



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMPUS CURITIBA

DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

E DE MATERIAIS – PPGEM

MARCO ANTONIO KRESKO XAVIER

**REVESTIMENTOS DE POLIANILINA E
POLIANILINA/MELAMINA SOBRE AÇO INOX 304
ELETROSSÍNTESE EM MEIO AQUOSO NEUTRO E AVALIAÇÃO DA
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM MEIO NaCl 0,5 mol/L**

CURITIBA

AGOSTO – 2013

MARCO ANTONIO KRESKO XAVIER

**REVESTIMENTOS DE POLIANILINA E
POLIANILINA/MELAMINA SOBRE AÇO INOX 304
ELETROSSÍNTESE EM MEIO AQUOSO NEUTRO E AVALIAÇÃO DA
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM MEIO NaCl 0,5 mol/L**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, da Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação, do *Campus* Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Paulo César Borges, Dr.

Co-orientador: Prof. João Batista Floriano, Dr.

CURITIBA

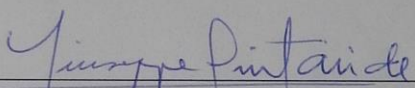
AGOSTO – 2013

TERMO DE APROVAÇÃO

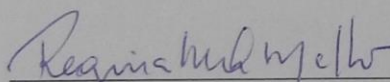
MARCO ANTONIO KRESKO XAVIER

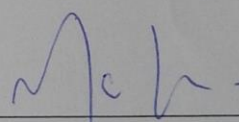
**REVESTIMENTOS DE POLIANILINA E
POLIANILINA/MELAMINA SOBRE AÇO INOX 304
ELETROSSÍNTESE EM MEIO AQUOSO NEUTRO E AVALIAÇÃO DA
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM MEIO NaCl 0,5 mol/L**

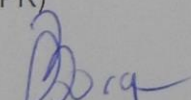
Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

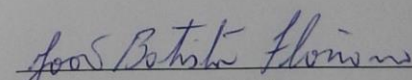

Prof. Giuseppe Pintaúde, Dr.
Coordenador de Curso

Banca Examinadora


Prof. Regina Maria Queiroz de Mello, Dr.
(UFPR)


Prof. Márcio Mafra, Dr.
(UTFPR)


Prof. Paulo César Borges, Dr.
(UTFPR)


Prof. João Batista Floriano, Dr.
(UTFPR)

Curitiba, 30 de agosto de 2013

A minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, fonte de vida e que garante aos homens os meios para a realização de seus trabalhos. Agradeço também a Nossa Senhora a quem recorro em minhas orações.

Agradeço à família: meu pai Antonio e ao meu irmão Rafael. De certa forma também agradeço a minha mãe Sandra, que acredito que olha por mim desde a eternidade. Agradeço muito à minha amada Gabriela, que ainda não é minha família, mas é a mulher com a qual espero casar no tempo certo.

Aos meus professores orientadores, João Batista Floriano e Paulo César Borges, pela confiança depositada e sempre dispostos a ouvir e, principalmente, a ensinar com grande entusiasmo.

Aos meus amigos e colegas, pelo grande apoio na empreitada deste trabalho. Aos colegas dentro e fora da universidade. Em especial, a Gabriel Bin pelo apoio na etapa inicial do trabalho.

Agradeço aos Departamentos Acadêmicos de Química e Biologia (DAQBI) e de Mecânica (DAMEC) da UTFPR, pelo uso de seus equipamentos e laboratórios, principalmente do Laboratório de Materiais Eletródicos (LAMEL). Agradeço também os professores Carlos Cruz, Olga e Júlio.

O discípulo não é superior ao mestre; mas
todo discípulo perfeito será como o seu
mestre. (Lucas 6,40)

XAVIER, Marco Antonio Kresko, **Revestimentos de polianilina e polianilina/melamina sobre aço inox 304: eletrossíntese em meio aquoso neutro e avaliação da proteção contra corrosão em meio NaCl 0,5 mol/L**, 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

RESUMO

A polianilina é dos polímeros condutores mais estudados e com diversas aplicações, dentre elas o uso no recobrimento de aços para proteção à corrosão. Este trabalho objetivou encontrar as condições de eletrossíntese de polianilinas em meio aquoso neutro e a avaliação de proteção à corrosão, tendo como substrato o aço inox 304. As polianilinas eletrossintetizadas foram uma forma pura (PAni) e outra modificada com a adição de melamina (PAni/MM). Dentre as justificativas deste trabalho está a necessidade de aprofundar os escassos estudos em eletrossínteses em meio aquoso neutro. Neste trabalho, são apresentados as condições de eletrossíntese das polianilinas, a caracterização preliminar das polianilinas por UV-visível, FTIR e MEV, ensaios de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica do aço inox 304 sem e com filmes das polianilinas para avaliar a resistência à corrosão em meio aquoso de NaCl 0,5 mol/L. O trabalho mostrou que a eletrossíntese das polianilinas em meio aquoso neutro é viável. Além disso, foi verificada a seguinte ordem do potencial de corrosão, do menor para o maior: aço inox 304 puro, aço inox 304 com PAni e aço inox 304 com PAni/MM.

Palavras-chave: Polianilina/melamina, meio aquoso neutro, corrosão.

XAVIER, Marco Antonio Kresko, **Revestimentos de polianilina e polianilina/melamina sobre aço inox 304: eletrossíntese em meio aquoso neutro e avaliação da proteção contra corrosão em meio NaCl 0,5 mol/L**, 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ABSTRACT

Polyaniline is one of the most studied conducting polymers and with various applications, including use on steels for corrosion protection. This work aimed to find the conditions for electrosynthesis of polyanilines in neutral aqueous media and to evaluate the corrosion protection of 304 stainless steel. The electrosynthesized polyanilines were one pure form (PAni) and one with the addition of melamine (PAni/MM). One of the justifications of this work is the need to deepen the scarce studies in electrosynthesis in neutral aqueous media. In this work, we will see the conditions for electrosynthesis of polyanilines, the UV-visible, FTIR and SEM polyanilines preliminary characterization, the potentiodynamic polarization experiments and impedance spectroscopy of 304 stainless steel without and with films from polyanilines for evaluate the corrosion resistance in NaCl 0,5 mol/L aqueous media. This work showed that electrosynthesis of polyanilines is feasible in neutral aqueous media. In addition, it was verified the following order of corrosion potential, from lowest to highest: pure 304 stainless steel, 304 stainless steel with PAni and 304 stainless with PAni/MM.

Keywords: Polyaniline/melamine, neutral aqueous media, corrosion.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Polianilina	6
2.2 Síntese de Polianilinas	8
2.2.1 Síntese química.....	10
2.2.2 Síntese eletroquímica.....	12
2.2.3 Síntese de derivados de polianilina.....	14
2.3 Deposição de Polianilina em Aço Inox para Aplicação ao Controle de Corrosão	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Amostras de Aço Inox 304: O Eletrodo de Trabalho.....	24
3.2 Cella Eletroquímica e Demais Eletrodos.....	25
3.3 Crescimento de Polianilinas	26
3.4 Espectroscopia de absorção na Região do UV-Visível.....	28
3.5 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho	29
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	29
3.7 Ensaio de Corrosão	30
3.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Eletrossíntese das Polianilinas por Voltametria Cíclica	32
4.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	36
4.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	38
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura das Polianilinas após Eletrossíntese	41
4.5 Ensaio de Corrosão – Curvas Potenciodinâmicas	44
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura das Polianilinas após Ensaio de Corrosão	46

4.7	Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	48
5	CONCLUSÕES.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estado reduzido e oxidado da polianilina (MATTOSO, 1996).....	7
Figura 3.1 – Fluxograma-resumo dos materiais e métodos.	23
Figura 3.2 – Foto do eletrodo de trabalho em que uma amostra de aço inox 304 foi embutida em resina de poliuretana.	24
Figura 4.1 – Voltamograma cíclico do aço inox 304 em solução de LiClO_4 0,5 mol/L e com velocidade de varredura de 50 mV/s.....	34
Figura 4.2 – Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANi em solução de LiClO_4 0,5 mol/L e $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,25 mol/L e com velocidade de varredura de 50 mV/s.....	35
Figura 4.3 – Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANi/MM em solução de LiClO_4 0,5 mol/L, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,25 mol/L e $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ 0,025 mol/L e com velocidade de varredura de 50 mV/s.....	35
Figura 4.4 – Espectros de absorção, na região do UV-visível, das polianilinas solubilizadas em DMSO.....	37
Figura 4.5 – Espectros das polianilinas, na região do infravermelho.	39
Figura 4.6 – Espectros da melamina e da PANi/MM, na região do infravermelho.	41
Figura 4.7 – Fotomicrografia da PANi após eletrossíntese.....	43
Figura 4.8 – Fotomicrografia da PANi/MM após eletrossíntese.....	43
Figura 4.9 – Curvas potenciodinâmicas, obtidas em meio de NaCl 0,5 mol/L, do aço inox 304 sem revestimento e com revestimento de filmes de polianilinas.	45
Figura 4.10 – Fotomicrografias dos filmes de PANi (à esquerda) e de PANi/MM (à direita), após ensaio de corrosão em meio de NaCl 0,5 mol/L.....	47
Figura 4.11 – Diagrama de Nyquist do aço inox 304, obtido no potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,5 mol/L.....	49
Figura 4.12 – Diagrama de Nyquist do aço inox 304 revestido com PANi, obtido no potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,5 mol/L.	50

Figura 4.13 – Diagrama de Nyquist do aço inox 304 revestido com PAni/MM, obtido no potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,5 mol/L.50

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Atribuições das absorções características na região do UV-visível dos espectros de PANi e PANi/MM.....	38
Tabela 4.2 – Atribuições das absorções características do espectro da PANi na região do infravermelho (RODRIGUES, 2004, SILVERSTEIN <i>et al.</i> , 2006).....	40
Tabela 4.3 – Atribuições das absorções características do espectro da PANi/MM na região do infravermelho (RATES, 2006, SILVERSTEIN <i>et al.</i> , 2006).	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	- Ácido o-antranílico
ATR	- Reflectância total atenuada
CSA	- Ácido catecol-3,5-dissulfônico
DMSO	- Dimetilsulfóxido
DPASA	- Ácido difenilamina-4-sulfônico
EB	- Base de esmeraldina
ECS	- Eletrodo de calomelano saturado
EIE	- Espectroscopia de impedância eletroquímica
ES	- Sal de esmeraldina
FTIR	- <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GPIB	- <i>General purpose interface bus</i>
ICP	- <i>Intrinsically conducting polymers</i>
ITO	- <i>Indium tin oxide</i>
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
NSA	- Ácido naftaleno-1,5-dissulfônico
PAni	- Polianilina
PAni/MM	- Polianilina/melamina
pH	- Potencial hidrogeniônico
Q	- Anel quinoide
sat.	- Saturado
SEM	- <i>Scanning electron microscope</i>
UV	- Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	- Condutividade
E_p	- Potencial de pico
π	- Insaturação
v	- Estiramento
E_{corr}	- Potencial de corrosão
E_{trs}	- Potencial de transpassivação

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros formam uma classe de materiais que são amplamente usados na indústria em virtude de sua gama de propriedades e devido ao fácil processamento. Para muitas aplicações tecnológicas, os polímeros são utilizados por serem materiais que apresentam boas propriedades aliadas a um custo menor do que de outros materiais. Além disso, dentre as vantagens dos polímeros, destacam-se resistência à corrosão, leveza, tenacidade e durabilidade (MOYA, 2006).

Os polímeros, na maior parte de suas aplicações e frente às suas propriedades elétricas, são empregados, geralmente, em situações em que se necessita um material com propriedades isolantes. Entretanto, a indústria eletrônica ampliou o número de aplicações dos polímeros com a descoberta de novos materiais poliméricos com propriedades elétricas e óticas até então observadas apenas em materiais inorgânicos. Assim, alguns tipos de polímeros, chamados de polímeros condutores, passam a ter aplicações que antes eram conseguidas apenas com materiais inorgânicos e semicondutores (MOYA, 2006).

Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP: *intrinsically conducting polymers*) atraem a atenção de inúmeros grupos de pesquisa, desde sua descoberta, tanto pela importância científica em se entender esse novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas (MATTOSO, 1996).

Os polímeros condutores formam uma classe de materiais que apresenta uma extensa série de ligações π ao longo da cadeia polimérica, o que faz com que apresentem comportamento de semicondutores. Nos sistemas π conjugados, ocorre alternância de ligações simples e duplas que se deslocam ao longo da cadeia, o que permite a passagem de corrente elétrica (PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

Esses polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais (densidade, resistência à corrosão, flexibilidade) com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos (MATTOSO, 1996, PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

Uma grande vantagem dos polímeros condutores é a capacidade de poderem ser sintetizados de maneira desejada, conforme a aplicação necessária e o produto

que se deseja obter. Na síntese, podem obter-se modificações na estrutura do polímero com a variação dos grupos funcionais (PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Por isso, os polímeros condutores propiciaram a formação de vários grupos de pesquisa em instituições de ensino e na indústria. Os grandes avanços nas pesquisas com polímeros condutores foram conseguidos com o polipirrol e a polianilina, em que foram propostas correlações entre estrutura e propriedades eletrônicas (SAZOU *et al.*, 2007).

As características dos polímeros condutores fazem com que esses materiais se enquadrem na categoria dos chamados “metais sintéticos” (*synthetic metals*). Um grande impulso foi dado na aplicação tecnológica desses materiais em baterias recarregáveis, transistores, dispositivos eletrônicos, sensores químicos, principalmente para gases, térmicos, biossensores, janelas inteligentes, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica (revestimentos anti-estáticos), revestimentos de proteção contra corrosão, recobrimento de materiais, músculos artificiais, células combustíveis e solares. Em geral, os polímeros condutores podem ser utilizados nas indústrias elétrica, eletrônica, de plásticos e médica (MATTOSO, 1996, SAZOU *et al.*, 2007, PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

Os polímeros condutores compõem uma classe promissora de materiais, pois a empregabilidade pela indústria é algo real e alguns produtos já são comercializados, como (a) polianilina para proteção anticorrosiva, comercializada pela Zipperling (Alemanha), (b) baterias a base de polianilina, fabricadas pela Bridgestone-Seiko (Japão), (c) fibras recobertas por polipirrol e polianilina, desenvolvidas pela Miliken Co. (Estados Unidos), (d) formulações de politiofeno produzidas pela Bayer (Alemanha) e (e) sensores de aromas fabricados pela Abtech (Estados Unidos) (ROTH e GRAUPNER, 2002).

