duas técnicas: voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2.5.1.1. Voltametria Cíclica – VC

Os filmes sintetizados foram submetidos a uma perturbação eletroquímica descritas nos estudos de Schrebler *et al.*⁶² utilizando velocidade de varredura de 0,02 Vs⁻¹, numa solução de 1,0 M H₂SO₄.

Este foi realizado para estudar as cargas anódicas do primeiro pico em função dos ciclos feitos, em diferentes concentrações do monômero em solução.

2.5.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS

Impedância é definida como uma oposição da corrente alternada (AC), que é denominada Ω , a qual é associada à lei de Ohm, com a seguinte relação,

$$I = \frac{V}{Z},$$

sendo I a intensidade medida em ampères, V a tensão e Z a impedância medida em ohms⁶³. No caso da espectroscopia de impedância eletroquímica, o sistema eletroquímico é representado por um circuito elétrico. Assim, esta técnica representa uma poderosa ferramenta para caracterizar propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces⁶⁴. As perturbações aplicadas podem ser de três tipos: *i)* passo de uma voltagem definida, o que gera uma corrente no sistema, medindo assim a resistência variável no tempo; *ii)* passo de um sinal pelo sistema por um tempo determinado, o qual resulta em uma corrente como resposta, utilizada para calcular os valores de impedância; *iii)* a aplicação de um potencial de frequência única ou de corrente à interface, para medir a variação de fase e amplitude (em outras palavras, as partes real e imaginária)⁶⁴.

No caso dos estudos da corrosão, a impedância proporciona dados muito importantes que podem ajudar a elucidar o comportamento da corrosão que apresenta o filme protetor e como este ajuda na formação da camada passivante sobre o aço AISI 304^{53, 54}.

O estudo em base à espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20, controlado por o software Fra, aplicar uma varredura de frequência no intervalo de $10^{-2} < f < 10^5$ Hz. O estudo foi realizado na célula descrita no item 3.3 (Fig.10C), utilizando uma solução de NaCl 3,0%, aplicando o potencial de circuito aberto para a medida. As medidas foram feitas durante 168 horas, com análises periódicas.

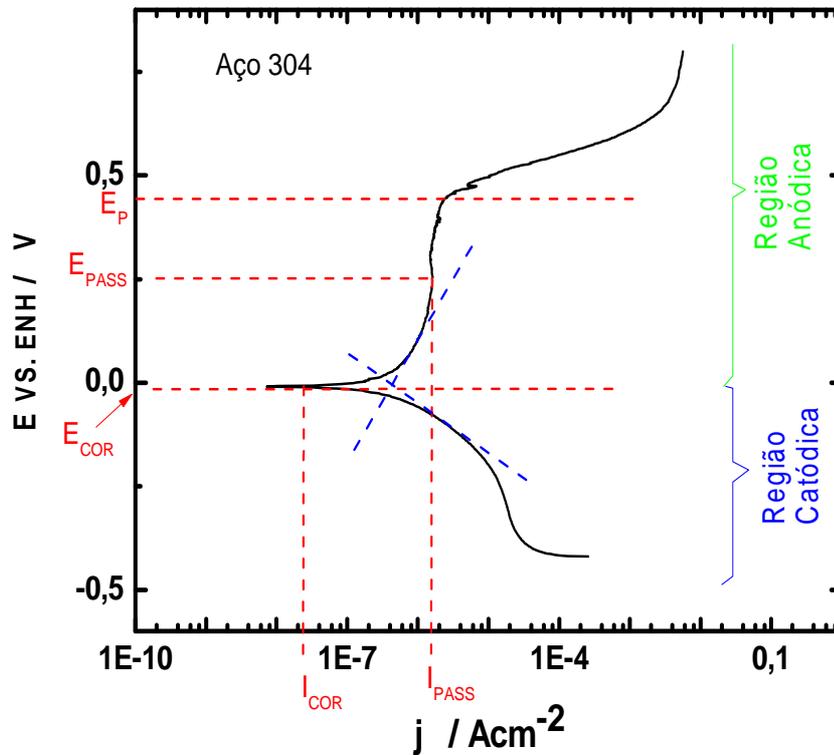


Figura 2.2 –Representação gráfica de uma curva de polarização potenciodinâmica para aço 304 em meio de NaCl 3%.

2.5.1.3. Polarização Potenciodinâmica

Dentro das técnicas eletroquímicas para o estudo das corrosões, a polarização potenciodinâmica é uma das mais utilizadas, pois fornece informação de uma forma rápida e confiável sobre o sistema em estudo.

A polarização potenciodinâmica, ou pseudo-estacionária, consiste em uma varredura de potencial sobre o sistema a baixas velocidades, próximas de 5 ou 1 mV s⁻¹. Estas baixas velocidades são utilizadas com a finalidade de manter o sistema o mais estacionário possível, para que seja possível detectar sua resposta em corrente em todos processos eletroquímicos. Durante as medidas de polarização observam-se duas regiões muito bem definidas, a catódica e a anódica (Fig. 3.2). A região anódica

se caracteriza por apresentar uma zona de passivação, onde se forma uma camada de óxido pouco condutora; o potencial onde ocorre um quebra desta camada protetora e a formação de produtos de corrosão é denominada potencial de pite.

No presente estudo, a polarização potenciodinâmica foi utilizada para os filmes sintetizados sobre o eletrodo de aço 304, os quais foram analisados em solução de NaCl 3,0%.

2.5.2. Espectroscopia na Região Ultravioleta e do Visível – UV-vis

A espectroscopia UV-vis é uma técnica utilizada para a identificação qualitativa e quantitativa de compostos que absorvem radiação nos comprimentos de onda entre 185 e 1000 nm⁶⁵. Os compostos que podem ser caracterizados mediante esta técnica são aqueles que apresentam grupos cromóforos (compostos insaturados, com ligações π).

Nos estudos realizados utilizou-se uma célula eletroquímica (Fig.1A) desenhada para acoplar-se a um espectrômetro UV-vis Shimadzu modelo Multispec-1501, controlado pelo *software* Hardlock. A finalidade deste estudo foi observar as bandas geradas e associadas às sínteses eletroquímica dos polímeros sobre ITO, entre comprimentos de onda de 300 e 800 nm. A segunda finalidade da utilização desta técnica foi a caracterização das bandas de transição polaron/bi-polaron e π/π^* dos filmes obtidos sobre a superfície de ITO, utilizando como branco o eletrodo de ITO sem filme.

2.5.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR

Enquanto a espectroscopia UV-vis se baseia em transições eletrônicas, a espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica que se baseia em análises vibracionais e rotacionais das moléculas, já que a faixa de comprimentos de onda utilizada (100 a 10000 cm⁻¹) não é energeticamente suficiente para promover transições eletrônicas. A radiação eletromagnética incidida sobre as moléculas orgânicas são absorvidas pelas mesmas, provocando diferentes tipos de vibrações, que podem ser de estiramento (simétrico e assimétrico) e de deformação angular (assimétrico no plano, assimétrico fora do plano, simetria fora do plano e simetria no plano)⁶⁶. Estas vibrações dependem do tipo de ligação em questão, dos átomos presentes na ligação, etc. Desta

forma, é possível obter informações sobre a natureza das ligações envolvidas nas moléculas.

Os filmes foram removidos dos eletrodos manualmente, prensados em presença de KBr para formar uma pastilha e analisados em um espectrofotômetro Bom em modelo MB-102 com detector de Transformada de Fourier (FTIR), controlado pelo software Spectral Calc.

2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A técnica de MEV permite ampliar uma imagem em até 300.000 vezes. A formação da imagem é obtida a partir da incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, gerado por uma fonte de filamento de tungstênio (W) aquecido, operando em uma faixa de tensão de aceleração de 1 a 50 kV⁶⁷. Este feixe de elétrons que incide sobre a amostra (feixe primário) faz que vários tipos de radiações sejam emitidos pela amostra, como elétrons secundários, retro-espalhados, Auger, raios-X característicos, etc. A detecção de um determinado sinal de interesse gera uma imagem correspondente à superfície da amostra. Entretanto, devido à natureza desta análise, as amostras precisam ser condutoras ou ser recobertas com algum material condutor.

Nos experimentos feitos, as amostras foram recobertas por um filme de espessura nanométrica de Au; utilizou-se, para tanto, um microscópio eletrônico de varredura ZEISS LEICA modelo DSM 440.

Capítulo III

Síntese de PAni, POMA e copolímeros com monitoramento espectroscópico UV-vis *in situ*

O presente capítulo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos a partir das respostas eletroquímicas de polímeros e copolímeros baseados em PAni em presença de um meio ácido sobre ITO. Esse estudo foi desenvolvido em três etapas principais. A primeira consistiu em estudar a eletropolimerização por voltametria cíclica e potenciostaticamente para diferentes concentrações (0,1; 0,25 e 0,4 mol L⁻¹) e razões mol/mol Ani:OMA (1:0, 3:1, 1:1, 1:3 e 0:1). Assim, pretendeu-se estudar os processos de oxidação e de redução destes polímeros durante o processo de eletropolimerização. Na segunda etapa, foram feitos estudos monitorados por espectroscopia UV-Vis durante as sínteses, cujos resultados confirmaram os dados obtidos na primeira etapa. Com esta técnica pode-se observar os sinais gerados pelas reações paralelas produzidas durante as sínteses eletroquímicas de polímeros, as quais podem afetar nas propriedades finais dos filmes. Em uma terceira etapa, são analisadas as características apresentadas por estes polímeros, mediante às suas respostas eletroquímicas, de espectroscopia de UV-Vis e de morfologia obtida por MEV.

3.1 Crescimento Eletroquímico

A eletropolimerização de anilina e derivados sobre ITO foi realizada por voltametria cíclica em uma faixa de potencial 0,05 a 1,00 V a uma velocidade de varredura de $0,020 \text{ V s}^{-1}$ para as soluções monoméricas de Ani:OMA em razões mol/mol 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 e 0:1. Esses filmes apresentaram dois picos característicos de oxidação descritos na literatura^{34, 38, 68-70}: o primeiro é a oxidação do monômero, que é designado como A/A' e é descrito pelos autores como a transição de leucoesmeraldina para sal esmeraldina, e o segundo pico, que é designado C/C' e descreve a transição do sal esmeraldina para a pernigranilina. Além disso, os filmes que contêm certa concentração de o-metoxianilina apresentaram um desenvolvimento maior de um terceiro processo B/B' que corresponde à degradação do polímero^{34, 71}.

Nas sínteses potenciostáticas se realizadas a um potencial de 1,00 V vs. ENH, por um tempo de 600 segundos, as amostras, em geral, apresentaram as três etapas correspondentes à acomodamento da dupla camada elétrica, nucleação e crescimento.

3.1.1 PAni

No primeiro pico anódico, onde se define o processo de oxidação A/A', observou-se certo deslocamento para potenciais mais positivos à medida que se aumentou o número de ciclos das voltametrias cíclicas. No caso da PAni (Fig. 3.1A), o potencial inicial foi de 0,453 V e no último ciclo um $EA(30) = 0,520 \text{ V}$, também foi observado este comportamento para as demais concentrações estudadas. O deslocamento descrito é produzido pela formação de oligômeros⁷². Dentre os oligômeros que mais chamam a atenção, estão os que apresentaram estruturas de fenazina. De acordo com Widela *et al.*⁷³ estes compostos podem ficar na matriz polimérica produzindo uma diminuição da condutividade²⁶ e causando o deslocamento descrito acima. Enquanto que um aumento da concentração da anilina em solução faz diminuir o potencial da primeira oxidação ao início de todas as sínteses (Tabela 3.1). Estes dados são corroborados com as correntes anódicas para estes valores de potenciais, os quais tem um aumento diretamente proporcional à concentração, indicando um aumento no crescimento.

Tabela 3.1 – Potenciais e correntes da PAni, POMA e misturas de PAni:POMA nas relações mol/mol 3:1, 1:1 e 1:3.

Monômero / mol L ⁻¹	PAni			POMA		
	0,1	0,25	0,4	0,1	0,25	0,4
E _A (1 ^o) / V. vs. ENH	0,453	0,441	0,439	0,415	0,444	0,474
J _A / mA cm ⁻²	0,0126	0,0129	0,0136	0,0025	0,0009	0,0008
E _A (30 ^o) / V. vs. ENH	0,520	0,534	0,541	0,627	0,717	0,758
J _A / mA cm ⁻²	0,1453	0,5426	0,7071	1,080	2,597	2,342

O pico B/B' foi observado com pouca intensidade pelo fato de ser mascarado pelos processos da primeira e da segunda oxidação (Fig. 3.1). Matsushita *et al.*⁴¹ descreve este processo, de degradação polimérica, como as reações entre radicais - que apresentaram ligações cabeça-cabeça e cabeça-cauda - gerados na primeira oxidação. Uma das espécies descritas nesta degradação é o N-fenil-1,4-benzoquinonediimina (PBQ), que sofre hidrólise para formar p-benzonoquinona e anilina, podendo polymerizar-se novamente. Mediante a utilização das curvas de deconvolução (Fig. 3.2) foi possível observar este tipo de reações e que quando a concentração do monômero em solução aumenta, a corrente do processo B também aumenta; isto está correlacionado à alta concentração de radicais formados em solução, o que conseqüentemente tende a reagir de uma maneira menos controlada, gerando quantidades importantes de compostos de degradação.

Para o terceiro pico também se observa um aumento na corrente em função do incremento do número de ciclos e a concentração do monômero em solução. Esse se relaciona com o crescimento no pico A do filme, já que com o aumentando na quantidade de polímero eletrosintetizado, haverá mais sal esmeraldina que seja interconvertida para pernigranilina.

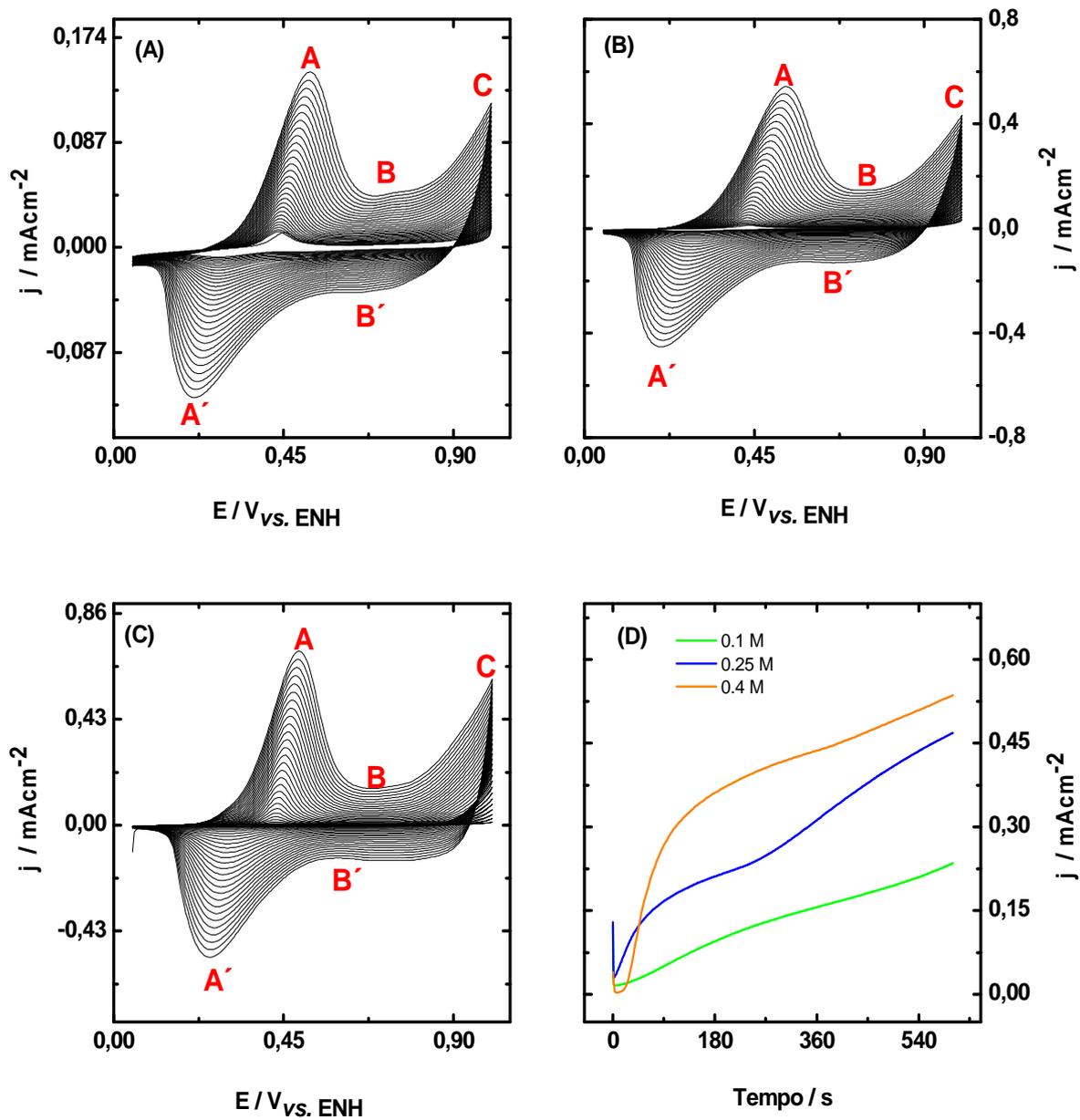


Figura 3.1 – Voltametria cíclica dos crescimentos eletroquímicos de PANi sobre ITO, a partir de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração monomérica total de: A) 0,1 mol L⁻¹, B) 0,25 mol L⁻¹ e C) 0,4 mol L⁻¹, com uma velocidade de varredura de 0,020 V s⁻¹. D) Transientes de densidade de corrente-tempo da PANi.

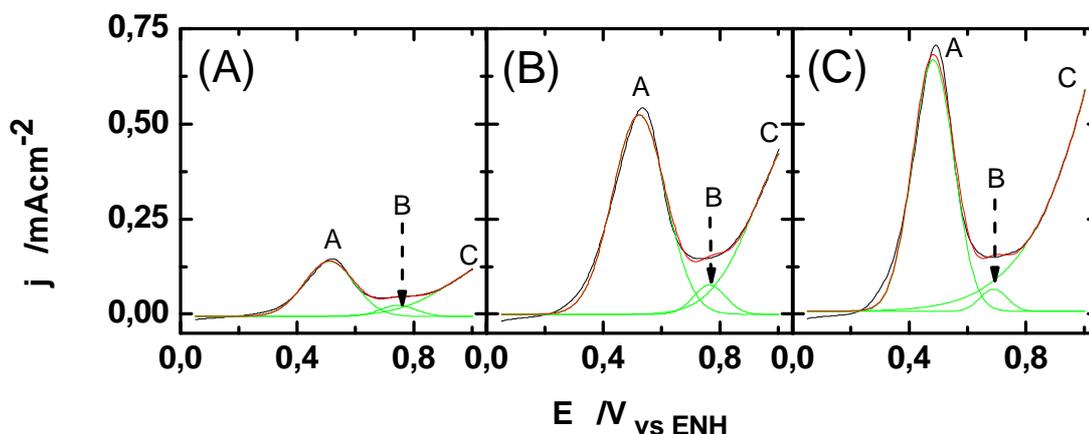


Figura 3.2 – Deconvolução da etapa anódica do ultimo ciclo voltamétrico, para as sínteses de PANi a partir de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração monomérica total de: A) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, B) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e C) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

Nas sínteses potencioestáticas de PANi, foi possível identificar três estágios muito bem definidos: *i*) o reordenamento da nova dupla camada elétrica, *ii*) a nucleação e *iii*) crescimento do filme. Com respeito à velocidade de nucleação, esta é fortemente favorecida pela concentração, já que apresenta um aumento direto na corrente. O crescimento do filme com o tempo de deposição pode ser observado por um ponto de inflexão que muda a pendente na parte de nucleação. Para uma relativamente menor concentração da anilina, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a etapa de nucleação-crescimento é um processo difícil de diferenciar, principalmente porque a etapa de nucleação é bastante mais lenta, devido ao transporte de massa no sistema, que é controlado pela difusão. Assim, para concentrações maiores, a chegada do monômero à interface é uma etapa muito mais rápida, produzindo um filme de maior espessura.

3.1.2 POMA

No crescimento da POMA (Fig. 3.3), observou-se um comportamento similar ao da PANi, ou seja, os mesmos processos eletroquímicos, principalmente porque se manteve a mesma estrutura eletrônica, dopada e condutora. Uma diferença é um aumento notável na corrente pico de cada processo, sendo que na literatura são apresentados estudos com resultados opostos aos obtidos acima^{34,39}. Contudo, isto pode ocorrer porque o grupo

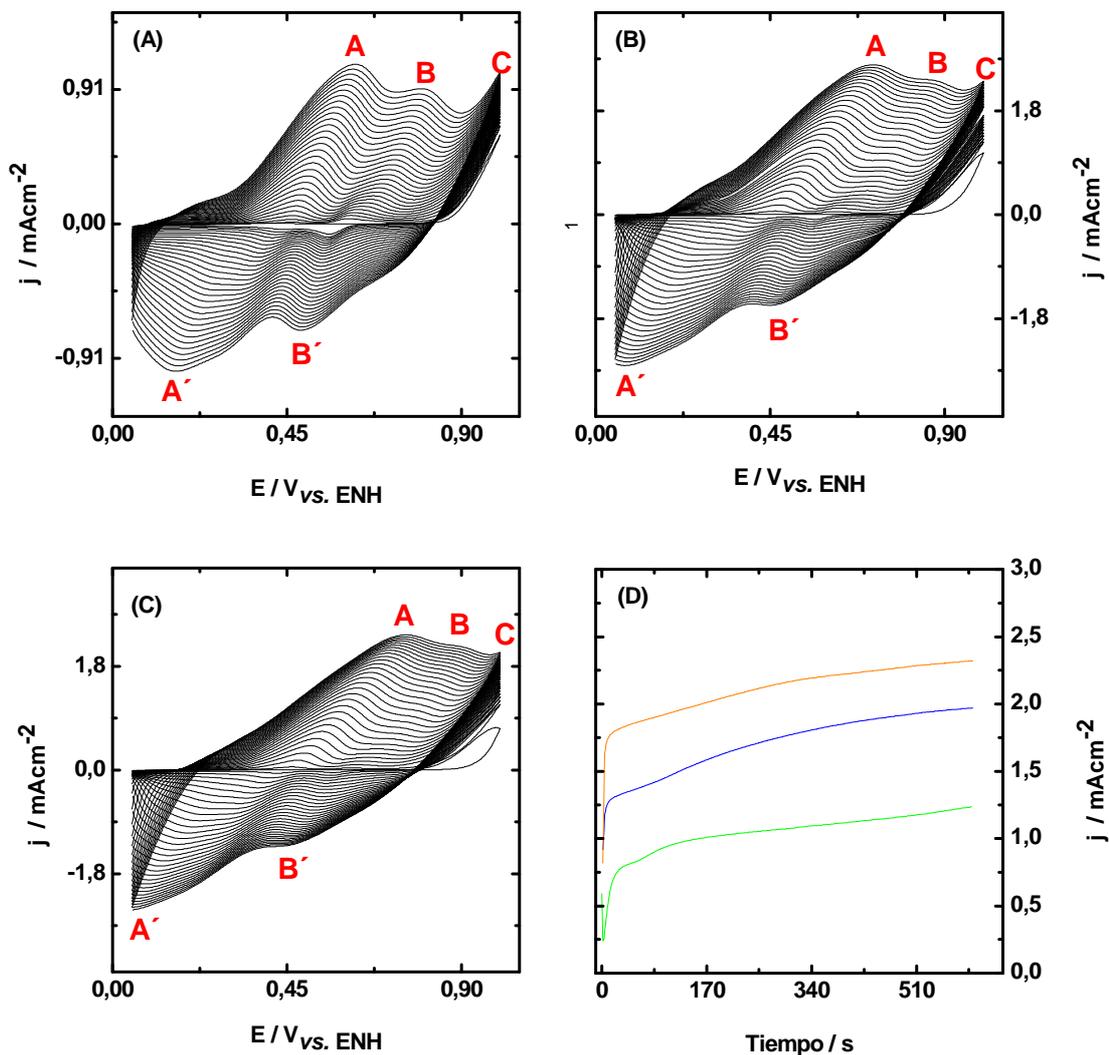


Figura 3.3 – Voltametria cíclica dos crescimentos eletroquímico de POMA sobre ITO, a partir de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração monomérica total de: A) 0,1 mol L⁻¹, B) 0,25 mol L⁻¹ e C) 0,4 mol L⁻¹, com uma velocidade de varredura de 0,020 Vs⁻¹. D) Transientes de corrente tempo da PANi; (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹.

metoxi (CH₃O-) tem uma natureza de doadora de elétrons⁷⁴ ajudando à reatividade do radical. De forma similar ao visto com a PANi, para a POMA também se observa um deslocamento para potenciais anódicos do pico A, que é muito mais pronunciado e notório, chegando a ter uma diferença de 0,156 V. Como se observou com os filmes de PANi, a formação de oligômeros diminuem a condutividade do filme. Tais oligômeros possuem um tipo de estruturas oxazina (Fig. 3.4A)⁷³. Segundo Viva *et al.*⁷⁵, que descrevem

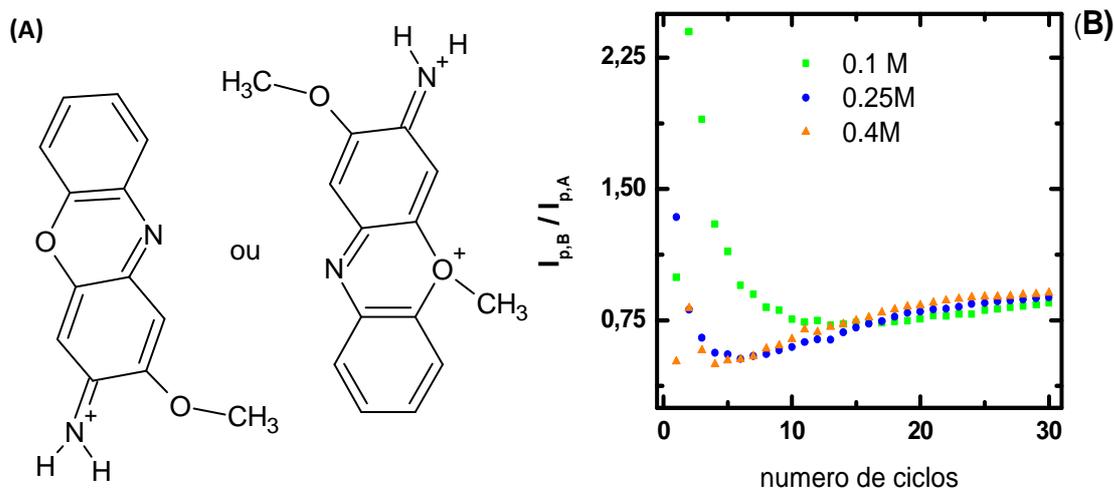


Figura 3.4 – (A) Estruturas tipo oxazina dos oligômeros de poli-o-metoxianilina⁷³. (B) gráfico da relação $I_{p,B}/I_{p,A}$ em função do número de ciclos para a sínteses de POMA sobre ITO, para as três concentrações monoméricas estudadas: (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹.

a formação desse tipo de oligômeros, como o grupo CH₃O- se encontra na posição orto, isto favorece a substituição eletrofílica nos anéis aromático. Assim, similarmente ao visto com a PANi, diminuirá a condutividade do filme de POMA.

O processo de degradação observado durante as sínteses da POMA é maior quando se compara com a PANi. Além de apresentar uma estrutura similar à da PANi, pode-se pressupor que o grupo metoxi muda notoriamente a reatividade do monômero, fazendo-lhe muito mais reativo, favorecendo a ocorrência de uma maior quantidade de reações paralelas. Tais reações possuem uma razão 1:1 com a primeira oxidação da POMA (Fig. 3.4B). Inicialmente a razão $I_{p,B}/I_{p,A}$ diminui para 0,5, com o aumento dos ciclos, existe um aumento para 0,9 indicando que não existe uma reação preferencial. Assim, esse comportamento não pode ser atribuído à concentração o-metoxianilina na solução.

Observa-se no pico C, que um incremento na concentração do OMA em solução apresenta uma corrente de pico menor. Esse comportamento pode estar associado com a grande quantidade de oligômero formado durante a síntese, e que fica no filme, o qual não tem a possibilidade de ser oxidado novamente.

Os perfis potenciostáticos mostraram os processos de arranjo da dupla camada elétrica, nucleação e crescimento, como foi no caso da PANi. Com respeito à nucleação,

este processo ocorre mais rapidamente do caso da PANi, o que novamente podemos relacionar com a velocidade com que se gera o radical, que a sua vez está relacionado diretamente com a concentração do monômero em solução, indicado pela alta corrente obtida em um tempo muito menor. Foi observado um crescimento contínuo para as três concentrações, com algumas variações perceptíveis, indicando que para concentrações de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ começam a gerar uma degradação dos filmes poliméricos³⁰, mantendo uma tendência a uma corrente constante.

3.1.3 Mistura de Ani:OMA

As eletropolimerizações realizadas a partir das misturas de monômeros Ani:OMA em razões 3:1, 1:1 e 1:3 foram feitas com uma concentração total de monômeros em solução de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, observando a influência de cada monômero durante as sínteses (Fig. 3.5). Igual às sínteses estudadas acima, estes copolímeros apresentam deslocamentos do pico da primeira oxidação, e um aumento da corrente anódica. Esse comportamento é atribuído ao aumento da concentração de OMA em solução, que também foram observados nas sínteses anteriormente discutidas no ponto 3.1.2, onde há uma maior quantidade de reações paralelas que as sínteses da anilina. Além disso, é possível comparar o citado acima, com o crescimento dos filmes 1:3 e 1:1 os quais são muito próximos. Caso similar ocorreu no crescimento da POMA em concentrações de $0,25$ e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente. Na Figura 3.6, confirma-se que a reatividade apresentada pela o-metoxianilina é superior à apresentada pela anilina, sobretudo quando a relação das correntes picos nos processos da degradação:primeira oxidação da razão 1:3 fica acima de 0,85.

Com respeito ao pico C, observar-se que a razão apresentada por I_{pB}/I_{pA} para copolímeros sintetizados por 3:1, incrementado medida que a razão Ani:OMA começa diminuir ao aumentar a concentração de o-metoxianilina. O qual atribuir-se o pouco crescimento anódico do pico A.

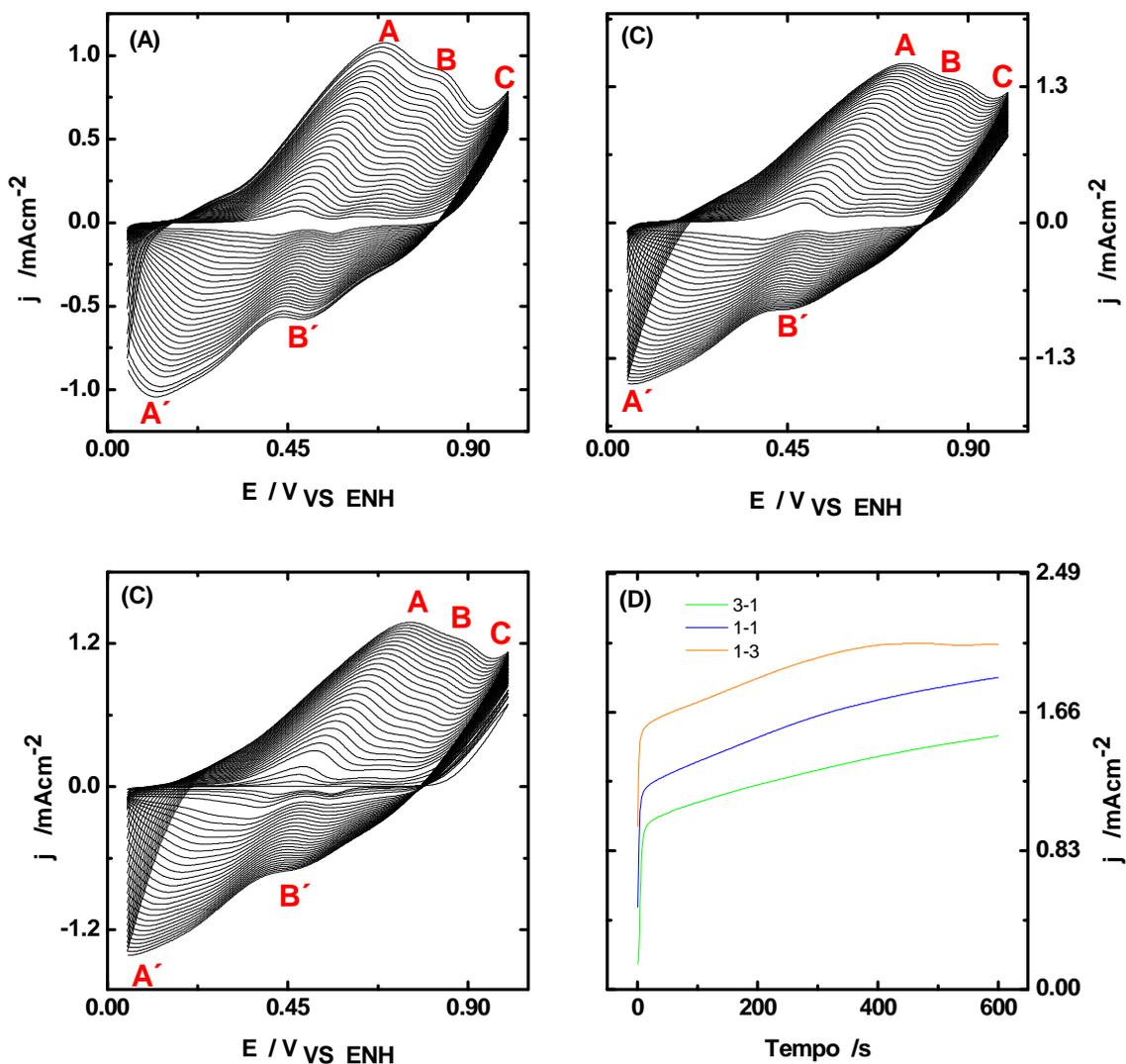


Figura 3.5 – Voltametrias cíclicas dos crescimentos eletroquímicos de filmes poliméricos sobre ITO a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração monomérica total de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de Ani:OMA em razões: A) 3:1, B) 1:1 e C) 1:3, com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . D) Transientes de corrente tempo dos filmes poliméricos..

A Figura 3.5(D) mostra a resposta corrente-tempo para os diferentes copolímeros sintetizados, onde se observa um comportamento similar aos apresentados nos estudos anteriores para homopolímeros, onde novamente se demonstra que a o-metoxianilina apresenta maior reatividade, já que a corrente da sínteses, aumentam em conjunto com a concentração de OMA.

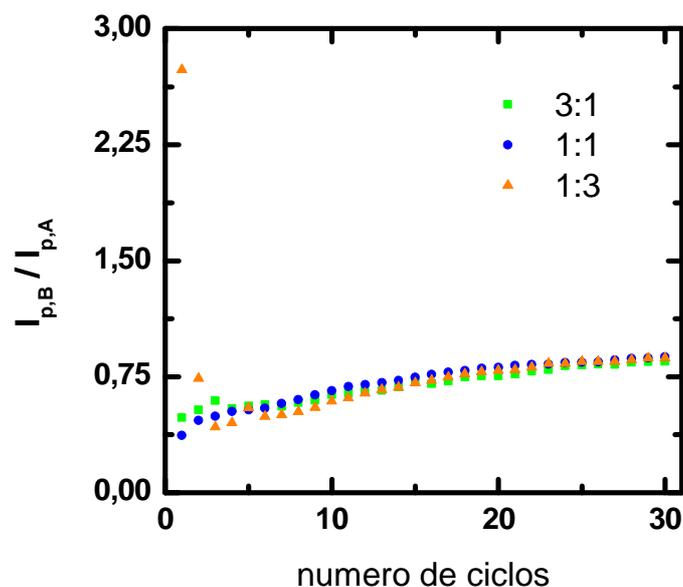


Figura 3.6 – Gráfico de relação I_{pB}/I_{pA} em função do número de ciclos para a sínteses dos copolímeros Ani:OMA sobre ITO, para as três razões monoméricas estudadas.

3.2 Monitoramento UV-Vis

As eletropolimerizações realizadas foram monitoradas *in situ* por espectroscopia na região do UV-Vis em uma célula de quartzo de 300 a 800 nm. Os espectros de absorção apresentaram bandas distintas correspondentes às transições de tipo $\pi - \pi^*$ dos anéis aromáticos durante o crescimento do filme. Também foram observadas bandas que indicaram a presença de reações paralelas, que podem afetar as propriedades condutoras e cromáticas finais do filme polimérico.

3.2.1 PANi

O monitoramento das eletropolimerizações realizadas por voltametria cíclica em concentrações monoméricas de anilina de 0,1 a 0,4 mol L⁻¹ mostrou respostas similares nas três sínteses, embora as variações de concentração forneçam informações valiosas para analisar o proposto na subseção 3.1.1.

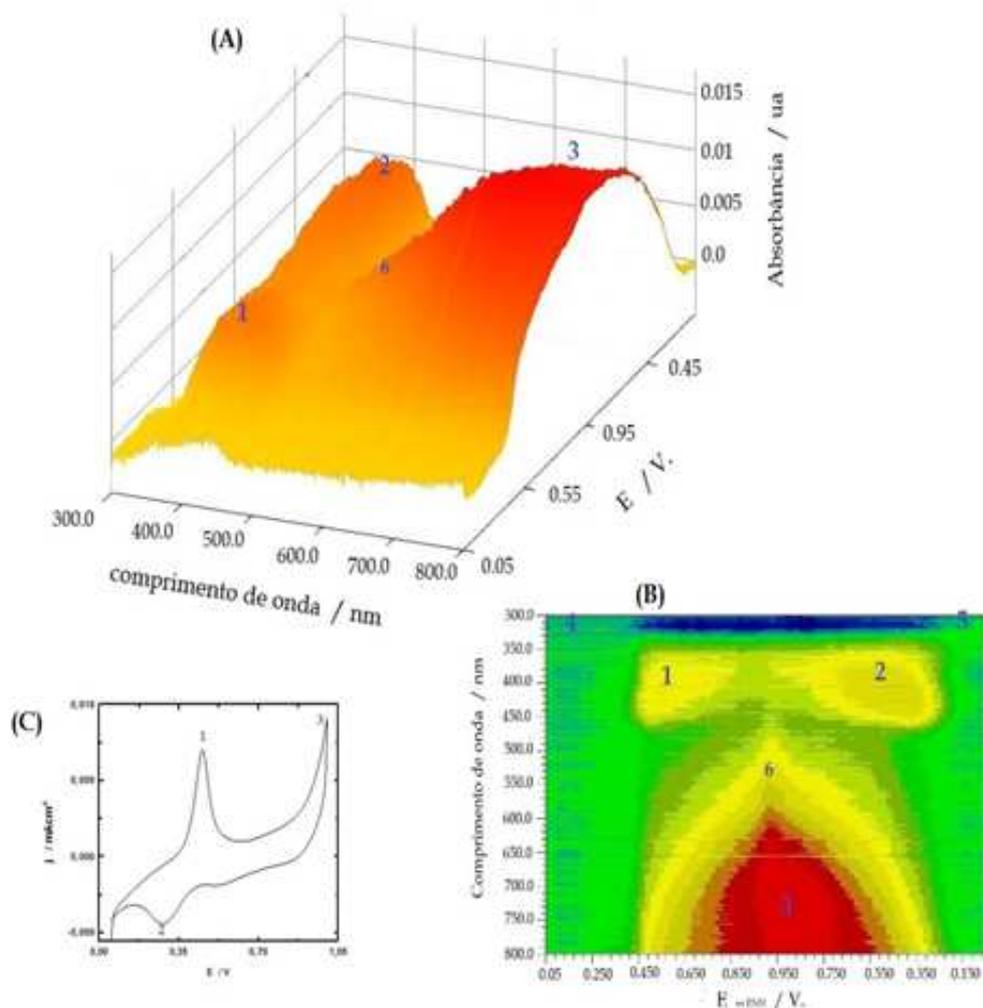


Figura 3.7 – (A) Espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo no crescimento eletroquímico da PANi sobre ITO, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PANi, com uma velocidade de varredura de $0,020 \text{ Vs}^{-1}$; (B) vista de acima o espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo do crescimento da anilina, (C) primeiro ciclo voltamétricos do crescimento de PANi sobre ITO.