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977, por Heeger, MacDiarmid, Shirakawa e seus colaboradores, pela exposição do poliacetileno, o mais simples polieno, na forma isolante (condutividade $\sigma = 10^{-5}$ S/cm) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ($\sigma = 10^2$ S/cm) (MATTOSO, 1996, PALANIAPPAN e JOHN, 2008). O polímero neutro isolante é convertido num complexo iônico, que consiste em um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor) (MATTOSO, 1996).

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode oxidar entre os estados condutores e isolantes (MATTOSO, 1996), um processo comumente denominado dopagem (*doping*) ou desdopagem (PALANIAPPAN e JOHN, 2008, GIROTTO e DE PAOLI, 1999). Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula (MATTOSO, 1996). Esses processos de dopagem e desdopagem, que correspondem às transições entre os estados condutor e isolante, são reações de oxirredução que envolvem o transporte de íons para as partes interna e externa da matriz polimérica (GIROTTO e DE PAOLI, 1999).

Esse princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores, tais como polifenilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas. O poliacetileno ainda é o polímero que alcança o maior valor de condutividade, igualando-se ao cobre (10^5 S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental e improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade) do mesmo, outros polímeros condutores são extensivamente investigados com o objetivo de superar essas dificuldades (MATTOSO, 1996).

O grande interesse nos polímeros condutores tem sua origem nas possíveis aplicações comerciais desses materiais. Comercialmente, há a promessa de combinação de leveza, processabilidade e condutividade elétrica. A capacidade de a polianilina assumir um número estável de estados intrínsecos de oxidação e a capacidade desses estados permitirem a protonação/desprotonação reversível e a transferência de carga resulta em um grande número de recentes patentes sobre os usos da polianilina e seus derivados, como por exemplo em sensores químicos para gás e de pH, componentes de materiais compósitos eletroativos e membranas de permeabilidade seletiva. Filmes finos de polianilina, nos estados reduzido ou oxidado, podem ser usados para determinar a presença de oxidante ou redutor, respectivamente, em um ambiente particular, por meio da simples medição da mudança da cor. A capacidade da polianilina apresentar uma série de estados de oxidação também é utilizada na inibição de corrosão de metais. A base esmeraldina pode ser aplicada como componente ativo em dispositivos emissores de luz (PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Além disso, dentre as potenciais aplicações da polianilina incluem-se capacitores, *displays* eletrocromáticos, janelas “inteligentes”,

membranas separadoras de gases e sensores (IVANOV *et al.*, 2003, FERNANDES *et al.*, 2012).

Comercialmente, é viável a venda da polianilina, sintetizada quimicamente, na forma de pó. Alternativamente, filmes de polianilina podem ser depositados por polimerização eletroquímica num eletrodo condutor ou por síntese química realizada na presença de uma variedade de substratos isolantes ou condutores, como, por exemplo, metal, vidro, cerâmica, tecidos e polímeros (IVANOV *et al.*, 2003).

A proteção a corrosão por polianilina em aço tem sido observada desde os anos 1980. O novo fenômeno de proteção a corrosão por polímeros condutores tem sido amplamente pesquisado em todo o mundo, especialmente pelo fato de abrir uma nova rota ambientalmente correta sem o uso de metais pesados tóxicos. Além disso, a eletroquímica oferece a possibilidade de sintetizar o polímero diretamente sobre a superfície de interesse (LI *et al.*, 2011, MRADA *et al.*, 2009).

Muitas linhas de pesquisa têm sido criadas com diferentes aplicações da polianilina para este fim, como criação de tintas feitas de polianilina ou contendo polianilina, uso de soluções de polianilina para formação de filmes, deposição eletroquímica de filmes de polianilina em substratos ou ainda preparação de blendas e compósitos. Há muitas publicações sobre a capacidade de proteção que a polianilina oferece em aços, destacando, principalmente, a formação de um filme óxido passivo. A formação de um filme protetivo tem sido reportada por muitos pesquisadores, mas até o momento a cinética de crescimento deste filme óxido permanece desconhecida. A grande dificuldade desse estudo cinético é que o filme se forma na interface entre o substrato metálico e a polianilina (LI *et al.*, 2011).

Para se alcançar propriedades de interesse para uma determinada aplicação, a polianilina pode ser modificada com a adição de outras substâncias ao meio de síntese. Imagina-se que a síntese da polianilina com um monômero de uma triamina aromática permitiria a formação de uma estrutura em rede tridimensional condutora (RATES, 2006).

1.1 Objetivos

Este trabalho buscou, de maneira geral, estudar o efeito da aplicação, em aço inox 304, de filme de uma polianilina modificada com a adição de melamina, para proteção a corrosão, em comparação com o efeito proporcionado por uma polianilina pura.

Para alcançar esse fim, ao serem executados os experimentos, o trabalho propôs, especificamente: (1) estabelecer as condições para eletrossíntese de polianilinas em meio aquoso neutro, (2) caracterizar as polianilinas estudadas por espectroscopia nas regiões do UV-visível e infravermelho, (3) verificar diferenças dos filmes poliméricos por microscopia eletrônica de varredura, (4) verificar as diferenças, na proteção à corrosão, oferecidas por filmes de polianilina (PAni) e de polianilina/melamina (PAni/MM) eletrossintetizadas sobre aço inox 304, por meio de ensaios eletroquímicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Polímeros são macromoléculas, orgânicas ou inorgânicas, naturais ou sintéticas, em que a massa molecular se encontra na ordem de 10^3 g/mol e são formadas pela polimerização de unidades estruturais idênticas chamadas monômeros. Estes, de acordo com a maneira como se encadeiam, podem formar polímeros de estrutura linear ou reticular. Na estrutura linear, os monômeros se polimerizam de modo que as ligações intermoleculares formem estruturas unidimensionais. Em contrapartida, na estrutura reticular, os monômeros se polimerizam de forma que a estrutura da macromolécula formada seja tridimensional. Outra maneira de se definir os polímeros é entender que são materiais constituídos por unidades ligadas entre si, quimicamente, a fim de se formar um sólido (MANO e MENDES, 1999).

2.1 Polianilina

A polianilina e demais polímeros derivados da anilina recebem grande atenção e tornaram-se populares pela sua estabilidade química em condições ambientais (SAZOU *et al.*, 2007), possibilidade de ajuste preciso de suas propriedades físico-químicas, processabilidade, simples rota de síntese e dopagem, fácil disponibilidade de matérias-primas, baixo custo, condutividade elétrica controlável, interessantes propriedades redox associadas aos nitrogênios da cadeia e inibição de corrosão (MATTOSO, 1996, IVANOV *et al.*, 2003, PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Essas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já são desenvolvidas industrialmente; no entanto, algumas aplicações da polianilina são impossibilitadas devido à sua fragilidade (MATTOSO, 1996, PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Além disso, a polianilina atinge condutividade da ordem de 10^4 S/cm para um polímero de alta massa molecular uniaxialmente orientado (MATTOSO, 1996).

Estruturalmente, a polianilina é uma macromolécula linear, formada pelo acoplamento, na posição para-, da molécula de anilina (CONROY e BRESLIN, 2003). Em outras palavras, a polianilina é um polímero cuja estrutura base é um fenil substituído por um grupo –NH– de cada lado do anel. A oxidação e a

redução ocorrem no grupo -NH- e várias formas são obtidas devido ao número de segmentos imina e amina presentes na cadeia de polianilina (PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não-dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo (Figura 2.1):

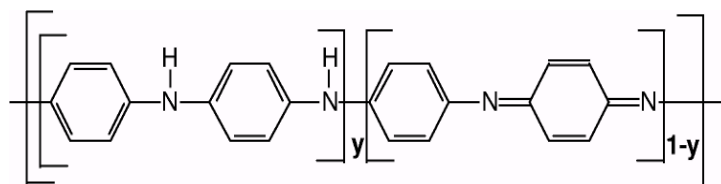


Figura 2.1 – Estado reduzido e oxidado da polianilina (MATTOSO, 1996).

composta por y e $(1-y)$ unidades repetidas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (que contém somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (que contém somente nitrogênios imina) (MATTOSO, 1996). A polianilina completamente oxidada ou reduzida não apresenta condução (PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente (MATTOSO, 1996).

A polianilina, no estado de oxidação de leucoesmeraldina, está em sua forma mais reduzida ($y=1$) e mais simples, pois a estrutura é constituída simplesmente de anéis benzenóides ligados a um grupamento -NH- , em que se observa a formação de uma poliamina secundária aromática (GENIES *et al.*, 1990). A leucoesmeraldina é muito reativa, ambientalmente instável e reage mesmo com a quantidade mínima de oxigênio (PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

Como esmeraldina, a polianilina se encontra em um estado de oxidação intermediário ($y=0,5$) e apresenta 25% dos seus anéis na forma oxidada, em que ocorre a proporção de 1:3 de anéis quinóides para anéis benzenóides. Quando tratada em soluções ácidas, a esmeraldina passa a se apresentar, estruturalmente

como um poli(cátion-radical) e a estrutura se torna eletricamente condutora (GENIES *et al.*, 1990). A esmeraldina é estável e não sofre qualquer alteração química na estrutura em armazenamento prolongado (PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

A pernigranilina, a polianilina na forma com maior grau de oxidação no polímero ($y=0$), possui iguais quantidades de anéis benzenóides e quinóides (GENIES *et al.*, 1990). Da mesma forma que a leucoesmeraldina, a pernigranilina também é instável sob condições ambientais (PALANIAPPAN e JOHN, 2008) e em soluções ácidas aquosas, comumente utilizadas para análises. Por isso, não há muitas informações da polianilina neste estado de oxidação (GENIES *et al.*, 1990).

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imina dessas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza em relação à polianilina não dopada. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após a dopagem, a polianilina alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante (MATTOSO, 1996).

2.2 Síntese de Polianilinas

Dentre as várias formas de síntese da polianilina, destacam-se a via química, em que ocorre a oxidação direta do monômero anilina com o uso de um oxidante químico apropriado, e a via eletroquímica, pela oxidação da anilina sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. Para essas duas vias de síntese, a reação se dá em meio ácido e o polímero é obtido na forma condutora, ou seja, no estado dopado (STEJSKAL e GILBERT, 2002, SAZOU *et al.*, 2007).

Em geral, a polianilina pode ser sintetizada pela polimerização eletroquímica da anilina por várias técnicas: em meio aquoso, por dispersão, emulsão, emulsão inversa, polimerização interfacial, e técnicas químicas de polimerização. Outras duas

técnicas estão a ser realizadas: a polimerização enzimática (PALANIAPPAN e JOHN, 2008) e a oxidação autocatalítica da anilina em solução de dicromato potássio. As propriedades da polianilina sintetizada quimicamente são muito semelhantes às da sintetizada eletroquimicamente, pois as características redox, espectrais e eletroquímicas são muito próximas (IVANOV *et al.*, 2003).

A polianilina pode ser sintetizada na forma de pó, com a utilização de um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. (MATTOSO, 1996). Os filmes de polianilina sintetizados química e eletroquimicamente possuem diferentes morfologias de superfície, no entanto apresentam o mesmo intervalo redox (IVANOV *et al.*, 2003).

Ao se comparar esses dois tipos de filmes de polianilina, desde que obtidos sob as mesmas condições de síntese, os filmes obtidos por via química podem competir com os filmes obtidos eletroquimicamente no que se refere à homogeneidade de superfície e estabilidade. Esse resultado é importante do ponto de vista prático, ao se ter em mente que a síntese química é de baixo custo e mais apropriada para uma polimerização em larga escala em comparação com polimerização eletroquímica (IVANOV *et al.*, 2003).

O baixo custo do monômero aliado à facilidade de síntese e de dopagem da polianilina fazem com que esse polímero seja economicamente viável; inclusive já comercializada por algumas indústrias (MATTOSO, 1996).

A síntese química convencional da polianilina tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de pó verde (MATTOSO, 1996).

A síntese eletroquímica da polianilina possui algumas vantagens sobre a síntese química: não necessita de agente oxidante e catalisador, facilidade de caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes finos. No entanto, para o estudo das propriedades físicas e de algumas aplicações tecnológicas a síntese química é mais indicada (MATTOSO, 1996).

Em contrapartida, ao se comparar uma polianilina sintetizada quimicamente e disponível comercialmente com uma polianilina sintetizada eletroquimicamente,

observaram-se diferenças significativas na qualidade dos dois tipos de filmes, em que os filmes desta apresentavam propriedades superiores. IVANOV *et al.* (2003) destacam que essas observações foram realizadas apenas com base na técnica de voltametria cíclica e medições espectroscópicas de UV-visível e FTIR. Assim, é necessária uma comparação da morfologia superficial e da homogeneidade dos dois tipos de filme de polianilina. A morfologia de superfície de filmes de polianilina sintetizada quimicamente é uniforme em nível microscópico; no entanto, apresentam defeitos em escala macroscópica. Diferentemente, os filmes de polianilina sintetizada eletroquimicamente são compactos e livres de defeito (IVANOV *et al.*, 2003).

A obtenção de materiais com massa molecular alta e controlável é extremamente desejável em tecnologia de polímeros, pois, com isso, várias das propriedades desses materiais podem ser melhoradas. Para polímeros condutores, em particular, a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam significativamente com o aumento da massa molecular. É interessante observar que, ao contrário do que ocorre com outros polímeros condutores, para a polianilina foi desenvolvido um método de síntese para obtenção de polímeros de massa molecular alta e controlável (MATTOSO, 1996). Além disso, uma série de estudos são realizados para se melhorar a solubilidade e a processabilidade da polianilina, como a síntese de copolímeros e a síntese de polianilina pela técnica de polimerização por emulsão (PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

2.2.1 Síntese química

A síntese química da polianilina pode ser conduzida com a utilização de uma variedade de agentes oxidantes ((NH_4)₂S₂O₈, MnO₂, Cr₂O₄, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, KClO₃), e meios ácidos (inorgânicos: HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, H₂PO₄, poliácidos como poli(vinilsulfônico) – PVS – e poli(estirenosulfônico) – PSS – e ácidos funcionalizados como canforsulfônico – CSA – e dodecilbenzeno sulfônico – DBSA) sendo o sistema mais comum o peroxidissulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2. A concentração de monômeros utilizada varia de 0,001 mol/L a 2 mol/L. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 e 1. No entanto, pode ocorrer uma degradação do polímero, se uma quantidade

muito grande de oxidante for usada. Isso explica a dificuldade de se obter, nesses casos, bons resultados na análise química elementar e alta solubilidade (MATTOSO, 1996).