Com respeito às reações paralelas, o espectrociclovoltamograma obtido a partir de uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresenta duas bandas (1 e 2) próximos de 445 nm , atribuídos a formação dos radicais⁷⁶ (Fig. 3.7A), os quais podem ser confirmados no ciclovoltamograma apresentado no primeiro ciclo da eletropolimerização de anilina (Fig. 3.7C), observa-se que um aumento na concentração de anilina em solução eleva a intensidade desses ombros. (longo demais) Na literatura esses ombros foram associados à presença de N-fenil-1,4-benzoquinonadiimina (PBQ) ou dímeros *p*-aminodifenilamina

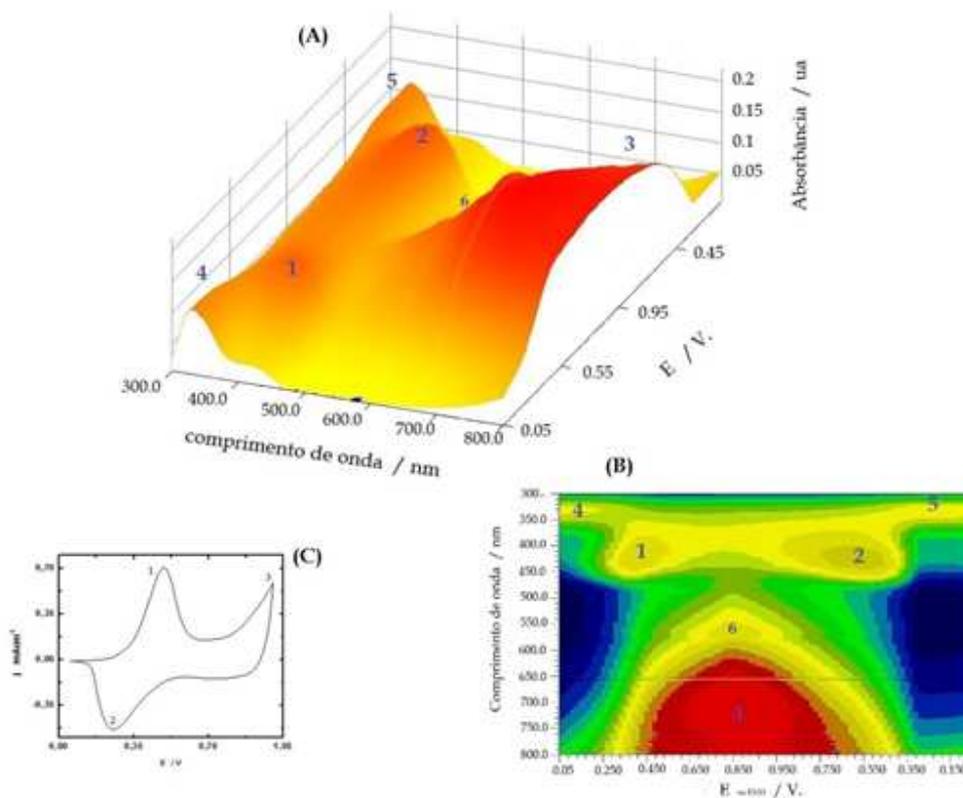


Figura 3.8 – (A) Espectrociclovoltamograma UV-Vis do ultimo ciclo no crescimento eletroquímico da PANi sobre ITO, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, com uma velocidade de varredura de $0,020 \text{ Vs}^{-1}$; (B) vista superior do espectrociclovoltamograma UV-Vis do ultimo ciclo do crescimento da PANi, (C) ultimo ciclo voltamétricos do crescimento de PANi sobre ITO.

(ADPA)⁷⁷, que apresentam um par redox na geração dos filmes de PANi⁴¹.

Próximo a 800 nm observa-se uma banda que correspondente à presença de uma espécie do tipo bi-polaron (3), que define a característica condutora dos filmes de PANi; essa é uma das banda mais características dos filmes poliméricos baseado em anilina quando se encontram no estado condutor^{34, 76}. A absorbância foi em aumento junto com o número de ciclos e a concentração de Ani em solução.

Nos espectro para valores de potencial próximos de 0,05 V observa-se a presença de dois ombros no comprimento de onda 306 nm (4 e 5), que indicam a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis de benzenos correspondentes à forma leucoesmeraldina⁷⁶, no começo e no final de cada ciclo voltamétricos. Esses sinais foram comprovados com a evolução da

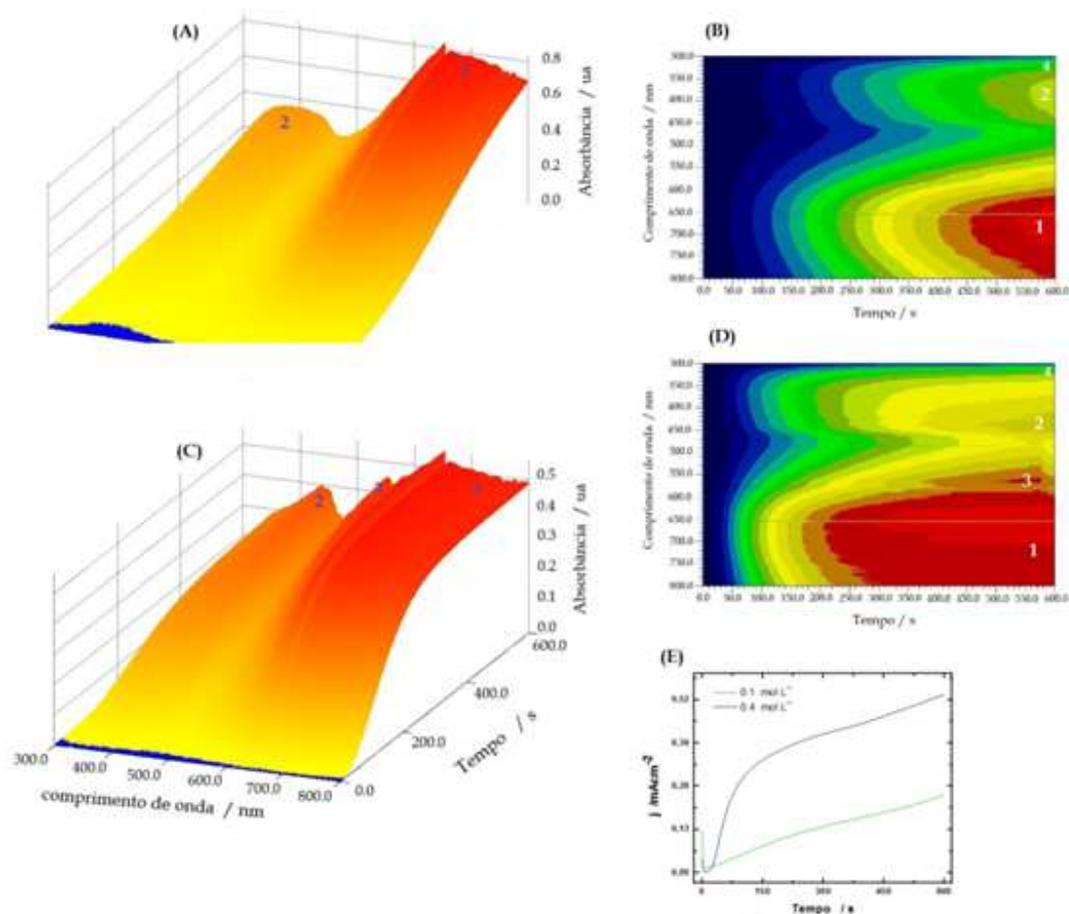


Figura 3.9 – Espectropotenciometria UV-Vis do crescimento eletroquímico da PANi sobre ITO, por um tempo de 600 segundos partindo de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração. (A) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (C) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina. Vista superior da espectropotenciometria UV-Vis dos 600 segundos do crescimento da PANi a partir de uma solução que contém; (B) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (D) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina. (E) Transiente corrente-tempo do crescimento de PANi sobre ITO a partir de uma solução que contém; (—) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (—) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

intensidade durante a voltametria cíclica, que diminuiu nas proximidades do potencial máximo ($1,00 \text{ V}$) e apresenta um aumento em direção catódica, este comportamento foram observados para filmes obtidos mediante soluções de concentração, baixa e alta.

Com respeito ao máximo de absorvância em $560,0 \text{ nm}$, foi associado na literatura à formação de oligômeros solúveis⁷² que permanecem na matriz polimérica durante as sínteses eletroquímicas. Esse máximo foi observado em todos os espectros para todas as concentrações estudadas e a sua intensidade começa aumentar com a evolução da reação até ela chegar aos 30 ciclos (Fig. 3.8).

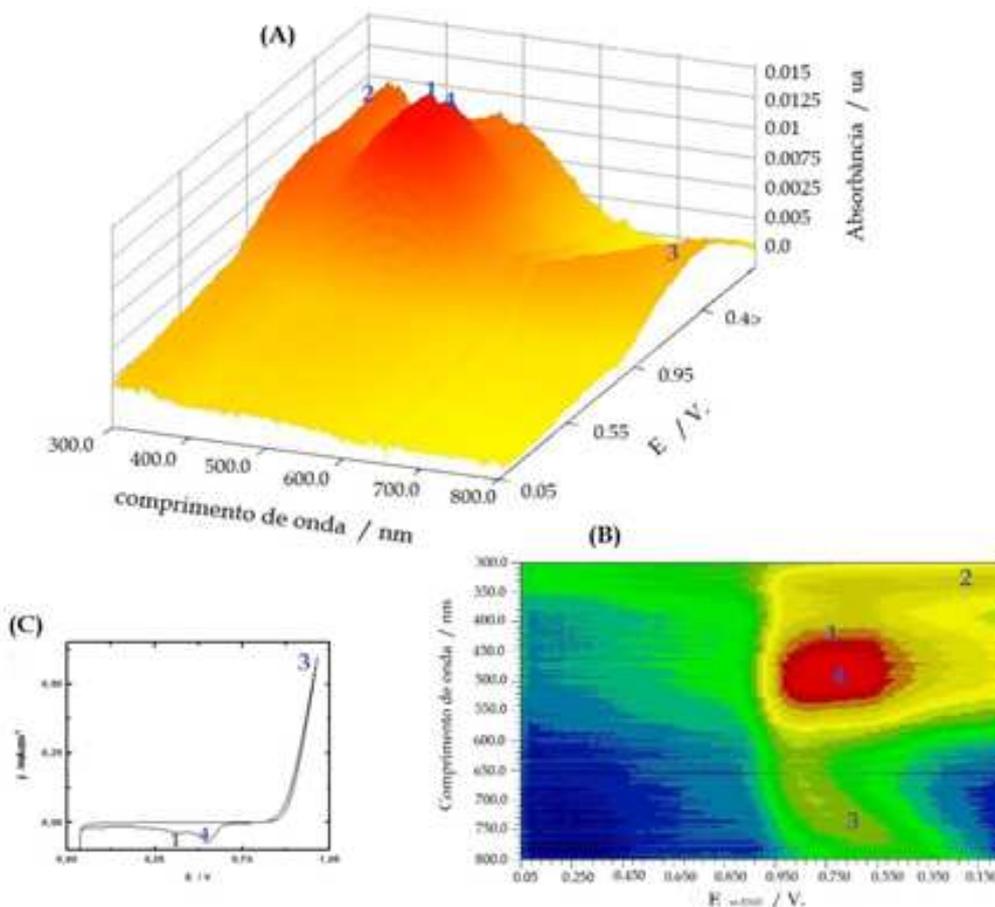


Figura 3.10 – (A) Espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo no crescimento eletroquímico da poli-o-metoxianilina sobre ITO, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de o-metoxianilina, com uma velocidade de varredura de $0,020 \text{ V s}^{-1}$; (B) vista superior do espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo do crescimento da anilina, (C) primeiro ciclo voltamétricos do crescimento de PANi sobre ITO.

As sínteses potenciostáticas realizadas em diferentes concentrações (Fig. 3.9) apresentam bandas similares para os filmes descritos acima. As amostras que foram sintetizadas usando soluções de maior concentração de anilina mostraram um desenvolvimento de duas bandas de maior intensidade em tempos mais curtos, que são a formação de um bi-polaron (1) aos 800 nm e a geração de radicais, perto dos 420 nm (2). Assim, os transientes de corrente-tempo (Fig. 3.9A) demonstraram que as correntes anódicas são proporcionais às intensidades observadas. A banda correspondente à presença da forma leucoesmeraldina (306 nm) tem um desenvolvimento quase nulo em comparação com as sínteses realizadas por voltametria cíclica, devido ao potencial

aplicado é fixo e mais positivo, afastando-se da transformação do sal esmeraldina para leucoesmeraldina, como foi observado nas sínteses por voltametria cíclica. Para a última banda (3) analisada (560 nm) correspondente à formação de oligômeros em solução⁷², a que foi possível observar-se só para uma concentração 0,4 mol L⁻¹ de anilina, devido a que além de possuir um pKa de 4,6⁷⁸, a qual em um meio de acidez baixo o grupo amina é protonada, gera uma quantidade importante de radicais que reagem com os monômeros presente, formando quantidade maiores de oligômeros.

3.2.2 POMA

Os estudos espectroscópicos de UV-vis para os filmes de POMA sobre eletrodos de ITO revelaram diferenças com respeito aos filmes de PAni. Espécies radicalares (1) foram formadas no primeiro ciclo voltamétrico (Fig. 3.10A) só em sentido catódico⁶² com uma forte presença de oligômeros em solução (4). Este comportamento é confirmado com a vista superior do espectrociclovoltamograma UV-Vis (Fig. 3.10B) e a voltametria cíclica correspondente ao primeiro ciclo (Fig. 3.10C). Schrebler *et al.*⁶² descrevem que no começo das sínteses só tem a formação de uma quantidade pequena de radiais e oligômeros próximos ao 1,00 V, assim a formação de oligômeros tem que chegar a altas concentrações nas proximidades do eletrodo, para começar a nucleação sobre a superfície do eletrodo, é por isso que só é possível observar no sentido de potenciais menos positivos o pico de redução de aquelas espécies. Esse é coerente com à absorbância de um ombro perto dos 800 nm (3) corresponde à formação do bi-polaron. A intensidade desse ombro é mais baixa em comparação da PAni nas mesmas condições, já que indicaria no caso da POMA a formação de radicais é mais lenta num começo, produzindo uma concentração baixa polímeros perto de 1,00 V.

O crescimento de POMA aumenta com o número de ciclos e com a concentração dos monômeros em solução. Os espectrociclovoltamogramas UV-Vis mostraram-se para as concentrações 0,1 e 0,4 mol L⁻¹ a intensidade da formação de radicais é constante durante todas as sínteses (Fig. 3.11A, 3.11C).

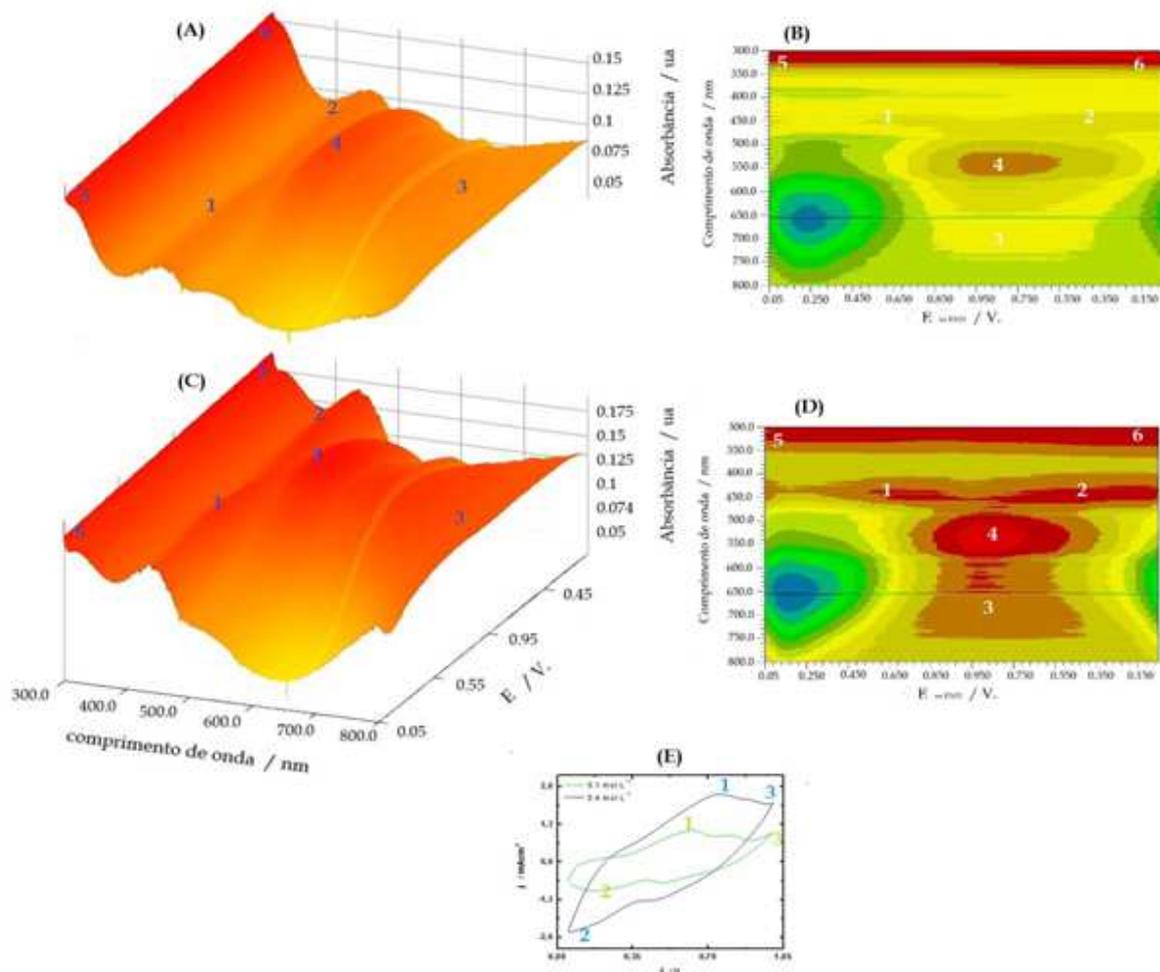


Figura 3.11 – Espectrociclovoltamograma UV-Vis do último ciclo do crescimento eletroquímico da poli-o-metoxianilina sobre ITO, com uma velocidade de varredura de $0,020 \text{ Vs}^{-1}$, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração. (A) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e (C) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de o-metoxianilina. Vista superior da espectrociclovoltamograma UV-Vis do crescimento da poli-o-metoxianilina a partir de uma solução que contém; (B) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e (D) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de o-metoxianilina. (E) último ciclo voltamétrico do crescimento de PANi sobre ITO a partir de uma solução que contém; (—) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (—) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

Assim, como os filmes de PANi sintetizados por voltametria cíclica, sua sinal é mais forte durante a sínteses, os filme da POMA não apresentaram esse fenômeno, devido a que o dopagem dela é muito menor como é apresentado na literatura³⁴. Além disso, foi observado que o comprimento de onda apresenta um máximo em valores menores, segundo Patil *et al.*⁷¹ o deslocamento desta banda se deve a que o íons SO_4^{2-} encontra-se absorvido na superfície do eletrodo.

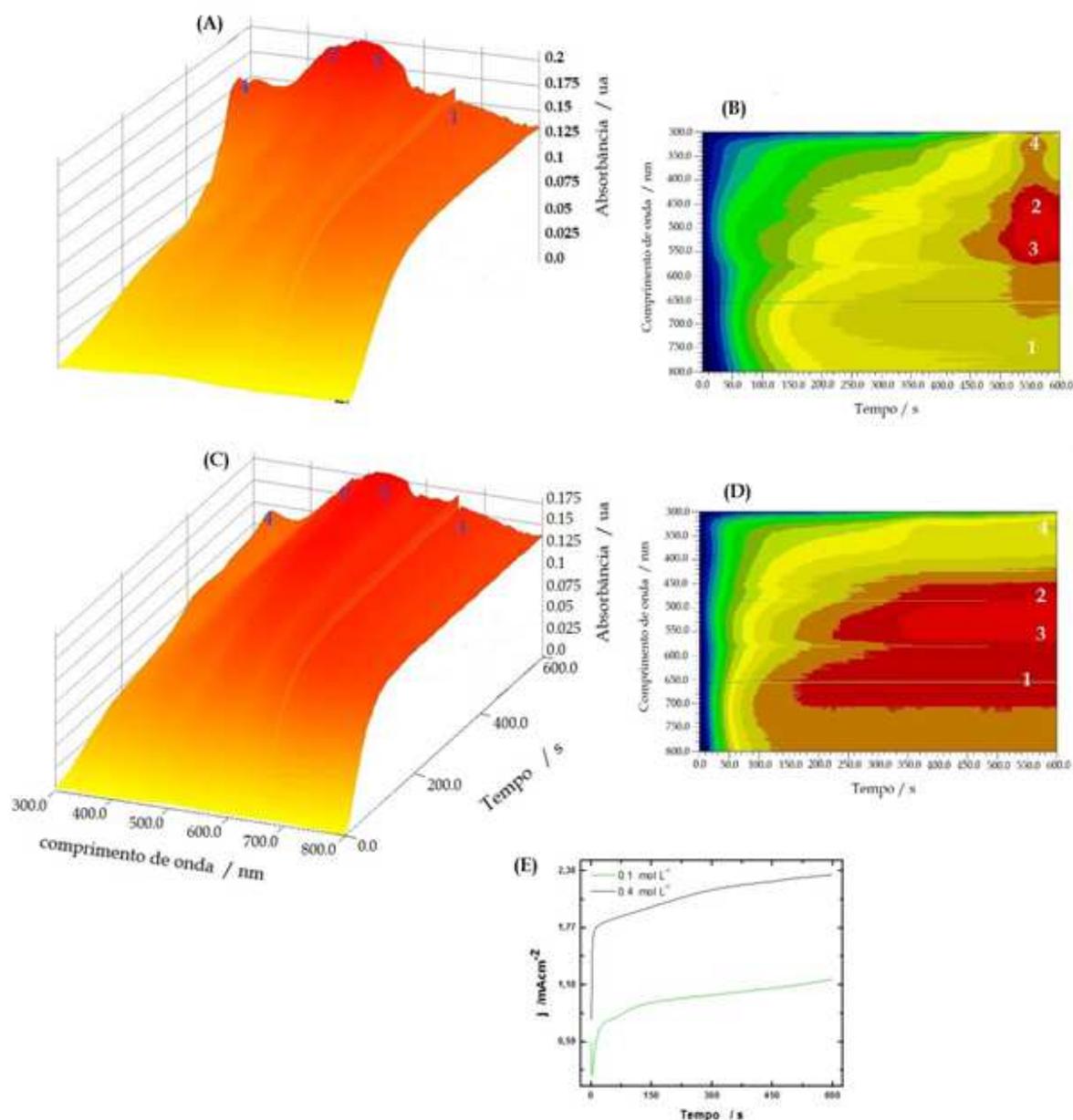


Figura 3.12 – Espectropotenciometria UV-Vis do crescimento eletroquímico da poli-o-metoxianilina sobre ITO, por um tempo de 600 segundos partindo de uma solução contendo 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com uma concentração. (A) 0,1 mol L⁻¹ e (C) 0,4 mol L⁻¹ de o-metoxianilina. Vista superior da espectropotenciometria UV-Vis dos 600 segundos do crescimento da poli-o-metoxianilina a partir de uma solução que contém; (B) 0,1 mol L⁻¹ e (D) 0,4 mol L⁻¹ de o-metoxianilina. (E) Transiente corrente-tempo do crescimento de POMA sobre ITO a partir de uma solução que contém; (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,4 mol L⁻¹.

A alta intensidade de absorvância em 550 nm indica uma alta formação de oligômeros, principalmente em potenciais próximos a 1,00 V. Esta alta concentração

de oligômeros afeta notavelmente a banda correspondente às interações $\pi \rightarrow \pi^*$ (306 nm) (**5** e **6**) dos anéis da leucoesmeraldina⁷⁶. Esta absorbância é independente da concentração monomérica de o-metoxianilina em solução, mas é diretamente proporcional à concentração de oligômeros presente nas sínteses.

Os espectropotenciogramas UV-Vis (Fig. 3.12A, 3.12C) mostraram que a formação de radicais está diretamente relacionada à concentração de monômeros em solução. Esse comportamento é reforçado com as correntes observadas nos gráficos dos transientes de corrente-tempo (Fig. 3.12E), que apresentaram a mesma resposta. Em uma resposta similar à apresentada pelas sínteses de voltametria cíclica, a formação de oligômeros ocorre juntamente com a formação de radicais, todavia com uma maior intensidade, sendo esse comportamento notado para todas as concentrações estudadas.

Um ombro observado perto dos 306 nm (**4**) tem uma intensidade maior para os espectros obtidos em uma solução 0,1 mol L⁻¹ que a obtida em concentrações maiores de anilina, já que a relação entre os filmes sintetizados e oligômeros produzidos é bastante menor, enquanto que para concentrações 0,4 mol L⁻¹, o filme apresenta uma espessura maior, fazendo ver um ombro menos intenso.

A vista superior dos espectropotenciogramas mostram que as respostas iguais às obtidas nas sínteses por voltametria cíclica, estes apresentaram uma deslocação para comprimentos de ondas menores da banda correspondente à transformação de polaron - bi-polaron, devido à dos íons sulfatos³⁶.

3.2.3 Mistura de Ani:OMA

Os sinais obtidos a partir do primeiro ciclo voltamétrico dos espectrociclovoltamogramas UV-Vis (Fig. 3.13A e 3.13C) mostraram intensidades diferentes relacionadas com o tipo de monômero que tenha maior concentração. Enquanto que a presença de anilina em maior concentração incrementa a formação de radicais, uma maior concentração de o-metoxianilina produz um comportamento similar ao apresentado pelas sínteses descritas no 3.2.2. Estes fenômenos são possíveis observar de melhor maneira pela vista superior dos espectrociclovoltamogramas UV-Vis (Fig. 3.13

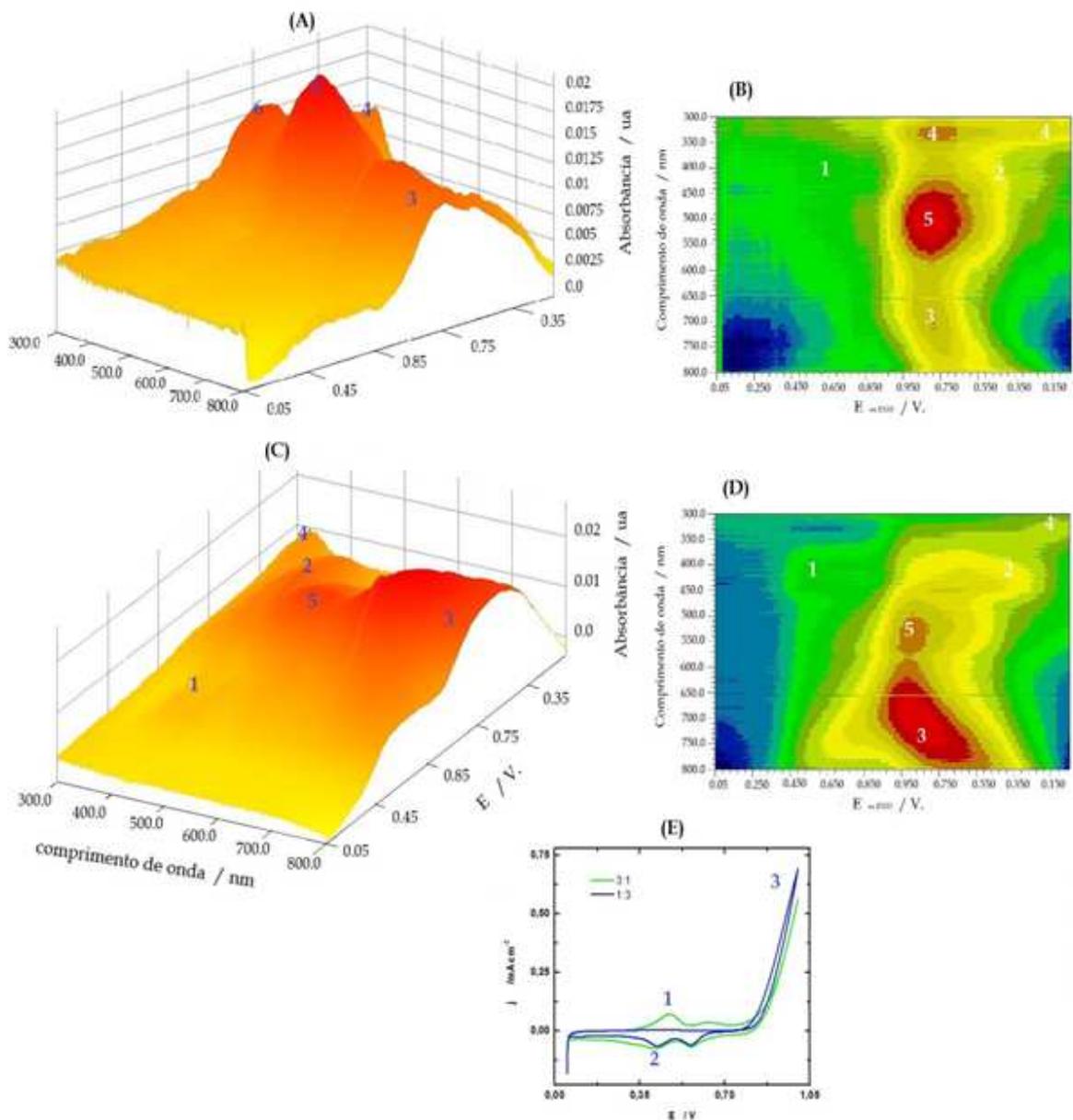


Figura 3.13 – Espectrociclovoltamograma UV-Vis do primeiro ciclo do crescimento eletroquímico do filmes poliméricos sobre ITO, com uma velocidade de varredura de $0,020 \text{ Vs}^{-1}$, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ total dos monômeros Ani:OMA em razões; (A) 1:3 e (C) 3:1. Vista superior da espectrociclovoltamograma UV-Vis do crescimento do filmes poliméricos a partir de uma das razões Ani:OMA; (B) 1:3 e (D) 3:1. (E) primeiro ciclo voltamétricos do crescimento dos filmes poliméricos sobre ITO a partir de uma solução que contém razões Ani:OMA; (—) 3:1, (—) 1:3.

(B) e (D)), e reformados com os voltamogramas (Fig. 3.13(E)), onde se observa a corrente correspondente à primeira oxidação do polímero. Contudo, a formação de bi-polaron em

concentração maiores de o-metoxianilina foi favorecida, principalmente porque a concentração de anilina a que afeta fortemente na formação de radicais, os que reagem principalmente com a OMA em solução, podem de igual maneira ficar mais próximo aos perfis apresentados pelo homopolímero POMA.

A formação de oligômeros está relacionada à quantidade de radicais em solução, assim, observa-se que no caso da razão mol/mol 1:3 uma quantidade importante de oligômeros é detectada apresentando similares características da POMA, enquanto que quando a razão é 3:1, a intensidade correspondente à formação de oligômeros é muito mais fraca, já que este filme, apresenta perfis mais perto da PANi, discutidos no ponto 3.2.1. Como consequência da grande intensidade apresentada pela razão 1:3 afetam a sinal da formação do bi-polaron e apresentam um deslocamento para comprimento de onda menores descrito por Patil *et al*³⁶.

A sinal em corrente da segunda oxidação da razão 3:1 apresenta um ombro perto dos 306,0 nm correspondente à interação dos orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ da leucoesmeraldina⁷⁶ próximo do potencial de 0,05 V, que concorda com o observado na síntese de PANi pura. Enquanto que para a razão de 1:3 observaram um ombro mais intenso, perto dos 0,05 V e para 1,00 V, este último corresponde à formação de oligômeros, concluindo que o perfil é similar à POMA pura.

Um aumento nos ciclos voltamétricos não provoca uma variação na formação de radicais em todas as razões estudadas, apresentam perfis semelhantes (Fig. 3.14A, C). A vista superior dos espectrociclovoltamogramas (Fig. 3.14B, D) mostraram que para a solução de razões 1:3, apresta-se uma menor intensidade do ombro correspondente à formação do bi-polaron, enquanto que para o filme sintetizados com solução de razões 3:1 apresentam intensidades maiores, descrevendo novamente o deslocamento no espectro na região do UV-vis em comprimentos de ondas mais baixos para soluções com maior concentração de o-metoxianilina. Para as razões 1:1, a absorbância é muito mais forte a presença de oligômeros, possivelmente por uma baixa formação de polímero, como é observado em comprimentos de ondas próximo a 800 nm.

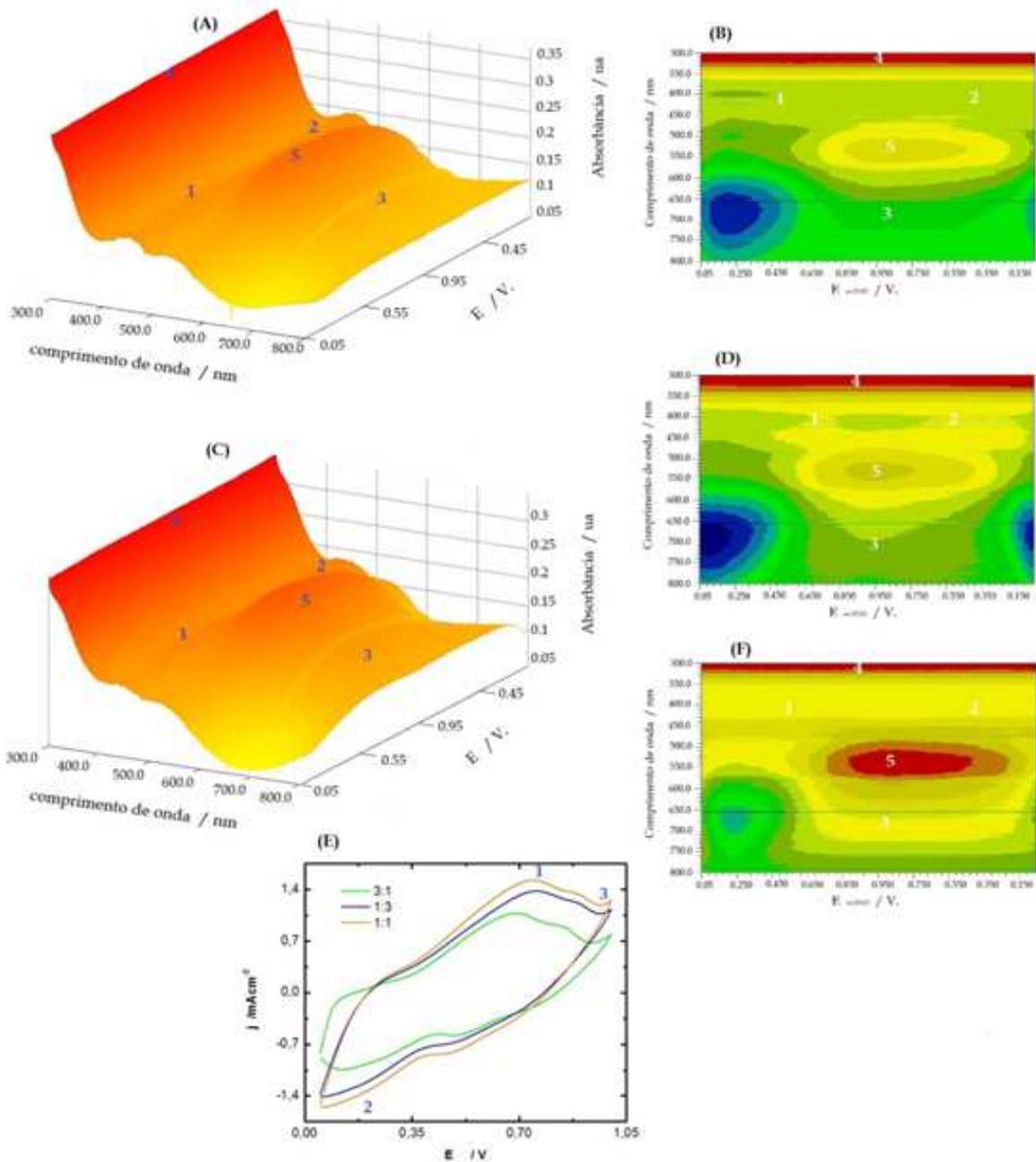


Figura 3.14 – Espectrociclovoltamograma UV-Vis do último ciclo do crescimento eletroquímico dos filmes poliméricos sobre ITO, com uma velocidade de varredura de $0,020 \text{ V s}^{-1}$, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração total de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ dos monômeros Ani:OMA em razões; (A) 1:3 e (C) 3:1. Vista superior da espectrociclovoltamograma UV-Vis do crescimento dos filmes poliméricos a partir de uma das razões Ani:OMA; (B) 1:3, (D) 3:1 e (F) 1:1. (E) último ciclo voltamétrico do crescimento dos filmes poliméricos sobre ITO a partir de uma solução que contém razões Ani:OMA: (—) 3:1, (—) 1:3 e (—) 1:1.