MACDIARMID *et al.* (1994) obtiveram uma polianilina analiticamente pura (mais do que 99%) ao utilizar anilina em excesso, com uma razão molar agente oxidante por monômero igual a 0,25. Esse método de síntese química produz um precipitado na forma de um pó verde escuro, que após extensiva caracterização foi classificado pela composição química como sal de esmeraldina (ES), no qual 42% de todos os átomos de nitrogênio do polímero se encontram protonados, independentemente de serem amina ou imina. Esse polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio (por exemplo, 0,1 mol/L a 0,5 mol/L) resultando na forma básica de esmeraldina conhecida por base de esmeraldina (EB), que é um pó azul escuro com brilho metálico. A esmeraldina tem despertado grande interesse devido a sua condutividade, $\sigma = 1$ a 5 S/cm, após protonação em solução 1,0 mol/L de HCl. Esse método de síntese permitiu, pela primeira vez, a obtenção de um polímero condutor (não-substituído) completamente solúvel em solventes orgânicos. Com isso, tornou-se possível o processamento da polianilina na forma de filmes e fibras por solução (MATTOSO, 1996).

Devido à facilidade e versatilidade dos métodos de síntese da polianilina e seus derivados, esta pode ser preparada para apresentar características específicas dependendo do dopante e/ou das condições de síntese utilizadas. Por exemplo, um polímero de elevada estabilidade térmica pode ser produzido quando sintetizado na presença de ácido fosfórico (MATTOSO, 1996).

Foi também desenvolvido para a polianilina um método de síntese que permite a obtenção de polímeros de massa molecular alta e controlável. Esse método consiste na adição de um sal inerte ao meio reacional de polimerização que blinda as cargas positivas dos sítios de crescimento da cadeia polimérica facilitando a aproximação e adição do monômero (também carregado positivamente) à cadeia em crescimento. Polianilinas com massa molecular na faixa de 50000 g/mol a 400000 g/mol foram obtidas quimicamente, mantendo a sua solubilidade e estabilidade química. Este método também foi aplicado com êxito para a síntese eletroquímica e para derivados de polianilina (MATTOSO, 1996).

A polimerização por emulsão é um dos métodos promissores para se melhorar a processabilidade da polianilina. Esse processo consiste em uma emulsão de água e um solvente orgânico apolar ou fracamente polar, em que um emulsificante é necessário em adição ao agente protonador e ao oxidante. O emulsificante é utilizado na polimerização por emulsão por duas razões: (a) para disponibilizar o sítio de polimerização e, assim, aumentar a massa molecular dos polímeros resultantes e (b) para melhorar e tornar estáveis as propriedades dos polímeros em relação a solubilidade, processabilidade e condutividade elétrica (PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

Foi constatado que polianilinas obtidas por polimerização em emulsão apresentam boa solubilidade, massa molecular razoável e boa condutividade elétrica. Conseqüentemente, prevê-se que a processabilidade da PANi pode ser amplamente aprimorada por meio da polimerização em emulsão em comparação à tradicional polimerização oxidativa em não-emulsão (PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

2.2.2 Síntese eletroquímica

As condições de síntese eletroquímica também influenciam as características estruturais e morfológicas do filme formado bem como as suas propriedades. Vários estudos são realizados para selecionar condições apropriadas de síntese que otimizem a condutividade elétrica e demais propriedades do polímero. A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como a platina ou o ouro, vidro condutor ou outros materiais menos comuns como o carbono vítreo (MATTOSO, 1996).

Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente e potencial controlados. Neste último caso, para a formação de um filme de polianilina o potencial pode permanecer fixo, em geral com um valor entre 0,7 V e 1,2 V (*versus* ECS – eletrodo de calomelano saturado), ou por voltametria cíclica, com o potencial ciclado entre -0,2 V e 1,2 V (*versus* ECS) com uma velocidade de varredura de 10 mV/s a 100 mV/s. O eletrólito, na maior parte dos experimentos, é uma solução ácida (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBF₄, HClO₄, CF₃COOH, ácido poli(vinilsulfônico), ácido canforsulfônico), que influi decisivamente nas propriedades do polímero (massa molecular, morfologia, condutividade, solubilidade). A

concentração do eletrólito, por exemplo, influencia a taxa de eletrodeposição e a massa molecular do polímero, e o tipo de ânion, a morfologia e solubilidade da polianilina (MATTOSO, 1996).

Além do tipo de ácido influenciar as características da síntese e do produto, MURUGESAN e SUBRAMANIAN (2003) mostraram o efeito de dopantes orgânicos na eletrodeposição e nas características da polianilina sintetizada em meios eletrólitos de H_2SO_4 e $HClO_4$. A eletrodeposição de polianilina foi realizada potenciostaticamente, em pH 1, para os dois ácidos na ausência e na presença de dois dopantes orgânicos, sais dissódicos de ácido naftaleno-1,5-dissulfônico (NSA) e ácido catecol-3,5-dissulfônico (CSA). Neste estudo, a taxa e o rendimento da PANi são dependentes tanto do meio ácido quanto dos dopantes empregados. NSA em H_2SO_4 provocou um aumento na velocidade de crescimento e no rendimento. No entanto, em presença de CSA ocorreu queda tanto na velocidade de crescimento quanto no rendimento em comparação com meio em que havia apenas ácido sulfúrico. No meio de $HClO_4$, os dois dopantes apresentaram decréscimo. Com relação à condutividade elétrica, ocorreu um aprimoramento para os dois dopantes em H_2SO_4 , mas houve um declínio quando se utilizou NSA em $HClO_4$. MURUGESAN e SUBRAMANIAN (2003) caracterizaram amostras das polianilinas eletrossintetizadas, com várias técnicas instrumentais (voltametria cíclica, FTIR, UV-visível, EPR, XRD, TGA e DTG), e revelaram que, entre os dois meios ácidos, H_2SO_4 foi o melhor deles. Além disso, MURUGESAN e SUBRAMANIAN (2003) destacam o esclarecimento dessa pesquisa no que se refere ao papel dos dois dopantes orgânicos em relação ao meio ácido. O papel vantajoso do NSA em H_2SO_4 se deve às suas características moleculares, tais como a apolaridade e uma grande nuvem de elétrons π . Diferentemente, o CSA não pode desempenhar o mesmo papel, pois possui grupos hidroxilas facilmente oxidáveis. Em $HClO_4$, os dois dopantes desempenham um papel desfavorável, uma vez que este ácido apresenta maiores polaridade e poder de oxidação do que o H_2SO_4 (MURUGESAN e SUBRAMANIAN, 2003).

A eletrossíntese de polianilinas pode ser realizada também em meio não-aquoso. NAUDIN *et al.* (1998) relatam o experimento em que eletrossintetizaram polianilina, em solução de acetonitrila, a partir de tetrafluorborato de anilínio. Neste estudo, o procedimento de eletropolimerização não necessitou o uso de um eletrólito

suporte, o que otimizou o processo. A eficiência da eletropolimerização da polianilina de NAUDIN *et al.* (1998) foi baixa, pois o polímero obtido apresentou baixa dopagem, conforme indicaram os dados de voltametria cíclica e o consumo de carga durante o crescimento polimérico.

Sugere-se que o crescimento da polianilina sintetizada eletroquimicamente ocorre em duas etapas. Inicialmente, forma-se um filme muito bem aderido ao substrato e, subseqüentemente, o crescimento do polímero também recebe a contribuição de oligômeros, que não influenciam nas posteriores reações de eletrodeposição (IVANOV *et al.*, 2003).

2.2.3 Síntese de derivados de polianilina

Vários estudos foram realizados sobre a síntese de derivados de polianilina com o objetivo de aumentar a sua solubilidade, procurando manter as propriedades elétricas e eletroquímicas em níveis aceitáveis (MATTOSO, 1996). A copolimerização com alguns monômeros é considerada um importante método para se melhorar as propriedades da polianilina (PARSA e GHANI, 2008).

Com a intenção de se obter materiais que apresentem maior processabilidade, observou-se queda da condutividade, quando realizada a síntese de polianilinas substituídas ou copolímeros (PALANIAPPAN e JOHN, 2008). O mais significativo aspecto da copolimerização é que suas propriedades podem ser reguladas pelo ajuste da fração do monômero utilizado na síntese (PARSA e GHANI, 2008). De todas as maneiras, é difícil definir com exatidão o mecanismo de uma copolimerização e a estrutura de um copolímero, o que leva muitas pesquisas a estudos aprofundados sobre esses dois tópicos (CHEN e GAO, 2007).

A introdução de grupos funcionais polares e de grupos alquila longos e flexíveis, ligados quimicamente à cadeia principal do polímero, é um artifício para se obter polímeros solúveis em uma maior variedade de solventes orgânicos, o que facilita a sua caracterização e processabilidade. Esse método é aplicado com êxito para os polímeros derivados do tiofeno e polianilinas. As polianilinas substituídas, no nitrogênio ou no anel benzênico, podem ser polimerizadas via química e eletroquímica de maneira análoga à polianilina, sendo que dentre essas se

destacam as ortossobstituídas no anel por grupos alquila e alcoila (MATTOSO, 1996).

A síntese química realizada com os isômeros orto- de anilinas com grupos substituintes menos volumosos (o-metil, por exemplo) apresentam maior rendimento na polimerização (70%), e levam a polímeros com encadeamento do tipo cabeça-cauda mais regulares, do que isômeros para- ou as anilinas com grupos mais volumosos (o-etil e o-propil). Além disso, é interessante ressaltar que certos derivados de polianilina (polialcoxianilinas) podem ser, inclusive, solúveis em água no estado dopado em concentrações de até 10%. Esses polímeros funcionam como polications, possibilitando a formação de filmes com camadas alternadas de poliânion (por exemplo, ácido poli(vinilsulfônico)) pela técnica de automontagem (*self-assembly technique*) (MATTOSO, 1996).

As polianilinas modificadas sintetizadas quimicamente podem ser caracterizadas com as mesmas análises realizadas para caracterização da polianilina pura. AYAD *et al.* (2008) sintetizaram um copolímero de anilina com o ácido o-antranílico (AA) e seu estudo mostra claramente as técnicas analíticas comumente utilizadas para a caracterização da polianilina e de derivados de polianilina. Para o monitoramento da formação de filmes do copolímero de polianilina e AA, AYAD *et al.* (2008) utilizaram a técnica da microbalança de cristal quartzo (QCM, *quartz crystal microbalance*). Aliado a essa técnica, podem ser utilizadas análises *in situ* de medição de absorção no espectro de UV-visível. Análises complementares utilizadas por AYAD *et al.* (2008) foram espectroscopia na região do infravermelho, difração de raio-X e termogravimetria. Para boa discussão de resultados, sintetizou-se também a polianilina pura; assim, é possível se estudar a influência de um monômero junto à anilina quanto se sintetiza um copolímero. Além disso, um estudo mais refinado pode ser realizado quando se utilizam diversas frações dos monômeros. A presença de um monômero diferente da anilina provoca alteração no rendimento da reação, na velocidade de crescimento de filme, além de modificar a cristalinidade, condutividade e solubilidade do copolímero (AYAD *et al.*, 2008).

No estudo de AYAD *et al.* (2008), a presença de ácido o-antranílico no derivado de polianilina aumentou a solubilidade e diminuiu a condutividade. A queda desta foi atribuída a interações intramoleculares. Além disso, o material apresentou algumas

vantagens nas características avaliadas na análise térmica em temperaturas abaixo de 300° C (AYAD *et al.*, 2008).

A eletrocopolimerização da anilina com outros monômeros é sempre uma dificuldade e, em alguns casos, é impossível. Isso se deve à grande diferença entre os potenciais dos picos redox (E_p) entre a anilina e outros monômeros. Quanto mais próximos forem entre si os potenciais de oxidação da anilina e outro monômero, mais facilmente ocorrerá a polimerização (PARSA e GHANI, 2008).

Alguns monômeros são utilizados para se aumentar a taxa de polimerização da anilina. Um exemplo disso foi apresentado por CHEN e GAO (2007), em que utilizam um corante, *neutral red*, na eletropolimerização da anilina. Essa eletrossíntese ocorreu em temperatura ambiente, por voltametria cíclica, entre -0,20 V e 1,00 V (vs Ag/AgCl com solução saturada de KCl), em eletrodo de platina e tendo como eletrólito suporte uma solução de H_2SO_4 0,3 mol/L. A eletrocopolimerização da anilina e *neutral red* foi verificada por resultados em espectroscopia de UV-visível, FTIR e XPS. A condutividade desse copolímero é de uma a duas ordens de grandeza maior do que a da polianilina pura (CHEN e GAO, 2007).

Importante fator que influencia a qualidade do copolímero obtido é o ácido (eletrólito suporte e agente protonador) utilizado. As propriedades físicas e químicas dos ácidos empregados podem influenciar os potenciais de oxirredução. Além disso, as propriedades físicas do ácido podem afetar a constante de equilíbrio (PARSA e GHANI, 2008).

A condutividade das polianilinas, quando eletropolimerizadas oxidativamente, é fortemente influenciada por sais inorgânicos que estejam presentes no eletrólito suporte. PARSA e GHANI (2008) conduziram uma pesquisa em que eletropolimerizaram anilina em cinco diferentes condições. Nos diversos cenários, o eletrólito suporte era o mesmo (H_3PO_4) e foram estudados cinco diferentes sais. Em ordem, os sais que permitiram obter maiores valores de condutividade foram $CaCl_2 > KCl > ZnCl_2 > ZnSO_4 > Ca_3(PO_4)_2$. Os três pares de picos redox nos voltamogramas da polianilina foram 300 mV deslocados no sentido do potencial negativo, para os meios com $ZnSO_4$ e $Ca_3(PO_4)_2$. Esse deslocamento dos picos é fortemente influenciado pelo tipo de ânion presente nos sais, enquanto a natureza dos cátions não tem efeito significativo (PARSA e GHANI, 2008).