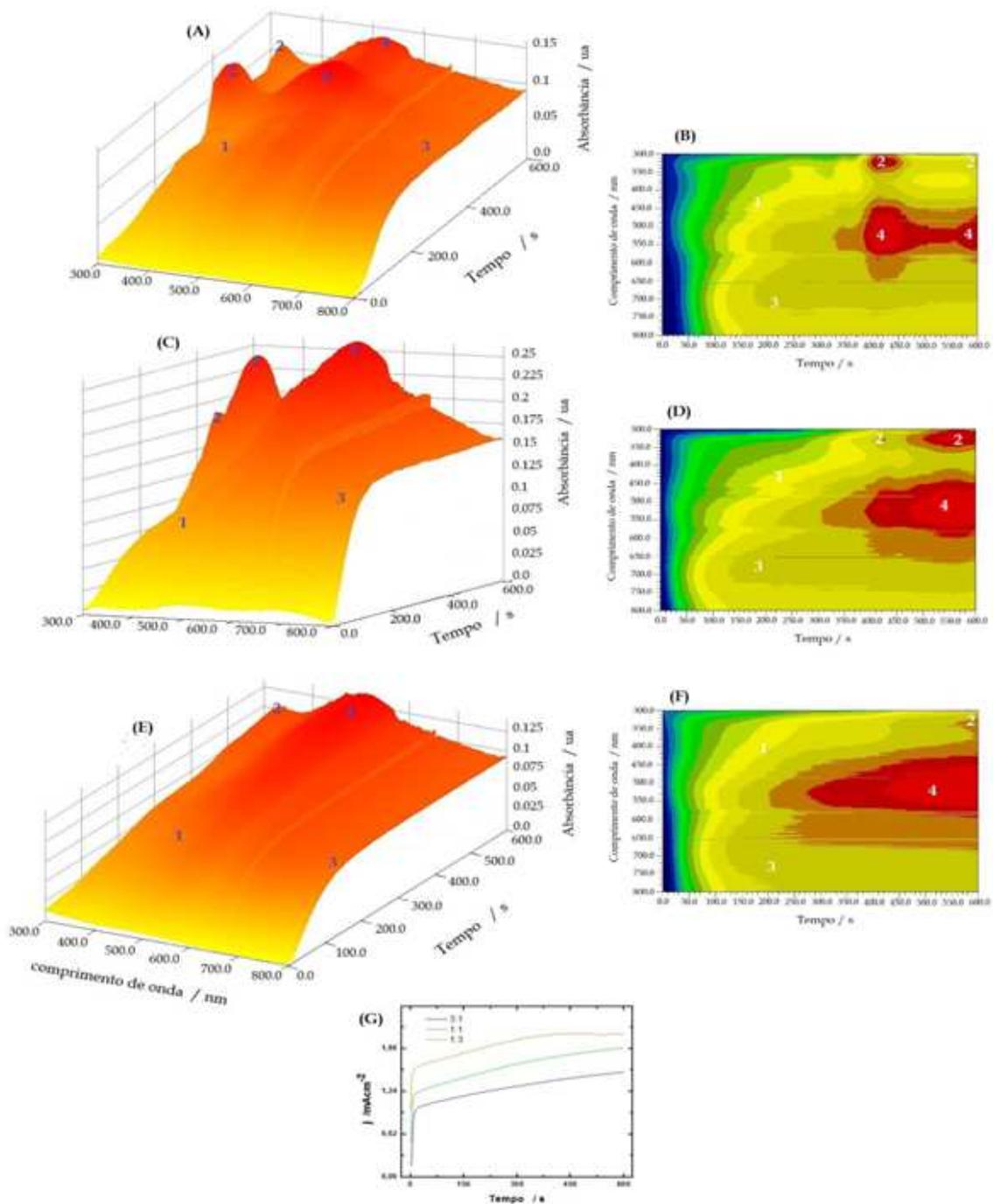


Figura 3.15– Espectropotenciometria UV-Vis do crescimento eletroquímico dos filmes poliméricos sobre ITO, por um tempo de 600 s, a partir de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma concentração total de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ dos monômeros Ani:OMA em razões; (A) 3:1, (C) 1:1 e (E) 1:3. Vista superior da espectropotenciometria UV-Vis do crescimento do filmes poliméricos a partir de uma das razões Ani:OMA; (B) 3:1, (D) 1:1 e (F) 1:3. (F) Transientes de corrente-tempo do crescimento de filmes poliméricos sobre ITO que contém razões Ani:OMA: (—) 3:1, (—) 1:1 e (—) 1:3.

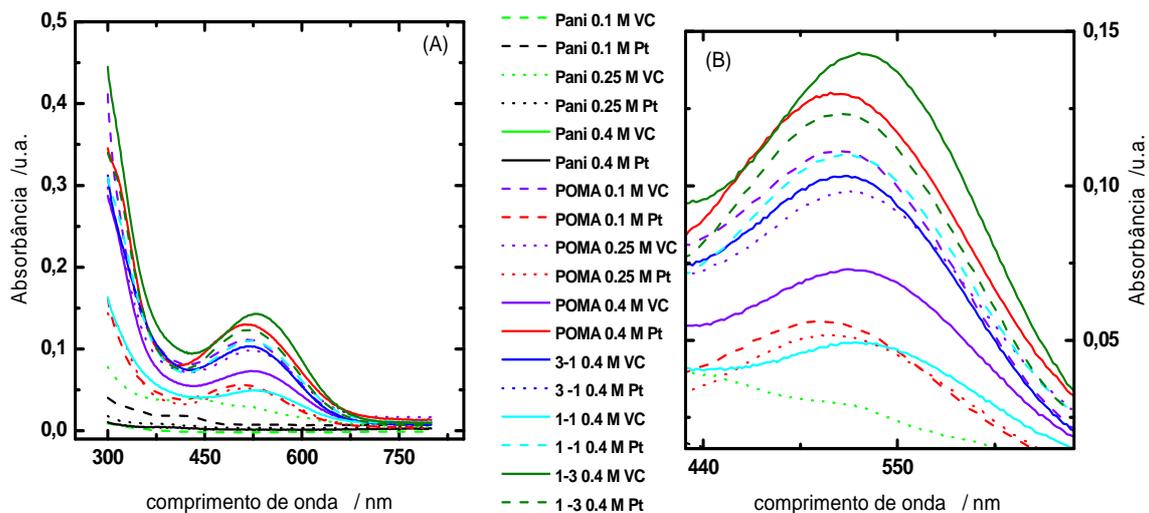


Figura 3.16– Espectros na região do UV-Vis, para as soluções finais para cada eletrossíntese realizada sobre o eletrodo de ITO, utilizando soluções de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e distintas concentrações de monômero; (A) região 300 a 800 nm, (B) Ampliação entre 430 a 630 nm.

Diferente aos espectros na região do UV-vis dos filmes homopolímeros descritos acima, os espectros obtidos nas sínteses dos filmes apresentam uma forte absorbância correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (4), devido a uma alta concentração de polímero na forma leucoesmeraldina, ou também, pode ser devido a presença de oligômeros em solução que podem mascarar a sinais entregadas pelos filmes.

Os espectropotenciogramas (Fig. 3.15 A, C,E) apresentam uma formação de oligômeros em função da concentração de o-metoxianilina, onde na razão 3:1, é possíveis observar que após 400 s de sínteses aumenta uma intensidade perto dos 560 nm, por alguns segundos, correspondente aos oligômeros produzidos pela o-metoxianilina. Enquanto que as razões 1:1 e 1:3 aparecer a sinal em tempos mais curtos e prolongando-se até o final das sínteses. Este comportamento só confirma que os filme mostraram uma proximidade do perfil obtido para a formação de homopolímeros.

Com respeito à interação dos orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁷⁶ tem uma relação direta com a concentração de o-metoxianilina, as que foram observadas na vista superior do espectropotenciograma (Fig. 3.15 B, D, F) obtidas nas distintas razões mol/mol.

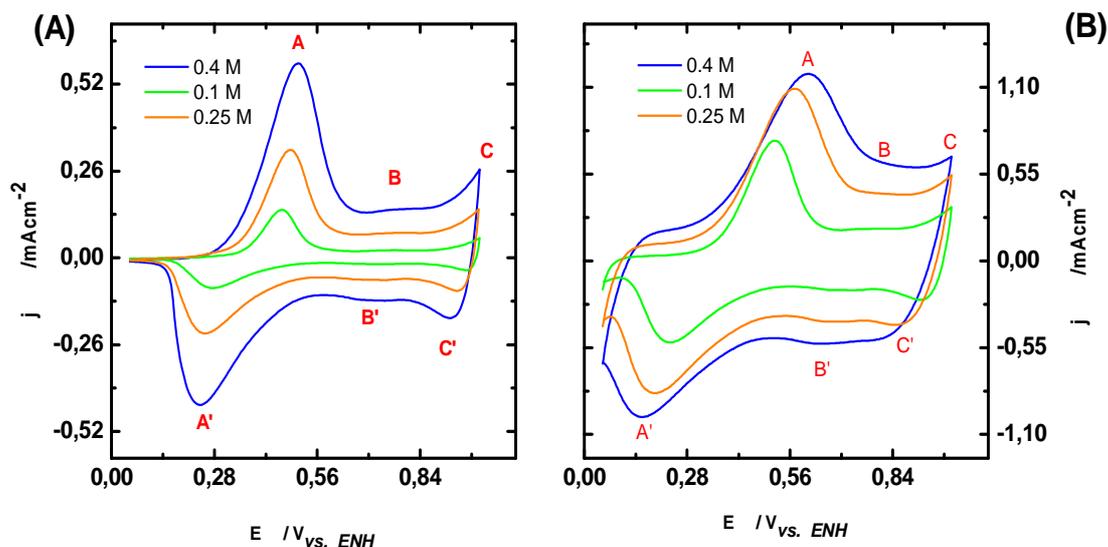


Figura 3.17 – Voltametrias cíclicas dos filmes de PANi sintetizados por: (A) voltametria cíclica com uma concentração de anilina de: (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹. (B) Potenciostática, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹.

A sinal correspondente à formação do bi-polaron não apresenta uma resposta favorecida pela presença de uma maior concentração de alguns dos monômeros, mantendo um perfil semelhantes entre elas.

Para o ultimo comprimento de onda analisado, a formação de radicais, perto dos 445 nm^{36, 76}, não tinha diferença alguma, sendo sua formação independente da concentração dos diferentes monômeros.

Na Figura 3.16 são observados os espectros obtidos a partir das soluções após das sínteses eletropolimerizações. Observar-se que tanto a solução que contem só o-metoxianilina e as soluções misturadas de anilina e o-metoxianilina apresentaram uma forte absorbância no complemento de onda de 560 nm, correspondente aos oligômeros. Com este gráfico, é possível confirmar que a presença do grupo metoxi na posição orto gera uma reatividade importante, na estrutura do anel da anilina, então, a geração de reações paralelas nas sínteses de o-metoxianilina são muito mais possível que na PANi.

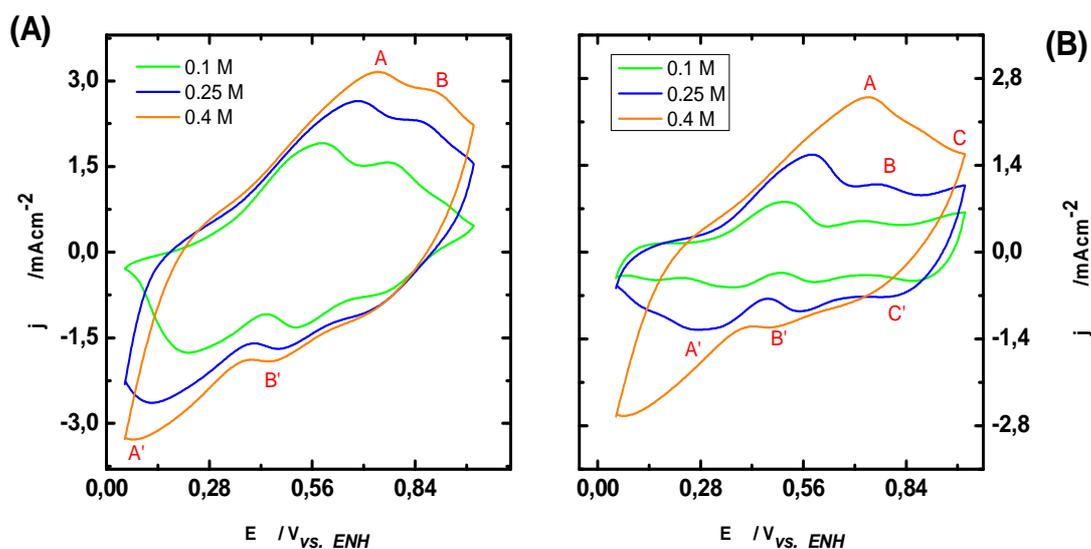


Figura 3.18 – Voltametrias cíclicas dos filmes de POMA sintetizados por: (A) voltametria cíclica em uma concentração de o-metoxianilina de: (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹. (B) Potenciostática: (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Respostas Eletroquímicas

As respostas eletroquímicas foram obtidas em uma solução eletrólito suporte 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄, sendo borbulhado N₂ na solução com a intenção de retirar o O₂ presente.

3.3.1.1 Voltametria Cíclica

As respostas eletroquímicas das amostras de PANi sintetizadas por voltametria (Fig. 3.17A) apresentaram os três picos anódicos, descritos na literatura como³⁴: (A) a Inter conversão da leucoesmeraldina para sal esmeraldina, (C) a Inter conversão de sal esmeraldina para pernigranilina e finalmente, (B) a degradação dos filmes poliméricos. Este último pico de degradação se apresenta com maior intensidade para os filmes sintetizados potenciostaticamente (Fig. 3.17B). Assim, nestes filmes, a resposta eletroquímica para o pico correspondente à Inter conversão da forma leucoesmeraldina para sal esmeraldina⁷⁶, é muito mais largo, que pode evidenciar uma degradação maior.

Todos os filmes de PANi sintetizados por voltametria cíclica e potenciostaticamente apresentam respostas voltamétricas com um deslocamento no pico da primeira oxidação,

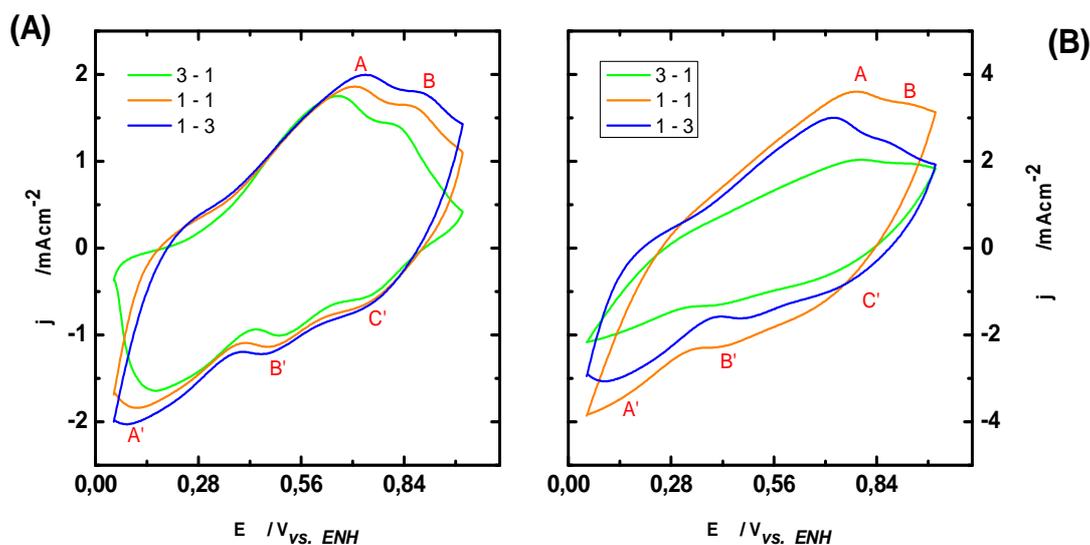


Figura 3.19 – Voltametrias Cíclicas dos filmes obtidos das misturas em solução dos monômeros Ani:OMA, a partir de uma solução que contém uma concentração monomérica total de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, sintetizada por; (A) voltametria cíclica, (—) 3:1,(—) 1:1 e (—) 1:3. (B) Potenciostática, (—) 3:1,(—) 1:1 e (—) 1:3.

podendo assim, ser relacionadas diretamente ao aumento da concentração de monômeros em solução. Segundo Widela *et al.*⁷³, os oligômeros permanecem na matriz polimérica do filme baixando a condutividade destes. Estas observações podem ser acompanhadas pelos estudos das sínteses realizadas ao começo do presente capítulo. Os espectrociclovoltamogramas e espectropotenciometria UV-Vis mostraram uma leve absorvância em comprimentos de onda perto dos 565 nm, correspondente à formação de oligômeros.

Os ciclovoltagramas obtidos para os filmes de POMA sintetizados por voltametria cíclica (Fig.3.18A) apresentaram os mesmo picos observados nos ciclovoltagramas obtidos dos filmes de PAni, com a diferença que estes mostram um pico correspondente à degradação do polímero muito mais intenso, que se encontra mascarado com o pico da primeira oxidação. Igual as amostras de PAni, apresentam quem um deslocamento para potenciais mais anódicos, os quais também podem ser atribuídos à retenção de oligômeros no filme, provocando uma diminuição da condutividade. Com respeito aos filmes sintetizados de forma potenciostática (Fig. 3.18B), observou-se que para as amostras obtidas a partir de uma concentração monomérica de

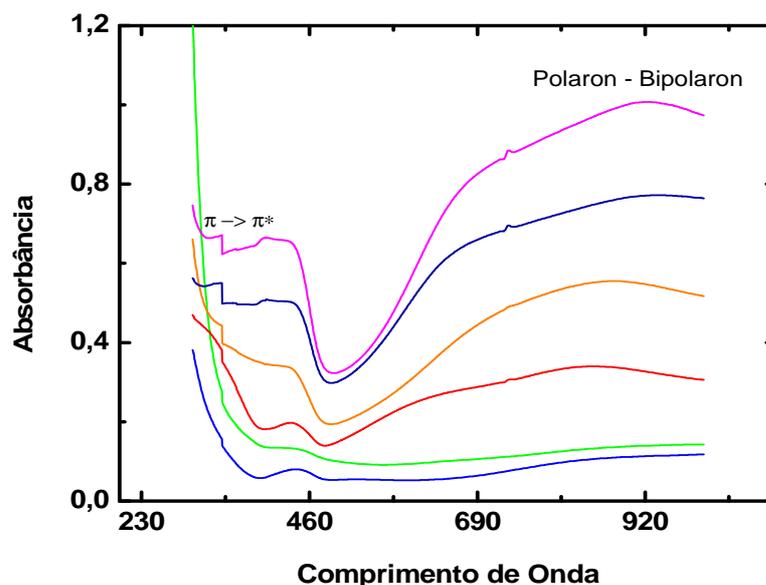


Figura 3.20 – Espectros na região do UV-Vis dos filmes de PANi sobre ITO sintetizados por voltametria cíclica, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹. Potenciostática, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹, em um eletrólito suporte 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄.

0,4 mol L⁻¹ geraram perfis voltamétricos muito mascarados, já que esses picos não apresentam definidos de uma boa maneira os picos anódicos e catódicos da primeira oxidação. Enquanto que o processo correspondente à degradação do polímero foi mais importante em comparação aos outros processos eletroquímicos observados durante as sínteses, o qual pode ser corroborado também com as medidas de espectropotenciometria UV-Vis, que se mostrou uma alta formação de oligômeros.

A Figura 3.19 A apresenta os ciclovoltagemogramas obtidos para os polímeros sintetizados por voltametria cíclica a partir de soluções de misturas monoméricas Ani:OMA em distintas razões, onde para a razão mol/mol 3:1 apresenta um comportamento similar às respostas geradas pelos filmes de POMA 0,1 mol L⁻¹, apresentando os três picos característicos dos polímeros baseados em PANi³⁴, com um deslocamento para potenciais mais anódicos do primeiro processo de oxidação. Este comportamento indica a forte reatividade do monômero de o-metoxianilina, cuja oxidação leva a uma maior formação de oligômeros. Com respeito às razões 1:1 e 1:3, apresentando perfis similares aos obtidos pela POMA.

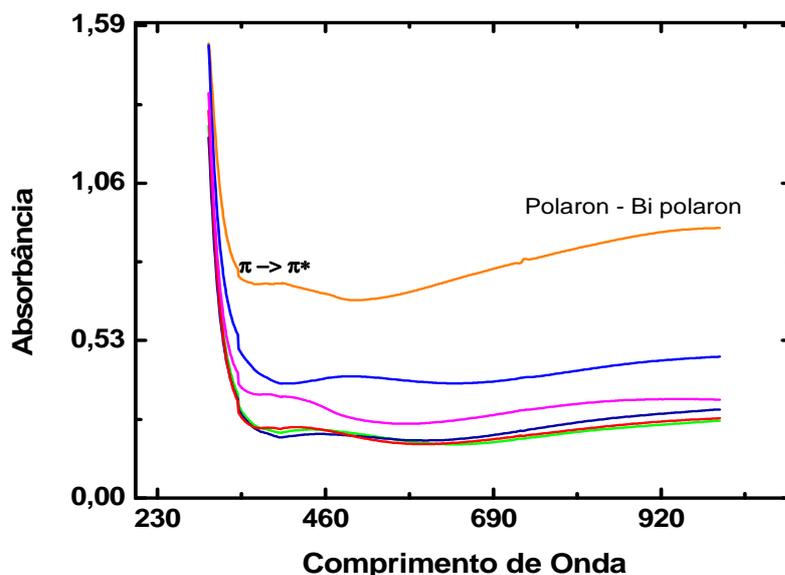


Figura 3.21 – Espectros na região do UV-Vis dos filmes de poli-o-metoxianilina por voltametria cíclica, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹. Potenciostática, (—) 0,1 mol L⁻¹, (—) 0,25 mol L⁻¹ e (—) 0,4 mol L⁻¹, com um eletrólito suporte 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄. Faltam as unidades nas legendas da figura (conferir todas as outras figuras)

Os ciclovoltamogramas obtidos para os filmes obtidos de maneira potenciostática mostraram um comportamento similar aos perfis da POMA, apresentando deslocamento importante dos picos característicos, mediante os quais se poderá inferir uma baixa condutividade, produzida por uma alta concentração de oligômeros na matriz polimérica.

3.3.2 Espectroscopia UV-Vis.

Os filmes sintetizados sobre ITO foram estudados por espectroscopia de UV-Vis, para poder observar o comportamento óptico após as sínteses e realizar uma comparação entre os espectrociclovoltamogramas e espectropotenciometria UV-Vis obtidos durante a eletropolimerização.

Os espectros na região do UV-vis dos filmes de PANi sintetizados apresentam as bandas típicas de 800 nm, 430 nm e 340 nm (Fig. 3.20) como apresentado na literatura³⁴. Uma banda intensa perto dos 800 nm descreve a transição de polaron a bi-polaron⁷⁹ dentro da estrutura eletrônica do polímero. Essa banda é bastante intensa nos espectros dos filmes sintetizados potenciostaticamente a partir de uma concentração de 0,4 mol L⁻¹ anilina, o qual é concordante dado a espessura dos mesmos. Enquanto que, uma forte

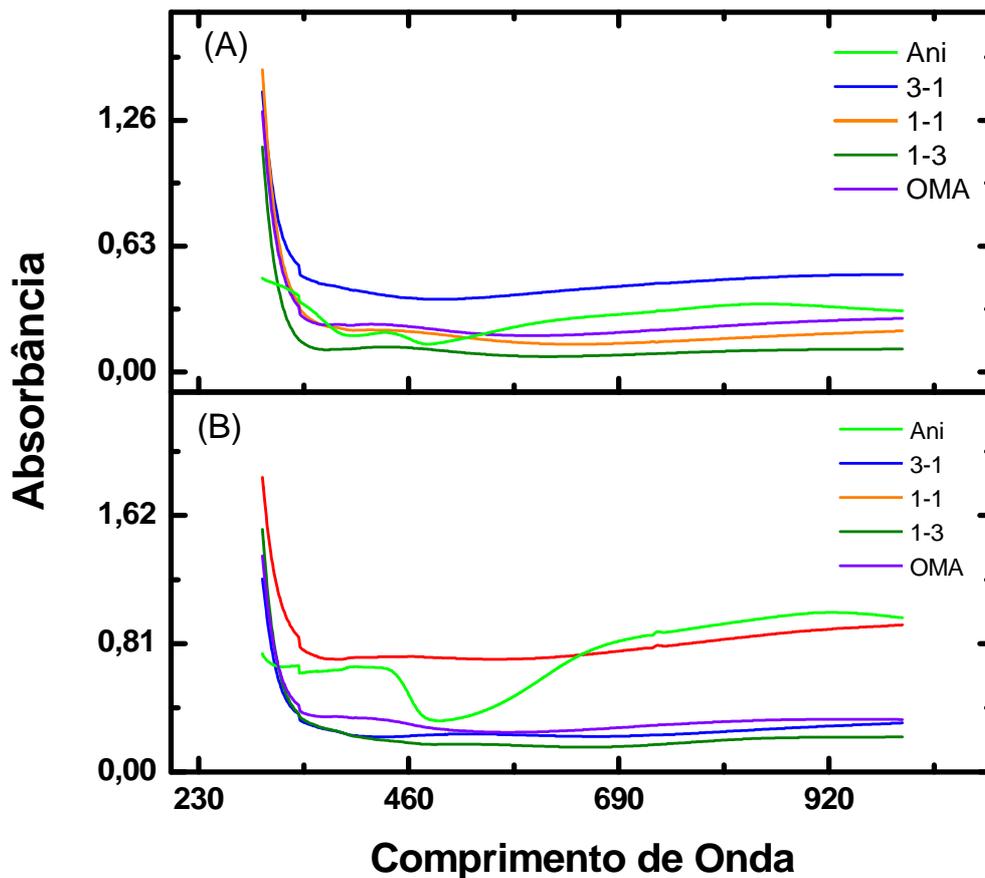


Figura 3.22 – Espectros na região do UV-Vis dos filmes sintetizados em base das soluções misturadas de Ani:OMA por: (A) voltametria cíclica; (—) Ani, (—) 3:1, (—) 1:1, (—) 1:3 e (—) OMA. Potenciostática; (—) Ani, (—) 3:1, (—) 1:1, (—) 1:3 e (—) OMA. Sem unidades

absorbância é observada aos 430 nm, correspondente aos radicais que devem ficar ocluído no filme polimérico. A interação eletrônica entre as interações $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondente aos anéis do benzeno, podem ser presenciados perto dos 330 nm. Para os filmes sintetizados por voltametria cíclica a concentrações baixas ($0,1$ e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$), o espectro apresentam uma banda correspondente à formação do bi-polaron, indica o dopamento do filme, com uma intensidade baixa próximo aos 800 nm. Ainda apresentam uma forte absorbância numa banda perto dos 300 nm^{72} , que pode ser atribuída os oligômeros ocluído no filme e que seu sinal próximo de 534 nm e é mascarada por a banda dos 800 nm.

Nos filmes sintetizados de POMA (Fig. 3.21) identificaram-se duas bandas definidas, a primeira delas correspondente à transição dos estados polaron à bi-polaron⁷⁹, nas quais podem ser observadas que as maiores intensidades são relativas aos filmes sintetizados potenciostaticamente, enquanto que os filmes sintetizados por voltametria cíclica mostraram uma absorbância de menor intensidade.

A segunda banda encontra-se próxima de 340 nm correspondente à interação π e π^* . Isto é observado claramente nos filmes sintetizados potenciostaticamente; como consequência, a espessura dos filmes estão relacionados diretamente ao tipo de síntese utilizada. Nos filmes sintetizados por voltametria cíclica, não foi possível observar a banda descrita acima, devido à grande quantidade de oligômeros oclusos no filme polimérico.

Os filmes poliméricos sintetizados por voltametria cíclica a partir de soluções de anilina e POMA (Fig. 3.22A) exibem perfis espectrais muito similares aos mostrados pela POMA, o qual indica que a reatividade da o-metoxianilina predomina tanto na sínteses como nas propriedades ópticas observadas. Estes filmes apresentaram uma baixa intensidade a 800 nm, a qual foi diminuindo quando a concentração de OMA na solução eletrolítica era maior. Uma alta absorbância foi associada à presença de oligômeros no filme polimérico.

Portanto, os polímeros sintetizados potenciostaticamente (Fig. 3.22B) a partir de soluções de Ani e OMA apresentaram um sinal mais intenso no comprimento de onda próximo de 800 nm, como resultado das diferentes espessuras dos filmes. Esses também exibiram um comportamento similar aos perfis de poli-o-metoxianilina.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV dos filmes de PAni sintetizados por voltametria cíclica (Fig. 3.23A) mostraram uma morfologia granular tipo hemisférica. Segundo Stejskal *et al.*⁷² a formação de pequenos núcleos hidrofóbicos adsorvidos sobre a superfície do eletrodo geram este tipo de estrutura. Partindo de concentrações baixas, de 0,1 mol L⁻¹, obtém-se estruturas hemisféricas de dimensões nanométricas. Já a solução de 0,4,

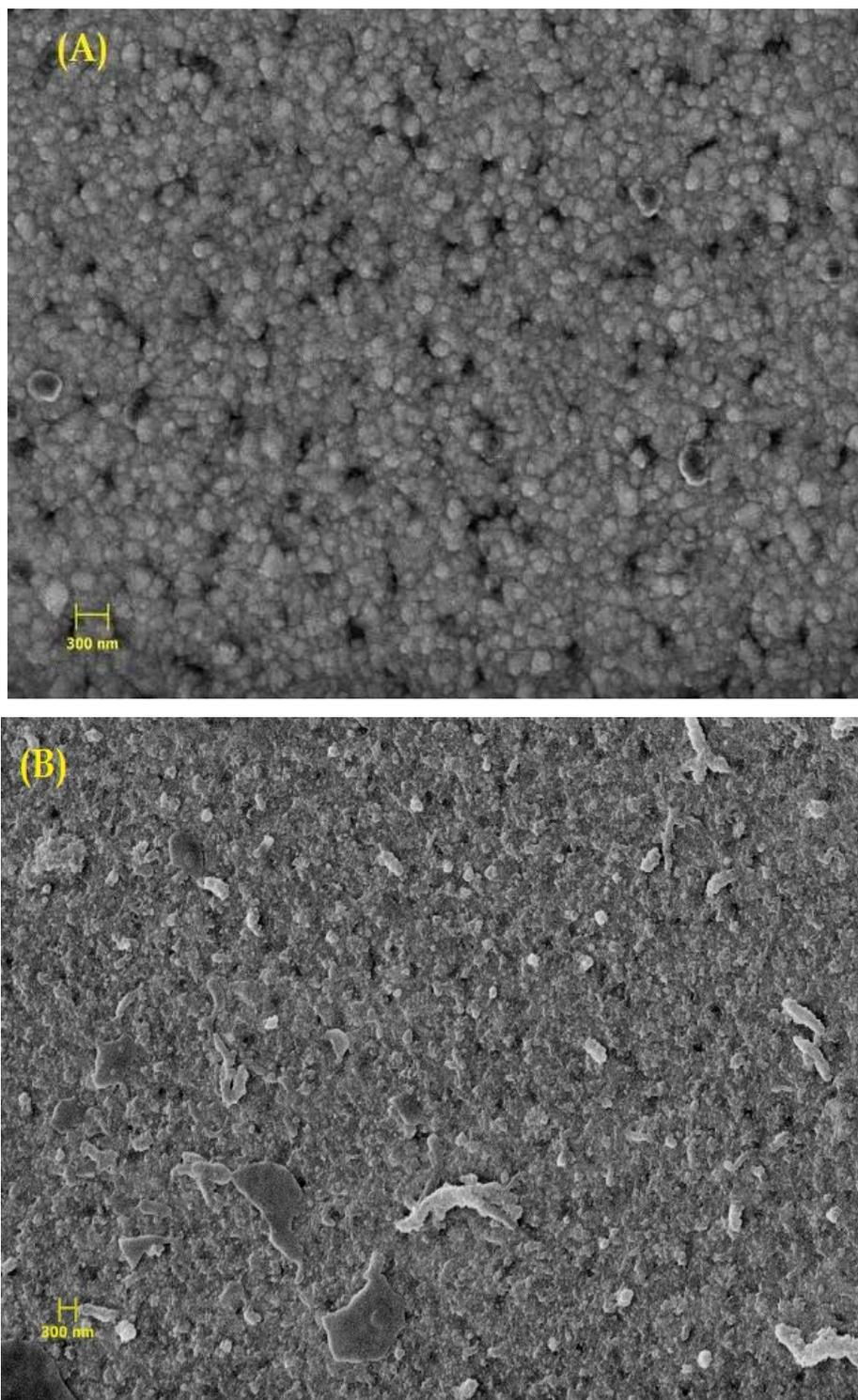


Figura 3.23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 20.000 X do filme de PANi sintetizado por (A) voltametria cíclica com uma concentração de anilina de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) potenciostática a partir de uma concentração monomérica de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

mol L⁻¹ resultou em um polímero com uma morfologia similar, porém, com dimensões micrométricas, devido à alta concentração de anilina presente na solução.

Os filmes de PAni sintetizados potenciostaticamente apresentaram micrografias de MEV (Fig. 3.23B) com estruturas hemisféricas de tamanhos nanométricos para todas as concentrações estudadas. Assim, o crescimento de filmes de PAni ocorreu de maneira epitaxial com respeito à superfície do eletrodo de ITO, como é descrito por Huang *et al.*⁸⁰

As imagens de MEV dos filmes de poli-o-metoxianilina sintetizados por voltametria cíclica a partir de soluções que contém 0,1 mol L⁻¹ de monômero (Fig. 3.24 A) apresentaram um crescimento homogêneo, com alguns pequenos conglomerados na superfície; esta morfologia permaneceu a mesma durante o estudo de concentrações

Paralelamente, os filmes sintetizados potenciostaticamente mostraram crescimentos maiores, devido principalmente que neste tipo de sínteses a aplicação do potencial é mais abrupto, com a imposição de um potencial altamente anódico. As micrografias de MEV geradas para filmes obtidos para concentrações de 0,4 mol L⁻¹ (Fig. 3.24B) mostraram morfologias similares, com formação de conglomerados maiores, devido particularmente à alta concentração monomérica e tipo de perturbação utilizada. Os filmes de POMA, em geral, apresentaram um crescimento em forma de placas. Segundo Patil *et al.*⁷¹ este crescimento tem relação ao tipo de eletrólito usado, neste caso, o SO₄²⁻.

Portanto, as imagens de MEV obtidas para filmes sintetizados a partir das misturas monoméricas Ani:OMA em razões 3:1, 1:1 e 1:3, mostraram uma morfologia muito similar aos filmes de POMA, indicando que a reatividade da OMA é muito maior que de anilina. As imagens de MEV para filmes obtidos numa razão 1:1 (Fig. 3.25A), têm estruturas hemisféricas similares à apresentada pela poli-o-metoxianilina sintetizada por voltametria cíclica, primando a reatividade do derivado de anilina. Assim, para uma mesma razão monomérica, a síntese potenciostática (Fig. 3.25B) resultou em um filme homogêneo com pequenos conglomerados hemisféricos em sua superfície; também apresentaram rachaduras produzidas pelas tensões geradas pela alta espessura do filme.

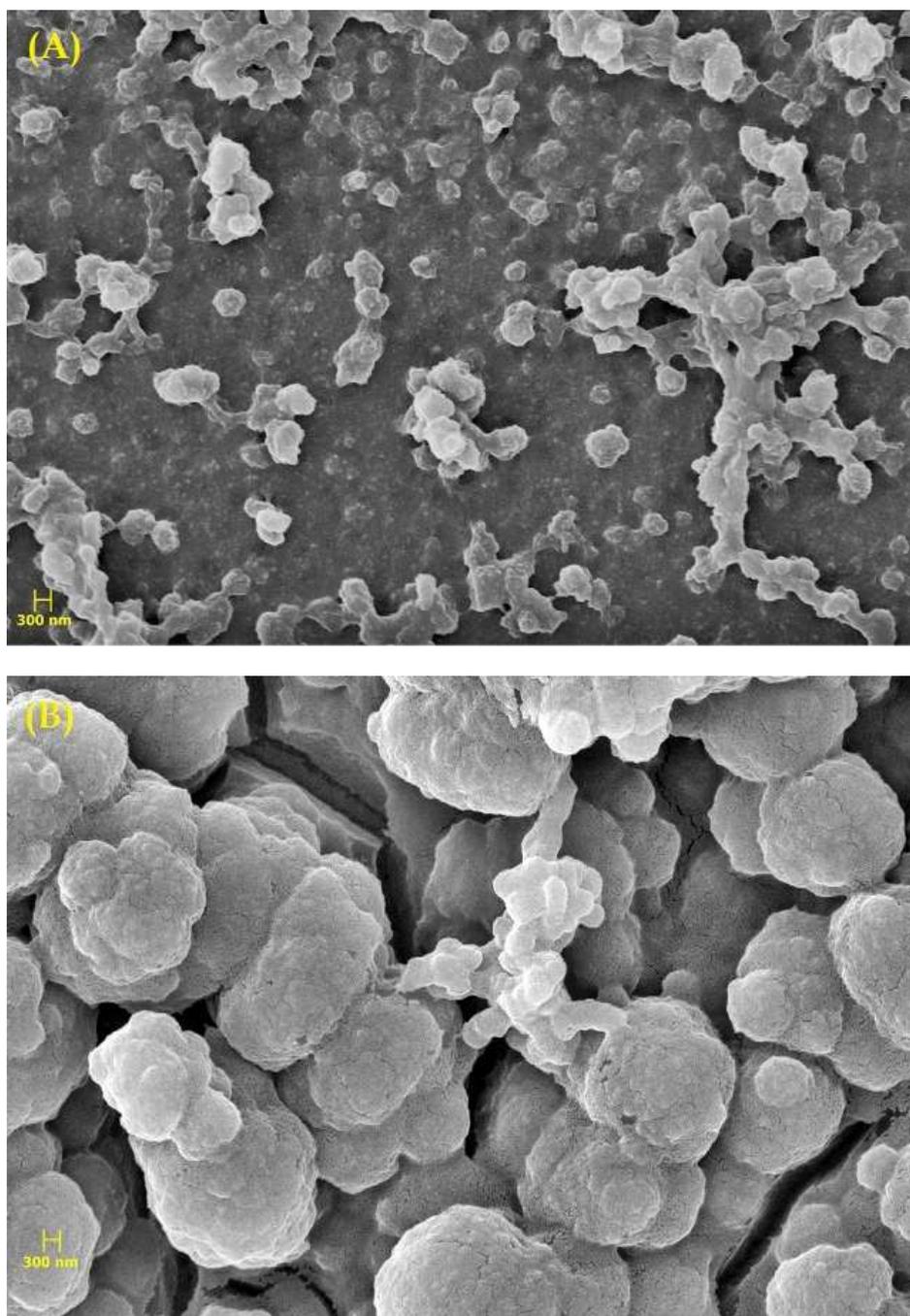


Figura 3.24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 20.000 X do filme de POMA sintetizado por voltametria cíclica com uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de o-metoxianilina em solução e (B) potenciostaticamente para filmes sintetizados a partir de uma solução de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ o-metoxianilina.

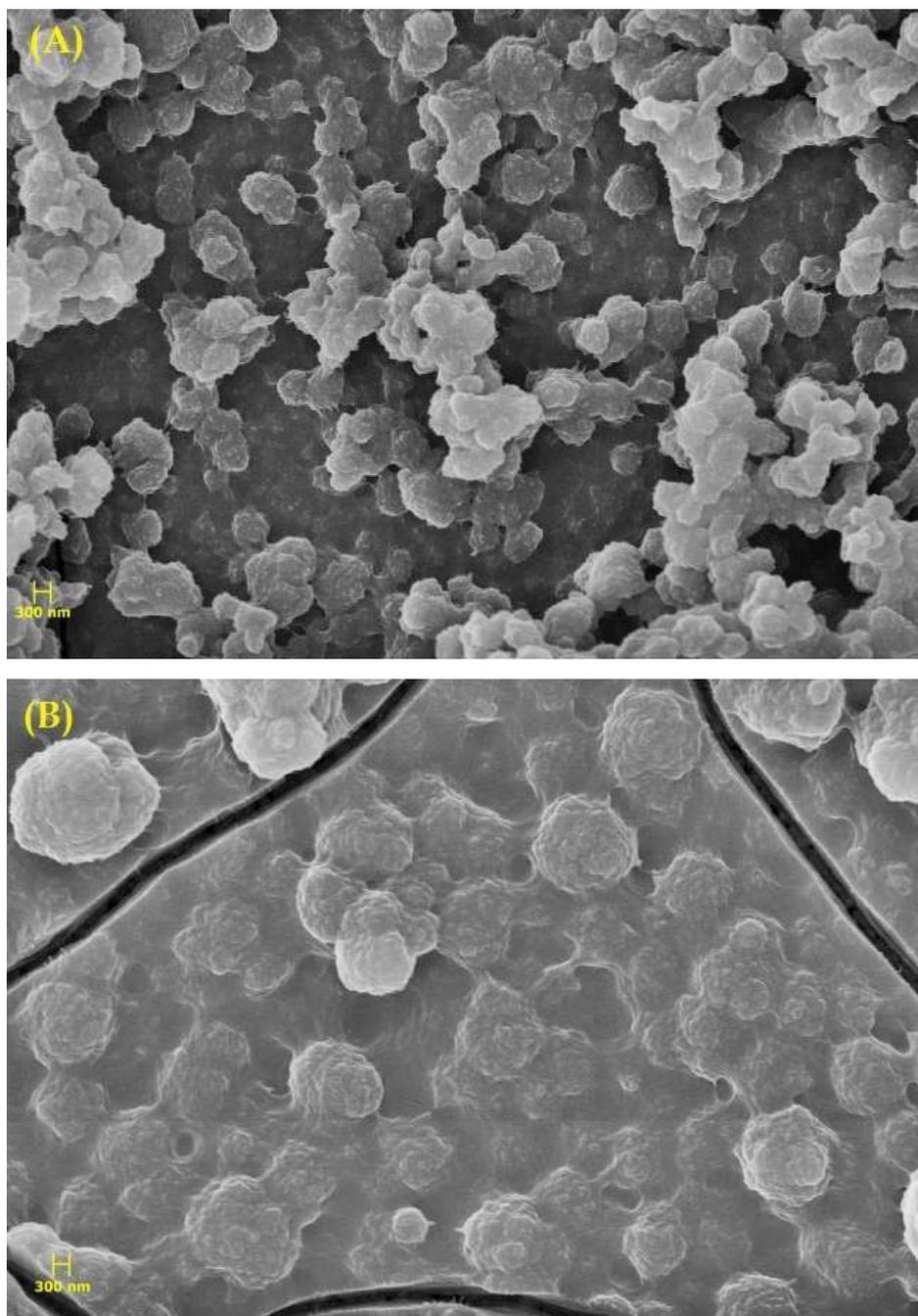


Figura 3.25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 20.000 X do filme obtidos desde uma solução Ani:OMA 1:1 com uma concentração total de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ por: (A) voltametria cíclica e (B) Potenciostática.