Estudo com objetivo semelhante a esse, conduzido por BOROLE *et al.* (2002), preparou filmes finos de polianilina, poli(o-toluidina) e do copolímero destes dois e observou o efeito, na condutividade, provocado por dopantes inorgânicos presentes no eletrólito. As diferenças na condutividade foram atribuídas ao tamanho dos cátions de sais inorgânicos (neste caso, sulfatos e cloretos). Os filmes finos de BOROLE *et al.* (2002) foram eletropolimerizados em soluções de 0,1 mol/L de monômero em meio de H₂SO₄ 1,0 mol/L com um sal inorgânico (K₂SO₄, Na₂SO₄, Li₂SO₄, MgSO₄, KCl, NaCl, LiCl ou MgCl₂) na concentração de 1,0 mol/L. O crescimento dos filmes se deu sob a aplicação de potencial linear sequencial, em velocidade de varredura de 50 mV/s, entre -0,2 V e 1,0 V vs eletrodo de Ag/AgCl. Os filmes sintetizados foram caracterizados por voltametria cíclica, espectroscopia de UV-visível e medidas de condutividade. No estudo geral, BOROLE *et al.* (2002) concluíram que houve aumento na condutividade para todos os dopantes estudados e, dentre eles, K₂SO₄ e KCl são os que apresentam as melhores características entre sulfatos e cloretos, respectivamente. Os dados sobre condutividade elétrica revelaram a dependência entre o sal presente em solução e o aumento de cerca de 30 vezes na condutividade. Majoritariamente, esse aumento se deve ao tamanho do cátion do dopante. Na pesquisa de BOROLE *et al.* (2002), K₂SO₄, como dopante, propiciou a síntese de produtos com a maior condutividade. Neste caso, o efeito de íon comum pode haver contribuído para a obtenção de propriedades condutoras mais elevadas.

A copolimerização de derivados de polianilina é, também, fortemente influenciada pela fração do monômero em relação à quantidade de anilina. Em 2003, MU publicou um artigo, em que apresenta as observações realizadas da síntese de copolímeros de anilina e o-aminofenol, em que variou a razão entre os dois monômeros. Poli(anilina-co-o-aminofenol) foi sintetizada eletroquimicamente em uma solução que consistia de 0,2 mol/L de anilina, 0,6 mol/L de H₂SO₄ e várias concentrações de o-aminofenol. Segundo MU (2003), a taxa de copolimerização da poli(anilina-co-o-aminofenol) é aproximadamente metade da taxa da polimerização eletroquímica da anilina, por voltametria cíclica, na ausência de o-aminofenol. O voltamograma cíclico do copolímero obtido em condições ideais é muito similar ao da polianilina em solução de 0,2 mol/L de H₂SO₄, na faixa de potencial entre -0,20 V

e 0,75 V (*versus* ECS). Além disso, a poli(anilina-co-o-aminofenol) apresentou boa estabilidade e condutividade de 1,40 S/cm (MU, 2003).

PALANIAPPAN e JOHN (2008) publicaram uma detalhada revisão em que se discute sínteses de polianilina, polianilina substituídas e copolímeros de polianilina, por diversas rotas de síntese por emulsão e emulsão invertida. Além disso, apresentaram a síntese de blendas e compósitos de polianilina com outros polímeros comerciais e descreveram a preparação de filmes de polianilina por solução e métodos de processamento térmico. Com muitos detalhes, PALANIAPPAN e JOHN (2008) apresentaram os aspectos estruturais e as características químicas e físicas dos materiais obtidos por emulsão.

O conceito de polimerização por emulsão invertida foi usado por PALANIAPPAN e JOHN (2008) ao se usar um agente oxidante solúvel em meio orgânico, peróxido de benzoíla, em que a polianilina foi isolada em solvente orgânico. Subsequentemente, isolaram sal de polianilina em meio orgânico pela oxidação da anilina com o uso de persulfato de amônio e sem utilizar qualquer ácido prótico. Além disso, reportaram a preparação de polianilina com ácidos inorgânicos de baixo custo, tais como HCl, HNO₃, H₂SO₄, e provaram que a polimerização por emulsão inversa leva à incorporação de pares de dopantes como, por exemplo, grupamentos ácido e sulfônico na polianilina. Citaram também, a preparação de sais de polianilina, são solúveis em NMP, DMF e DMSO. Sintetizaram, ainda, sais de polianilina tanto em meio aquoso como em vários solventes orgânicos (PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

No que se refere a utilização de polianilinas como proteção à corrosão de aço carbono, SRIKANTH *et al.* (2008) publicaram um estudo em que relatam as melhores propriedades apresentadas por um copolímero com anilina frente à polianilina pura. Investigou-se a eficiência da proteção de filmes finos de alguns polímeros condutores eletroquimicamente sintetizados: poli(m-toluidina), poli-N-metilanilina e seu copolímero poli(anilina-co-N-metilanilina), em meio HCl 0,1 mol/L. Filmes aderentes foram obtidos por voltametria cíclica, durante varredura sequencial, na região de potencial entre 0,6 V e 1,6 V, a uma velocidade de varredura de 10 mV/s. Medidas por polarização potenciodinâmica foram usadas para se estimar a taxa de corrosão e a eficiência desses polímeros eletrodepositados no aço carbono. SRIKANTH *et al.* (2008) observaram que os filmes das polianilinas modificadas

apresentam melhor eficiência na proteção à corrosão. Dos compostos estudados, o copolímero poli(anilina-co-N-metilanilina) possui a maior eficiência na proteção à corrosão; conforme observado em fotomicrografias eletrônicas, o filme deste apresenta morfologia densa, contínua e compacta (SRIKANTH *et al.*, 2008).

No que se refere à observação da formação de intermediários durante a eletropolimerização da anilina, uma interessante metodologia é a realização de medidas de absorvância de UV-visível concomitantemente à eletropolimerização. WEN *et al.* (2001) estudaram a formação de intermediários na eletrocopolimerização de anilina e ácido difenilamina-4-sulfônico (DPASA), combinando a técnica de espectroscopia de UV-visível. Estudos espectro-eletróquímicos na copolimerização da anilina com ácido difenilamina-4-sulfônico foram conduzidos para diferentes razões de anilina e DPASA, usando 0,5 mol/L de H₂SO₄ como eletrólito suporte e ITO (indium tin oxide) como eletrodo de trabalho. Para comparação, WEN *et al.* (2001) conduziram, independentemente, ensaios de homopolimerização de anilina e DPASA. Os resultados das análises espectro-eletróquímicas revelaram a formação de um intermediário nos estágios iniciais da copolimerização. Tanto na eletropolimerização por voltametria cíclica quanto por potencial constante observa-se a formação de um intermediário que absorve em 550 nm (WEN *et al.*, 2001).

2.3 Deposição de Polianilina em Aço Inox para Aplicação ao Controle de Corrosão

Filmes de polímeros condutores, tais como a polianilina, em eletrodos de aço inox, podem ser obtidos eletroquimicamente e estes filmes conferem importantes propriedades de proteção contra corrosão (REN e ZENG, 2008, YAGAN *et al.*, 2008, QIN, *et al.*, 2010). Geralmente, os polímeros condutores são ricos em ligações insaturadas e, quando eletrossintetizados sobre metais, adsorvem sobre a superfície metálica, diminuem a quantidade de sítios ativos no metal e funcionam como barreira no transporte de agentes corrosivos (REN e ZENG, 2008, HUR *et al.*, 2006).

Muitos são os esforços para se desenvolver métodos de proteção à corrosão do aço que sejam eficientes e menos impactantes ao meio ambiente (SAZOU e KOUROUZIDOU, 2009). Algumas das alternativas usadas na indústria contra a

corrosão em metais são pré-tratamentos nas superfícies metálicas com fosfatos, cromatos e óxidos, que contém uma grande variedade de cátions metálicos. Os compostos de cromo são excelentes inibidores da corrosão, entretanto, este material é conhecido por seus efeitos carcinogênicos para a saúde humana e tóxicos para o meio ambiente (BEREKET *et al.*, 2005, SAZOU *et al.*, 2007).

Entretanto, interessantes possibilidades para revestimento em aço inox são oferecidas pelos polímeros condutores, pois apresentam potencial para serem usados na proteção à corrosão (GONZALEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2007).

Filmes de polianilina sintetizados eletroquimicamente em superfícies ativas de metais que podem sofrer corrosão têm a vantagem de serem obtidos em sínteses controladas e diretamente sobre a superfície desejada, embora seja necessário estar atento à escolha da solução de síntese e aos parâmetros utilizados, que afetam o crescimento da polianilina (SAZOU *et al.*, 2007). A síntese eletroquímica da polianilina também tem outras vantagens, pois permite a síntese sem agentes oxidantes e, além disso, pelo fato de ser sintetizada diretamente sobre a superfície metálica, espera-se que haja maior aderência e maior uniformidade do filme do que um sintetizado quimicamente (BEREKET *et al.*, 2005, HUH *et al.*, 2005).

Filmes de polianilina na forma condutora de sal de esmeraldina, quando eletrossintetizados em superfícies de aço, diminuem a corrosão do metal por meio do aumento do potencial de corrosão (SAZOU e KOUROUZIDOU, 2009).

Foram publicados os primeiros trabalhos sobre a polimerização da polianilina diretamente sobre o aço inox, na década de 1980, com o uso de soluções de ácido sulfúrico. A partir de então, muitos estudos com o uso da polianilina como filme anticorrosivo em aço e suas ligas passaram a ser publicados. Para a eletrodeposição de filmes finos de polianilina diretamente sobre substrato metálico, além do ácido sulfúrico, podem ser utilizadas soluções de ácido fosfórico ou oxálico (SAZOU *et al.*, 2007), além de soluções de sais a fim de se trabalhar em meio neutro (YAGAN *et al.*, 2007).

Filmes de polímeros condutores na superfície de aço inox podem até inibir a corrosão por pite em meio de cloreto (YAGAN *et al.*, 2008).

O mecanismo que confere à polianilina a característica de proteger da corrosão ainda não está completamente resolvido. É amplamente conhecido que as propriedades dos filmes finos de polianilina e, por consequência, de sua

performance em várias aplicações depende do número de parâmetros experimentais envolvidos durante a eletrodeposição, assim como a técnica de eletrossíntese empregada, pH e composição da solução de polimerização (SAZOU *et al.*, 2007).

Os mecanismos postulados pelos quais um polímero condutor eletroativo pode diminuir a corrosão incluem a formação de uma barreira protetiva e/ou inibição pela adsorção de espécies orgânicas que elevam o potencial de corrosão para valores mais positivos (BEREKET *et al.*, 2005). É possível que filmes de polímeros condutores sobre aço inox protegem contra corrosão pela formação de uma camada passiva de óxidos entre o polímero e o metal (YAGAN *et al.*, 2007). Além disso, o filme polimérico inibe a transferência de carga da superfície metálica para o eletrólito e vice-versa (YAGAN *et al.*, 2008).

Um dos problemas da síntese eletroquímica de polímeros condutores é que o potencial de oxidação dos monômeros pode corresponder ao potencial em que ocorre a oxidação do metal do eletrodo de trabalho; assim, não ocorreria a deposição de filme. Para superar este problema, é necessário estudar cuidadosamente as propriedades do eletrólito suporte (BEREKET *et al.*, 2005).

Em 2005, BERKET *et al.* realizaram um estudo comparativo das propriedades eletroquímicas e anticorrosivas entre polianilina, poli(2-anisidina) e um copolímero com os monômeros desses polímeros anteriores, em que todos foram eletrossintetizados por voltametria cíclica em aço inox 304. As estruturas e as propriedades destes polímeros foram caracterizadas por espectroscopia de absorção nas regiões do UV-visível e infravermelho e por métodos eletroquímicos. As propriedades eletroquímicas foram analisadas por polarização potenciodinâmica, curvas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica, em meio de HCl 0,5 mol/L. Nesse caso, foi constatado que os polímeros estudados apresentaram comportamento anticorrosivo no aço inox 304 (BEREKET *et al.*, 2005).

A proteção à corrosão da polianilina, em aço inox 304, também foi estudada em comparação com a proteção oferecida pelo polipirrol (GONZALEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2007). Estes dois polímeros foram depositados eletroquimicamente em meio de H₂SO₄ 0,5 mol/L com e sem álcool polivinílico. As técnicas eletroquímicas utilizadas incluíram a curva de polimerização potenciodinâmica e a espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos por GONZALEZ-RODRIGUEZ *et al.* (2007) mostraram que a corrosão no aço inox 304 revestido, seja por polianilina, seja

por polipirrol, diminuiu quando ao comparada à corrosão desse aço sem revestimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme definido no objetivo deste trabalho, esta pesquisa buscou estudar, de maneira comparativa, o efeito de proteção à corrosão em aço inox 304, por polianilinas, sendo uma pura e outra modificada com a adição de melamina. Assim, neste Capítulo 3, a descrição dos materiais e métodos traz a maneira como foram realizados os ensaios em (1) amostras de aço sem revestimento algum, (2) amostras de aço com polianilina (PAni) e (3) amostras de aço com polianilina/melamina (PAni/MM). A seguir, na Figura 3.1, é apresentado um fluxograma que resume e apresenta, de maneira esquemática, a metodologia deste trabalho.

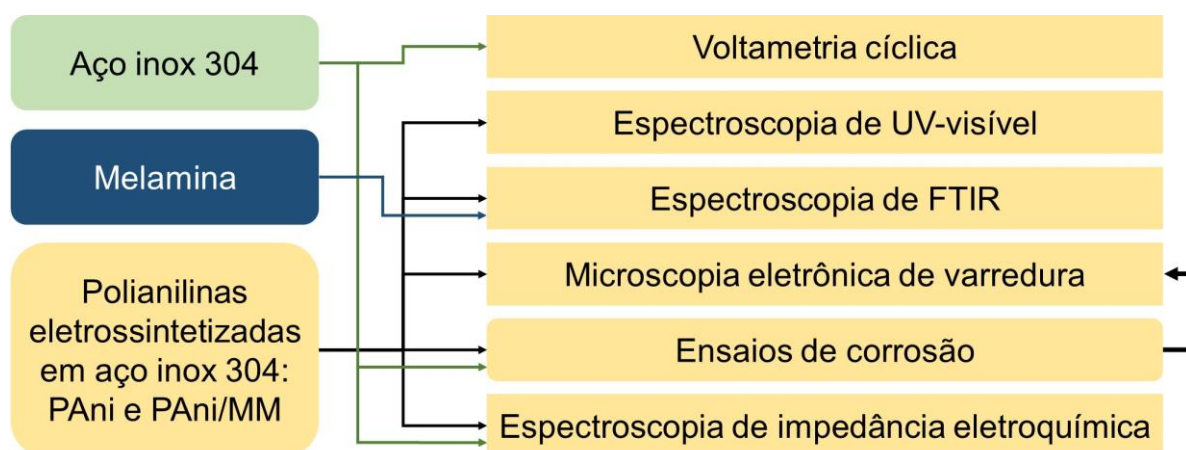


Figura 3.1 – Fluxograma-resumo dos materiais e métodos.