3.4 Conclusões parciais.

Foi possível sintetizar PANi, POMA e misturas de ambos, Ani:OMA em razões 3:1, 1:1 e 1:3, sobre um eletrodo de ITO, aplicando perturbações potenciodinâmicas e potenciostáticas, em diferentes concentrações de monômero em solução.

O monitoramento por espectroscopia UV-vis para reações de polimerização é uma técnica útil para ser utilizada como apoio no estudo de eletropolimerizações sobre eletrodos transparentes.

Foi possível obter um filme de PANi mediante voltametria cíclica com uma degradação quase nula, enquanto que os filmes de POMA apresentaram em todos os sistemas alguma degradação. Além disso, foi produzida uma grande quantidade de oligômeros solúveis que geralmente permanecem na matriz polimérica, diminuindo a condutividade e produzindo uma deslocação no potencial da primeira oxidação na síntese do filme.

O grupo metóxi na posição *orto* aumenta a reatividade do monômero, gerando uma quantidade de reações de degradação do polímero sintetizado, graças a sua reatividade muda. A morfologia dos filmes é fortemente predominada pela presença de OMA na solução, gerando principalmente filmes granulados.

Capítulo IV

Deposição eletroquímica de PAni sobre aço 304 e a proteção contra corrosão

No presente capítulo é relatado em três etapas o estudo sobre o comportamento da PAni sintetizada eletroquimicamente frente à proteção da corrosão de aço 304. A primeira etapa consistiu em sintetizar PAni por via eletroquímica em distintas perturbações, utilizando-se uma solução de altas concentrações monoméricas, $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, com intenção de se obter um filme. Mediante uma segunda etapa foram caracterizados os filmes obtidos por técnicas eletroquímicas, espectroscópicas e morfológicas com o propósito de obter cada uma das propriedades dos filmes sintetizados, para depois serem utilizados no estudo de uma terceira etapa, esta consiste no estudo do comportamento dos filmes frente à proteção da corrosão de aço 304. Os filmes depositados sobre o aço foram imersos em uma solução de 3,0 % de NaCl, sendo realizadas medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica em função do tempo de imersão, enquanto que a avaliação dos danos na superfície do aço ocasionada pela exposição ao NaCl foram observadas através da utilização do microscópio óptico Leica DMILM.

Tabela 4.1 – Resumo das amostras sintetizadas por voltametria cíclica e potencial constante

Tipo de perturbação E / V vs. ENH	Número de Ciclos / Tempo (segundos)	Nome da amostra
0,05 – 1,15	10	A1
	15	A2
	20	A3
0,05 – 1,25	5	A4
	10	A5
	15	A6
1,15	150	A7
	300	A8
1,25	75	A9
	150	A10

4.1 Sínteses

Os filmes poliméricos foram sintetizados utilizando perturbações eletroquímicas, potenciodinâmicas e potencioestáticas. Na tabela 4.1 estão resumidos os tipos de sínteses, número de ciclos e tempos utilizados com a intenção de gerar um bom entendimento na discussão.

4.1.1 Eletropolimerização por voltametria cíclica

Na Figura 4.1A se apresenta o perfil voltamétrico gerado pelo aço-304 em uma solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, onde se é possível se observar uma corrente anódica em baixos potenciais. Fang *et al.*⁴⁷ descrevem esse processo como a passagem do aço 304 de um estado ativo para um passivo, onde é formada uma camada protetora (Fig. 4.1B).

Na Figura 4.2 são descritos os ciclos voltamétricos obtidos a partir da eletropolimerização da anilina utilizando-se um intervalo de potencial que varia entre 0,05 - 1,15 V, em uma solução que contem $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de Ani e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

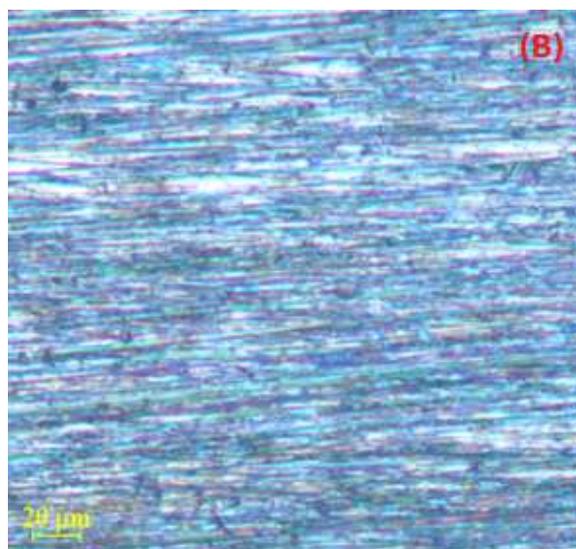
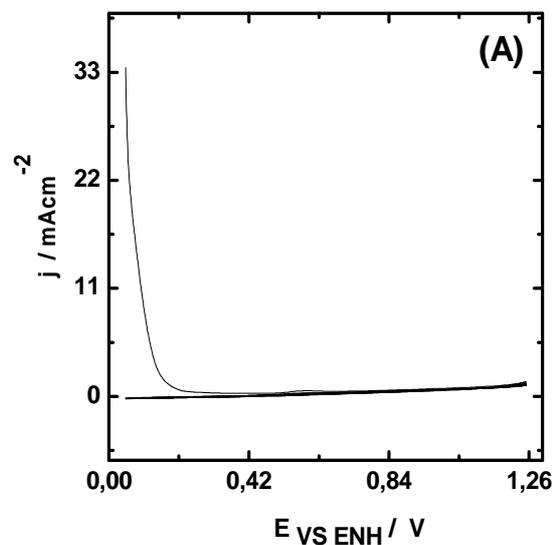


Figura 4.1 – (A) Perfil voltamétrico do aço 304 numa solução que contém $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , (B) micrografia aço após voltametria cíclica.

Observa-se que as amostras A1, A2 e A3 apresentam dois picos característicos descritos na literatura. O primeiro pico (A) corresponde à transição de leucoesmeraldina para sal esmeraldina³⁰. Enquanto que o segundo pico (B) corresponde à formação de espécies de dímeros ou do par redox benzoquinona/hidroquinona.⁴¹

Embora, se observando um aumento na corrente do pico A, com um maior número de ciclos (Fig. 4.2D), a nucleação do polímero nos três casos foi praticamente

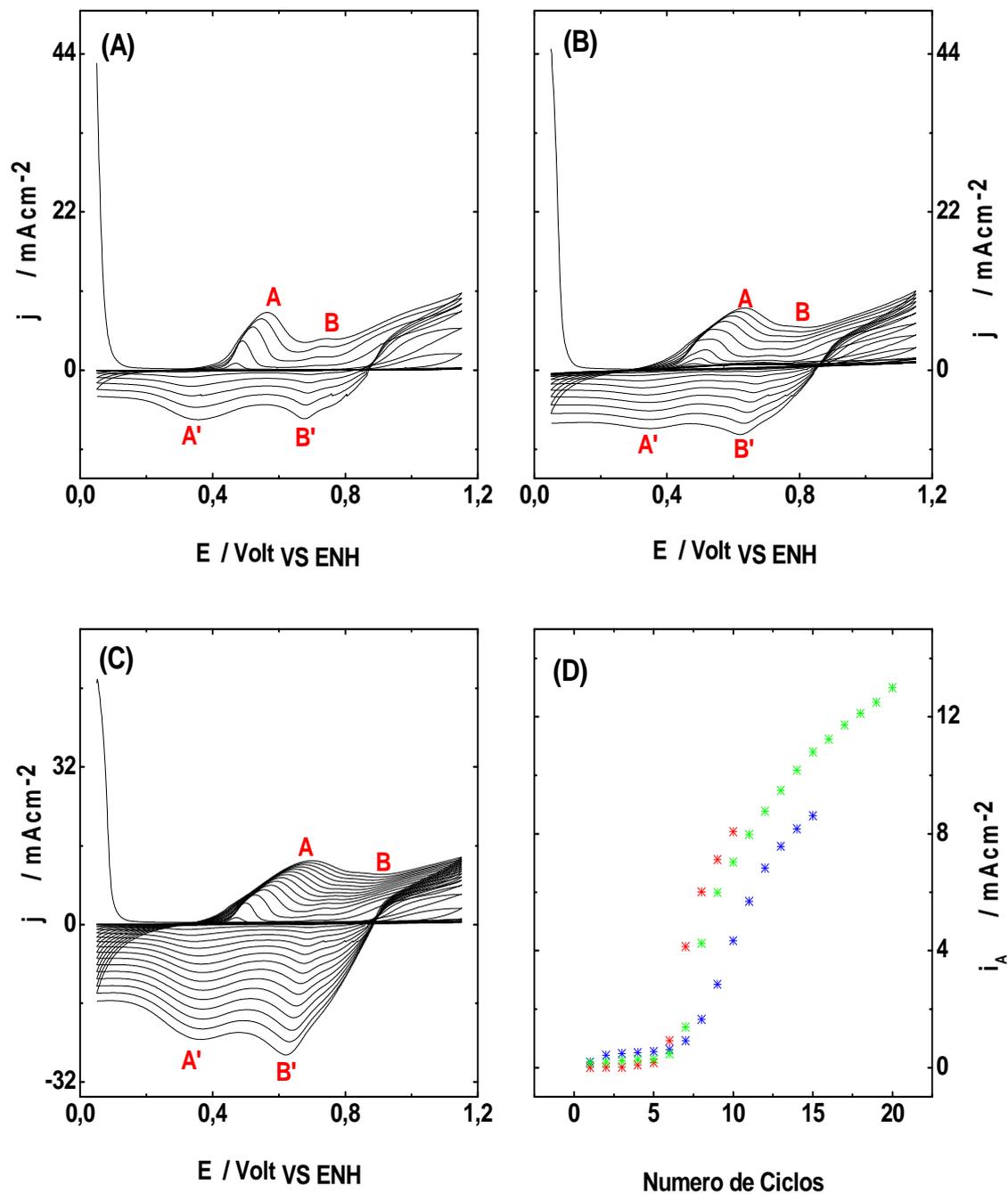


Figura 4.2 – Eletropolimerização da anilina por voltametria cíclica em uma janela de 0.05 a 1.15 V. utilizando uma solução que contém $1,0 \text{ mol L}^{-2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ anilina, a uma velocidade de 20 mV s^{-1} , com números de ciclos de; (A) 5, (B) 10 e (C) 15. (D) Transiente corrente i_A – número de Ciclos para (*) A1, (*) A2 e (*) A3.

nulas até os cinco primeiros ciclos, sugerindo a formação de uma camada passiva de cromo e níquel na superfície do aço, que compete com a nucleação de PANi.

As eletropolimerizações foram realizadas mantendo-se as mesmas condições descritas acima, mas com um intervalo de potencial variando entre 0,05 - 1,25 V. Estas apresentaram os mesmos processos redox para os filmes sintetizados com um número de 5 e 10 ciclos (Fig. 4.3 A e B), contudo os filmes obtidos à partir de 15 e 20 ciclos (Fig. 4.3C, 4.3D) apresentaram uma interrupção na corrente indicando um baixo crescimento polimérico. A figura 5.4A confirma este comportamento, mostrando que para um número de 15 ciclos o crescimento é irregular, não aumentando com o tempo.

O desenvolvimento maior no pico catódico B' acontece para filmes sintetizados com um alto número de ciclos. Este fenômeno pode ser atribuído um baixo crescimento polimérico, dado que sua tendência de apresentar esse tipo de comportamento está diretamente relacionada com o intervalo de potencial aplicado nas sínteses. Um caso particular é o filme obtido após 20 ciclos no intervalo de potencial de 0,05 - 1,25 V, observando-se um processo de degradação importante, que afeta a formação de um filme polimérico homogêneo, gerando uma superfície com muitas rachaduras e uma cor azulada (Fig. 4.4B). Por esse motivo o filme não será utilizado no presente estudo, pois não atingiria um recobrimento completo da superfície do aço 304.

4.1.2 Eletropolimerização potencioestática

As sínteses potencioestáticas apresentam três etapas que são características de uma eletrodeposição: *i)* a formação da dupla camada elétrica, *ii)* nucleação e *iii)* crescimento (Fig. 4.5).

Na literatura é descrito que um aumento de potencial da eletropolimerização acarreta dois processos opostos³⁰; *i)* uma relação favorável entre o aumento de potencial e corrente, produzindo um filme de maior espessura. Além disso, existe um aumento na velocidade de geração da camada passiva sobre a superfície do aço.

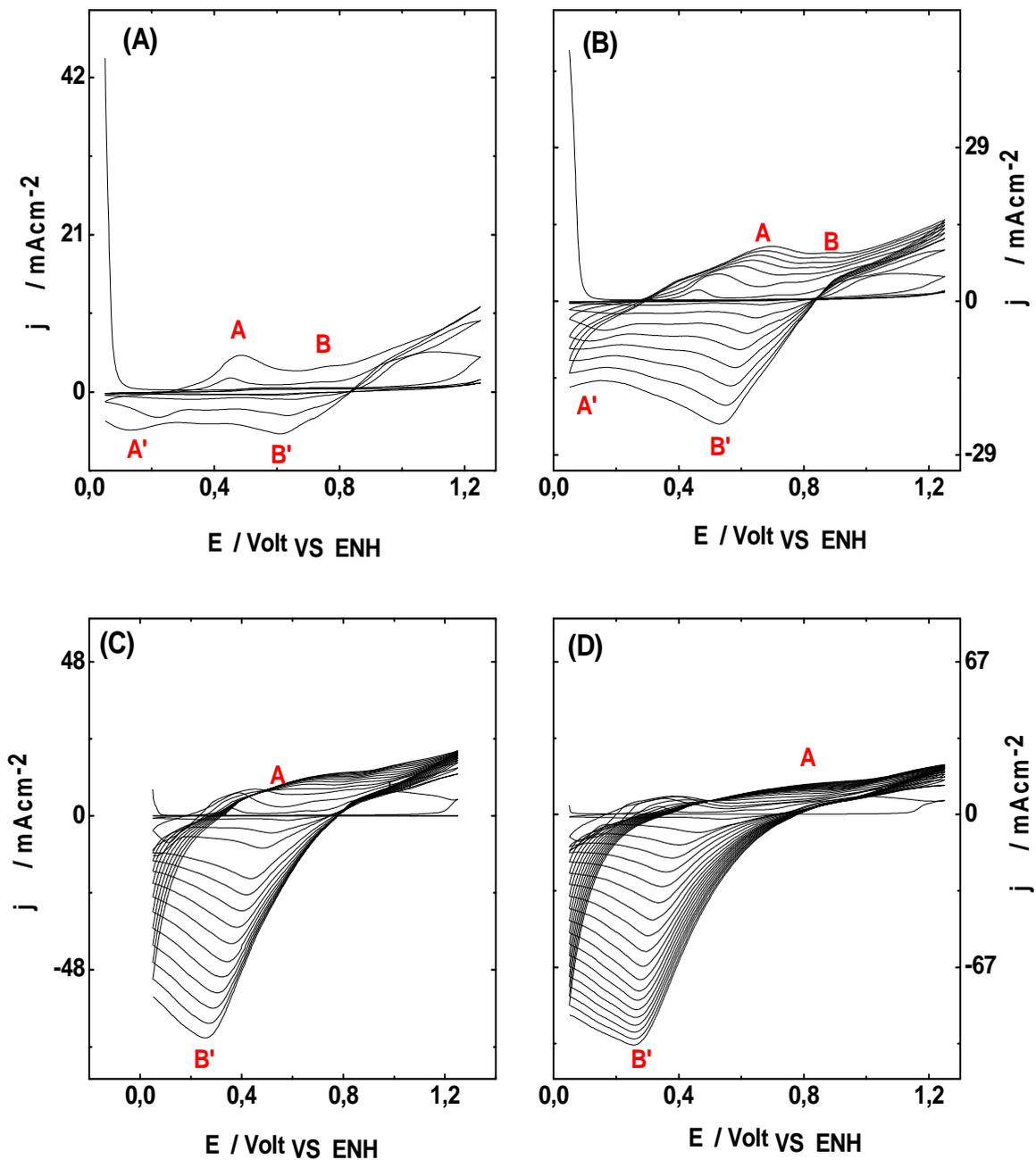


Figura 4.3 – Eletropolimerização da anilina por voltametria cíclica em uma janela de 0.05 a 1.25 V, utilizando uma solução que contém $1,0 \text{ mol L}^{-2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ anilina, a uma velocidade de 20 mV s^{-1} , com números de ciclos de; (A) 5, (B) 10, (C) 15 e (D) 20 ciclos.

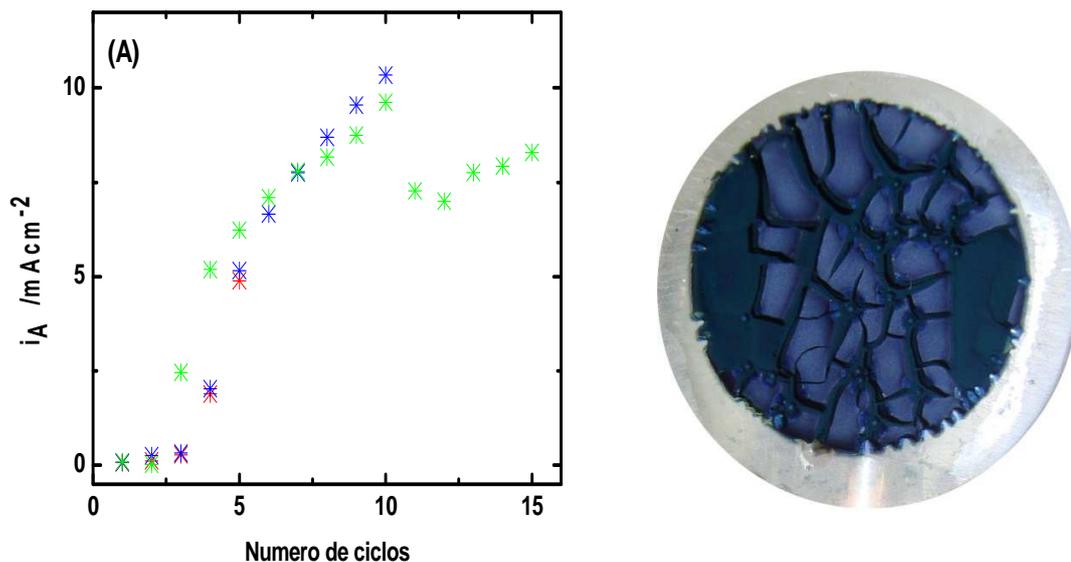


Figura 4.4 – (A) Transiente corrente i_A – número de Ciclos para (*) A4, (*) A5 e (*) A6. utilizando uma solução que contem $1,0 \text{ mol L}^{-2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ anilina, a uma velocidade de 20 mV s^{-1} . (B) Fotografia ótica do filme sintetizado com 20 ciclos.

(ii) Observa-se que para tempos mais longos (Fig. 4.5B e 4.5D) ocorre uma diminuição de corrente na segunda etapa do processo. Sazou *et al*³⁰ descrevem este processo como uma preferência em degradar o filme ao invés de polimerizá-lo, afetando a espessura do filme. Este último processo não foi observado nos filmes sintetizados em curtos períodos de tempo.

4.2 Caracterizações

4.2.1 Caracterizações eletroquímicas

4.2.1.1 Voltametria cíclica.

Os perfis eletroquímicos foram obtidos por voltametria cíclica em meio de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Antes de realizar tais caracterizações, foi injetado nitrogênio na solução para a retirada de oxigênio dissolvido. As amostras sintetizadas por voltametria cíclica (Fig. 4.6) apresentaram perfis similares, mas com diferenças no potencial da primeira oxidação.

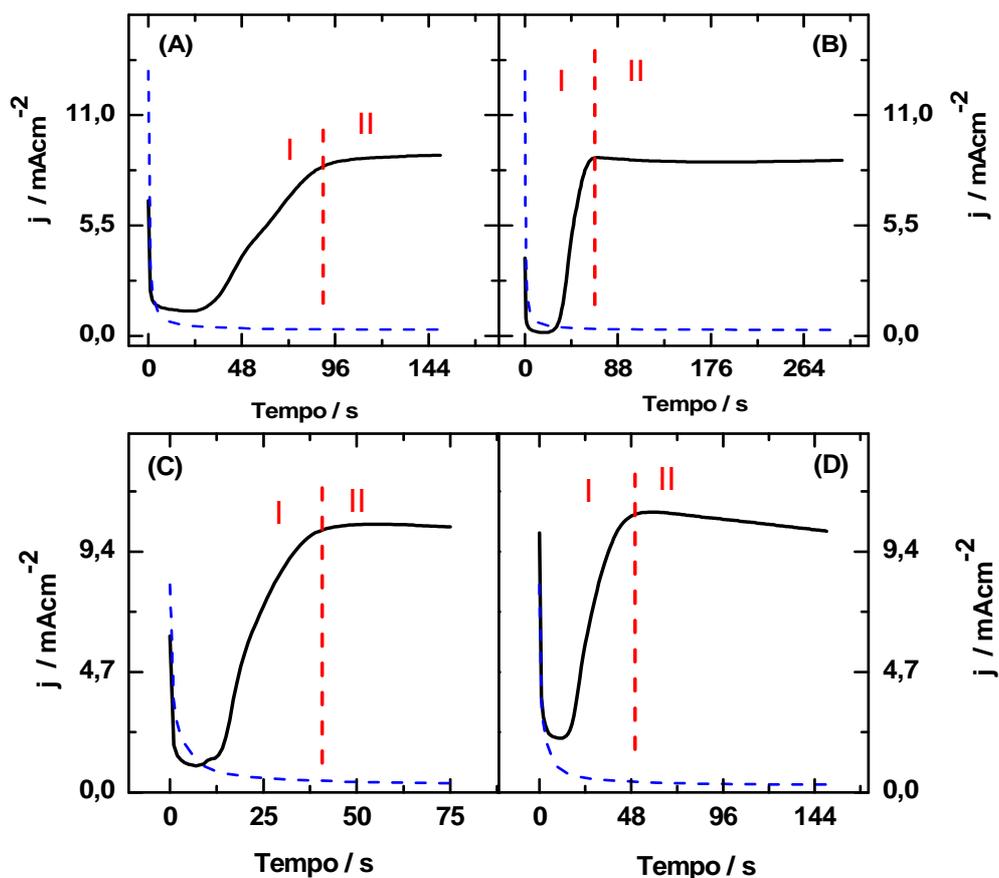


Figura 4.5 – Transiente corrente – tempo da eletropolimerização da anilina utilizando uma solução que contém $1,0 \text{ mol L}^{-2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ anilina. (A) A7, (B) A8, (C) A9 e (D) A10.

No capítulo anterior foram observados deslocamentos para potenciais mais anódicos devido à presença de oligômeros que ficam na matriz polimérica, gerando superfícies menos condutoras⁸¹ e assim um par redox mais irreversível.

Para as amostras sintetizadas potenciostaticamente (Fig. 4.7) foram observadas um menor deslocamento do primeiro potencial de oxidação, concordando com o perfil de sínteses apresentado acima, os quais apresentam baixa degradação. Neste caso os filmes sintetizados em tempos longos deslocam-se mais, indicando um decréscimo na condutividade do filme.

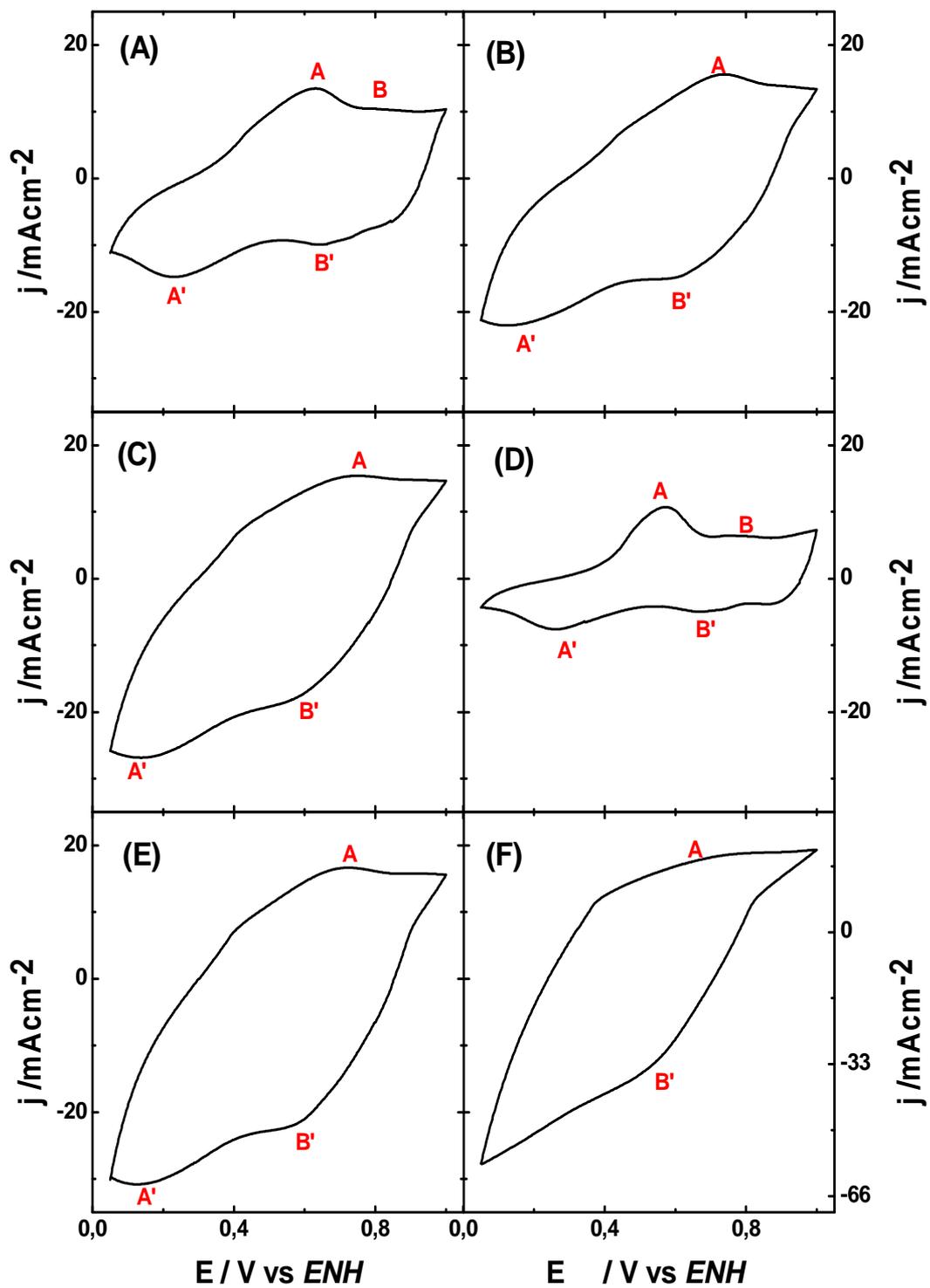


Figura 4.6 – Voltametria cíclica dos filmes de PANi sintetizados por voltametria cíclica; (A) A1, (B) A2, (C) A3, (D) A4, (E) A5 e (F)A6.

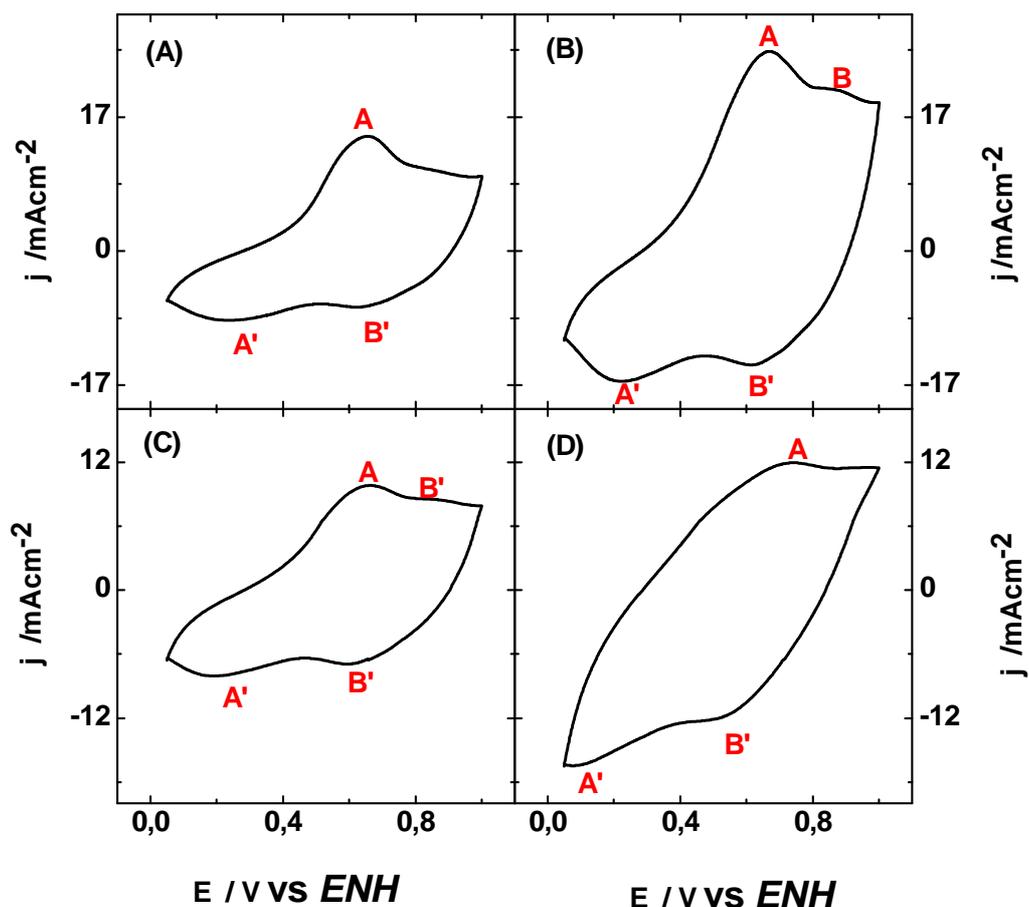


Figura 4.7 – Voltametria cíclica dos filmes de PANi sintetizados potenciostaticamente (A) A7, (B) A8, (C) A9 e (D) A10.

4.2.2 Caracterizações Espectroscópicas.

4.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho.

As caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho foram feitas a partir do pastilhamento dos filmes de PANi com KBr. Os espectros FTIR confirmaram as bandas características descritas na literatura para PANi⁸², e demonstraram que elas são independente das perturbações eletroquímicas utilizadas nas sínteses. Nos espectros FT-IR (Fig. 4.8) são observado as bandas características à ligação C-H fora e dentro do plano correspondente ao número de onda 812 e 1111 cm^{-1} respectivamente. Os alongamentos das duplas ligações C=N das estruturas quinóides

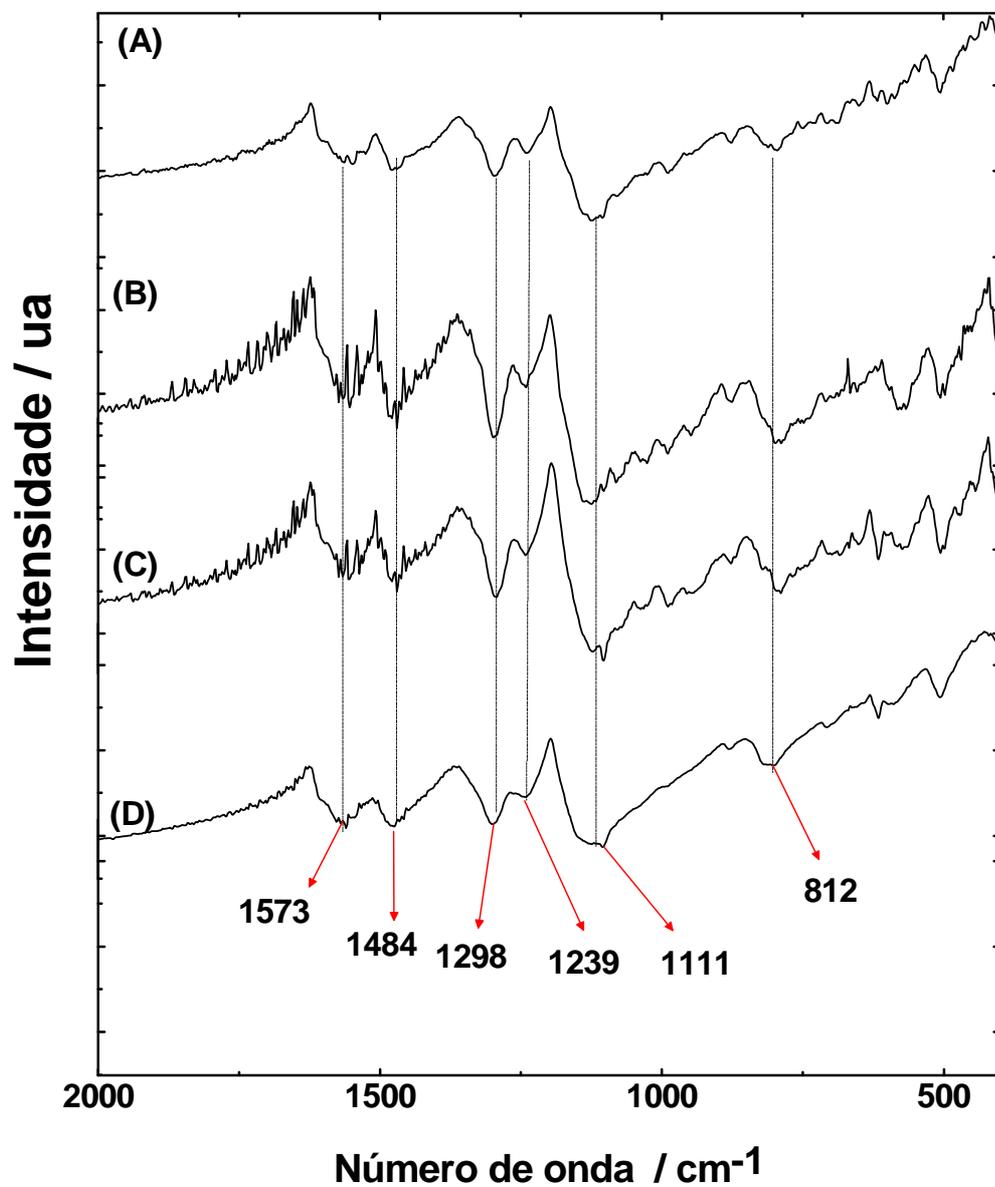


Figura 4.8 – Espectro na região infravermelho dos filmes de PANi, amostras (A) A2, (B) A6, (C) A7 e (D) A10.

da cadeia dopada da PANi foram observados através do número de onda 1573 cm^{-1} , enquanto que uma banda 1484 cm^{-1} é atribuída às duplas ligações de C=C das unidades benzenóides e dos anéis quinóides. Os dois últimos números de onda analisados, 1298 e 1239 cm^{-1} , são designados ao alongamento da ligação de C-N dos anéis benzenóides.

4.2.3 Caracterizações morfológicas.

4.2.3.1 Microscopia óptica

As micrografias obtidas para os filmes sintetizados eletroquimicamente apresentam um recobrimento contínuo e homogêneo na superfície do aço 304. Mostrando uma cor que corresponde à presença de PANi na forma sal esmeraldina, descrito na literatura como a forma condutora⁸³.

Contudo, a amostra A6 (Fig. 4.9B) sintetizada por voltametria cíclica apresenta uma cor azulada, indicando uma menor condutividade na superfície.

4.2.3.2 Microscopia de varredura eletrônica.

As imagens obtidas pela MEV mostram que a mudanças na morfologia da superfície polimérica em função do potencial aplicado nas sínteses por voltametria cíclica. Para as amostras A2 e A8 (Fig. 4.10) observou-se uma estrutura laminar e homogênea em toda a superfície do substrato, enquanto que as formações de nanoestruturas foram observadas na amostra A6 (Fig. 4.11A). Na literatura descrevem-se tais fenômenos como mecanismos produzidos pelas interações π - π dos oligômeros tipo fenazina, sendo que esses nucleiam formando o corpo de nanofibras⁷² (Fig. 4.11B). Essas estruturas têm a tendência de aumentar o comprimento preferencialmente ao aumento da largura. Assim, as sínteses com potenciais anódicos maiores geram uma quantidade importante de oligômeros, capazes de mudar estruturalmente os filmes de PANi.

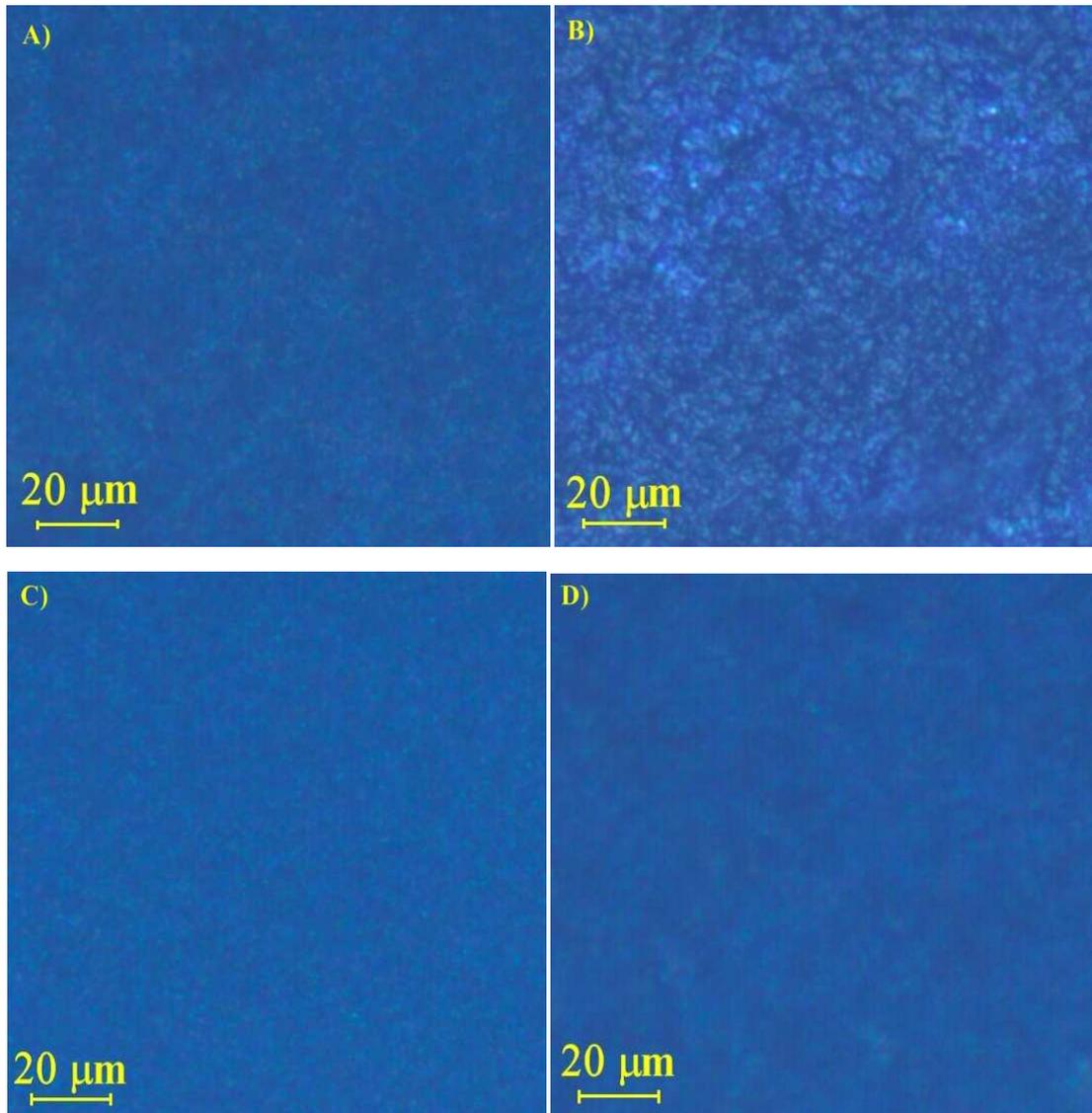


Figura 4.9 – micrografias do microscópio óptico dos filmes PANi; (A) A2, (B) A6, (C) A7 e (D) A8.

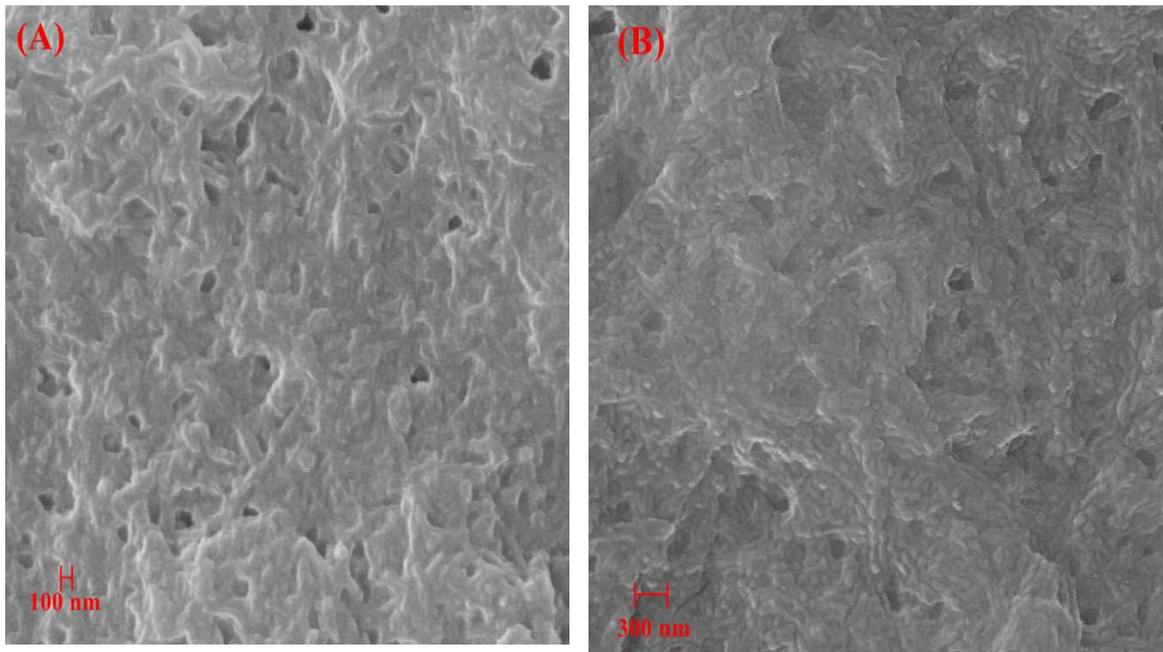


Figura 4.10 – micrografias MEV dos filmes de PANi sintetizados por (A) A2 e (B) A8.

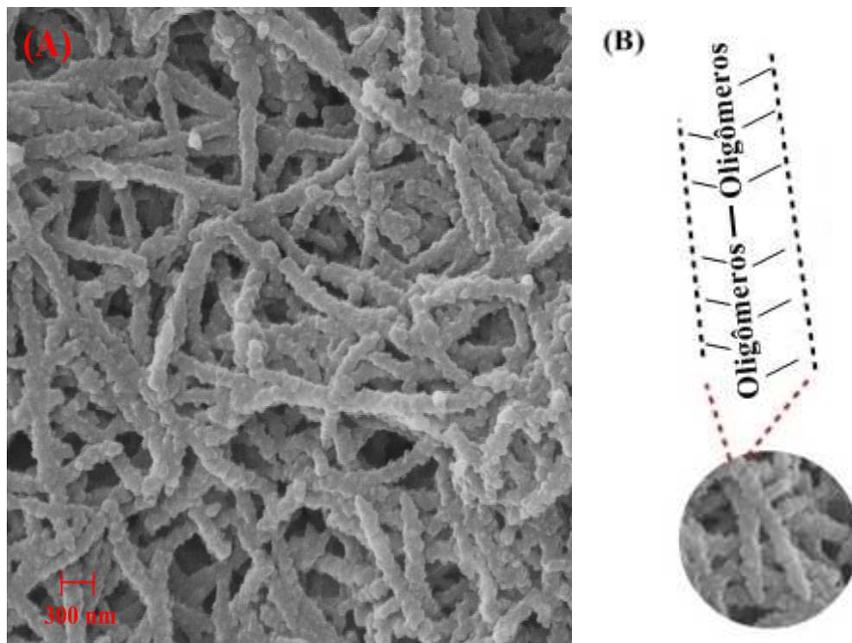


Figura 4.11 – (A) micrografia MEV da amostra A6. (B) esquema da formação da nanofibras a partir do oligômero⁷².

4.3 Estudo da corrosão

A avaliação dos filmes sintetizados frente à corrosão é fundamental, já que os dados adquiridos no presente capítulo serão utilizados para o desenvolvendo do capítulo seguinte. As medidas foram realizadas em uma solução de NaCl de 3%, afim de simular um ambiente agressivo sobre a superfície protegida.

4.3.1 Polarização Potenciodinâmica

As polarizações potenciodinâmicas obtidas para os filmes sintetizados numa faixa de potencial entre 0,05 – 1,15 V (Fig. 4.12A) apresentam o deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais positivos, indicando uma proteção anódica sobre a superfície do aço^{28,58}. Com uma maior quantidade de ciclos voltamétricos utilizados na síntese dos filmes demonstra uma das propriedades mais características da PANi, o efeito barreira⁸⁴, que eleva o potencial de corrosão ao valor de 0,233 V, relativo ao valor apresentado pelo aço descoberto. Propriedades similares foram observadas nos filmes sintetizados em um intervalo de potencial entre 0,05 – 1,25 V (Fig. 4.12B), porém o valor de deslocamento dos potenciais de corrosão foram muito menores que os apresentados pelos filmes acima citados. As razões principais são as nanofibras obtidas, as quais geram certos canais capazes de serem penetrados pela solução, corroendo a superfície da liga.

As polarizações potenciodinâmicas dos filmes sintetizados potenciostaticamente apresentam deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, comportando-se de igual maneira aos filmes sintetizados por voltametria cíclica, apresentando o efeito barreira (Fig. 4.12C e 4.12D). Os valores obtidos nestes deslocamentos foram muito similares entre eles, sendo o motivo desta resposta o fato de que os tempos de sínteses são bastante próximos. Contudo, contrário ao ocorrido no caso dos filmes obtidos por voltametria cíclica, observado que não significa uma mudança estrutural como foi mostrado nas micrografias de MEV, já que os valores de deslocamento entre os dois diferentes tipos de potenciais utilizados foram próximos, sendo que os dados estão presentes na Tabela 4.2, o que faz ter comportamentos similares.

Tabela 4.2 – Dados obtidos da polarização potenciodinâmica dos distintos filmes de PAni sintetizados de maneira eletroquímica sobre aço-304

Amostras	E_C / V vs. ENH	$i_C / A\ cm^{-2}$	$V_C / mm\ ano^{-1}$
A1	0,205	$1,162 \times 10^{-4}$	$1,860 \times 10^{-1}$
A2	0,198	$2,564 \times 10^{-5}$	$6,700 \times 10^{-2}$
A3	0,233	$3,441 \times 10^{-4}$	$5,513 \times 10^{-1}$
A4	0,147	$1,222 \times 10^{-5}$	$3,618 \times 10^{-2}$
A5	0,168	$1,072 \times 10^{-5}$	$1,705 \times 10^{-2}$
A6	0,200	2.129×10^{-5}	$3,385 \times 10^{-2}$
A7	0,163	$4,254 \times 10^{-5}$	$6,816 \times 10^{-2}$
A8	0,151	$1,951 \times 10^{-5}$	$3,127 \times 10^{-2}$
A9	0,143	$9,166 \times 10^{-5}$	$2,713 \times 10^{-1}$
A10	0,148	$1,019 \times 10^{-4}$	$3,018 \times 10^{-1}$
Aço descoberto	0,002	$2,710 \times 10^{-6}$	$6,377 \times 10^{-3}$

Em todos os casos o potencial de pite apresentado pelos filmes foram mais positivo que os mostrados pelo aço-304 descoberto. Este processo pode ser reforçado com as micrografias ópticas, obtidas pelos filmes após a realização das polarizações (Fig. 4.13) encontrando-se uma relação entre a espessura e o potencial de pite. Observa-se que uma espessura menor se quebra na superfície dos filmes com uma maior facilidade, verificando um comportamento contrário em filmes mais grossos.

Os valores da densidade de corrente de corrosão (Tabela 4.2) obtido para os distintos filmes apresentaram valores similares entre eles, observar-se uma porosidade bastante geral, independente da espessura do filme. Contudo, os valores obtidos são maiores aos apresentados pelo aço descoberto. Essa tendência foi discutida por vários pesquisadores, os quais apresentam resultados similares aos obtidos no presente estudo. Tallman *et al.*⁸⁵ descrevam esse fenômeno mediante dois fatores importantes, *i*) o aumento da área superficial com respeito à superfícies do aço, já que os filmes de PAni apresentam uma porosidade maior que a superfície

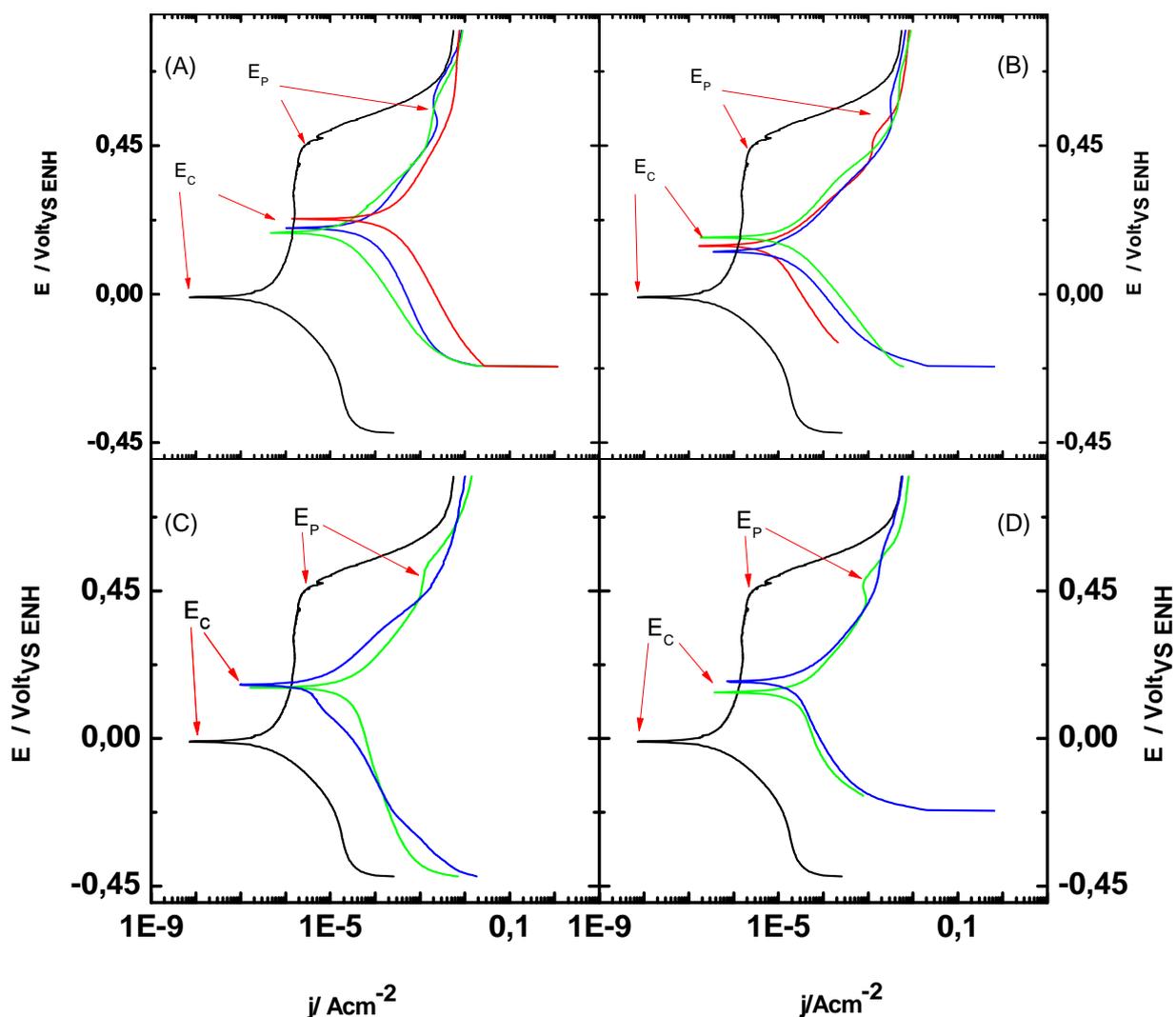


Figura 4.12 – Curvas de polarização potenciodinâmica para os filmes obtidos a partir de uma solução que contém $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de monômero. Para (A); (—) A1, (—) A2, (—) A3. Para (B); (—) A4, (—) A5 e (—) A6. Para (C); (—) A7 e (—) A8. No fim, (D); (—) A9 e (—) A10.

deste, e *ii*) uma interação eletrônica entre a PANi-Solução e PANi-substrato⁸⁴ gera uma resposta em corrente importante.

4.3.2 Potencial Circuito Aberto.

As amostras foram submetidas em um estudo de potencial circuito aberto por um tempo de 180 h a partir de cada medida feita por espectroscopia de impedância eletroquímica. Os potenciais de circuito aberto apresentaram por todos os filmes um

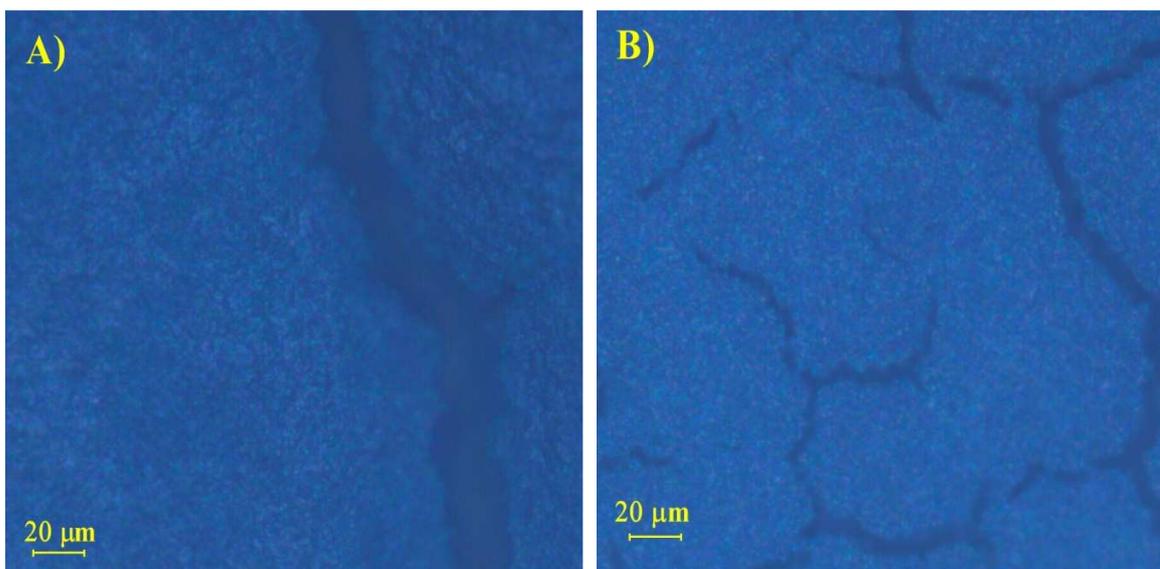


Figura 4.13 – Micrografias do microscópio óptico após polarização potenciodinâmica dos filmes PANi (A) A2 e (B) A9.

perfil similar entre eles, o qual pode ser separado em duas etapas (Fig. 4.14). A primeira etapa está relacionada com a permeabilidade do filme e o efeito barreira deste.

Observou-se que a amostra A8 apresenta um valor maior de E_{CA} no início. Sazou *et al.*³⁰ indicaram que esse comportamento é associado à homogeneidade do filme, como se observa nas micrografias de MEV. Numa segunda etapa foi observado o aumento no potencial de circuito aberto, indicando a formação de uma camada passiva na superfície do filme, capaz de proteger o aço.

Em geral o comportamento dos filmes não varia muito em relação ao observado no início. A espessura é diretamente proporcional ao potencial de circuito aberto, de acordo com a literatura³⁰. Assim, o filme que apresentou uma morfologia de nanofibras mostra um potencial maior por um tempo muito mais longo, lembrando que esse foi o filme com mais espessura gerado por VC. Inicialmente, a amostra apresenta um potencial de circuito aberto elevado que, com o tempo, diminui para valores muito próximos aos apresentados obtidos para o aço descoberto. Esse comportamento se explica pela presença buracos na estrutura, que são facilitam a entrada de solução na amostra com o tempo, provocando a interação aço-solução.

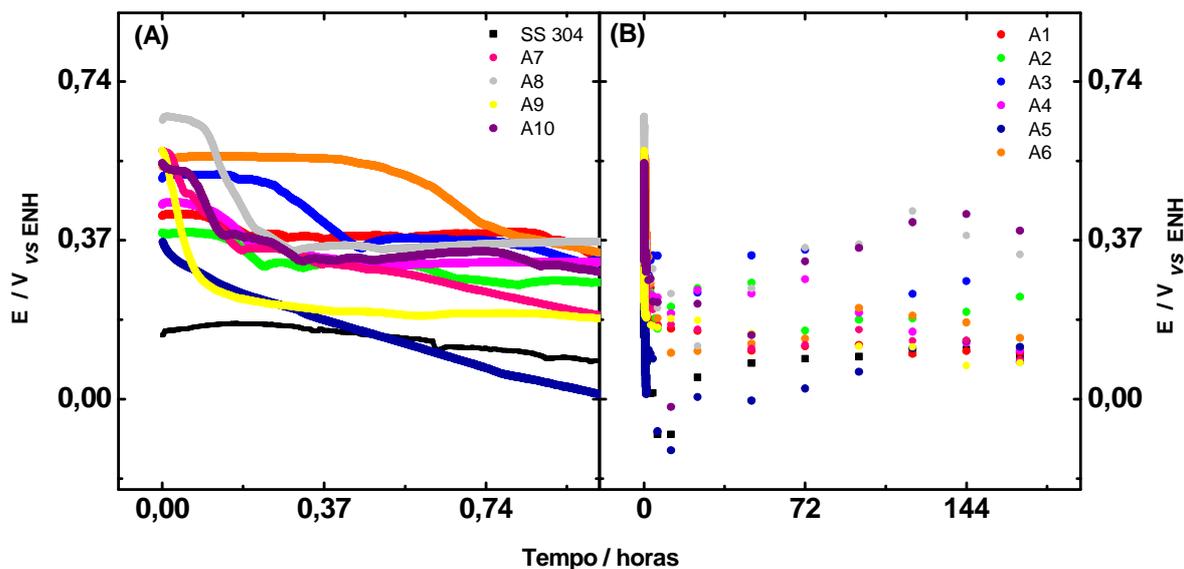


Figura 4.14 – Transiente potencial-tempo, em potencial de circuito aberto para os filmes sintetizados eletroquimicamente em: (A) 1 e (B) 180 h.

Os polímeros sintetizados por voltametria cíclica são capazes de ter oclusos monômeros na matriz polimérica que produz uma camada mais protetora³⁰. Situação similar foi observado no presente estudo, mas, para sínteses potencioestáticas, já que uma alta concentração de monômero em solução, a superfície do eletrodo de aço não é capaz de oxidar todo o monômero disponível, de forma que este fique no interior do filme e assim gere um filme mais protetor.

4.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Em conjunto com o estudo de potencial de circuito aberto, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de PANi. No começo foi observada a resposta do aço sem filme. O gráfico de Nyquist (Fig. 4.15A) indica um aumento na resistência à transferência de carga em função do tempo, o que indicaria também a formação da camada passiva, resultados similares foram reportados na literatura⁶. Outros autores indicam que esta formação da camada protetora está composta principalmente por hidróxidos-óxidos de cromo e níquel^{6,7,12} os quais entregam uma boa aderência e baixa porosidade.

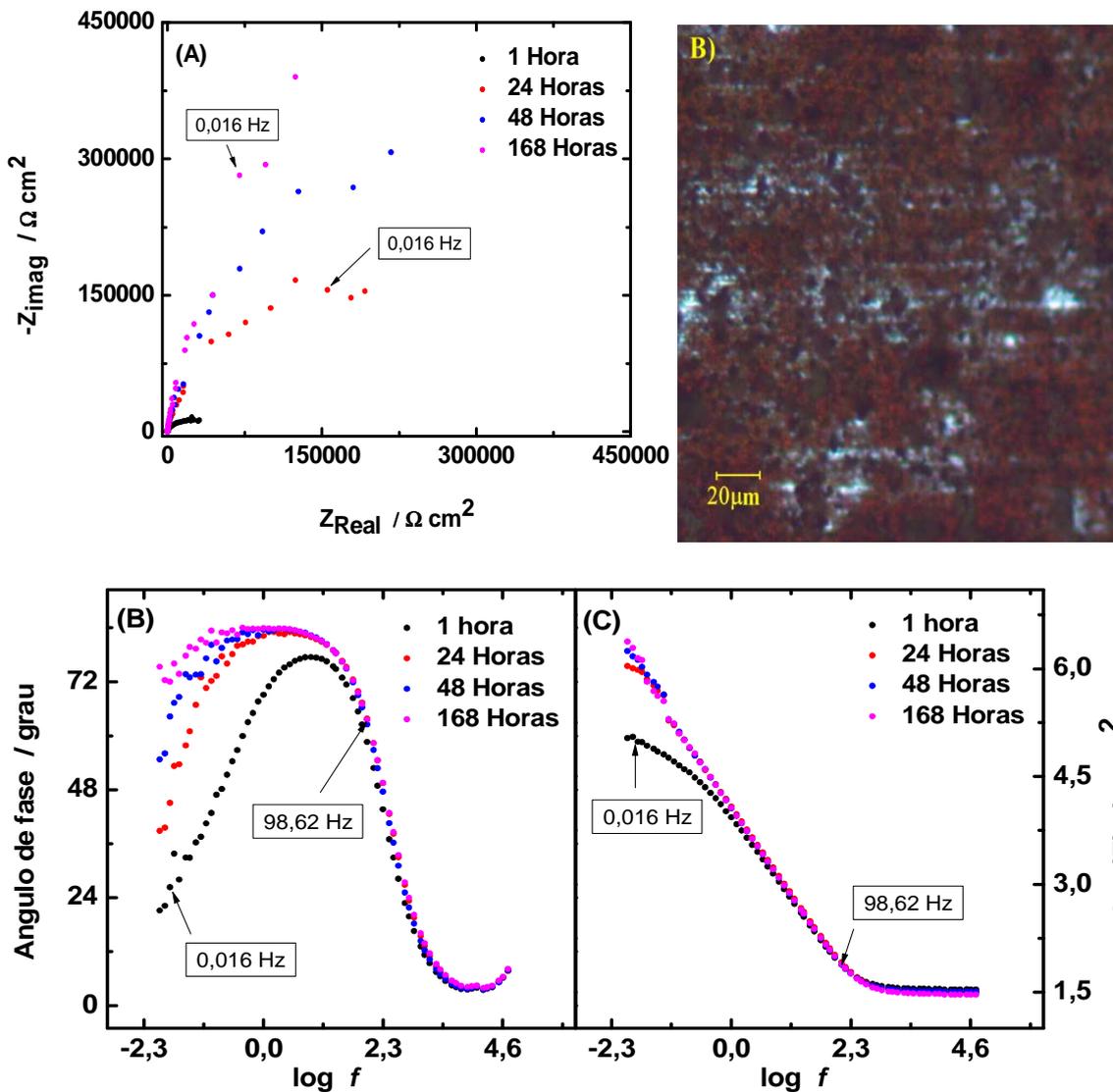


Figura 5.15 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (C) \square - $\log f$, (D) $\log Z$ - $\log f$, do comportamento do aço descoberto mergulhado numa solução de 3% de NaCl. (B) micrografia óptica da superfície do aço após 168 horas.

A micrografia óptica da superfície do aço após 180 horas (Fig. 4.15B), mostra a formação do hidróxido-óxido descrita. Esta camada apresenta pequenos furos da cor preta, que são descritos na literatura como pequenos pites formados principalmente pela presença de MnS^{10-12} , que em presença de uma solução agressiva de NaCl, formam compostos solúveis. Deixando esses lugares expostos à corrosão do aço.

Tabela 4.3 – parâmetros espectroscopia impedância eletroquímica a partir do ajuste de circuitos equivalentes para os filmes de PANi submergido numa solução de NaCl ao 3%

Amostra	1 Hora		168 Horas	
	$R_s / \Omega\text{cm}^2$	$R_p / \Omega\text{cm}^2$	$R_s / \Omega\text{cm}^2$	$R_p / \Omega\text{cm}^2$
A1	21,42	3,33	21,14	700,9
A2	25,7	125	34,44	11421
A3	26,66	29,81	30,34	2600
A4	24,34	7,829	27,79	2000
A5	23,47	98,1	33,04	5534
A6	23,19	17,23	22,44	462,1
A7	25,75	195,5	30,31	6230
A8	39,38	23,06	38,78	7300
A9	25,27	213,5	24,58	11670
A10	37,33	17,3	40,08	606,9

Enquanto que o gráfico de $\log f - \log Z$ (Fig. 4.15C) mostra um aumento da resistência à transferência de carga no tempo. Enquanto que o ângulo de fase após 168 horas se observa que o máximo ângulo é alcançado em frequências mais baixas, demonstrando a atividade catalítica da superfície do aço na formação da camada passiva⁵⁷.

Os estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica para os filmes de PANi, após de uma hora de imersão foram analisados mediante circuitos equivalentes, que mostraram nos gráficos de Nyquist um semicírculo em altas frequências e uma difusional em médias e baixas frequências. Esta difusão é conhecida na literatura como a difusão de Warburg^{56,57}. Tallman *et al.*⁸⁶ descreve esse processo como a difusão de íons metálicos proveniente da oxidação da superfície do metal até a solução, atravessando os poros.

Na Figura 4.16A apresenta-se o circuito utilizado para o ajuste, que gera uma série de dados apresentados na tabela 4.3.

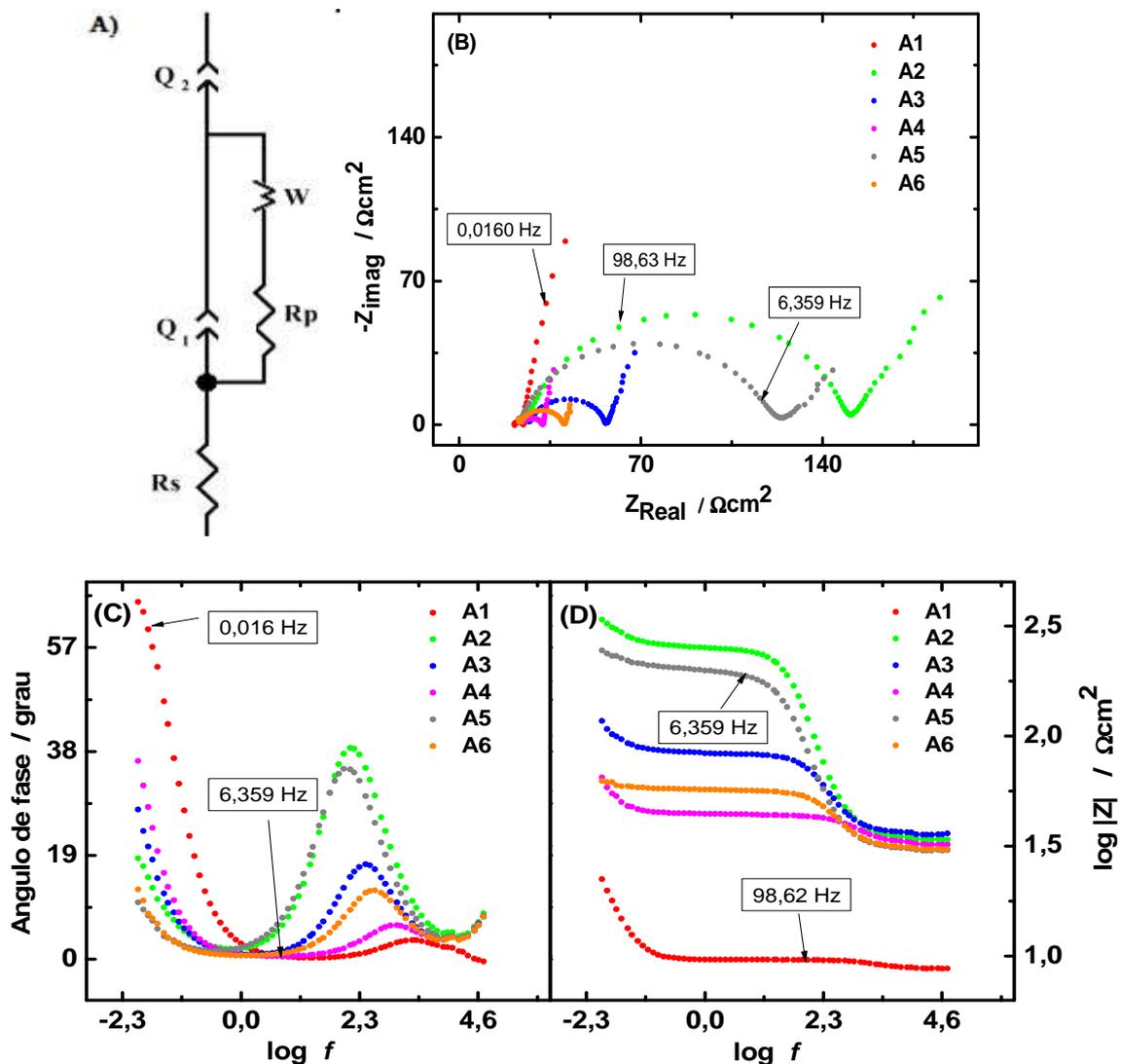


Figura 4.16 – (A) Circuito equivalente. Gráfico de (B) Nyquist e Bode; (C) $\varphi - \log f$, (D) $\log Z - \log f$, do comportamento da primeira hora dos filmes poliméricos sintetizados por voltametria cíclica mergulhado numa solução de 3% de NaCl.

No gráfico de Nyquist (Fig. 4.16B) observou-se a impedância gera pelos filmes sintetizados por voltametria cíclica na primeira hora submersa na solução de cloreto. Um semicírculo em frequências altas indica a reatividade do filme polimérico, frequências baixas e médias mostraram um processo difusional na superfície da PANi. Os filmes que apresentaram maior resistência à transferência de carga foram as A2 e

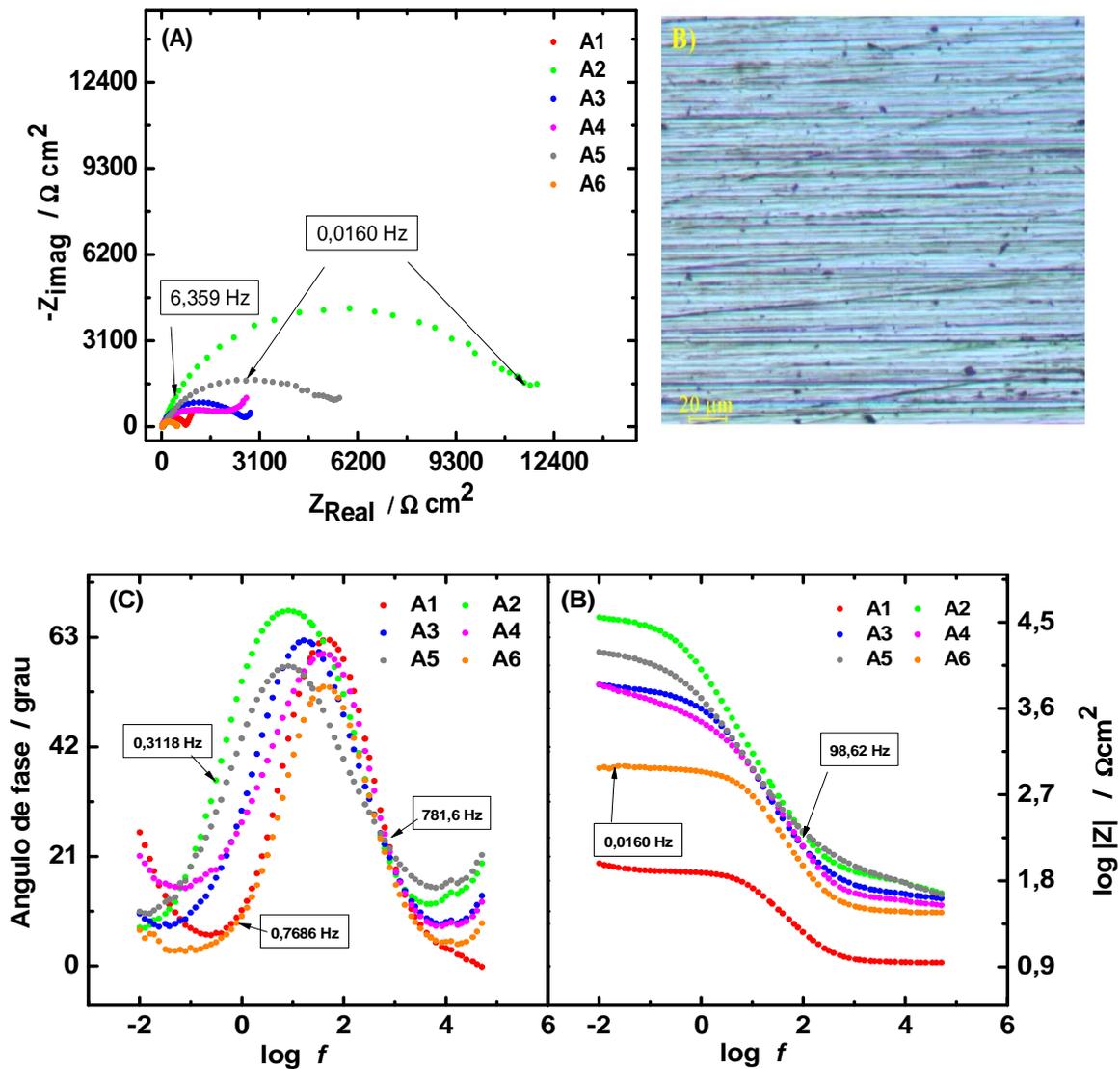


Figura 4.17 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (C) φ - $\log f$, (D) $\log Z$ - $\log f$, do comportamento após 168 horas dos filmes poliméricos sintetizados por voltametria cíclica mergulhado numa solução de 3% de NaCl. (B) micrografia ótica da superfície do aço após 168 horas sem o filme da amostra A2.

A5, que tiveram valores de 125 e 98,1 Ωcm^2 . Esse comportamento indica um bom comportamento como catalisador, ajudando à formação do óxido na superfície do aço. Enquanto que A6 que apresentou um bom potencial circuito aberto, nota-se uma resistência à transferência de carga bastante baixa, 16,9 Ωcm^2 . Essa resposta pode ser atribuível à sua nanoestrutura em forma de fibras, a qual apresenta buracos que

foram observados nas micrografias de MEV e são desfavoráveis à proteção da superfície de aço.

O gráfico tipo Bode apresenta os gráficos de ângulo de fase (Fig. 4.16C) que mostraram que os valores máximos de ângulos foram baixos, devido principalmente à reação redox que apresentam os filmes de PANi, que é descrita na literatura como o passo de sal esmeraldina para leucoesmeraldina⁸²



Assim, o gráfico de $\log f - \log Z$ (Fig. 4.16D) concorda com o descrito no gráfico de Nyquist, demonstrando uma maior resistência à transferência de carga nas amostras A2 e A5. Nos filmes, após 168 horas de imersão em solução de NaCl, observou-se que no gráfico de Nyquist (Fig. 4.17A) um semicírculo em frequências altas e outro semicírculo em frequências médias e baixas; esse perfil é característico para um filme de polímero na superfície do aço⁸⁷.

A resistência de transferência de carga para amostra A2 após 168 h mostra-se uma boa proteção sobre a superfície do aço. O valor apresentado pela amostra é de $11.421 \Omega\text{cm}^2$, que é menor em relação ao valor apresentado pelo aço descoberto, porém uma micrografia óptica da superfície (Fig. 4.17B) após retirar o filme observou-se uma boa proteção sobre a superfície do aço, principalmente porque a formação de óxido não foi observada. Assim, só foram observadas alguns pites na superfície do aço, correspondente à presença de MnS^{10-12} , responsáveis pela formação das mesmas.

Os gráficos de Bode (Fig. 4.17) confirmaram com o gráfico de $\varphi - \log f$ (Fig. 4.17C) que o ângulo de fase aumenta e que ocorre em frequências menores, confirmando a propriedade catalítica dos polímeros⁵⁷. Enquanto que o gráfico $\log Z - \log f$ (Fig. 4.17D), por sua vez, mostra como a resistência à transferência de carga do filme aumenta.

As micrografias ópticas obtidas para as amostras A1 e A4 após os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica A1 A4, correspondentes aos filmes de espessura menor, apresentaram um dano importante (Fig. 4.18). Grandes quantidades de

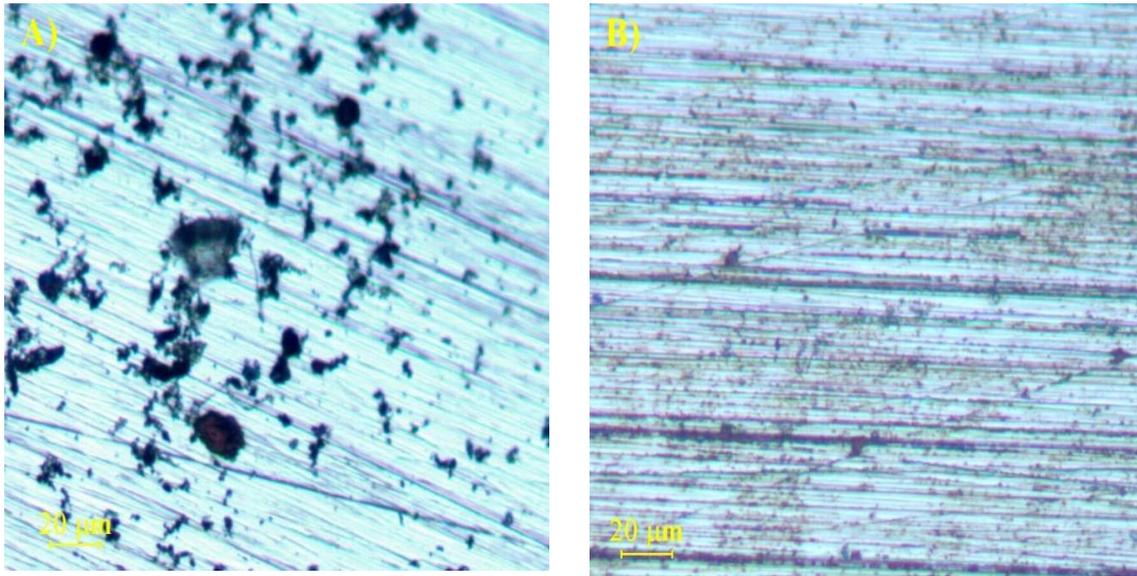


Figura 4.18 – micrografias óticas da superfície do aço pós retirar o filme depois do ficar imerso por 180 h em NaCl (A) A1, (B) A4.

pites são observados, o que faz pensar que o cloreto atacou facilmente a superfície do aço. Assim, para a amostra A4, onde a espessura é a menor para seu intervalo de sínteses, um pouco mais grossa que a amostra A1, apresentando uma concentração menor de pites e óxido.