Neste Capítulo 3, são descritas (1) a preparação dos eletrodos utilizados nos ensaios, (2) a definição das condições de síntese das polianilinas por voltametria cíclica, (3) a metodologia dos ensaios de caracterização das polianilinas estudadas – espectroscopia de absorção nas regiões do UV-visível e infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV) – e (4) a metodologia dos ensaios de corrosão e de espectroscopia de impedância eletroquímica, em que são comparadas as três amostras descritas no parágrafo anterior.

3.1 Amostras de Aço Inox 304: O Eletrodo de Trabalho

Para permitir o estudo do aço inox 304, foram preparados eletrodos de trabalho com este material. A partir de uma barra cilíndrica com 4,5 mm de diâmetro, foram cortadas seções com 10,0 mm de comprimento para serem embutidas, individualmente, em resina de poliuretana. O objetivo do embutimento é manter uma área eletroativa definida, por meio do isolamento do restante da superfície. Neste caso, a área eletroativa corresponde à área da seção transversal da barra.

O contato para viabilizar as medições foi feito com um cabo de cobre revestido, de comprimento de 5 cm; uma porção do revestimento do cabo era retirada e fazia-se um contato com amostra de aço, ao redor do material, por pressão, antes do embutimento, de maneira que a porção do cabo sem revestimento e a área de não-interesse da amostra de aço ficassem isoladas, conforme se observa na Figura 3.2. Por fim, da extremidade do cabo de cobre que permaneceu fora do embutimento, também foi retirada uma porção do revestimento para permitir o contato para realização dos ensaios.



Figura 3.2 – Foto do eletrodo de trabalho em que uma amostra de aço inox 304 foi embutida em resina de poliuretana.

As amostras de aço inox 304 foram embutidas em uma resina de poliuretana, fornecida por Poliquil – Polímeros Químicos Ltda., de Araraquara, interior de São Paulo. Essa resina utilizada no embutimento foi resultante da reação, na proporção de 1:1 em massa, de difenilmetanodiisocianato e um polioli poliéster derivado do óleo de mamona, composto, majoritariamente, por ácido ricinoleico (AZEVEDO *et al.*, 2009).

Uma vez que os dois componentes utilizados para se obter a resina têm grande viscosidade, sempre ocorria a introdução de bolhas de ar durante a mistura e no momento de se colocar a resina, para cura, em moldes de silicone com amostra de aço ligada ao cabo de cobre. Assim, foi necessário submeter a mistura dos componentes, a vácuo, por 5 minutos, e, depois de depositar a resina no molde, aplicar o vácuo, novamente, por mais 5 minutos. A resina permaneceu no molde, para cura, por 24 horas (AZEVEDO, 2009).

Passado o tempo de cura da resina, os eletrodos foram removidos do molde de silicone para preparação da superfície do aço inox. Os eletrodos foram lixados, em politriz, com o uso de água, em lixas de carbetto de silício com diferentes tamanho de grão (220 mesh, 320 mesh, 400 mesh e 600 mesh), do maior para o menor grão. Por fim, os eletrodos de trabalho foram lavados com etanol, em grau analítico, e água destilada, nesta sequência. Depois de lavados, os eletrodos foram colocados em estufa, a 40 °C, para secarem e estavam prontos para os ensaios.

Houve uma particularidade no eletrodo de trabalho utilizado para o crescimento das polianilinas que foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho. Com a intenção de obter maior quantidade de polímero por eletrossíntese, foi utilizada, como eletrodo de trabalho, uma seção de 7 cm de comprimento da barra de aço inox 304 descrita no primeiro parágrafo do Item 3.1. Essa barra, antes de cada ensaio, foi lixada, de maneira manual, em lixa de carbetto de silício, com tamanho de grão 600 mesh. Após o lixamento, a barra foi lavada com etanol, em grau analítico, e água destilada, nesta sequência. Após a lavagem, a barra foi colocada para secar, em estufa, a 40 °C. Neste caso particular, a barra foi mergulhada, na solução eletrolítica, de maneira que a área eletroativa fosse de, aproximadamente, 8 cm². O contato para as análises foi feito ligando-se o contato diretamente à parte da barra que permanecia fora da solução.

3.2 Cella Eletroquímica e Demais Eletrodos

Neste estudo comparativo de algumas características e propriedades eletroquímicas de polianilinas, foi utilizada, nos ensaios de eletrossíntese de polianilinas, nos ensaios de corrosão e nos ensaios de espectroscopia de

impedância eletroquímica (EIE), uma cela eletroquímica feita de vidro e constituída de um único compartimento com capacidade aproximada de 75 mL. Antes da realização dos ensaios, a cela eletroquímica era submetida a um processo de limpeza que consistia na sequência das seguintes etapas: lavagem com potassa alcoólica, enxágue com água destilada, lavagem com solução sulfonítrica e enxágue com água destilada. Essas etapas de limpeza eram realizadas para garantir a remoção completa de qualquer contaminante (MOYA, 2006).

Todos os ensaios realizados na cela eletroquímica foram feitos com um sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho e a maneira de fazê-lo foram detalhados no Item 3.1.

O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl ($KCl_{sat.}$), constituído de um bulbo de vidro que armazena uma solução saturada de cloreto de potássio, na qual está um fio de prata recoberto por uma camada de cloreto de prata (SILVA Jr., 2000).

O contra-eletrodo utilizado foi um de platina, marca Radelkis, com área de 21 mm².

3.3 Crescimento de Polianilinas

Previamente ao crescimento das polianilinas, para se conhecer o comportamento do substrato, o eletrodo de trabalho, aço inox 304, foi submetido a um ensaio preliminar, no mesmo meio de crescimento, porém livre de monômeros, com o uso da mesma técnica e sob os mesmos parâmetros de ensaio.

As duas polianilinas, a PANi e a PANi/MM, foram preparadas de maneira análoga, diferindo entre si apenas por um reagente a mais adicionado ao eletrólito de uma delas. As polianilinas foram eletrossintetizadas em meio aquoso neutro. O eletrólito suporte para essas eletrossínteses foi 25 mL de uma solução de $LiClO_4$ 0,5 mol/L à qual foi adicionada anilina, de maneira que a concentração do monômero fosse de 0,25 mol/L. Utilizou-se essa concentração de anilina pois corresponde ao valor máximo possível de se solubilizar neste meio conforme se constatou preliminarmente em alguns testes simples de solubilidade.

Especificamente para a PANi/MM, ainda foi adicionado ao meio de eletrossíntese outro monômero, a melamina, em quantidade tal que a concentração de melamina fosse de 0,025 mol/L. Da mesma forma que a quantidade de anilina utilizada, a quantidade de melamina que poderia ser solubilizada foi estabelecida após se realizar, de maneira preliminar, alguns testes simples de solubilidade.

As soluções utilizadas nas eletrossínteses foram sempre preparadas imediatamente antes de cada ensaio. Para a eletrossíntese da PANi, em uma cela eletroquímica, foram colocados água destilada, perclorato de lítio e anilina bidestilada, de acordo com as concentrações apresentadas no parágrafo anterior. Para a eletrossíntese da PANi/MM, além dos mesmos reagentes utilizados para se obter a polianilina, também se agregou a melamina.

Para se alcançar a completa solubilização dos reagentes, foi utilizado um sistema de ultrassom com banho termostatizado. Para as duas soluções, o banho foi mantido em temperatura de 40° C. Entretanto, o tempo necessário sob ultrassom foi diferente entre as duas soluções: enquanto a solução para eletrossíntese de polianilina precisava permanecer sob ultrassom por 5 minutos, a solução de anilina/melamina precisava permanecer por 10 minutos. Depois de completamente solubilizados os reagentes, as soluções estavam prontas para realização dos ensaios de eletrossíntese.

A eletrossíntese das polianilinas foi feita com um potenciostato/galvanostato modelo 273A, marca EG & G Princeton Applied Research, ligado a um computador; por meio de uma interface GPIB (*National Instruments*) em que se fez a definição dos parâmetros de ensaio. Ademais, foi utilizado o sistema de três eletrodos conforme descrito no Item 3.2.

A voltametria cíclica foi a técnica escolhida para a eletrossíntese dos polímeros. As soluções foram submetidas a este ensaio em um intervalo de 0,0 V a 1,6 V, ao longo de 20 ciclos e com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Uma vez eletrossintetizado o polímero sobre a superfície do aço inox 304, o filme formado sobre eletrodo de trabalho foi lavado com água destilada e deixado em estufa, a 40° C, para secagem, por um período de 12 horas. Depois de secos, os eletrodos de trabalho com o filme de PANi ou PANi/MM estavam prontos para serem submetidos aos demais ensaios.

Conforme apresentado no Item 3.1, houve uma particularidade no eletrodo de trabalho utilizado para a obtenção das polianilinas eletrossintetizadas para posterior caracterização por espectroscopia na região do infravermelho. Neste caso específico, o volume de solução utilizado foi o dobro, 50 mL, respeitando sempre as concentrações de cada um dos reagentes. Os parâmetros da eletrossíntese por voltametria cíclica foram mantidos os mesmos e foram feitos os mesmos procedimentos de lavagem e secagem das polianilinas obtidas para os demais ensaios.

Em resumo, as polianilinas eletrossintetizadas sobre o aço inox 304 embutido em resina foram caracterizadas na espectroscopia na região do UV-visível, na MEV, nos ensaios potenciodinâmicos e na EIE. Já as polianilinas eletrossintetizadas sobre a barra de aço inox 304 foram caracterizadas apenas na espectroscopia na região do infravermelho.

3.4 Espectroscopia de absorção na Região do UV-Visível

Amostras dos filmes de cada uma das polianilinas foram utilizadas para se fazer a caracterização por espectroscopia de absorção na região do UV-visível. Essa caracterização insere-se no início da pesquisa com a intenção de se verificar se houve formação dos polímeros.

Separadamente, cada um dos filmes foi solubilizado em dimetilsulfóxido (DMSO). Sobre o filme, com o uso de uma micropipeta, pingou-se uma gota do solvente. Após se observar a solubilização do polímero no solvente, transferiu-se, com a mesma micropipeta, a gota de solvente com polímero para uma cubeta de quartzo com DMSO. Quando se observou um padrão uniforme na coloração da solução de DMSO com PANi e da solução de DMSO com PANi/MM, elas passaram por leitura em espectrofotômetro.

Nestes ensaios de caracterização, foi utilizado um espectrofotômetro Varian Cary 50 Conc que usava o programa Cary WinUV. As amostras foram lidas numa janela espectral entre 275 nm e 800 nm. Uma vez que este ensaio é apenas qualitativo, depois de obtidos os espectros das polianilinas, as curvas foram

normalizadas de modo que o pico de maior intensidade correspondesse a um valor de absorvância igual a 1,0.

3.5 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho

De maneira complementar aos ensaios de caracterização por espectroscopia de absorção na região do UV-visível, foi realizada a caracterização das polianilinas também na região do infravermelho.

Os polímeros utilizados para a caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram aqueles obtidos do eletrodo de trabalho com maior área. Foi necessário repetir a metodologia de crescimento das polianilinas neste eletrodo com maior superfície por duas vezes, a fim de se obter a quantidade de material necessária para se realizar essa caracterização.

Passado o tempo da etapa de secagem das polianilinas, as barras de aço inox 304, revestidas pelas polianilinas, foram retiradas da estufa e, com o uso de uma lâmina de estilete, o polímero foi removido da barra por raspagem, resultando num fino pó.

Na caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, foi utilizado um espectrofotômetro Varian 640 IR. A leitura foi realizada colocando-se o pó de uma polianilina de cada vez, diretamente no porta-amostra de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco. As varreduras foram feitas em uma janela espectral de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Com a intenção de se observar a influência de bandas específicas do monômero melamina na Pani/MM, também foi obtido o espectro na região do infravermelho para a melamina, na mesma faixa espectral usada ao varrer as amostras das polianilinas.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Além de se comparar a PANi e a PANi/MM por espectroscopia nas regiões do UV-visível e do infravermelho, foram obtidas micrografias dos filmes dos dois

materiais por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento Zeiss, modelo EVO MA15.

Depois de se eletrossintetizar os filmes das polianilinas e secá-los em estufa a 40 °C, as amostras destinadas à MEV precisavam ser adequadamente preparadas. Em toda a superfície da amostra foi vaporizado ouro de maneira a torná-la condutora e, assim, permitir a obtenção das micrografias. Foram feitas micrografias da PAni e da PAni/MM, com aumento de 10 mil vezes.

Foi repetido o processo de preparação da amostra para MEV também para amostras dos filmes poliméricos depois de passarem por ensaios de corrosão que são descritos no Item 3.7. Assim, foi possível comparar os filmes de PAni e PAni/MM logo após a eletrossíntese e depois de passarem por ensaios de corrosão. As micrografias da PAni e da PAni/MM, após os ensaios de corrosão, foram obtidas com aumento de 50 x, 500 x, 1000 x e 5000 x.

3.7 Ensaios de Corrosão

Com os ensaios de corrosão ou ensaios potenciodinâmicos, inicia-se o estudo comparativo de três amostras: (1) aço inox 304 sem revestimento algum, (2) aço inox 304 com filme de PAni e (3) aço inox 304 com filme de PAni/MM.

Os ensaios de corrosão foram realizados tendo como eletrólito suporte uma solução de NaCl 0,5 mol/L. Conforme descrito no Item 3.2, foi utilizado um sistema de três eletrodos.

Para a realização das curvas potenciodinâmicas foram definidos o potencial inicial de -0,1 V em relação ao potencial da corrente de circuito aberto e o potencial final de 0,4 V. A velocidade de varredura em todos os ensaios de corrosão foi 1,0 mV/s.