Enquanto que a amostra M6 teve um comportamento distinto das outras amostras durante as 168 h de estudo, a resposta de impedância eletroquímica deste filme começou aumentando em função da resistência à transferência de carga pós 24 h de imersão. Após 48 e 168 h a resistência à transferência de carga muito menor do que a observada no gráfico de Nyquist (Fig. 4.19A). Lembrando que a morfologia dessa amostra é umas nanofibras onde é possível que no início tenha boa resposta devido à permeabilidade, mas para tempos mais longos, a presença de canais no interior da nanofibras gera caminhos muito mais fáceis de penetrar com a solução do NaCl. A micrografia ótica do aço da amostra A6 após 168 h de imersão (Fig. 4.19B) mostra um dano importante na superfície, onde cabe destacar que a cor verde vista na imagem corresponde aos resíduos de PANi. Além disto, observa-se nesta imagem presença de pequenos furos na superfície indicando o dano gerado no aço.

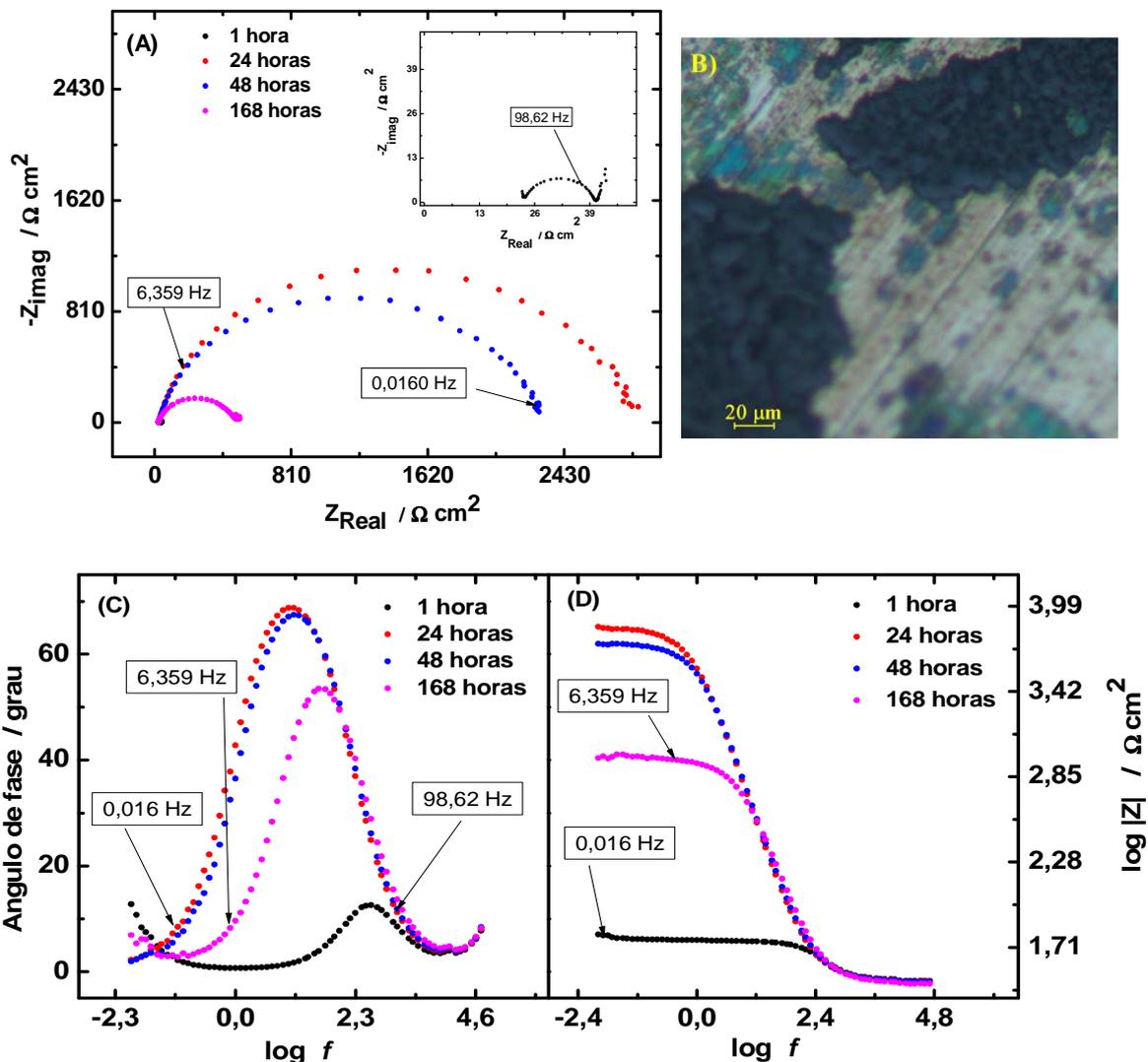


Figura 4.19 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (C) φ - $\log f$, (D) $\log |Z|$ - $\log f$, do comportamento da amostra 6 mergulhado numa solução de 3% de NaCl. (B) micrografia ótica da superfície do aço após 168 horas sem o filme da amostra A6.

O ângulo de fase após 24 h (Fig. 4.19C) apresenta um máximo para frequências baixas, indicando respostas similares às reportadas na literatura⁵⁷. Contudo, observa-se claramente que este ângulo diminui e apresenta um máximo para frequências mais altas. Assim a amostra mostrou pouca resposta eletrônica por parte do filme, entregando menor proteção à superfície do aço⁵². Enquanto que o gráfico da \log de Z coincide com esse comportamento, devido principalmente à diminuição da resistência à transferência de carga, indicando uma reação com transferência eletrônica.

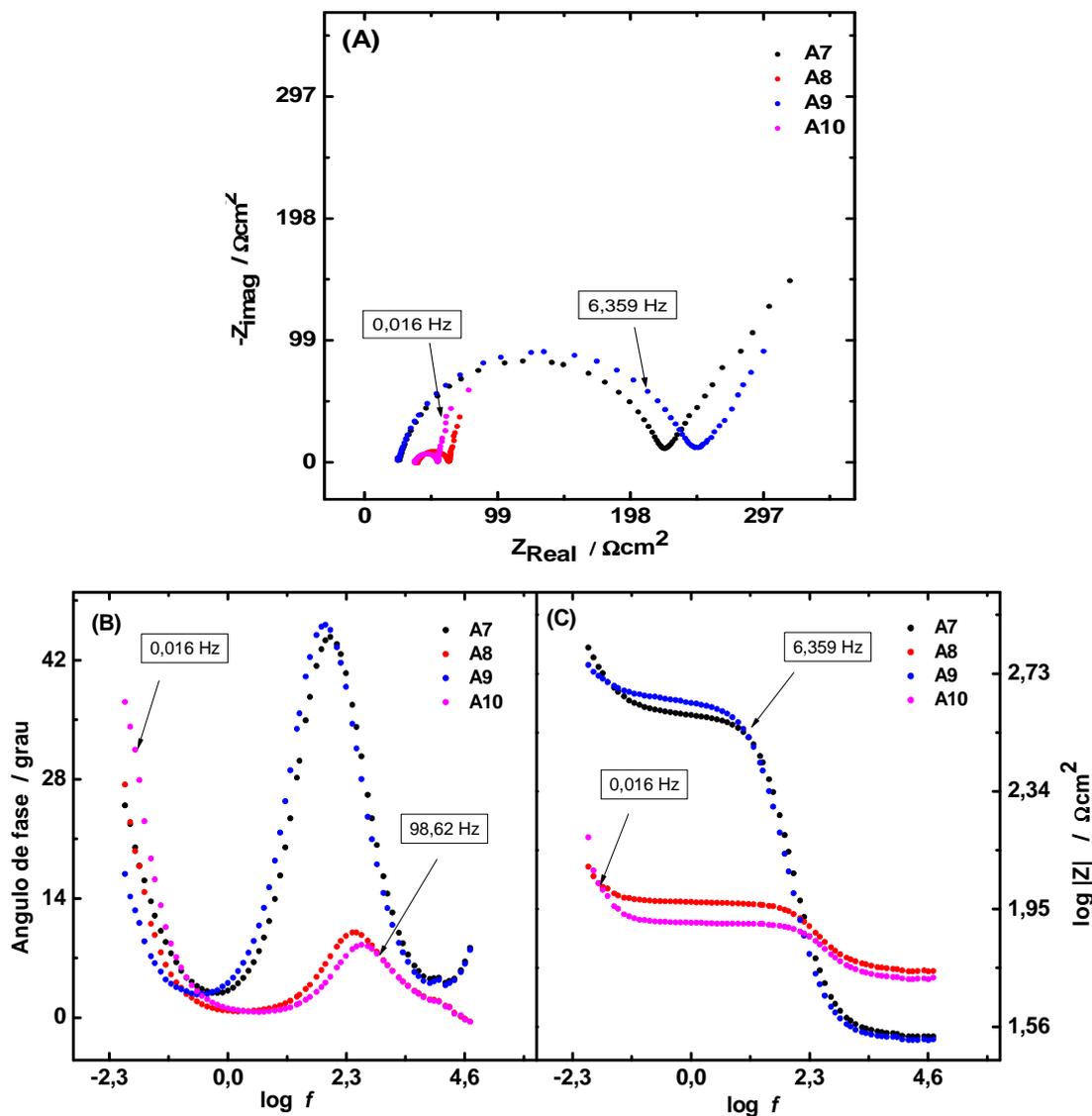


Figura 4.20 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (B) φ - $\log f$, (C) $\log Z$ - $\log f$, do comportamento da primeira hora dos filmes sintetizados potenciostaticamente mergulhado numa solução de 3% de NaCl.

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica para os filmes obtidos potenciostaticamente evidenciaram uma tendência em gerar uma resistência à transferência de carga maior para os filmes de menor espessura. Os filmes apresentaram um processo de difusão em frequências média e baixas⁵⁶, assim foram analisadas utilizando um circuito equivalente indicado na figura 4.16A. A Figura 4.20A mostra os valores obtidos para amostra A7 e A9 são de 195,5 e 213,5 Ωcm^2

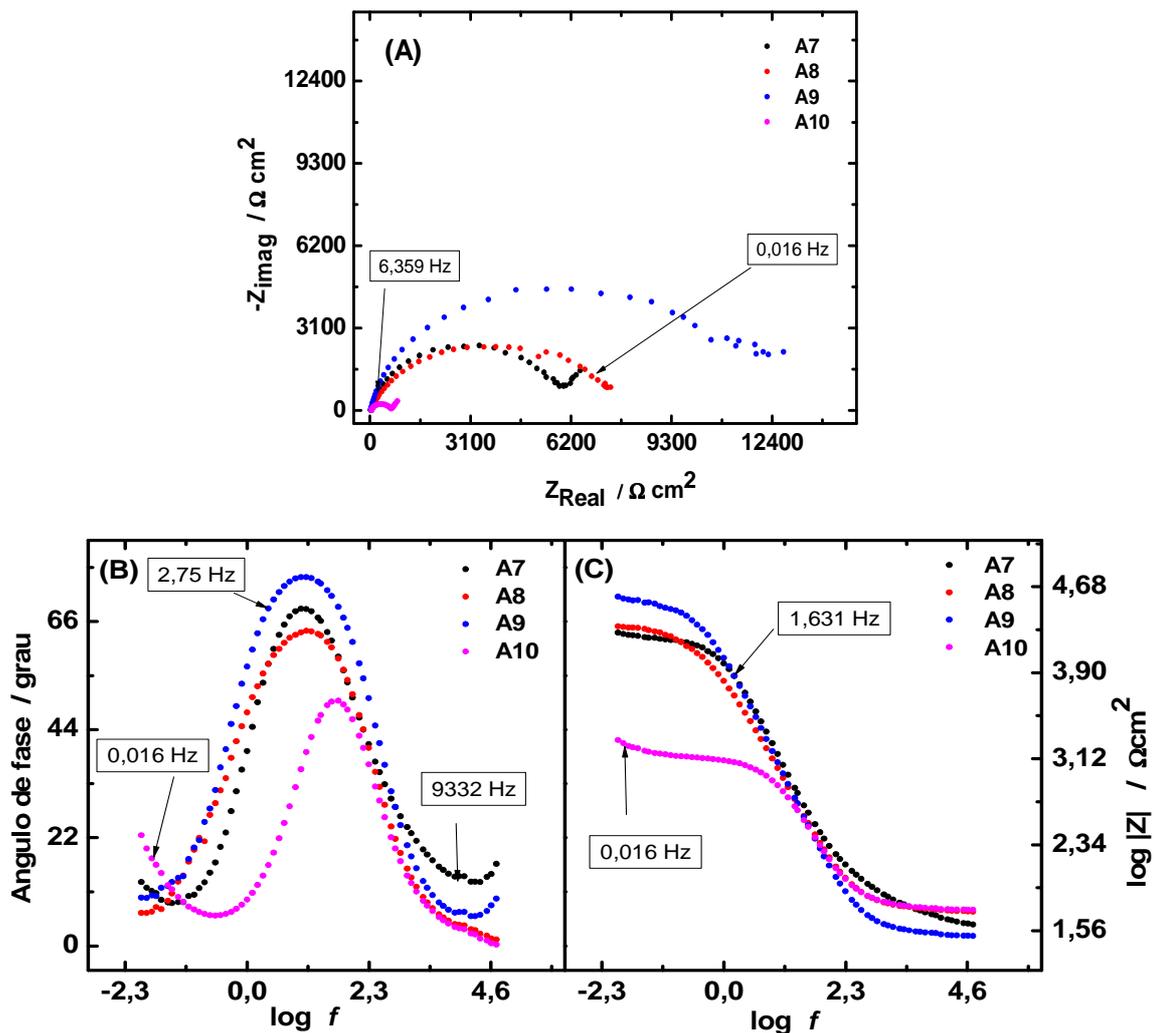


Figura 4.21 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (B) φ - $\log f$, (C) $\log Z$ - $\log f$, do comportamento dos filmes sintetizados potenciostaticamente após 168 h mergulhado numa solução de 3% de NaCl.

respectivamente. Enquanto que a amostra A10 apresenta uma menor resistência à transferência de carga, $17,3 \Omega \text{ cm}^2$. Assim, no gráfico de Bode observar-se, em regiões de baixa frequência no gráfico φ - $\log f$ (Fig. 4.20B) o processo de difusão descrito na literatura⁵⁷. Enquanto que a Figura 5.20C ratifica que as amostras A7 e A9 são as que apresentaram maiores valores de resistência à transferência de carga.

Após 168 horas (Fig.4.21A) o filme da amostra A7 aumentou sua resistência à transferência de carga para um valor de $7.300 \Omega \text{ cm}^2$ mas, sem superar o valor obtido

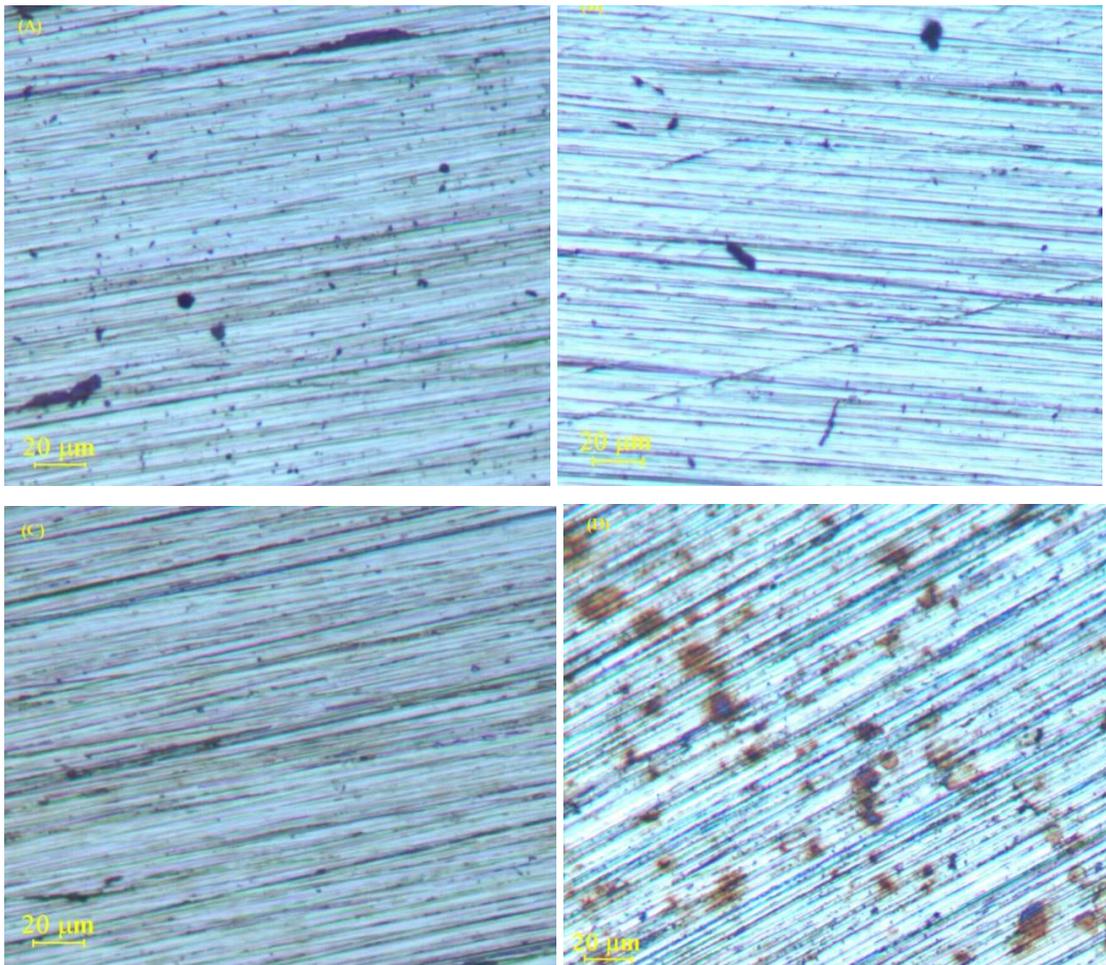


Figura 4.22 – micrografias após da impedância para Aço sem recobrimento após impedância para amostras sintetizadas potenciostaticamente (A) A7, (B) A8, (C) A9 e (D) A10.

para a amostra A9 ($11.670 \Omega \text{ cm}^2$). Nos gráficos de Bode (Fig. 4.21B) observar que os ângulos de fase para as amostras A7, A8 e A9 obtém um máximo em frequências baixas e muito próximas entre elas, o que faz pensar que está ocorrendo o mesmo processo em todas as amostras, como descrito na literatura por Ozyimaz *et al*⁵⁷. Embora a amostra A10 continuasse apresentando ângulo de fase em frequências altas. Desta maneira prejudica-se a formação da camada protetora do aço.

As micrografias ópticas da superfície de aço após 168 horas retirou-se o filme de PANi (Fig. 4.22), e observou-se uma formação de pits nas quatro amostras, onde cabe destacar que a superfície que apresenta os menores danos corresponde à amostra A8. Enquanto que as amostras A7 e A9 têm setores com presença de óxido

na superfície o que faz pensar o maior contato com a solução de NaCl. Enquanto que a amostra A10, a superfície do aço apresenta claramente um dano na superfície como observou-se acima no gráfico de ângulo de fase. Assim mesmo que o filme da amostra A9 apresenta uma maior resistência à transferência de carga, a superfície de aço da amostra A8 observa-se muito menos danada.

4.4 Conclusões Parciais

Foi possível sintetizar PANi utilizando técnicas potenciodinâmicas e potenciostáticas. A utilização de potenciais altamente positivos nas sínteses por voltametria cíclica, em presença de uma grande concentração de monômeros em solução, faz com que sejam gerados nanofibras, já que a geração de oligômeros em grandes concentrações são capazes de reagir entre si mesmos. Na polarização potenciodinâmica, demonstra-se que a PANi apresenta uma densidade de corrente de corrosão menor que a apresentada pelo aço descoberto, devido principalmente à sua condutividade e porosidade. As nanofibras não tem um bom recobrimento, devido a que deixa canais onde ingressa a solução, gerando um dano importante na superfície da liga de ferro. A amostra A2, sintetizada por voltametria cíclica, apresenta o melhor resultado da proteção contra a corrosão, pois apresenta uma maior resistência à transferência de carga, após 168 horas de imersão na solução de NaCl 3%. Isso porque têm um filme mais compacto e homogêneo. Os filmes sintetizados potenciostaticamente apresentaram respostas similares na proteção da corrosão, mas observando as superfícies do aço após da espectroscopia de impedância eletroquímica, a amostra A8 apresenta menos dano na superfície do aço.

Capítulo V

Deposição eletroquímica de POMA e copolímeros sobre aço 304 e a proteção contra corrosão

No presente capítulo estão descritos os resultados obtidos para as sínteses eletroquímicas de poli-o-metoxianilina (POMA) e copolímeros (PAni:POMA) a partir de misturas Ani:OMA nas razões *mol/mol* 3:1, 1:1 e 1:3, por voltametria cíclica e potenciostáticas, utilizando uma concentração monomérica total em solução de 0,4 mol L⁻¹. Na segunda etapa, os diferentes filmes foram caracterizados por técnicas eletroquímicas, espectroscopia no infravermelho e microscopias óptica e de eletrônica de varredura. Após das caracterizações, foi realizado um estudo sobre o comportamento dos filmes poliméricos na proteção da corrosão do aço 304, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com a polianilina, se utilizaram as mesmas condições de estudo descrita no capítulo IV.

5.1 Sínteses

Os parâmetros utilizados nas sínteses de POMA e misturas de Ani:OMA foram obtidos no capítulo anterior, após o estudo de seus comportamentos na proteção da corrosão do aço 304. Desta forma, a Tabela 5.1 mostra os nomes atribuídos a cada sistema, para fins de facilitar referenciá-los na discussão dos resultados.

Tabela 5.1 – Resumo das amostras sintetizadas eletroquimicamente por voltametria cíclica e potencioestaticamente

Tipo de perturbação	Monômero e misturas Ani:OMA	Nome da amostra
0,05 – 1,15 (15 ciclos)	OMA	B1
	3:1	B2
	1:1	B3
	1:3	B4
1,15 (300 seg.)	OMA	B5
	3:1	B6
	1:1	B7
	1:3	B8

5.1.1 Eletropolimerização por voltametria Cíclica.

Na Figura 5.1 são apresentados os ciclos voltamétricos das amostras B1, B2, B3 e B4. Da mesma forma que para a polianilina, os derivados deste monômero apresentam um pico anódico, correspondente à primeira oxidação do monômero, característico da transição do estado leucoesmeraldina para sal esmeraldina³⁰. Como, no caso anterior, é possível observar uma corrente anódica no início correspondente à formação da camada passiva na superfície do aço⁴⁷.

Pode-se observar que para a síntese de B1, correspondente à polimerização de o-metoxianilina, as correntes anódicas são muito maiores em relação às sínteses dos copolímeros, o qual concorda com o observado na seção 3. A Figura 5.2 apresenta os transientes corrente pico – ciclos, onde se observa que uma maior concentração de o-metoxianilina na solução eletrolítica produz um crescimento maior. Além disso, no caso da amostra B2, em que a concentração de anilina é três vezes maior do que a o-metoxianilina, se observa um crescimento menor do filme, o que indicaria novamente a importância do grupo metoxi na reatividade do polímero.

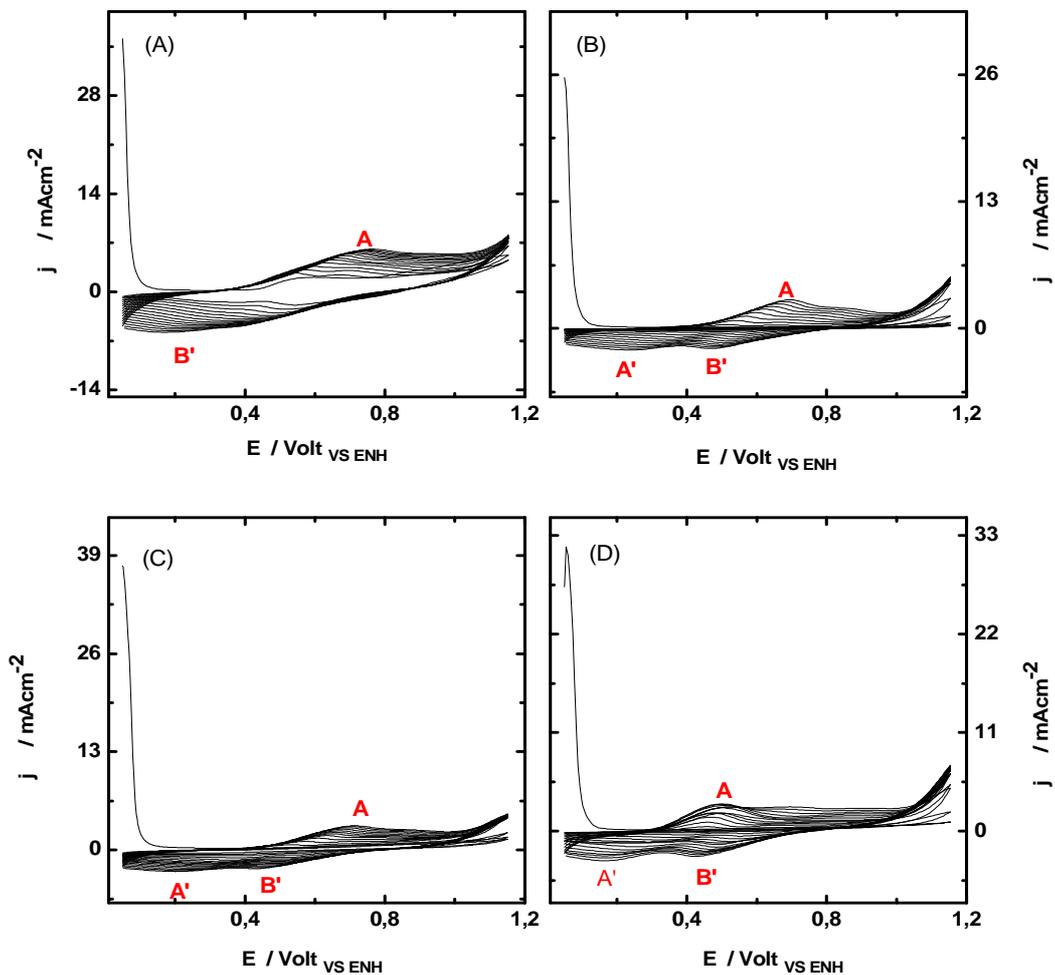


Figura 5.1 – Eletropolimerização por voltametria cíclica no intervalo de 0.05 a 1.15 V. por 15 ciclos de: (A) o-metoxianilina. As mistura monomérica de Ani:OMA tem uma razão: (B) 3:1, (C) 1:1 e (D) 1:3. Fotografias filmes; (E) POMA, (F) 3:1, (G) 1:1 e (H) 1:3.

5.1.2 Eletropolimerização potenciostática

De modo semelhante às sínteses potenciostáticas da polianilina, foram observadas duas etapas bem definidas para as amostras B5, B7 e B8 (Fig. 5.3A, C, D). A primeira etapa corresponde ao crescimento do filme polimérico, em que os máximos de correntes desta etapa estão relacionados diretamente com a concentração de o-metoxianilina. Assim, as amostras foram classificadas como B5 > B8 > B7, com relação à sua corrente máxima, observando novamente que a

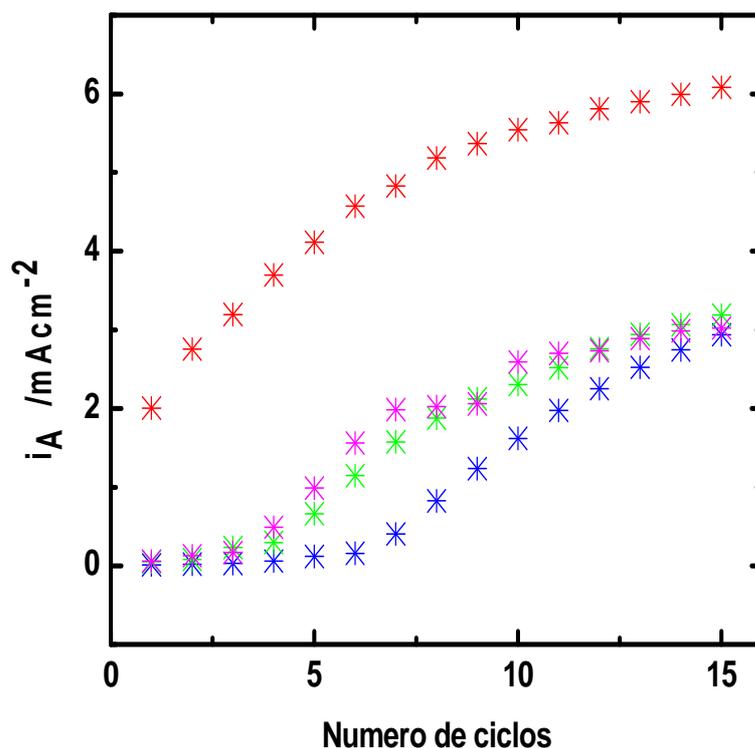


Figura 5.2 – Transiente corrente i_A – número de Ciclos para os filmes (*) B1, (*) B2, (*) B3 e (*) B4, obtidos por voltametria cíclica.

reatividade da anilina foi muito menor. Numa segunda etapa foi observada uma degradação do filme durante a sínteses, em um fenômeno similar ao apresentado pela PANi no capítulo anterior, o qual também é reportado na literatura³⁰.

A amostra B6 (Fig. 5.3B) solta um crescimento contínuo, aparentemente sem a ocorrência de degradação. Este fenômeno pode ser atribuído à concentração de o-metoxianilina, que é baixa, mas alta o suficiente para acelerar o processo de a nucleação devido à presença do grupo O-CH₃. Possivelmente, em uma primeira etapa inicia-se o crescimento de o-metoxianilina com pequenas frações de anilina presentes no meio.

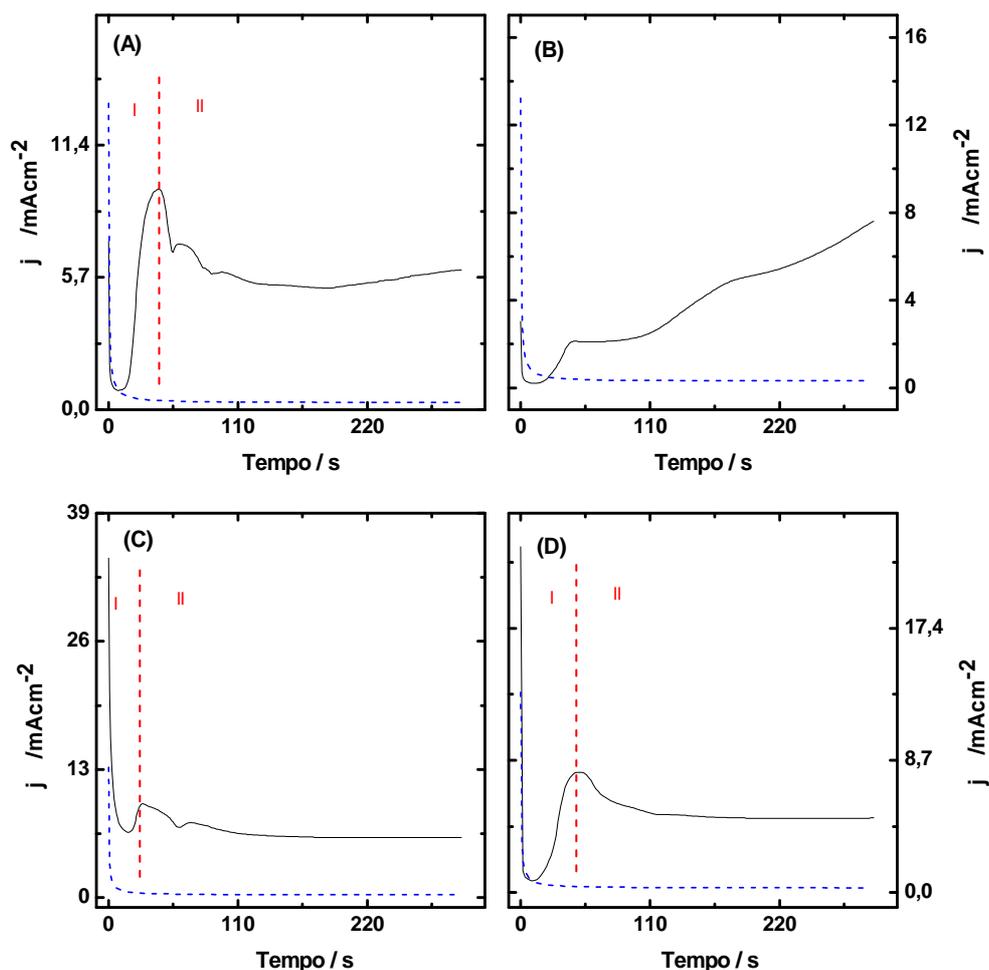


Figura 5.3 – Eletropolimerização potenciostática a potencial fixo de 1.15 V. por 300 segundos de: (A) B5 (B) B6, (C) B7 e (D) B8.

5.2 Caracterizações

5.2.1 Caracterizações eletroquímicas

5.2.1.1 Voltametria cíclica.

Contudo, se observa que o primeiro potencial de oxidação apresenta um deslocamento para potenciais mais anódicos, fenômeno este que já foi observado para compostos deste tipo no eletrodo de ITO. Como foi argumentado anteriormente, a formação de oligômeros ficam na matriz polimérica, produzindo uma diminuição na condutividade, e assim, no deslocamento do potencial de oxidação²⁶.

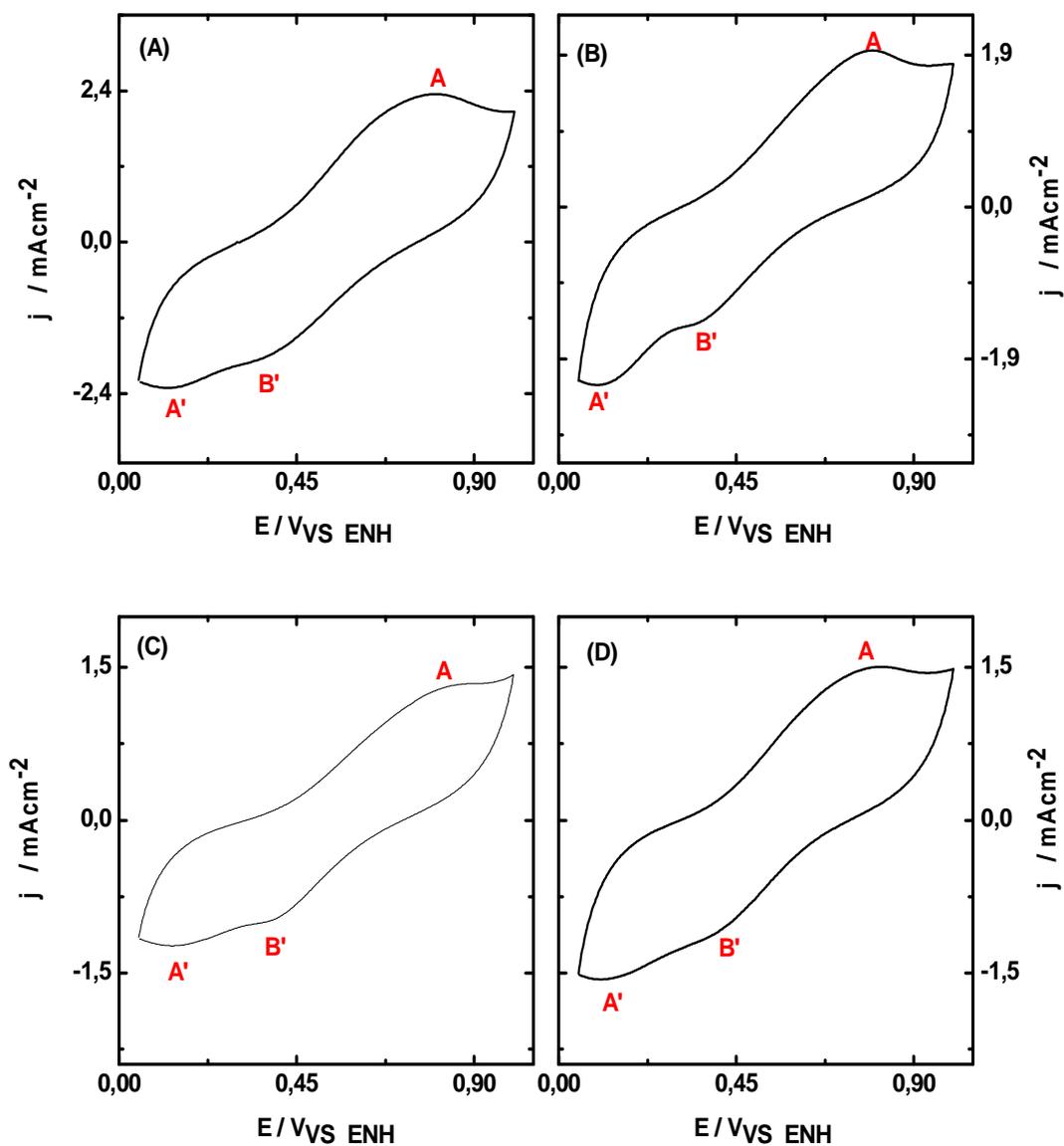


Figura 5.4 – Voltametria cíclica dos filmes sintetizados por voltametria cíclica de 0.05 a 1.15 V.; (A)B1, (B)B2, (C)B3 e (D)B4.

As amostras sintetizadas potenciostaticamente (Fig. 5.5) apresentam perfis voltamétricos semelhantes. Observa-se que não existe deslocamento de potencial na primeira oxidação, pois o tempo de síntese utilizado é menor. Assim, a quantidade de oligômeros gerados são também menor.