Depois de realizado qualquer ensaio de corrosão, o eletrodo de trabalho sempre era lavado com água destilada e deixado secar em estufa a 40° C.

3.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A análise eletroquímica do aço inox 304, sem e com revestimento de polianilina, por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada com o potenciostato/galvanostato modelo 273A, marca EG & G Princeton Applied Research, com o *lock-in amplifier* modelo 5210, marca EG & G Princeton Applied Research ligado a um computador; por meio de uma interface GPIB (National Instruments).

Cada amostra (aço inox 304 sem revestimento, aço inox 304 com filme de PAni e aço inox 304 com filme de PAni/MM) passou pelo ensaio de EIE por três vezes, em meio de NaCl 0,5 mol/L, o mesmo utilizado nos ensaios de corrosão.

Inicialmente, cada amostra foi colocada em uma cela eletroquímica com solução de NaCl 0,5 mol/L, de modo que toda a superfície eletroativa permanecesse coberta. As medidas de EIE foram feitas, na mesma amostra, após 1 h, 24 h e 48 h depois de imersa na solução eletrolítica, sendo que, entre cada medida, a amostra sempre permanecia imersa em NaCl 0,5 mol/L.

As frequências inicial e final foram fixadas em 100 kHz e 10 mHz, respectivamente. Os ensaios foram realizados no potencial de circuito aberto, com amplitude de 10 mV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais e métodos deste trabalho foram descritos em uma sequência em que foi possível observar-se que esta pesquisa estudou, de maneira comparativa, três grupos de amostras: (1) aço inox 304 sem revestimento, (2) aço inox 304 com filme de polianilina e (3) aço inox 304 com filme de polianilina/melamina. Neste capítulo da discussão e dos resultados, serão apresentadas as observações e análises dos resultados obtidos dos ensaios descritos no capítulo anterior.

4.1 Eletrossíntese das Polianilinas por Voltametria Cíclica

As polianilinas, geralmente, são sintetizadas em soluções aquosas ácidas, seja para síntese química ou para síntese eletroquímica. No caso das eletrossínteses, costumam obter-se polianilinas em meio não-aquoso ou meio aquoso ácido ou básico. Considera-se, geralmente, que não se podem obter filmes de polianilina de boa qualidade em meio aquoso neutro. Há literatura com o registro de que, no início dos anos 1990, se conseguiu eletropolimerizar anilina em meio aquoso neutro, com o uso de soluções de perclorato e nitrato (NGUYEN *et al.*, 1999).

As etapas prévias de preparação das polianilinas, especificamente quanto ao preparo das soluções, exigiram uma série de estudos preliminares até se encontrarem as condições adequadas para preparação das soluções e definição dos parâmetros de eletrossíntese.

Após se optar pela eletrossíntese em meio neutro, foram feitos estudos preliminares de solubilidade da anilina e da melamina em solução aquosa de LiClO_4 0,5 mol/L. Os valores máximos para solubilização dos monômeros foram encontrados com o uso de um ultrassom com banho termostaticado, cuja temperatura foi programada para se manter em 40° C. Nessa solução aquosa de perclorato de lítio, observou-se a diferença de que a anilina apresentou solubilidade dez vezes maior do que a melamina. Outra diferença observada, foi o tempo necessário para completa solubilização dos monômeros; enquanto para a anilina 5 minutos foram necessários para completa solubilização dos monômeros, para a melamina foram utilizados 10 minutos. Em resumo, os valores de máxima

solubilização da anilina e da melamina, em uma solução aquosa de LiClO_4 0,5 mol/L, foram, respectivamente, 0,25 mol/L e 0,025 mol/L. Nos ensaios de eletrossíntese das polianilinas, optou-se por utilizar soluções saturadas destes monômeros.

Logo, de acordo com o exposto no parágrafo anterior, a solução de eletrossíntese da PANi foi uma solução em que os reagentes encontravam-se nas seguintes concentrações: LiClO_4 0,5 mol/L e $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,25 mol/L. Já a solução para eletrossíntese da PANi/MM apresentava os reagentes nas concentrações que seguem: LiClO_4 0,5 mol/L, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,25 mol/L e $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ 0,025 mol/L.

Uma vez definida que a eletrossíntese das polianilinas seria realizada em meio aquoso neutro, em decorrência da percepção de que é necessário aprofundar esta linha de pesquisa, e obtidos os valores das concentrações das soluções de eletrossíntese, foi preciso, antes de se fazer o crescimento dos polímeros, conhecer o comportamento do substrato utilizado no meio reacional.

A eletropolimerização da anilina em metais que se oxidam exige alguns estudos, porque os potenciais de oxidação dos metais são menores do que da anilina e, conseqüentemente, ocorre a dissolução do metal antes de se iniciar a eletropolimerização (HUH *et al.*, 2005). Entretanto, estudos sobre a formação de filmes de polianilina em metais que se oxidam são necessários para se encontrar condições que aumentem a passivação do metal sem impedir a eletropolimerização (MRADA *et al.*, 2009, CAMALET *et al.*, 2000).

Com a intenção de se examinar a estabilidade e o comportamento do eletrodo de trabalho, foi obtido o voltamograma cíclico do aço inox 304 em uma solução livre de monômeros. Portanto, a voltametria cíclica do aço inox 304 foi realizada em uma solução de LiClO_4 0,5 mol/L, no mesmo intervalo de potencial a ser utilizado para a eletrossíntese das polianilinas, entre 0,0 V e 1,6 V (*versus* Ag/AgCl), e com a mesma velocidade de varredura de 50 mV/s. O voltamograma cíclico do aço inox 304, nestas condições, é apresentado na Figura 4.1.

A partir da análise do voltamograma cíclico do aço inox 304 na Figura 4.1, observa-se que não ocorreu qualquer processo eletroquímico significativo na superfície do eletrodo até, aproximadamente, 0,9 V, quando se iniciou um processo de oxidação, que provavelmente está associado a camada passiva de óxidos, principalmente de óxido de cromo. Visto que o comportamento do aço inox 304 nesta voltametria cíclica está de acordo com o apresentado em outros estudos

(MRADA *et al.*, 2009), optou-se por prosseguir com a eletrossíntese das polianilinas nas condições anteriormente estabelecidas.

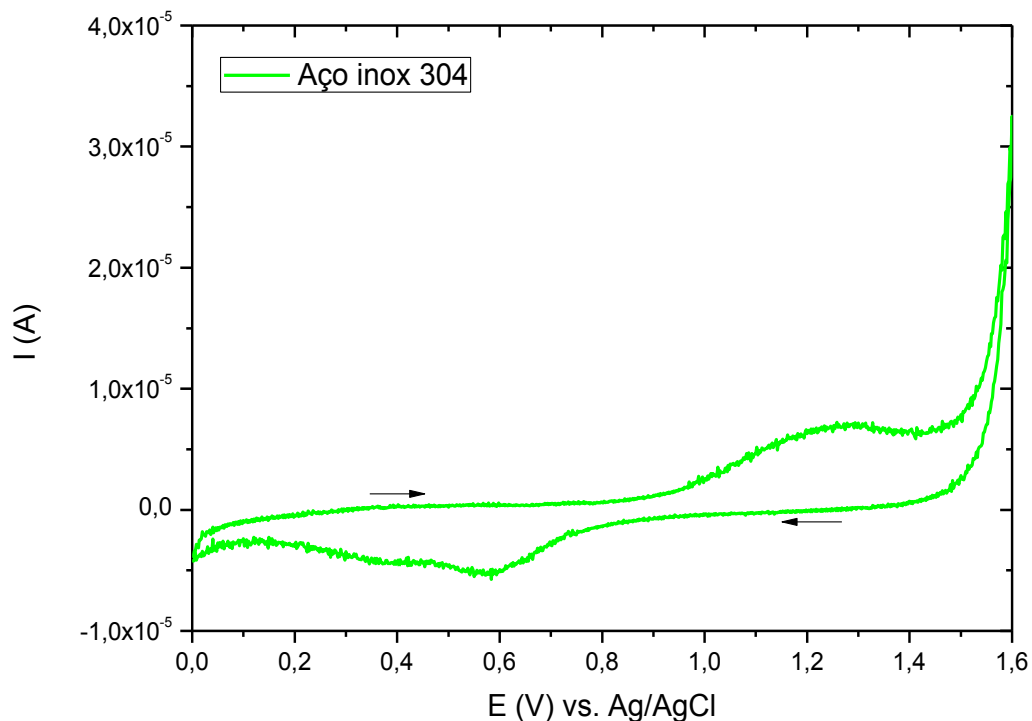


Figura 4.1 – Voltamograma cíclico do aço inox 304 em solução de LiClO_4 0,5 mol/L e com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Na sequência, são apresentados os voltamogramas cíclicos de crescimento da PANi (Figura 4.2) e da PANi/MM (Figura 4.3) sobre o aço inox 304. A fim de facilitar a visualização, nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentados os 5°, 10°, 15° e 20° ciclos de crescimento.

De acordo com GONZALEZ-RODRIGUEZ *et al.* (2007), a eletrossíntese de polianilina sobre aço inox somente é possível em meios altamente ácidos. Além disso, por ser em meio ácido, não é uma boa opção quando comparada a outros polímeros condutores, como o polipirrol. No entanto, este trabalho mostrou ser possível a eletrossíntese de polianilina sobre aço inox 304 em meio aquoso neutro.

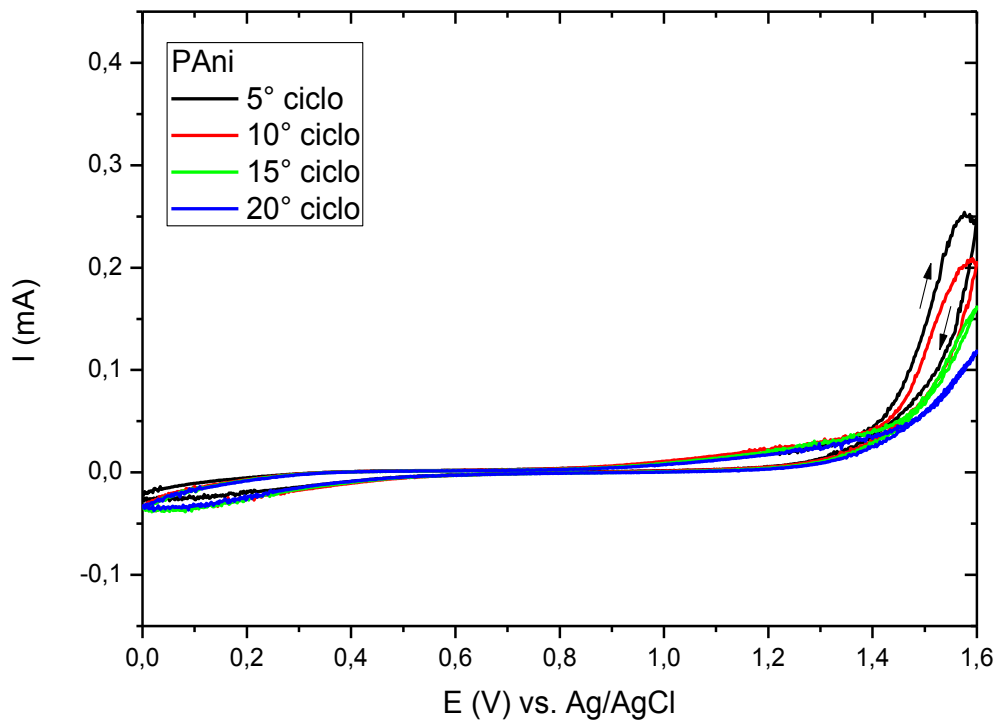


Figura 4.2 – Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANi em solução de LiClO_4 0,5 mol/L e $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,25 mol/L e com velocidade de varredura de 50 mV/s.

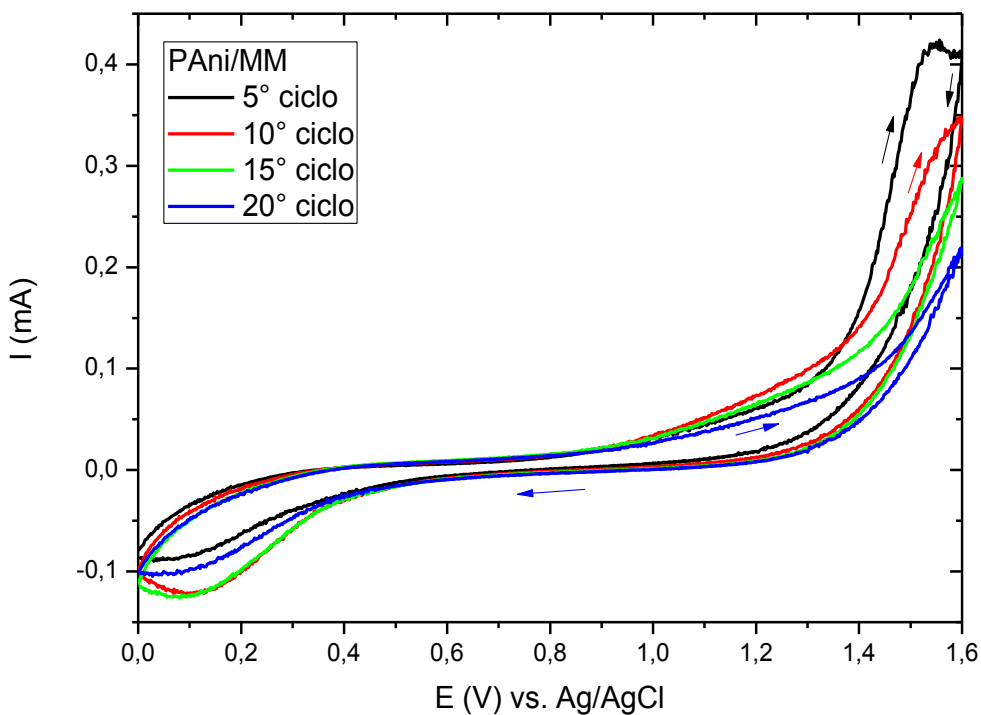


Figura 4.3 – Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANi/MM em solução de LiClO_4 0,5 mol/L, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,25 mol/L e $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ 0,025 mol/L e com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Observou-se que o perfil voltamétrico para crescimento das duas polianilinas foi muito semelhante. Nos primeiros ciclos, observaram-se os maiores valores para a densidade de corrente, pois se trata do momento em que a concentração superficial dos monômeros é máxima. Ao longo dos 20 ciclos, os valores para a densidade de corrente diminuem, pois também diminui a concentração dos monômeros na solução de eletrossíntese e a condutividade dos filmes formados é baixa neste meio, o que indica a formação de um filme fino sobre o substrato.

De modo geral, observa-se maior intensidade de corrente nos ciclos de crescimento da PAni/MM em relação ao polímero puro, quando se comparam os mesmos ciclos para as duas polianilinas. Isso indica que a presença de melamina no meio de eletrossíntese faz com que ocorra mais rapidamente a oxidação da anilina (MARTINA *et al.*, 2011).

Além disso, os maiores valores para corrente apresentados pela PAni/MM podem indicar que as cadeias poliméricas da polianilina com melamina são maiores e, assim, fazer com que os filmes de PAni/MM sejam mais espessos (MARTINA *et al.*, 2011).

A partir da eletrossíntese das polianilinas, foram obtidos os filmes necessários para a realização de todos os demais ensaios de caracterização e dos ensaios corrosão e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

4.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

A espectroscopia na região do UV-visível é um importante recurso, para a caracterização de polímeros condutores; uma vez que se pode avaliar o comportamento elétrico de um polímero, se isolante ou se condutor (através de absorções específicas de espécies conjugadas), e, até mesmo, prever o arranjo molecular do polímero, espacialmente (LASKA, 2004).

A Figura 4.4 apresenta os espectros de absorção na região do UV-visível da PAni e da PAni/MM, solubilizadas em DMSO. Observam-se duas bandas características nas polianilinas solubilizadas em DMSO: a banda de menor comprimento de onda correspondente a transição $\pi-\pi^*$ em anéis benzenóides e a

banda de maior comprimento de onda referente a transições $n-\pi^*$ em anéis quinóides (ALBUQUERQUE, 2004).

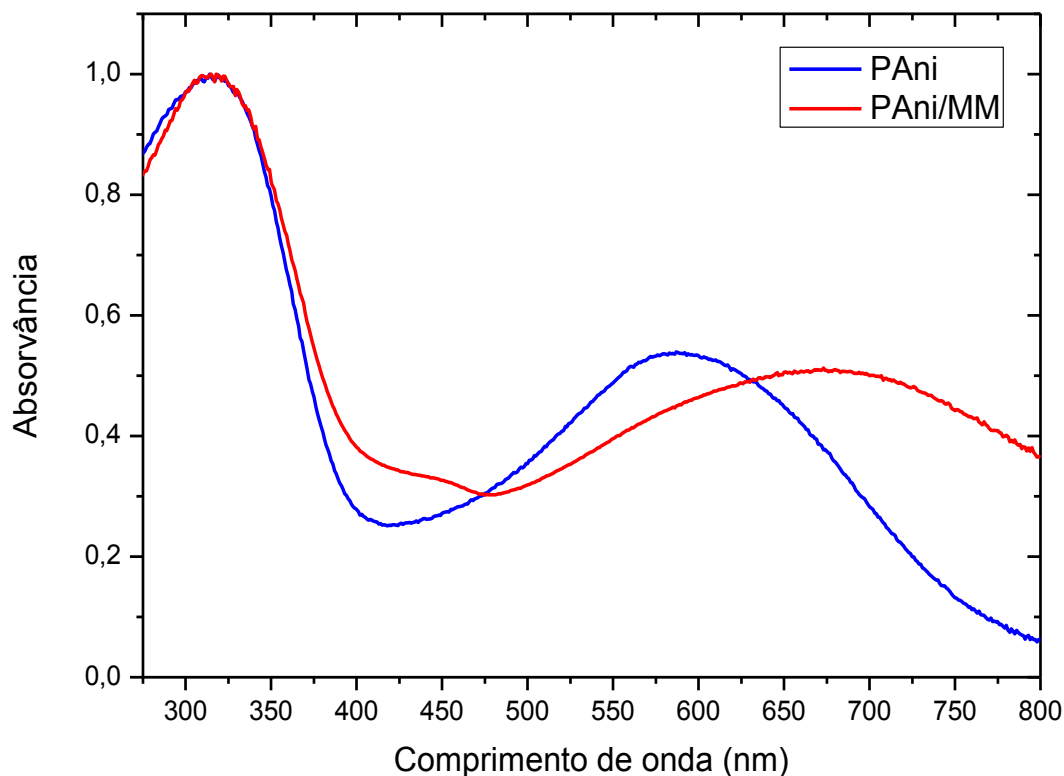


Figura 4.4 – Espectros de absorção, na região do UV-visível, das polianilinas solubilizadas em DMSO.

É possível observar que os espectros de absorção na região do UV-visível das duas polianilinas apresentam o mesmo perfil. Porém, enquanto se percebe semelhança de posicionamento na banda de menor comprimento de onda, há um deslocamento considerável na banda correspondente a transições $n-\pi^*$ em anéis quinóides. Esse deslocamento, na PANi/MM, pode ser atribuído à presença da melamina na cadeia do polímero. Na Tabela 4.1, são apresentados os comprimentos de onda em que ocorre a maior absorção referente a cada uma das bandas.

O fato de o espectro na região do UV-visível da PANi/MM apresentar perfil semelhante ao da PANi indica que o polímero modificado possui estrutura semelhante à polianilina pura ou mesmo que parte de sua estrutura é igual à da PANi.

Tabela 4.1 – Atribuições das absorções características na região do UV-visível dos espectros de PAni e PAni/MM.

Polímero	$\pi\text{-}\pi^*$ (nm)	$n\text{-}\pi^*$ (nm)
PAni	317	587
PAni/MM	317	673

Além disso, ao observar o espectro de absorção na região do UV-visível da PAni/MM é possível observar um ombro em 447 nm. De acordo com MUTHIRULAN e RAJENDRAN (2012), que pesquisaram um polímero condutor semelhante, a poli(orto-fenilenodiamina), esse ombro em 447 nm sugere a existência de unidades imina-quinoide ($-\text{C}=\text{N}-$). Logo, essa sugestão é possível para PAni/MM, pois a molécula de melamina apresenta três unidades imina-quinoide.

4.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Em complemento à espectroscopia de absorção na região do UV-visível, foi realizada também a espectroscopia de absorção na região do infravermelho e foi possível observar diferenças entre a PAni e a PAni/MM. Na Figura 4.5, são apresentados os espectros das polianilinas na região do infravermelho.

A partir da observação das bandas de absorção nos espectros da Figura 4.5, foi elaborada a Tabela 4.2 em que são descritas as atribuições características para cada uma das polianilinas. Na elaboração da Tabela 4.2 foram tomados como referência SILVERSTEIN *et al.* (2006) e os estudos de RODRIGUES (2004) em que foi detalhado o espectro da polianilina na região do infravermelho.

Da mesma forma que para a PAni, na Tabela 4.3 são descritas as atribuições específicas da PAni/MM na região do infravermelho. No estudo da PAni/MM foram utilizados os dados de SILVERSTEIN *et al.* (2006) e a pesquisa de RATES (2006), em que se detalharam os espectros na região do infravermelho de polímeros de anilina e melamina.

O perfil espectral na região do infravermelho para as duas polianilinas foi semelhante, porém uma das bandas da PAni/MM, em 1257 cm^{-1} , apresentou-se

muito mais intensa do que na PANi. Além disso, a PANi/MM apresentou bandas que não se observam na PANi: em 2962 cm^{-1} , 2904 cm^{-1} e 1012 cm^{-1} e 790 cm^{-1} . Uma vez que houve essas diferenças nos espectros da polianilinas, foi obtido também o espectro da melamina na região do infravermelho, conforme segue na Figura 4.6, com a intenção de verificar a influência do monômero melamina na PANi/MM.

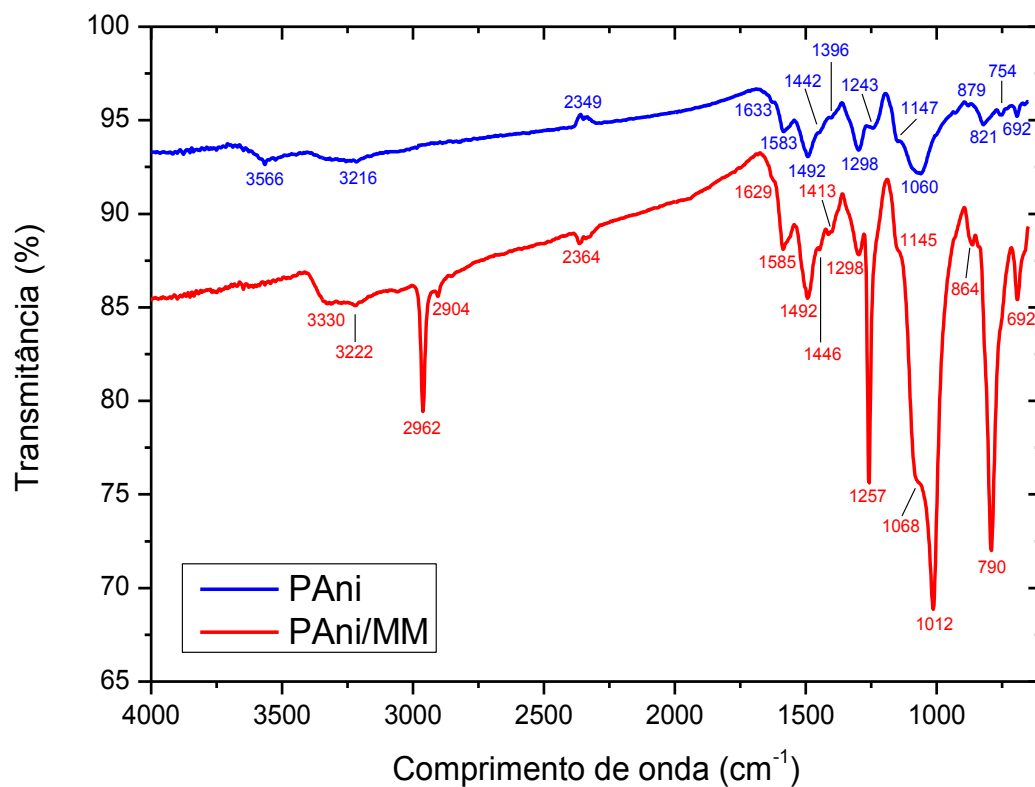


Figura 4.5 – Espectros das polianilinas, na região do infravermelho.

Tabela 4.2 – Atribuições das absorções características do espectro da PAni na região do infravermelho (RODRIGUES, 2004, SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuições
3216	v (N–H) de amina secundária, H ligado
1633	v (C=N) de grupos iminoquinona
1583	v (C=C) de anel quinóide
1492, 1396	v (C=C) de anel benzênico
1298, 1243	v (C–N) de aminas aromáticas
1147	Absorção eletrônica N=Q=N
1060	v (C–H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, no plano
821	(C–H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, fora do plano
692	Deformação de anel aromático

Tabela 4.3 – Atribuições das absorções características do espectro da PAni/MM na região do infravermelho (RATES, 2006, SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuições
3330	Vibração de deformação axial de (N–H) assimétrica de aminas secundárias
3222	v (N–H) de amina secundária, H ligado
1629	v (C=N) de grupos iminoquinona
1585	v (C=C) de anel quinóide
1492,1413	v (C=C) de anel benzênico
1298, 1257	v (C–N) de aminas aromáticas
1145	Absorção eletrônica N=Q=N
1068	v (C–H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, no plano
790	(C–H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, fora do plano
692	Deformação de anel aromático

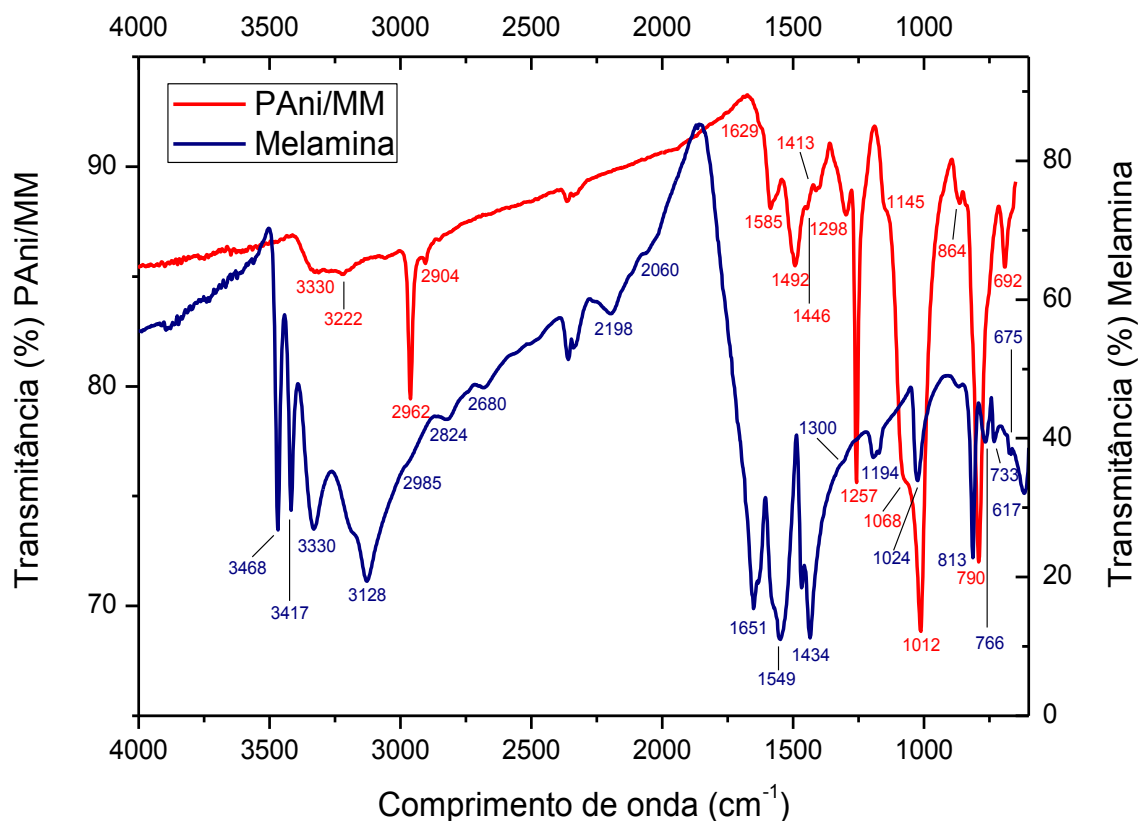


Figura 4.6 – Espectros da melamina e da PANi/MM, na região do infravermelho.