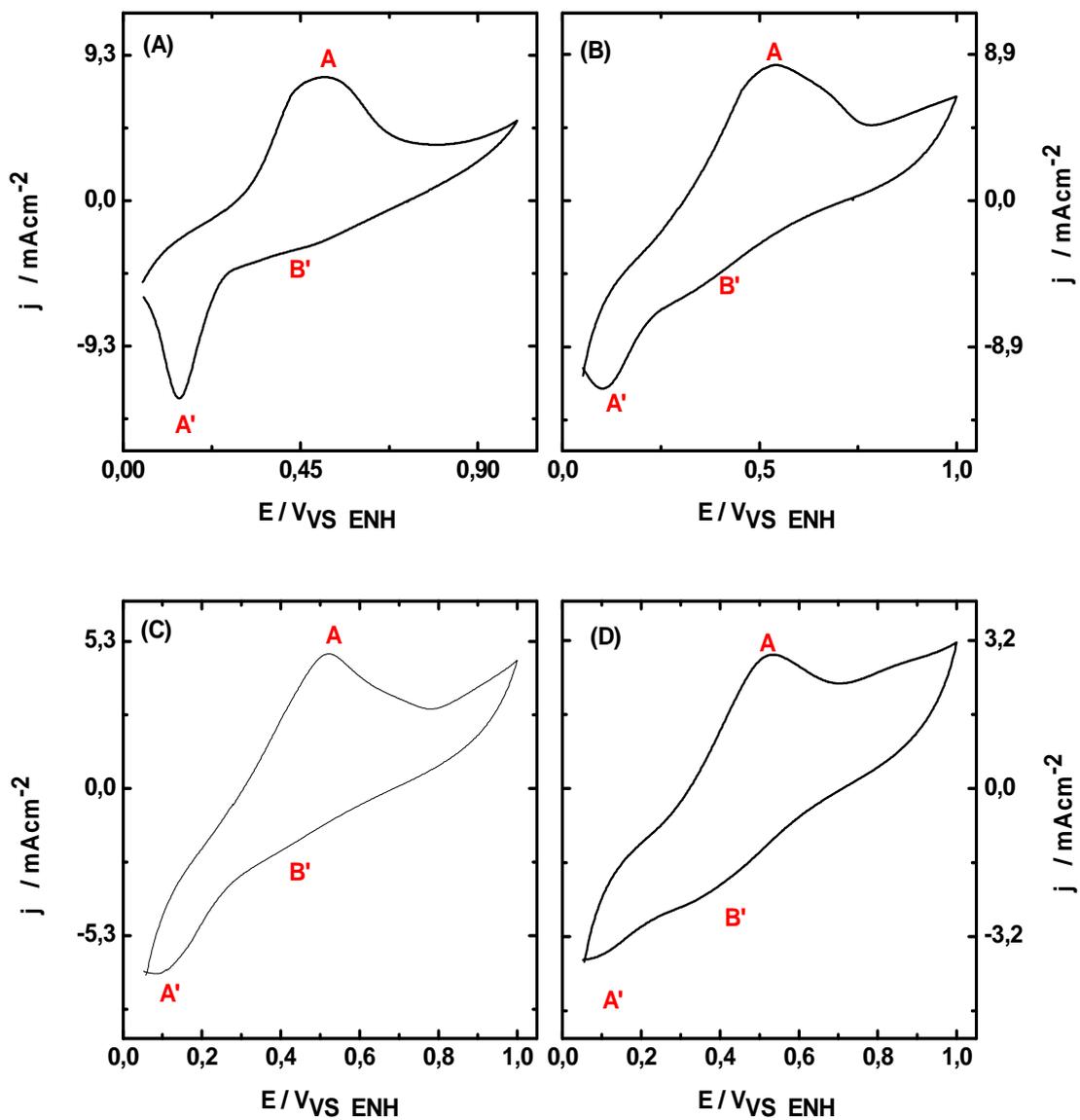


Figura 5.5 – Voltametria cíclica dos filmes sintetizados potenciostaticamente a 1.15 V.; (A)B5, (B)B6, (C)B7 e (D)B8.

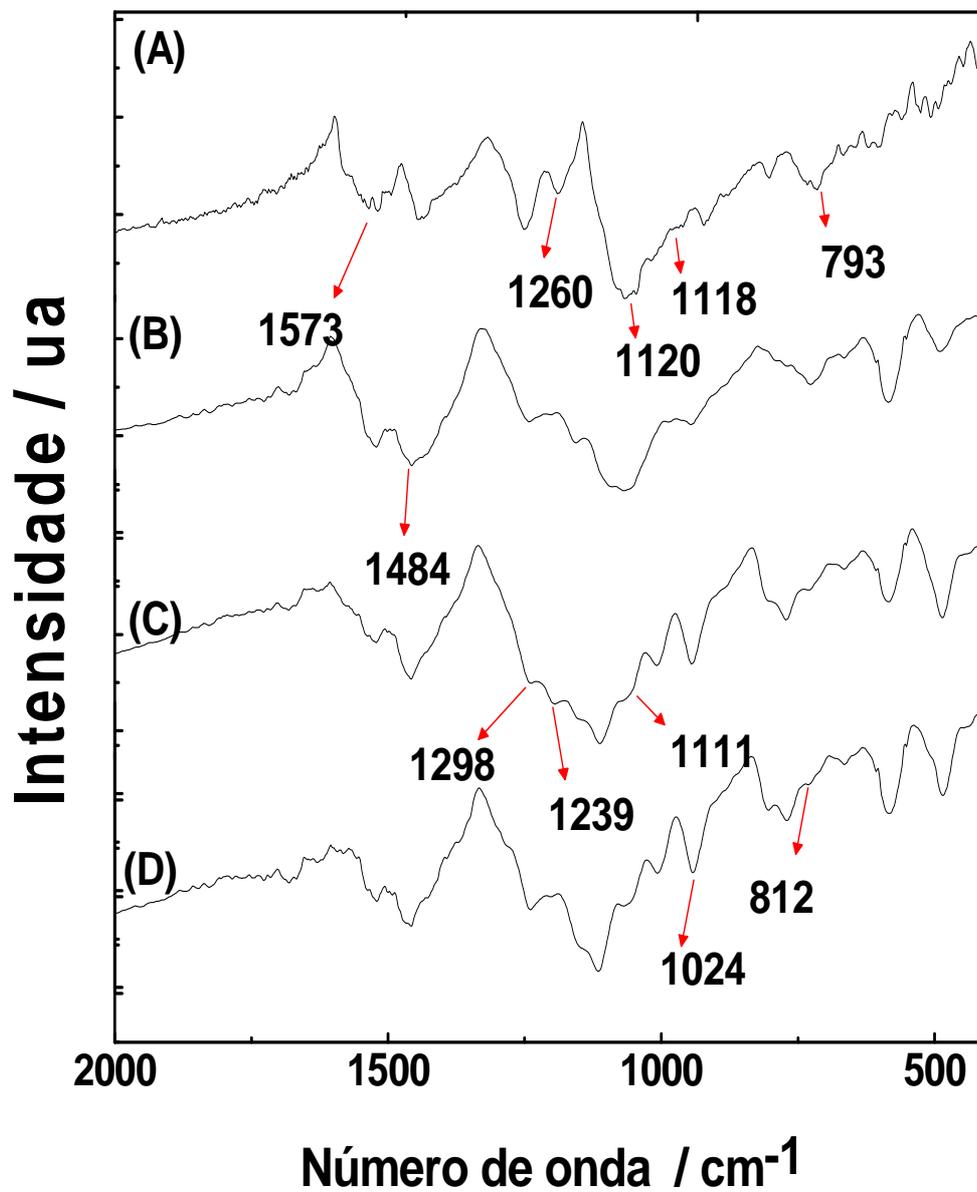


Figura 5.6 – Espectro na região infravermelho dos filmes:(A) B1, (B) B2, (C) B7 e (D) B8.

5.2.2 Caracterizações Espectroscópicas.

5.2.2.1 Espectroscopia na região infravermelho.

As caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho foram feitas a partir do pastilhamento dos filmes de POMA e copolímeros de Ani:OMA (nas proporções 3:1, 1:1 e 1:3) com KBr. Os resultados mostraram que independente das

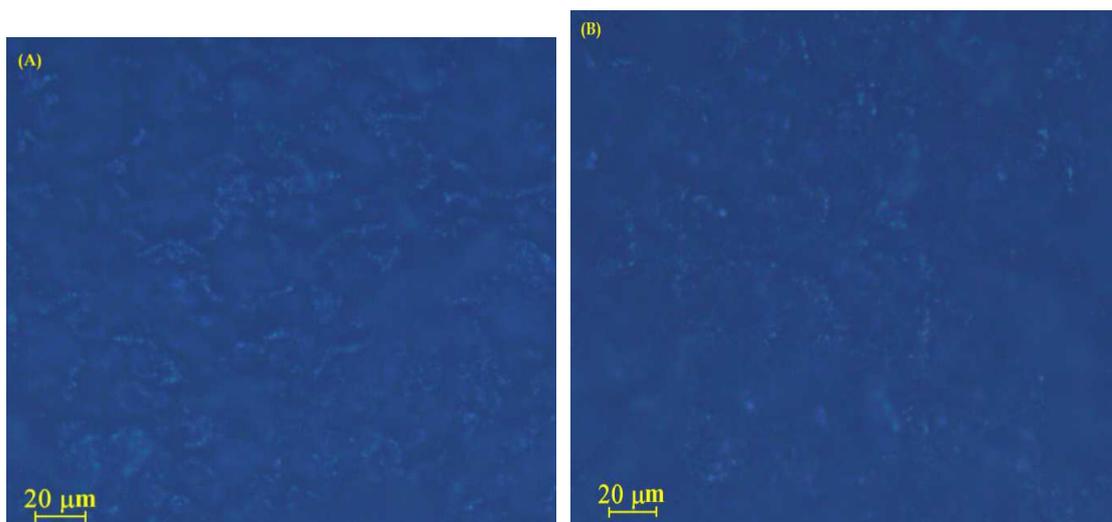


Figura 5.7 – micrografias do microscópio óptico dos filmes das amostras (A) OMA VC e (B) 3-1 PT.

perturbações aplicadas sobre o sistema, estes filmes mantiveram suas bandas características, correspondentes aos polímeros sintetizados, as quais estão descritas na literatura⁸². Observou-se a interação C-H, fora e no plano, correspondente aos números de onda de 812 e 1111 cm^{-1} respectivamente; as bandas correspondentes aos alongamentos C=N das estruturas quinoides foram encontradas próximo de 1573 cm^{-1} . A banda assinalada como 1484 cm^{-1} corresponde à interação C=C das unidades benzenóides e anéis quinóides. Os números de onda de 1298 e 1239 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento C-N dos anéis benzenóides. As bandas a 1260 e 1120 cm^{-1} são características da presença do grupo metoxi⁸⁸, a qual se torna mais intensa à medida que a concentração de o-metoxianilina aumenta nos copolímeros. Desta maneira Borkar *et al*⁸⁸, descreve um aumento da banda a 1024 cm^{-1} , indicando a formação do copolímero, a qual é observada nos resultados experimentais aqui apresentados (Fig. 5.6 B, C, D). As bandas a 1025 cm^{-1} e 752 cm^{-1} indicam a substituição 1-4 nos anéis, também chamada substituição orto^{54, 89}.

Desta forma, pode-se observar que as bandas correspondentes à presença de orto-metoxianilina se tornam mais intensas à medida que a concentração deste monômero aumenta na conformação do polímero. Estas análises, contudo, não

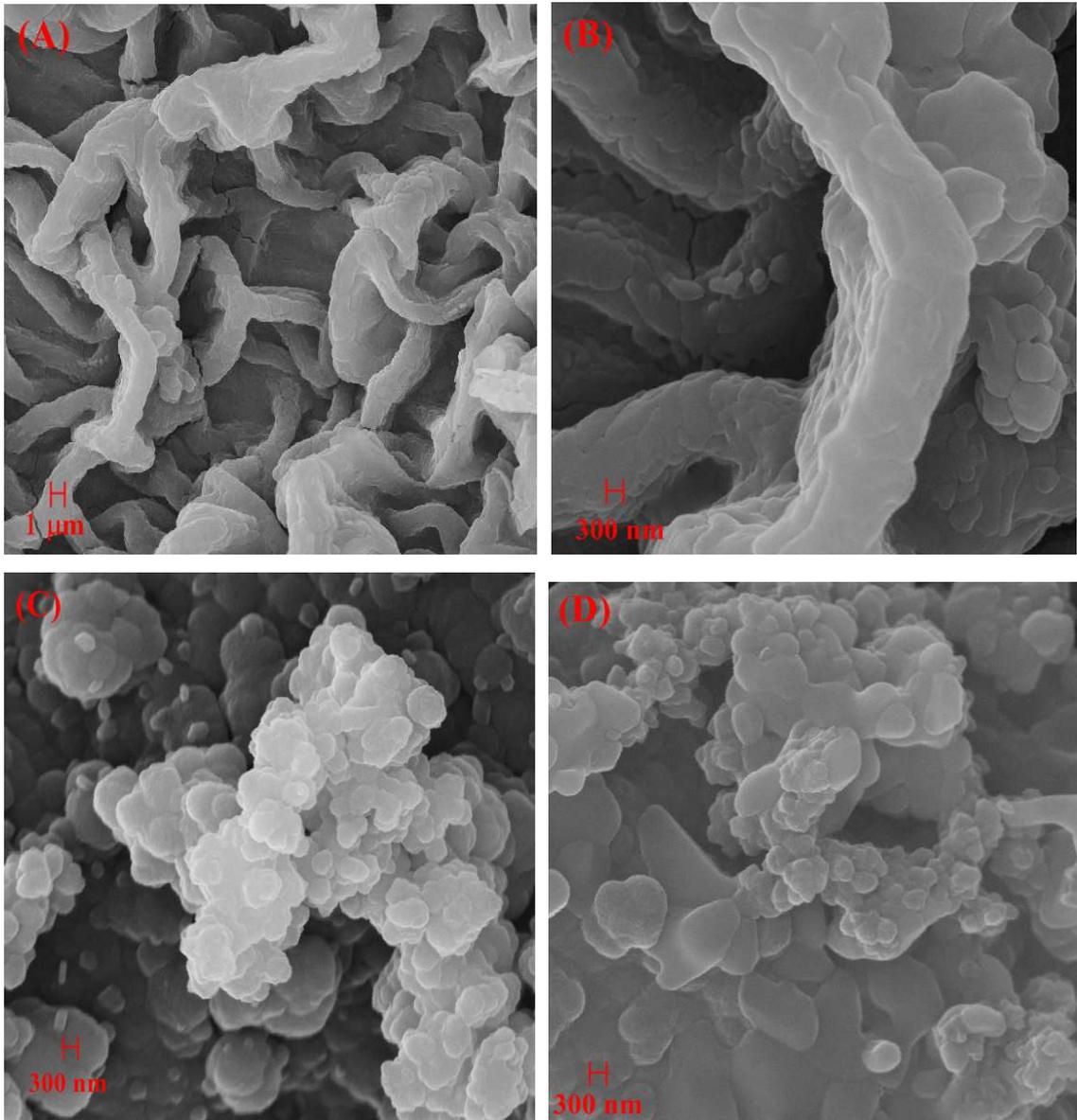


Figura 5.8 – Micrografias MEV dos filmes de (A) B1 (B) B1 aumentado 20 Kx (C) B6 (D) B5

indicam o tipo de copolímero sintetizado, mas sim a presença de ambos monômeros no filme obtido.

5.2.3 Caracterizações morfológicas.

5.2.3.1 Microscópio Óptico.

As micrografias ópticas dos filmes obtidos (Fig. 5.7) mostraram um recobrimento contínuo, com um filme de cor verde, indicando que a polianilina se encontra na forma de sal esmeraldina⁸³. Esta coloração foi observada tanto para os filmes sintetizados por voltametria cíclica, como para os filmes obtidos potenciostaticamente.

5.2.3.2 Microscopia de varredura eletrônica.

As caracterizações morfológicas realizadas para a amostra B1 (Fig. 5.8A) mostraram uma superfície fibrosa, muito compacta. Dentro do levantamento bibliográfico realizado, não foram encontrados registros deste tipo de estrutura para a o-anisidina; esta morfologia pode apresentar um comportamento similar à observada pela anilina, descrita no capítulo anterior. Neste caso, o oligômero proposto para a o-metoxianilina, Oxazina⁷³, fica no centro das nanoestruturas, dando preferência ao crescimento desta fibra.

A morfologia apresentada pelas demais amostras (B2, B3, B4, B5 e B6) é granular (Fig. 5.8C, 5.8D); uma morfologia típica utilizando uma alta concentração de ácido⁷². Esta conformação é produzida pela presença de oligômeros presentes na solução, próximo à interfase eletrodo solução.

5.3 Estudo da corrosão.

5.3.1 Polarização Potenciodinâmica.

Na Tabela 5.2 são apresentados os dados obtidos na polarização potenciodinâmica para os filmes sintetizados sobre a superfície do aço 304. Os valores de potenciais de corrosão apresentados pelos filmes sintetizados por voltametria cíclica foram mais positivos que os apresentados pelo aço descoberto (Fig. 5.9A).

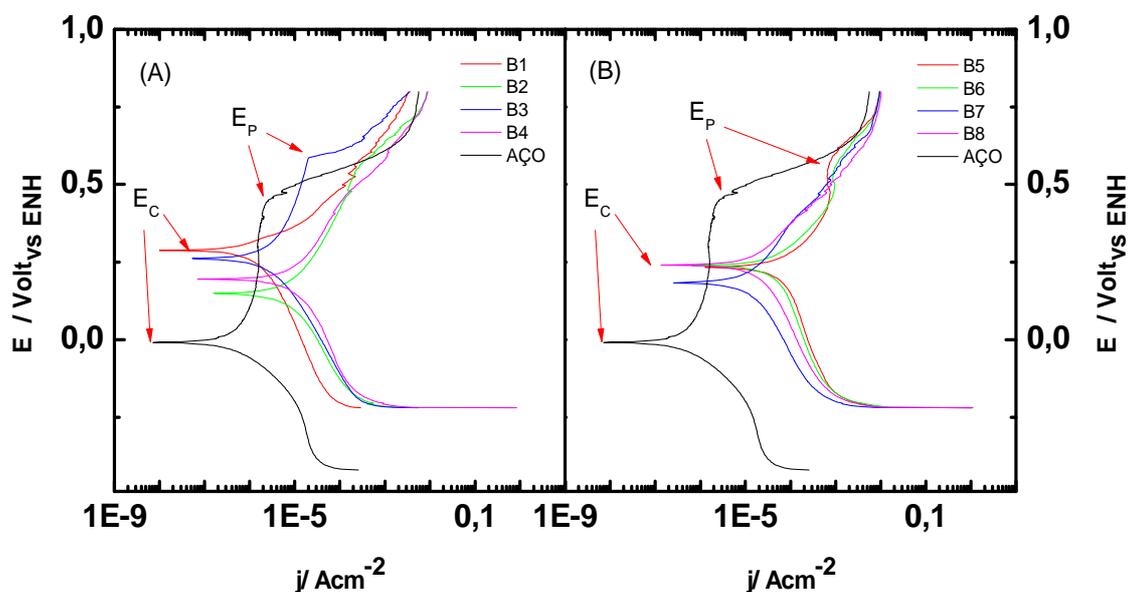


Figura 5.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica para os filmes obtidos; (A) (—) B1, (—) B2, (—) B3, (—) B4 e (—) aço descoberto. Para (B); (—) B5, (—) B6 (—) B7 e (—) B8 e (—) aço descoberto.

Tabela 5.2 – Dados obtidos da polarização potenciodinâmica dos distintos filmes de POMa e copolímeros Ani/OMA sintetizados de maneira eletroquímica sobre aço-304 (continua)

Amostras	$E_C / V \text{ vs ENH}$	i_C / Acm^{-2}	$V_C / mm \text{ ano}^{-1}$
B1	0,285	$3,014 \times 10^{-6}$	$4,040 \times 10^{-3}$
B2	0,152	$1,208 \times 10^{-5}$	$1,161 \times 10^{-2}$
B3	0,267	$9,650 \times 10^{-5}$	$1,900 \times 10^{-3}$
B4	0,206	$1,810 \times 10^{-5}$	$2,430 \times 10^{-2}$
B5	0,241	$9,151 \times 10^{-5}$	$1,150 \times 10^{-1}$
B6	0,243	$9,104 \times 10^{-5}$	$1,460 \times 10^{-1}$
B7	0,192	$2,118 \times 10^{-5}$	$2,840 \times 10^{-2}$
B8	0,252	$2,930 \times 10^{-5}$	$3,930 \times 10^{-2}$
Aço descoberto	0,002	$2,710 \times 10^{-6}$	$6,377 \times 10^{-3}$

Assim, no caso dos filmes obtidos por voltametria cíclica, a POMA foi o que apresentou o maior deslocamento, próximo de 0,285 V. Este deslocamento pode ser atribuído principalmente à estrutura compacta que foi observada nas micrografias de MEV. As amostras B2, B3 e B4 possuem uma estrutura granular, o que faz com que elas não apresentem potenciais de corrosão maiores que a POMA, mas superior ao aço descoberto. Desta maneira, os dados obtidos concordam com a literatura, os quais mostram que POMA e copolímeros de PAni/POMA apresentam boas propriedades frente à corrosão⁸⁹⁻⁹². Além disso, foi observado que as demais amostras apresentam valores de potenciais de corrosão muito próximos entre si, o que concorda com a morfologia apresentada por estes tipos de filmes. Desta maneira, conclui-se do exposto uma estrutura granular apresenta menor proteção frente à corrosão do que uma estrutura tipo fibra compacta com apresenta POMA.

A Figura 5.9B apresenta as polarizações potenciodinâmicas obtidas pelas amostras sintetizadas potenciostaticamente, as quais apresentam um deslocamento de potencial para valores mais anódicos, indicando uma boa proteção frente à corrosão. A morfologia destes filmes é granular, semelhante às amostras mencionadas anteriormente, o que representa uma menor proteção que a POMA.

Da mesma forma do observado no capítulo anterior, as densidades de correntes apresentadas por todos os filmes foram menores que a apresentada pelo aço descoberto. Ozyilmaz *et al*⁹⁰. mostraram que tanto a degradação do copolímero como a dissolução do metal são responsáveis por uma maior densidade de corrente. Contudo, a amostra B1 é que apresenta valores em ordem de magnitude próximos ao valor obtido pelo aço. Este se deve principalmente à menor porosidade apresentada pelo filme de POMA com relação aos demais polímeros.

Já as regiões de formação de pites não são observadas com clareza, devido principalmente à espessura do filme. Na Figura 5.10 podem ser observadas algumas micrografias ópticas dos filmes após as polarizações potencioestáticas, confirmando este comportamento.

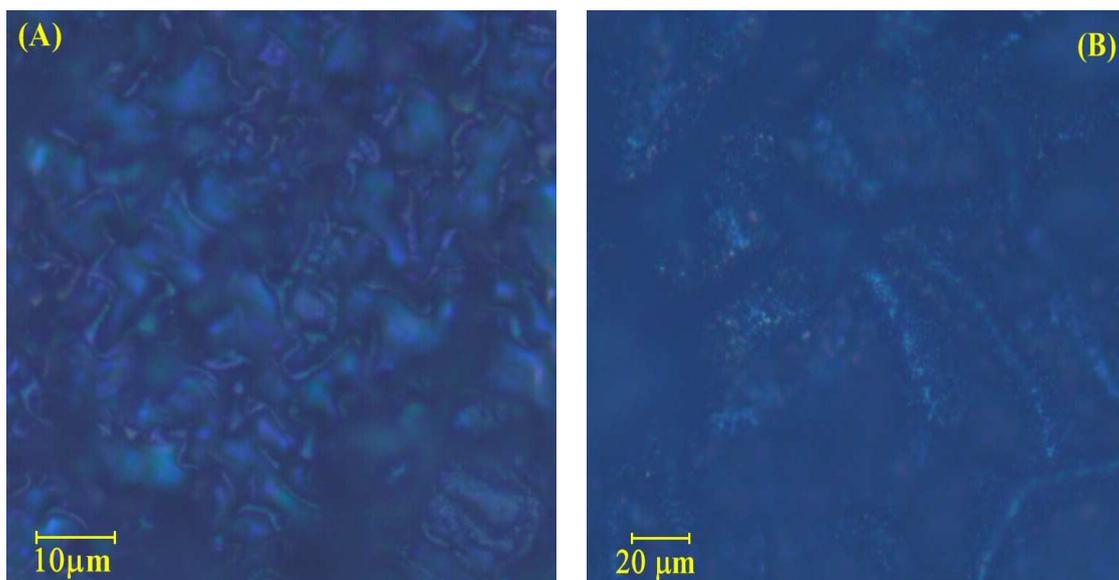


Figura 5.10 – micrografias do microscópio óptico após polarização potenciodinâmica dos filmes POMA (A) B1 e (B) B5.

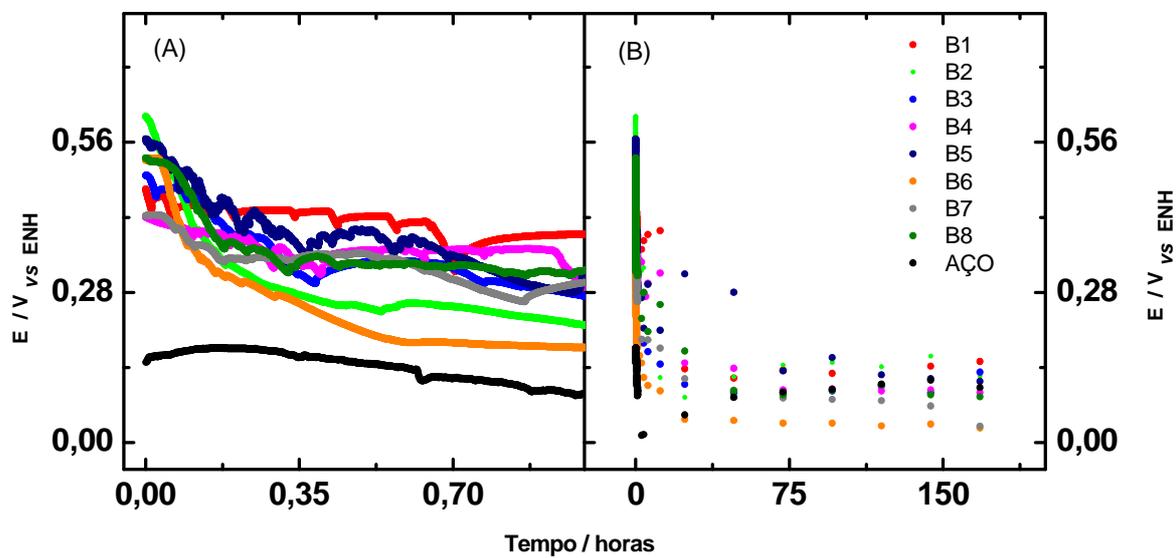


Figura 5.11 – transiente de potencial-tempo, correspondente ao potencial circuito aberto dos filmes sintetizados eletroquimicamente em; (A) 1 hora e (B) durante 180 h.

5.3.2 Potencial Circuito Aberto.

As amostras foram imersas em solução de NaCl 3,0% por 168 h, onde foi possível estudar a variações de seus potenciais de circuito aberto. Observou-se que estes valores, na primeira hora, foram bastante anódicos, indicando claramente a permeabilidade destes, o qual se deve à homogeneidade dos filmes³⁰(Fig. 5.11). A amostra B1, que apresenta um filme compacto e homogêneo, apresentou tal comportamento; seu potencial de circuito aberto foi constante durante a primeira hora, o que pode estar relacionado com seu potencial de corrosão, observado na polarização potenciodinâmica. As amostras B2 e B6, obtidas a partir de uma solução de Ani:OMA 3:1 apresentaram os menores valores de potencial de circuito aberto, os quais decresceram rapidamente na primeira hora.

Após as primeiras horas de análise, os valores de potenciais de circuito aberto diminuíram, ficando próximos ao potencial de transiente do aço. Entretanto, com o passar do tempo, estes potenciais começaram a aumentar. Este processo observado é devido principalmente à formação de uma camada passiva na superfície do metal. Se observa ainda que nas amostras B2 e B6 a formação desta camada não é tão eficiente.

5.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Da mesma forma que nos filmes de polianilina, o estudo de corrosão contemplou também testes de impedância eletroquímica, os quais foram feitos em um tempo de 168 h, por imersão dos filmes numa solução de NaCl 3,0%. No capítulo anterior o comportamento do aço 304 descoberto foi discutido; as discussões sobre o comportamento dos filmes de POMA e copolímeros no presente capítulo mostraram semelhança com alguns aspectos discutidos anteriormente.

Na literatura não foi encontrado um circuito equivalente apropriado para descrever o comportamento destes filmes⁸². Mas, da mesma forma que nos filmes de PANi, após uma hora de imersão em solução de NaCl 3%, observou-se difusão de Warburg^{56,57}, na qual inicia-se a formação da camada de passivação na superfície do

Tabela 5.3 – parâmetros espectroscopia impedância eletroquímica a partir do ajuste de circuitos equivalentes para os filmes na primeira hora de mergulho.

Amostra	1 Hora	
	$R_s / \Omega\text{cm}^2$	$R_p / \Omega\text{cm}^2$
B1	18,92	239,8
B2	14,2	10,59
B3	21,12	191
B4	20,32	910,8
B5	21,69	278
B7	22,18	119,9
B8	22,69	62,83

aço; este comportamento corrobora com o observado no potencial de circuito aberto, em que após a primeira hora houve decréscimo do potencial para valores mais catódicos. Assim na tabela 5.3 são apresentados os dados obtidos dos *ajuste* após a primeira hora de imersão.

O gráfico de Nyquist (Fig. 5.12A), correspondente às amostras sintetizadas por voltametria cíclica, mostra um comportamento similar entre a amostra B1 e B3, as quais apresentam uma resistência à polarização de 239,8 e 191,0 Ωcm^2 , respectivamente. Contudo, as amostra B2 e B4 apresentam comportamentos opostos; a amostra B2 apresenta uma atividade catalítica menor, o qual pode ser observado pelo gráfico de Bode (Fig. 5.12B),

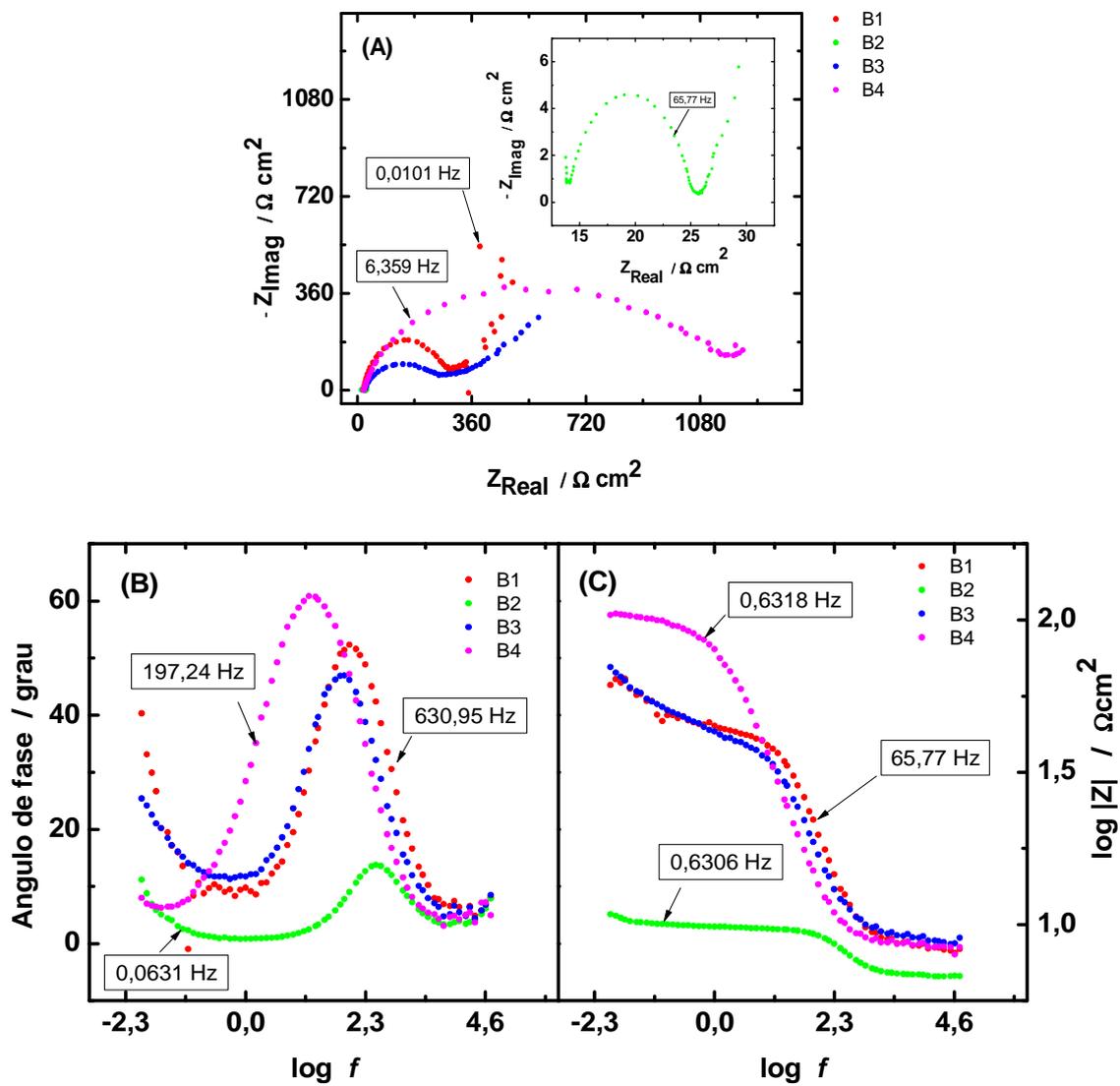


Figura 5.12 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (B) φ - $\log f$, (C) $\log |Z|$ - $\log f$, do comportamento dos filmes sintetizados por voltametria cíclica após 1 horas mergulhado numa solução de 3% de NaCl.

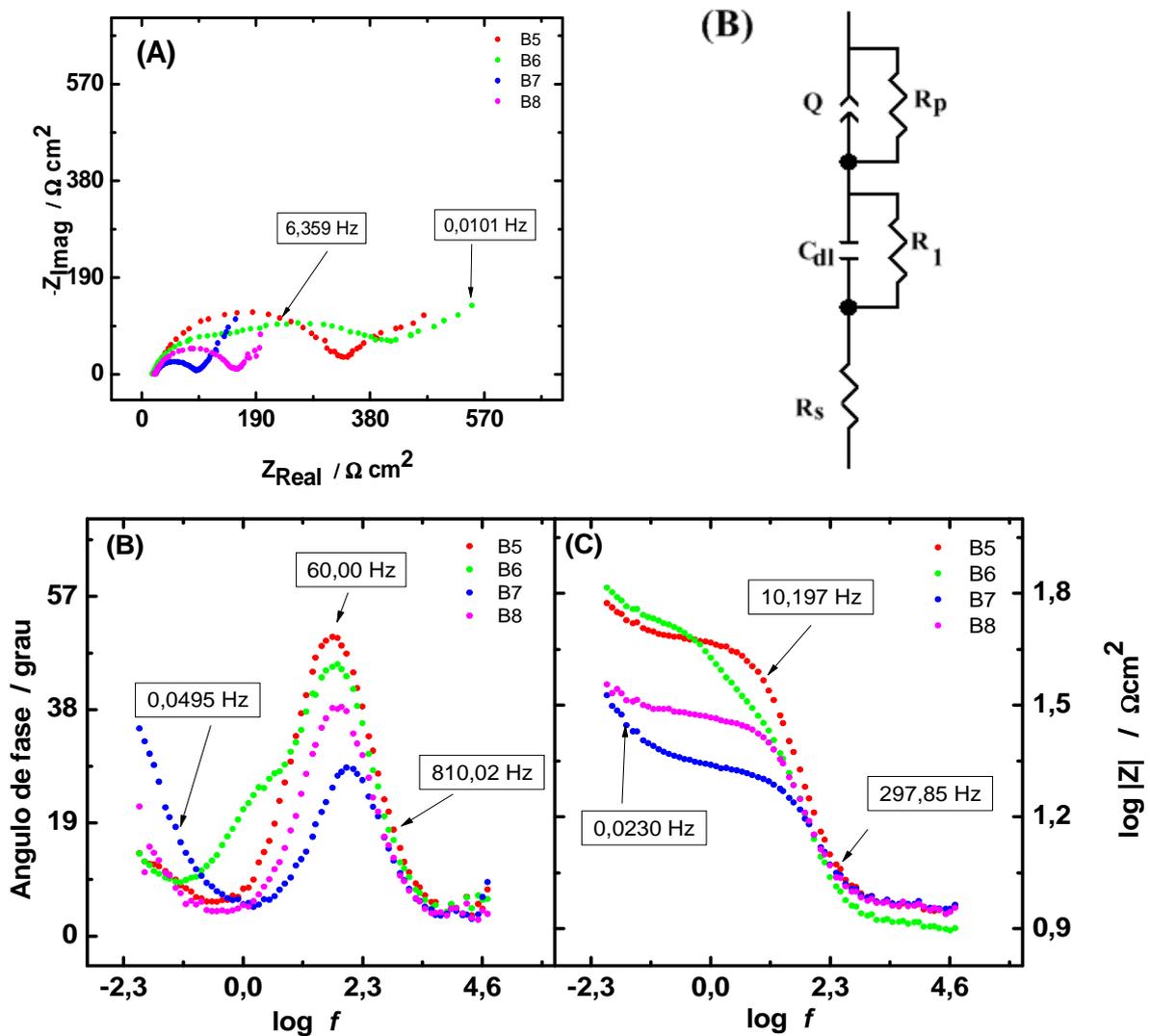


Figura 5.13 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (C) φ - $\log f$, (D) $\log Z$ - $\log f$, do comportamento dos filmes sintetizados potenciostaticamente após 1 horas mergulhado numa solução de 3% de NaCl. (B) Circuito equivalente para amostra B5.

onde um máximo no ângulo de fase em altas frequências é encontrado. Para a amostra B4 a resistência da polarização foi a maior apresentada pelos filmes sintetizados desta maneira, observando-se assim uma atividade catalítica importante. Com relação às resistências de polarização apresentadas pelos filmes polímeros sintetizados potenciostaticamente, as amostras B5, B7 e B8 apresentaram perfis

Tabela 5.4 – parâmetros espectroscopia impedância eletroquímica a partir do ajuste de circuitos equivalentes para os filmes após 168 horas de mergulho.

Amostra	168 horas		
	$R_s / \Omega\text{cm}^2$	$R_{Ox} / \Omega\text{cm}^2$	$R_p / \Omega\text{cm}^2$
B1	21,67	6793	13845
B2	18,4	563,9	1366
B3	20,52	931,8	2076
B4	21,12	1648	3518
B5	21,45	1394	3011
B6	22,28	6060	5343
B7	22,27	4689	8095
B8	21,33	2134	6162

similares no gráfico de Nyquist (Fig. 5.13A); a amostra B6 apresenta uma grande diferença com relação aos outros filmes, já o circuito equivalente referente à esta amostra abrange a formação de algum composto externo ao filme na superfície do aço. Desta maneira o circuito equivalente que apresentou melhor ajuste para a amostra B6 foi da figura 5.13B.

Os valores R_1 e R_p apresentados pela amostra B6 foram de 93,43 e 333,1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente, indicando que, além de apresentar uma atividade catalítica similar às demais amostras, este filme possui canais livres que permitem a penetração da solução de NaCl. Uma das possíveis razões para isso é que a mistura entre Ani:OMA, em razões 3:1 não resulta em uma boa proteção, por uma possível competição entre estes monômeros.

Após 168 h as respostas de impedância para os filmes poliméricos apresentaram, em todos os casos, um aumento na capacitância e uma diminuição da resistência de polarização, o que indica uma boa proteção frente à corrosão; tal comportamento foi também descrito por Chaudhari *et al.*⁸⁹. Na tabela 5.4, são

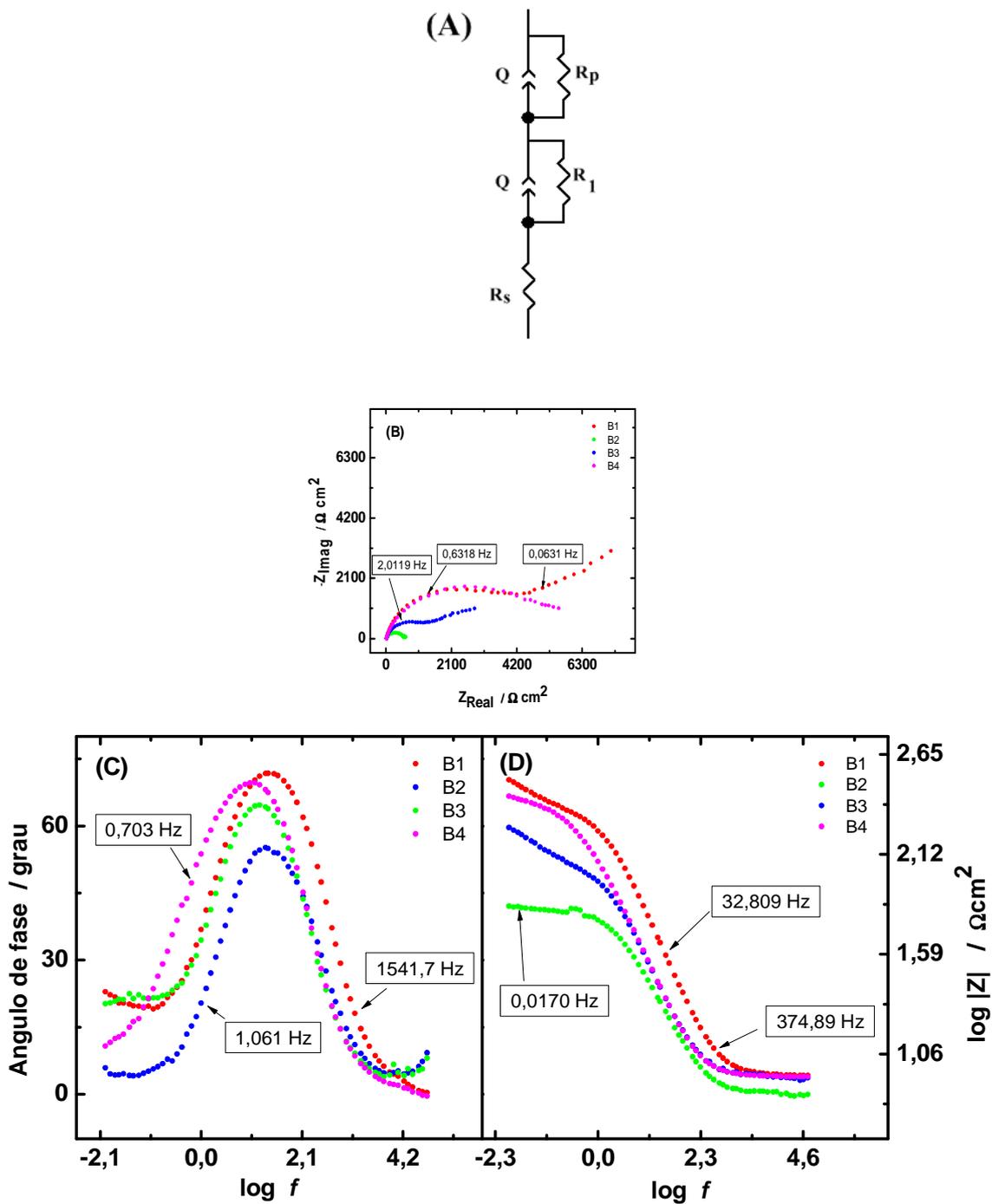


Figura 5.14 – (A) Circuito Equivalente utilizado após 168 horas de mergulho. Gráfico de (B) Nyquist e Bode; (C) \square - $\log f$, (D) $\log Z$ - $\log f$, do comportamento dos filmes sintetizados por voltametria cíclica após 168 horas mergulhado numa solução de 3% de NaCl.

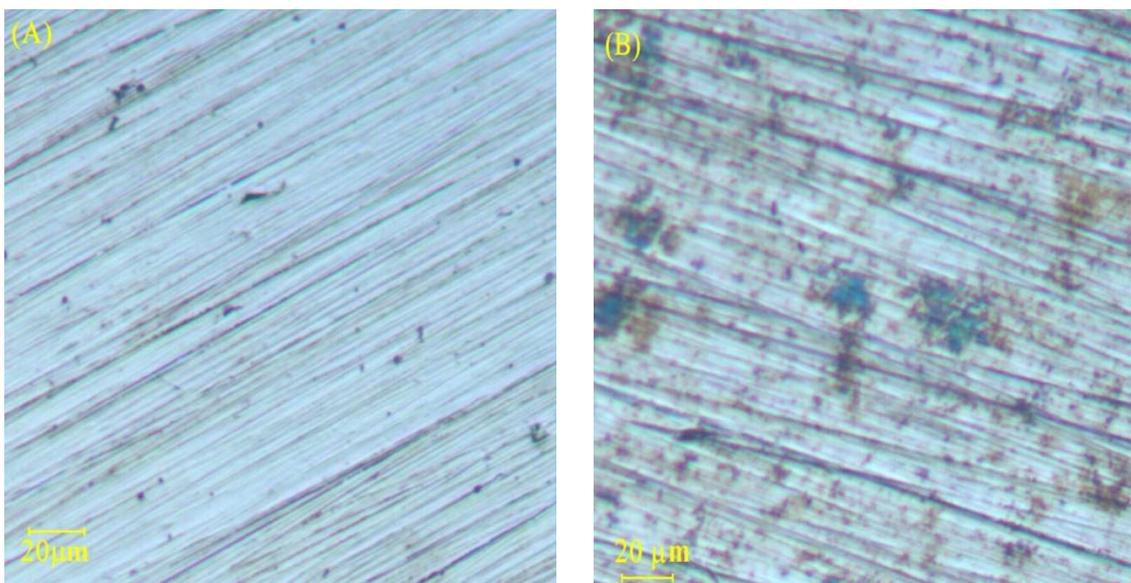


Figura 5.15 – micrografias após da impedância da superfície do aço sem filme; (A) B1, (B) B2.

apresentados os dados obtidos do ajuste do circuito equivalente utilizado, descrito na figura 5.14A.

Com respeito aos filmes sintetizados por voltametria cíclica, nos gráficos de Nyquist (Fig. 5.14B) se observa que a amostra B1 mantém uma boa resposta frente à corrosão, com uma resistência à transferência de carga de $13.845 \Omega\text{cm}^2$; este comportamento é atribuído à estrutura mais fechada que este filme apresenta. Os demais filmes (B2, B3 e B4) apresentam comportamentos similares, sendo que a amostra B2 apresenta uma menor resistência de polarização.

Na literatura já foi descrito que os copolímeros formados entre PANi e POMA apresentam um pior comportamento frente à corrosão em comparação aos polímeros formados pelos monômeros separadamente⁴⁹. Nos gráficos de Bode (Fig. 5.14C) se observa que os ângulos de fase se encontram próximos entre si, porém isto ocorre a menores frequências do que durante a primeira hora de imersão, indicando que a propriedade catalisadora⁵⁷ é igual para todos os filmes sintetizados. Do exposto se pode concluir que a propriedade de proteção dos filmes se deve principalmente à sua morfologia, o que pôde ser observado também no capítulo V.

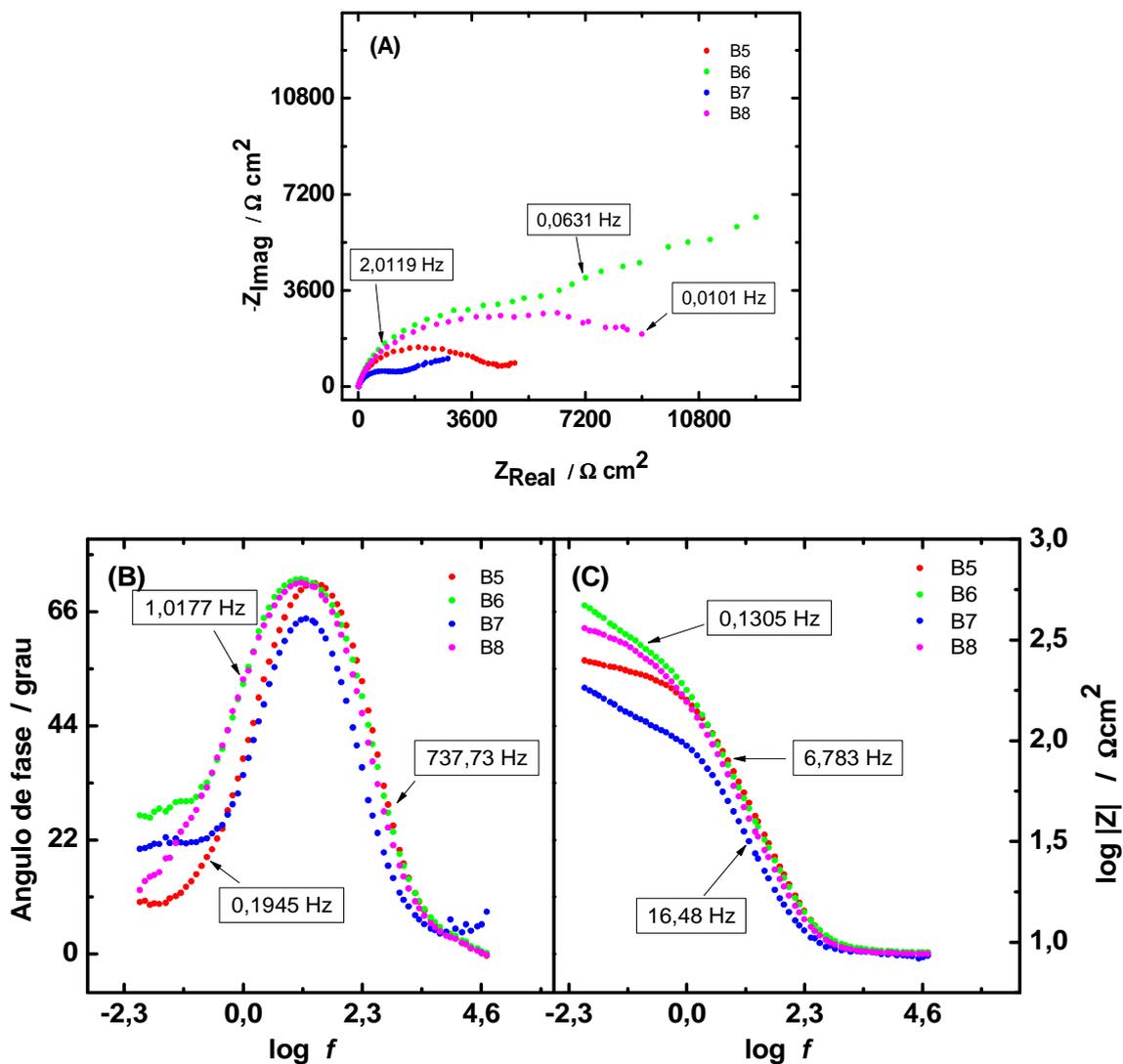


Figura 5.16 – Gráfico de (A) Nyquist e Bode; (B) φ - $\log f$, (C) $\log Z$ - $\log f$, do comportamento dos filmes sintetizados potenciostaticamente após 168 horas mergulhado numa solução de 3% de NaCl.

Após 168 h os filmes foram removidos da superfície do aço; observou-se que o filme de poli-o-metoxianilina apresentou os melhores resultados, mantendo uma superfície sem óxido (Fig. 5.15A). As demais amostras apresentaram diferentes graus de corrosão e formação de pites, como se pode observar na figura 5.15B.

As amostras sintetizadas potenciostaticamente também apresentam aumento na resistência da transferência de carga. Os filmes das amostras B5, B7 e B8,

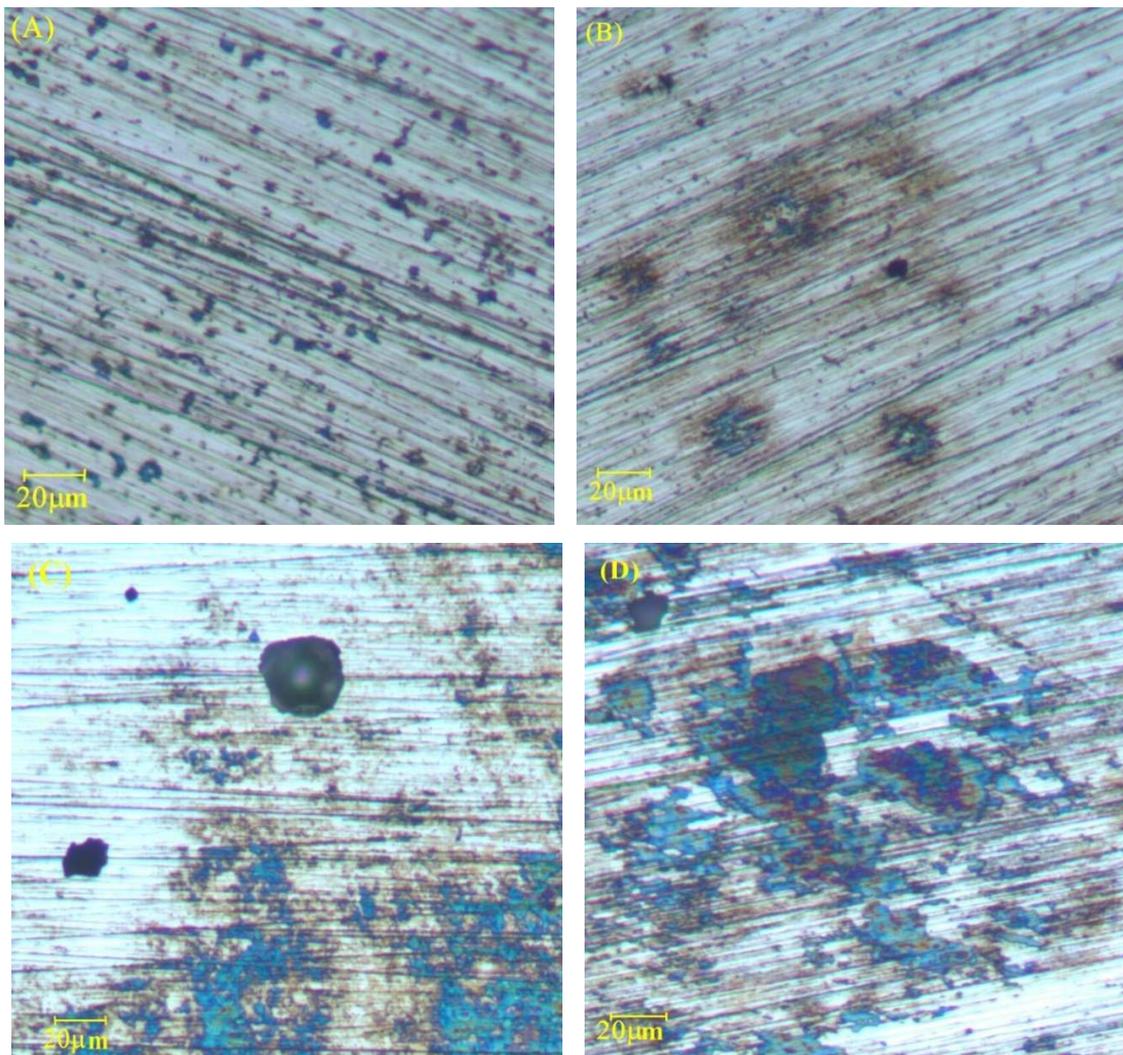


Figura 5.17 – micrografias após da impedância da superfície do aço sem filme; (A)B6, (B)B8, (C)B5 e (D)B7.

mantiveram um perfil similar ao apresentado na primeira hora de imersão. A amostra B6 apresentou uma alta resistência à polarização, o que leva a concluir que uma boa proteção à corrosão foi obtida com esta amostra. Pela figura 5.16B se observa que as propriedades catalíticas dos polímeros são iguais; os máximos nos ângulos de fase apresentaram deslocamento para frequências mais baixas do que no início da medida⁵⁷.

O gráfico de Bode de $\log |Z|$ versus $\log f$ (Fig. 5.16C) corrobora em mostrar que a amostra B6 é a que apresenta uma maior resistência à transferência de carga, indicando uma boa proteção da superfície do aço. Contudo, após remoção dos filmes da superfície do aço após 168 horas de imersão (Fig. 5.17A), foi observado que a

superfície do aço se encontra totalmente atacada e com alta concentração de pites, o que leva a concluir que a proteção na amostra B6 não foi tão eficiente. No início da análise, a amostra B6 apresentou dois processos diferentes na primeira hora (observados pelo gráfico de Nyquist), e que não foram observados nas demais amostras. Estas outras amostras apresentaram difusão, representado pelo elemento de Warburg no gráfico de Nyquist. Estas observações, somadas ao rápido decaimento dos potenciais de circuito aberto observados na figura 5.11, permitem concluir que o filme da amostra B6 não protege de maneira eficiente a superfície do aço 304. Nas demais amostras pode ser observado um ataque na superfície do aço, indicando que os revestimentos poliméricos da POMA e dos três copolímeros (nas razões monoméricas Ani:OMA 3:1, 1:1 e 1:3) não apresentaram uma boa resposta frente à corrosão do aço 304, observando a presença de pites na superfície deste.

5.4 Conclusões Parciais

Foi possível polimerizar de maneira eletroquímica o-metoxianilina e poli(anilina-co-o-metoxianilina) em diferentes razões de Ani:OMA sobre o eletrodo de aço 304. Por voltametria cíclica, utilizando uma concentração $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de monômero, foi possível obter uma morfologia de microfibras, devido à grande concentração de oligômeros gerados na solução.

A poli-o-metoxianilina e poli(anilina-co-o-metoxianilina) apresentaram uma boa resposta frente à corrosão, gerando um deslocamento para valores mais anódicos.

Uma microestrutura mais fechada resulta em aumento do potencial de circuito aberto por um tempo maior, e aumenta a resistência à transferência de carga, protegendo de maneira mais eficiente o aço 304 dos íons cloretos.

Os poli(anilina-co-o-metoxianilina) obtidos a diferentes razões Ani:OMA apresentaram uma resposta inferior frente à proteção da corrosão do aço 304, devido principalmente a sua estrutura granular.

Capítulo VI

Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

Foi possível sintetizar filmes finos homogêneos de polianilina, poli-o-metoxianilina e poli(anilina-co-o-metoxianilina) por via eletroquímica sobre ITO. Foi possível sintetizar filmes homogêneos e de uma alta espessura de polianilina, poli-o-metoxianilina e poli(anilina-co-o-metoxianilina) por via eletroquímica sobre aço 304. A geração de alta concentração de oligômeros de anilina e de o-metoxianilina permitiu a formação de nano e microestruturas de tipo fibras, capazes de promover uma boa proteção frente à corrosão.

A anilina e seus derivados apresentaram deslocamentos de potenciais de corrosão para valores mais positivos, como tem sido também descrito na literatura. Os melhores resultados foram apresentados pela poli-o-metoxianilina, a qual apresentou uma estrutura mais fechada, protegendo melhor a superfície do aço 304.

Os filmes obtidos de poli(anilina-co-o-metoxianilina) apresentaram um alto potencial de circuito aberto por menores tempos em relação aos apresentados por seus homopolímeros separadamente. As análises por espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a atividade catalítica da polianilina, poli-o-metoxianilina e poli(anilina-co-o-metoxianilina) não está relacionada com o tipo de perturbação eletroquímica utilizada na síntese e do tipo de estrutura resultante.

Todos os filmes sintetizados apresentaram correntes de corrosão altas, as quais são devidos principalmente à condutividade e a porosidade que o polímero apresenta na superfície do aço 304.

6.2 Perspectivas de trabalhos futuros

Baseado nos estudos realizados, vislumbra-se com perspectiva importante o estudo sistemático da síntese de nanoestruturas poliméricas sobre o aço, tanto para polianilina, poli-o-metoxianilina e poli(anilina-co-o-metoxianilina), quando podem ser abordados os efeitos de aumento de temperatura na formação de oligômeros em solução.

Além disto, o uso de técnicas como, por exemplo, a de XPS para análise da formação do óxido de compostos sobre a superfície da liga estudada. Com a técnica de EDX pode ser feito um mapeamento da zona protegida, antes e após a retirada do filme polimérico da superfície, com o intuito de observar a distribuição da corrosão da superfície do aço.

Considerando a seqüência de análises adotada no presente trabalho, fica evidente que uma perspectiva interessante é o estudo da resposta, frente à proteção da corrosão, dos filmes de polianilina, poli-o-metoxianilina e poli(anilina-co-o-metoxianilina) em meios de NaCl, variando a acidez e a temperatura.

Finalmente, será importante estudar a síntese eletroquímica de PAni e seus derivados sobre nanoestruturas metálicas, para uso na proteção da corrosão, analisando os efeitos de nanopartículas em compósitos constituintes de tintas e vernizes.

Referências Bibliográficas

- [1] GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987. 453p.
- [2] INTITUTO DE METAIS NÃO FERROSO. **El impacto de la corrosión en la economía de los países latinoamericanos**. 2010. Disponível em:
<<http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/apresentacoes/latingalva-2010-carlos-arroyave-universidad-antonio-narino.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2013.
- [3] EVOLUÇÃO histórica das pesquisas realizadas desde o ano 1992 até 2012. In: SCOPUS. Base de resumos e referencias bibliograficas de literatura cientifica. 2013. Disponível em:
<<http://www.scopus.com/term/analyzer.urlsid=FCC2C54D0551DE36F11B02DDF4802455.y7ESLndDIsN8cE7qwvy6w%3a20&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28Corrosion+protectio n%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=35&count=32128&analyzeResults=Analyze+results&txGid=FCC2C54D0551DE36F11B02DDF4802455.y7ESLndDIsN8cE7qwvy6w%3a5>>. Acesso em: 2 de fev. 2013.
- [4] VERNON, W. H. J. **Metalic corrosion**. London: Institution of Civil Engineers, 1957. p.105-133.
- [5] MORAES, F. C. **Influência da microestrutura dos aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos e martensíticos) na proteção contra a corrosão por filmes de polianilina**. 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado) -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [6] XU, J.; WU, X. Q.; HAN, E. H. The evolution of electrochemical behaviour and oxide film properties of 304 stainless steel in high temperature aqueous environment. **Electrochimica Acta**, v. 71, p. 219-226, 2012.

- [7] MOHAMMADI, F.; NICKCHI, T.; ATTAR, M. M.; ALFANTAZI, A. EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 24, p. 8727-8733, 2011.
- [8] SOUZA, S. A. **Composição química dos aços**. São Paulo: Edgard Blucher, 1989. 134p.
- [9] FREIRE, L.; CARMEZIM, M. J.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5280-5289, 2011.
- [10] SCHMUKI, P.; HILDEBRAND, H.; FRIEDRICH, A.; VIRTANEN, S. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion. **Corrosion Science**, v. 47, n. 5, p. 1239-1250, 2005.
- [11] BAKER, M. A.; CASTLE, J. E. The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions. **Corrosion Science**, v. 34, n. 4, p. 667-682, 1993.
- [12] WILLIAMS, D. E.; ZHU, Y. Y. Explanation for initiation of pitting corrosion of stainless steels at sulfide inclusions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 5, p. 1763-1766, 2000.
- [13] DOBBELAAR, J. A. L.; HERMAN, E. C. M.; DEWIT, J. H. W. The Corrosion behavior of iron chromium alloys in 0.5 M sulfuric-acid. **Corrosion Science**, v. 33, n. 5, p. 765-778, 1992.
- [14] RAMANAUSKAS, R.; QUINTANA, P.; MALDONADO, L.; POMES, R.; PECHCANUL, M. A. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 92, n. 1-2, p. 16-21, 1997.
- [15] PENG, D. Q.; BAI, X. D.; YU, R. H.; CHEN, X. W.; ZHOU, Q. G.; LIU, X. Y.; DENG, P. Y. Role of chromium ion implantation on the corrosion behavior of zirconium in 1N H₂SO₄. **Applied Surface Science**, v. 230, n. 1-4, p. 73-80, 2004.
- [16] YOGESHA, S.; HEGDE, A. C. Optimization of deposition conditions for development of high corrosion resistant Zn-Fe multilayer coatings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 211, n. 8, p. 1409-1415, 2011.

- [17] VATHSALA, K.; VENKATESHA, T. V. Zn-ZrO₂ nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 21, p. 8929-8936, 2011.
- [18] KIM, D.; KIM, M.; NAM, K. S.; CHANG, D.; KWON, S. C. Duplex coating for improvement of corrosion resistance in chromium deposit. **Surface & Coatings Technology**, v. 169, p. 650-654, 2003.
- [19] GUZMAN, L.; ADAMI, M.; GISSLER, W.; KLOSE, S.; DE ROSSI, S. Vapour deposited Zn-Cr Alloy coatings for enhanced manufacturing and corrosion resistance of steel sheets. **Surface & Coatings Technology**, v. 125, n. 1-3, p. 218-222, 2000.
- [20] ELSHARIF, M. R.; SU, Y. J.; CHISHOLM, C. U.; WATSON, A. Corrosion resistance of electrodeposited zinc chromium alloy coatings. **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 1259-1265, 1993.
- [21] PARK, R. M.; BENA, J. F.; STAYNER, L. T.; SMITH, R. J.; GIBB, H. J.; LEES, P. S. J. Hexavalent chromium and lung cancer in the chromate industry: A quantitative risk assessment. **Risk Analysis**, v. 24, n. 5, p. 1099-1108, 2004.
- [22] RAYMOND, S., CARRAHER, C. **Polymer chemistry**. Florida: Taylor & Francis, 2006. 722p.
- [23] CHIANG, C. K.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G. Conducting polymers - halogen doped polyacetylene. **Journal of Chemical Physics**, v. 69, n. 11, p. 5098-5104, 1978.
- [24] TANG, Y. W.; CHEN, Z. G.; JIA, Z. J.; ZHANG, L. S.; LI, J. L. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO₂ films. **Materials Letters**, v. 59, n. 4, p. 434-438, 2005.
- [25] EVOLUÇÃO histórica das pesquisas realizadas desde o ano 1992 até 2012. In: SCOPUS. Base de resumos e referencias bibliograficas de literatura científica. 2013. Disponível em:
<
<http://www.scopus.com/term/analyzer.urlsid=5C1E37E1EE3516D61539C67C38442718.Cn>

vicAmOODVwpVrjSeqQ%3a90&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY-AUTH%28polyaniline%2 9&sort=plf-f&sdt=b&sot=q&sl=31&count=14863&analyzeResults=Analyze+results&txGid=5C 1E37E1EE3516D61539C67C38442718.Cn vicAmOODVwpVrjSeqQ%3a14>. Acesso em: 2 de fev. 2013.

[26] BURON, C. C.; LAKARD, B.; MONNIN, A. F.; MOUTARLIER, V.; LAKARD, S. Elaboration and characterization of polyaniline films electrodeposited on tin oxides. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 19-20, p. 2162-2169, 2011.

[27] TSIRIMPIS, A.; KARTSONAKIS, I.; DANILIDIS, I.; LIATSI, P.; KORDAS, G. Synthesis of conductive polymeric composite coatings for corrosion protection applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 67, n. 4, p. 389-397, 2010.

[28] SANTOS, J. R.; MATTOSO, L. H. C.; MOTHEO, A. J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 3-4, p. 309-313, 1998.

[29] DA SILVA, J. E. P.; DE TORRESI, S. I. C.; TORRESI, R. M. Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 58, n. 1, p. 33-39, 2007.

[30] SAZOU, D.; KOUROUZIDOU, M.; PAVLIDOU, E. Potentiodynamic and potentiostatic deposition of polyaniline on stainless steel: Electrochemical and structural studies for a potential application to corrosion control. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 13, p. 4385-4397, 2007.

[31] ZARRAS, P.; ANDERSON, N.; WEBBER, C.; IRVIN, D. J.; IRVIN, J. A.; GUENTHNER, A.; STENGER-SMITH, J. D. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 68, n. 3-4, p. 387-394, 2003.

[32] DA SILVA, J. E. P.; DE TORRESI, S. I. C.; TORRESI, R. M. Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions. **Corrosion Science**, v. 47, n. 3, p. 811-822, 2005.

- [33] VENANCIO, E. C.; COSTA, C. A. R.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. AFM study of the initial stages of polyaniline growth on ITO electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 5, p. 229-233, 2001.
- [34] MOTHEO, A. J.; PANTOJA, M. F.; VENANCIO, E. C. Effect of monomer ratio in the electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-methoxyaniline). **Solid State Ionics**, v. 171, n. 1-2, p. 91-98, 2004.
- [35] PANTOJA, M. F. **Síntesis Electroquímica e caracterizações de polímeros provenientes de misturas de anilina e o-metoxi-anilina**. 1998. 78f. (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- [36] PATIL, S.; MAHAJAN, J. R.; MORE, M. A.; PATIL, P. P. Influence of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis of poly(o-methoxyaniline) thin films. **Materials Letters**, v. 39, n. 5, p. 298-304, 1999.
- [37] ZHONG, L.; XIAO, S. H.; HU, J.; ZHU, H.; GAN, F. X. Application of polyaniline to galvanic anodic protection on stainless steel in H₂SO₄ solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 12, p. 3960-3968, 2006.
- [38] CUI, S. Y.; PARK, S. M. Electrochemistry of conductive polymers XXIII: polyaniline growth studied by electrochemical quartz crystal microbalance measurements. **Synthetic Metals**, v. 105, n. 2, p. 91-98, 1999.
- [39] ARMADA, W.; CONTRAFATTI, G.; LIZARRAGA, L.; ANDRADE, E. M.; MOLINA, F. V. Electrochemomechanical properties of aniline/2-methoxyaniline copolymers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 1, p. 75-81, 2009.
- [40] MOHILNER, D. M.; ARGERSINGER, W. J.; ADAMS, R. N. Investigation of kinetics and mechanism of anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 84, n. 19, p. 3618-3622, 1962.
- [41] MATSUSHITA, M.; KURAMITZ, H.; TANAKA, S. Electrochemical oxidation for low concentration of aniline in neutral pH medium: Application to the removal of aniline based

on the electrochemical polymerization on a carbon fiber. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 10, p. 3805-3810, 2005.

[42] DUIC, L.; MANDIC, Z.; KOVAC, S. Polymer-dimer distribution in the electrochemical synthesis of polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 11, p. 1681-1688, 1995.

[43] TU, L. L.; JIA, C. Y.; WENG, X. L.; DENG, L. J. Study on poly-O-anisidine film with the properties of electrochromism and infrared emissivity modulation. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 17-18, p. 2045-2048, 2011.

[44] GASPARAC, R.; MARTIN, C. R. Investigations of the mechanism of corrosion inhibition by polyaniline - Polyaniline-coated stainless steel in sulfuric acid solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 4, p. B138-B145, 2001.

[45] DOMINIS, A. J.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G. Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. 1, p. 43-49, 2003.

[46] SBAITE, P.; HUERTA-VILCA, D.; BARBERO, C.; MIRAS, M. C.; MOTHEO, A. J. Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 7, p. 1445-1450, 2004.

[47] FANG, J.; XU, K.; ZHU, L. H.; ZHOU, Z. X.; TANG, H. Q. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. **Corrosion Science**, v. 49, n. 11, p. 4232-4242, 2007.

[48] HERMAS, A. A. XPS analysis of the passive film formed on austenitic stainless steel coated with conductive polymer. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2498-2505, 2008.

[49] BEREKET, G.; HUR, E.; SAHIN, Y. Electrochemical synthesis and anti-corrosive properties of polyaniline, poly(2-anisidine), and poly(aniline-co-2-anisidine) films on stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 1, p. 63-72, 2005.

[50] LE, D. P.; YOO, Y. H.; KIM, J. G.; CHO, S. M.; SON, Y. K. Corrosion characteristics of polyaniline-coated 316L stainless steel in sulphuric acid containing fluoride. **Corrosion Science**, v. 51, n. 2, p. 330-338, 2009.

- [51] KUMAR, P. R.; KALPANA, D.; RENGANATHAN, N. G.; PITCHUMANI, S. Potentiodynamic deposition of poly (o-anisidine-co-metanilic acid) on mild steel and its application as corrosion inhibitor. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 442-447, 2008.
- [52] HUR, E.; BEREKET, G.; SAHIN, Y. Corrosion inhibition of stainless steel by polyaniline, poly(2-chloroaniline), and poly (aniline-co-2-chloroaniline) in HCl. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, n. 2, p. 149-158, 2006.
- [53] MRAD, M.; DHOUBI, L.; TRIKI, E. Dependence of the corrosion performance of polyaniline films applied on stainless steel on the nature of electropolymerisation solution. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 17-18, p. 1903-1909, 2009.
- [54] YALCINKAYA, S.; TUKEN, T.; YAZICI, B.; ERBIL, M. Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-o-anisidine). **Progress in Organic Coatings**, v. 62, n. 2, p. 236-244, 2008.
- [55] CHAUDHARI, S.; PATIL, P. P. Inhibition of steel corrosion by electrosynthesized poly(o-anisidine)-dodecylbenzenesulfonate coatings. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 22, p. 6715-6723, 2010.
- [56] OZYILMAZ, A. T.; ERBIL, A.; YAZICI, B. Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, n. 1, p. 47-54, 2004.
- [57] OZYILMAZ, A. T.; ERBIL, M.; YAZICI, B. The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acidic solutions. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 2, p. 431-437, 2006.
- [58] HUH, J. H.; OH, E. J.; CHO, J. H. Corrosion characteristics of electrochemically prepared phosphate doped polyaniline films in acidic chloride environments. **Synthetic Metals**, v. 153, n. 1-3, p. 13-16, 2005.
- [59] VERA, R.; SCHREBLER, R.; CURY, P.; DEL RIO, R.; ROMERO, H. Corrosion protection of carbon steel and copper by polyaniline and poly(ortho-methoxyaniline) films in sodium chloride medium. Electrochemical and morphological study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 4, p. 519-525, 2007.

- [60] KRALJIC, M.; MANDIC, Z.; DUIC, L. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. **Corrosion Science**, v. 45, n. 1, p. 181-198, 2003.
- [61] AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 28, n. 1, p. 59-75, 1996.
- [62] SCHREBLER, R.; GOMEZ, H.; CORDOVA, R.; GASSA, L. M.; VILCHE, J. R. Study of the aniline oxidation process and characterization of PANi films by electrochemical impedance spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 93, n. 3, p. 187-192, 1998.
- [63] CENTRO DE INVESTIGACIÓN PROFESIONAL. **Área de sistemas electrotécnicos y automáticos**. 2013. Disponível em: <http://www.cifp-mantenimiento.es/e-learning/index.php?id=1&id_sec=7>. Acesso em: 18 fev. 2013.
- [64] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications**. New Jersey: John Wiley, 2005. 595p.
- [65] OWEN, T. **Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna: conceptos básicos**. Waldbronn: Agilent Technologies, 2000. 150p.
- [66] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia RAMAN e no infravermelho**. São Paulo: Unesp, 2008. 276p.
- [67] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.
- [68] RODRIGUES, P. C.; CANTAO, M. P.; JANISSEK, P.; SCARPA, P. C. N.; MATHIAS, A. L.; RAMOS, L. P.; GOMES, M. A. B. Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 11, p. 2213-2217, 2002.
- [69] GUO, Y.; XU, J., Electrochemical polymerization and electric property of polyaniline, in: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INFORMATION SCIENCE AND TECHNOLOGY,1.,2011, Nanjing, **Conference...** Jiangsu: Southeast University, 2011, pp. 1244 - 7.

- [70] DAROWICKI, K.; KAWULA, J. Impedance characterization of the process of polyaniline first redox transformation after aniline electropolymerization. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 27, p. 4829-4839, 2004.
- [71] PATIL, S.; MORE, M. A.; PATIL, P. P. Poly(O-methoxyaniline) thin films: Cyclic voltammetry study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 13, p. 3009-3015, 1999.
- [72] STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVA, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 12, p. 1420-1481, 2010.
- [73] WIDERA, J.; GROCHALA, W.; JACKOWSKA, K.; BUKOWSKA, J. Electrooxidation of o-methoxyaniline as studied by electrochemical and SERS methods. **Synthetic Metals**, v. 89, n. 1, p. 29-37, 1997.
- [74] BERNARD, M. C.; GOFF, A. H. L.; ARKOUB, H.; SAIDANI, B. Characterization of substituted polyaniline films using Raman spectroscopy - III. Study of a methoxylated polymer: POMA. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 15, p. 5030-5038, 2007.
- [75] VIVA, F. A.; ANDRADE, E. M.; MOLINA, F. V.; FLORIT, M. I. Electropolymerization of 2-methoxy aniline. Electrochemical and spectroscopical product characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, n. 2, p. 180-189, 1999.
- [76] ALI SHAH, A. U. H.; HOLZE, R. In situ UV-vis spectroelectrochemical studies of the copolymerization of o-aminophenol and aniline. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 7-8, p. 566-575, 2006.
- [77] GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 8, p. 1443-1484, 1998.
- [78] UNIVERSIDAD DE GRANADA. Recursos Educativos en Química Orgánica. **pKa de moléculas orgánicas: Moléculas protonadas**. Disponível em: <<http://www.ugr.es/~quiorred/qog/pk/mp.htm>>. Acesso: 13 mar. 2013.

- [79] MOTHEO, A. J.; SANTOS, J. R.; VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 6977-6982, 1998.
- [80] HUANG, L. M.; CHEN, C. H.; WEN, T. C.; GOPALAN, A. Effect of secondary dopants on electrochemical and spectroelectrochemical properties of polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 13, p. 2756-2764, 2006.
- [81] WIDERA, J.; PALYS, B.; BUKOWSKA, J.; JACKOWSKA, K. Effect of anions on the electrosynthesis, electroactivity and molecular structure of poly(o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 94, n. 3, p. 265-272, 1998.
- [82] SPINKS, G. M.; DOMINIS, A. J.; WALLACE, G. G.; TALLMAN, D. E. Electroactive conducting polymers for corrosion control - Part 2. Ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 2, p. 85-100, 2002.
- [83] KILMARTIN, P. A.; WRIGHT, G. A. Photoeffects at a polyaniline film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 10, p. 1677-1687, 1996.
- [84] TALLMAN, D. E.; SPINKS, G.; DOMINIS, A.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 2, p. 73-84, 2002.
- [85] GELLING, V. J.; WIEST, M. M.; TALLMAN, D. E.; BIERWAGEN, G. P.; WALLACE, G. G. Electroactive-conducting polymers for corrosion control - 4. Studies of poly(3-octyl pyrrole) and poly(3-octadecyl pyrrole) on aluminum 2024-T3 alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 43, n. 1-3, p. 149-157, 2001.
- [86] TALLMAN, D. E.; PAE, Y.; BIERWAGEN, G. P. Conducting polymers and corrosion: Polyaniline on steel. **Corrosion**, v. 55, n. 8, p. 779-786, 1999.
- [87] LI, P.; TAN, T. C.; LEE, J. Y. Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings. **Synthetic Metals**, v. 88, n. 3, p. 237-242, 1997.

- [88] BORKAR, A. D.; HEDA, P. B.; UMARE, S. S. Oxidative copolymers of aniline with o-anisidine: their structure and ion exchange properties. **Materials Research Innovations**, v. 15, n. 2, p. 135-139, 2011.
- [89] CHAUDHARI, S.; GAIKWAD, A. B.; PATIL, P. P. Poly(o-anisidine) coatings on brass: Synthesis, characterization and corrosion protection. **Current Applied Physics**, v. 9, n. 1, p. 206-218, 2009.
- [90] OZYILMAZ, A. T.; COLAK, N.; OZYILMAZ, G.; SANGUN, A. K. Protective properties of polyaniline and poly(aniline-co-o-anisidine) films electro synthesized on brass. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, n. 1, p. 24-32, 2007.
- [91] OZYILMAZ, A. T.; OZYILMAZ, G.; YIGITOGU, O. Synthesis and characterization of poly(aniline) and poly(o-anisidine) films in sulphamic acid solution and their anticorrosion properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 67, n. 1, p. 28-37, 2010.
- [92] GHOREISHI, S. M.; SHABANI-NOOSHABADI, M.; BEHPOUR, M.; JAFARI, Y. Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine) and its corrosion studies as a coating on aluminum alloy 3105. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 3, p. 502-510, 2012.