As bandas verificadas na PANi/MM em 1012 cm^{-1} e 790 cm^{-1} são observadas, levemente deslocadas, na melamina em 1024 cm^{-1} e 813 cm^{-1} , respectivamente. Em contrapartida, as bandas da PANi/MM em 2962 cm^{-1} e 2904 cm^{-1} podem estar associadas à melamina; não é possível assegurar isso, pois o espectro da melamina na região do infravermelho possui uma larga banda em 3128 cm^{-1} que pode estar a encobrir bandas próximas.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura das Polianilinas após Eletrossíntese

Depois de comparar a PANi e a PANi/MM durante o processo de eletrossíntese e pelas técnicas de espectroscopia de absorção nas regiões do UV-visível e do infravermelho, nesta seção apresenta-se a comparação dos filmes das polianilinas por meio de micrografias. Depois de eletrossintetizar amostras de PANi e PANi/MM, foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes crescidos sobre aço inox 304.

Na Figura 4.7, é apresentada a micrografia da PANi. Logo após a eletrossíntese das polianilinas, os eletrodos com os filmes poliméricos foram lavados com água destilada e colocados em estufa, sob temperatura de 40 °C, para secar. Na Figura 4.7, é possível observar trincas no filme de PANi; provavelmente, essas trincas são locais em que o filme polimérico rachou após haver sido colocado para secar em estufa.

De maneira geral, a partir da Figura 4.7, observa-se que o filme de PANi é homogêneo apresentando crateras. No entanto, estas crateras não permitem a exposição do substrato, tratam-se de pontos em que a espessura do filme polimérico é menor.

Em comparação com o filme de PANi, na Figura 4.8, observa-se que no filme da PANi/MM praticamente não ocorreram trincas e, quando surgiram, foram menores do que as do polímero puro. Assim, constata-se que a adição de melamina à polianilina produz um material mais resistente às variações de temperatura e umidade. Além disso, as trincas menores são características de um polímero com menos vazios na matriz polimérica, podendo ser um filme mais compacto e elástico.

Quanto à espessura, ao observar as variações, em escala de cinza, mais claras e mais escuras, na micrografia da Figura 4.8, percebe-se que o filme de PANi/MM apresenta variações de espessura ao longo da superfície. Entretanto, a PANi/MM praticamente não apresenta as crateras que são observados na PANi.

Uma vez que, durante a eletrossíntese da PANi/MM, os valores de corrente observados nos voltamogramas cíclicos da PANi/MM (Figura 4.3) foram maiores que os valores de corrente da PANi (Figura 4.2), pode supor-se que, espacialmente, o volume de polianilina obtido na eletrossíntese da PANi/MM é maior do que na PANi. Ou pode comprovar de que o filme da PANi/MM é mais denso que o filme da PANi.

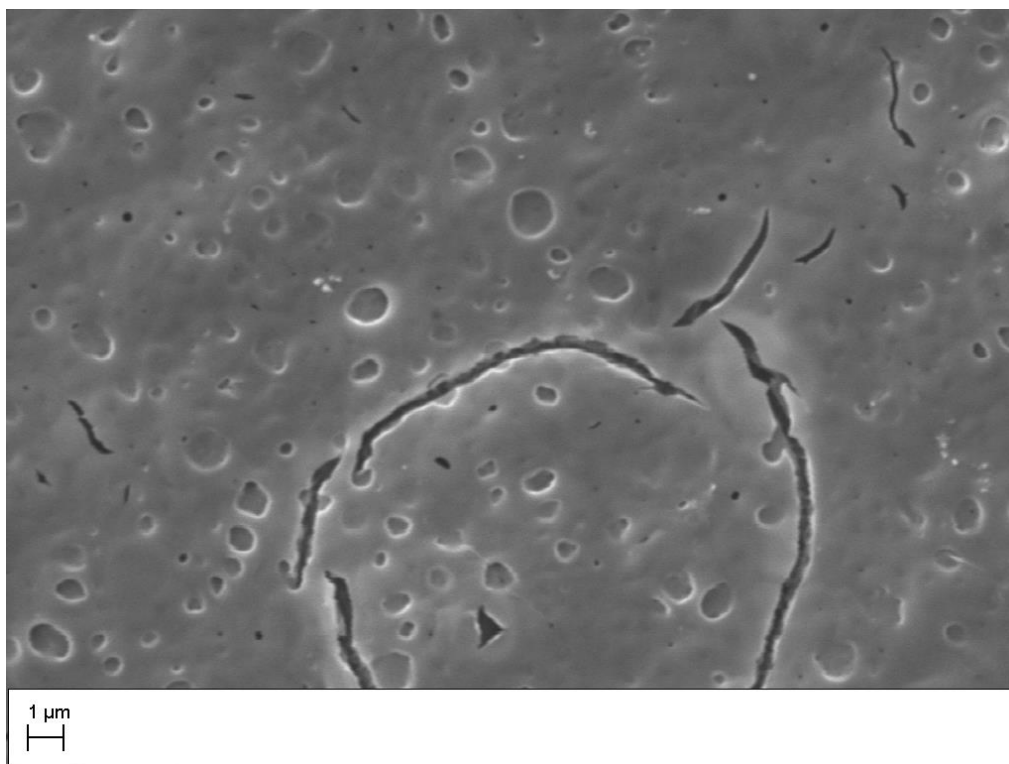


Figura 4.7 – Fotomicrografia da PANi após eletrossíntese.

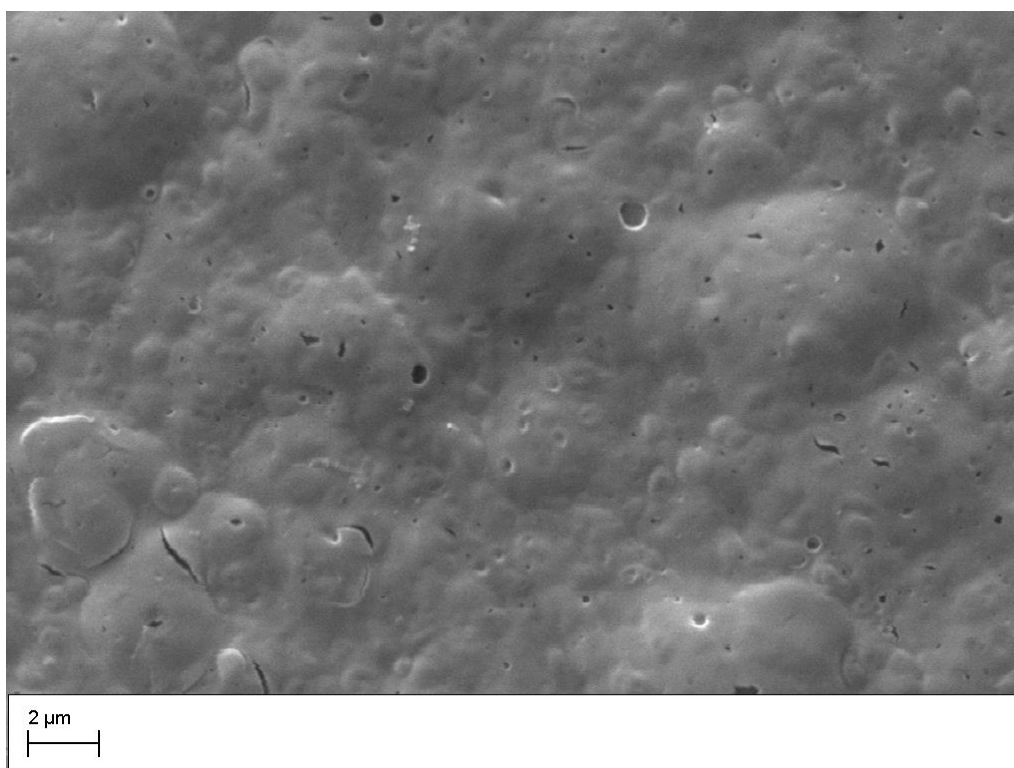


Figura 4.8 – Fotomicrografia da PANi/MM após eletrossíntese.

4.5 Ensaios de Corrosão – Curvas Potenciodinâmicas

Nos itens anteriores deste Capítulo 4, foram apresentados os resultados da análise preliminar do aço inox 304, as observações feitas para se sintetizar as polianilinas e os estudos comparativos da PAni e da PAni/MM por espectroscopia nas regiões do UV-visível e do infravermelho e por MEV. Neste Item 4.6 e no Item 4.8, a comparação se dará entre três amostras: (1) aço inox 304 sem revestimento, (2) aço inox 304 com filme de PAni e (3) aço inox 304 com filme de PAni/MM.

Os ensaios de corrosão foram realizados nestas três amostras com a intenção de verificar se a aplicação de filmes de polianilina em aços pode trazer melhorias na proteção à corrosão, conforme consta em literatura (MRADA *et al.*, 2009), e se a polianilina modificada com a adição de melamina apresenta diferença para polianilina pura quando da proteção à corrosão no substrato estudado.

Na Figura 4.9, são apresentadas as curvas potenciodinâmicas das três amostras, obtidas tendo como eletrólito suporte uma solução de NaCl 0,5 mol/L.

Observa-se que perfis das curvas são semelhantes. Um fato interessante que se tem é que as densidades de correntes aumentam na seguinte ordem: aço inox 304, PAni e PAni/MM (BEREKET *et al.*, 2005). Provavelmente este fato está associado a área eletroativa em cada caso. Como estes filmes são condutores eletrônicos e iônicos, ao polarizar tais materiais estes irão armazenar cargas (eletrônica e iônica) em volume e não somente superficial. Considerando isto, tem-se que a PAni/MM armazena mais carga que a PAni, porque provavelmente formam-se filmes mais espessos. Outro fato que pode levar a este aumento na densidade de corrente pode estar associado à eletrossíntese dos polímeros sobre o aço. Na eletrossíntese, como se pode ver nas Figuras 4.2 e 4.3, para oxidar os monômeros o potencial aplicado vai até 1,6 V. Este favorece a corrosão do aço inox 304 por pite, o que pode levar a um aumento da área eletroativa (REN e ZENG, 2008).

Quando se comparam os potenciais de corrosão (E_{corr}), observa-se que houve um aumento do potencial de corrosão dos aços com filmes poliméricos em comparação com a amostra sem revestimento (GONZALEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2007). O potencial de corrosão do aço inox 304, medido em uma solução de

NaCl 0,5 mol/L, foi de $(0,07 \pm 0,02)$ V. Esse valor foi menor do que o encontrado para as amostras de aço inox 304 com filme de polianilina. O potencial de corrosão do aço inox 304 revestido com PAni foi de $(0,13 \pm 0,02)$ V e do revestido com filme de PAni/MM foi de $(0,14 \pm 0,03)$ V (BEREKET *et al.*, 2005).

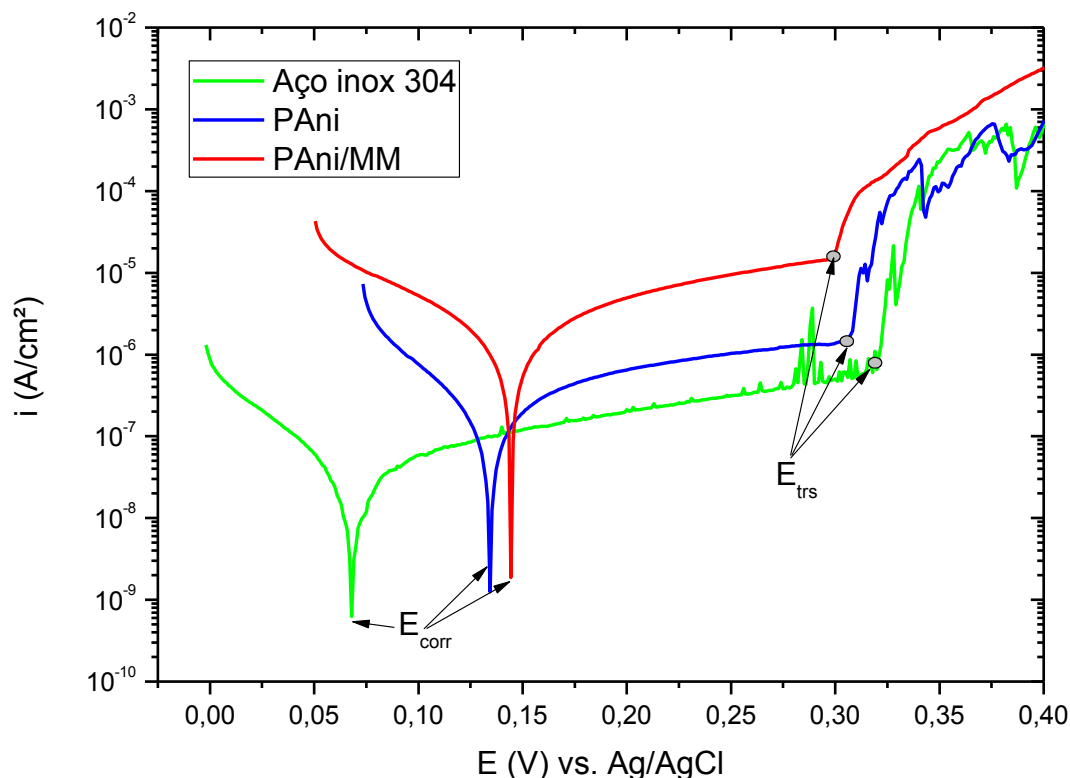


Figura 4.9 – Curvas potenciodinâmicas, obtidas em meio de NaCl 0,5 mol/L, do aço inox 304 sem revestimento e com revestimento de filmes de polianilinas.

Ao se comparar as amostras com filmes, verifica-se que tanto o aço com PAni quanto o aço com PAni/MM apresentam regiões anódicas, de corrente praticamente constante (região abaixo do potencial de transpassivação (E_{trs}), o que mostra o caráter de passivação do aço inox 304 em meio aquoso salino (NaCl 0,5 mol/L). O potencial de transpassivação (E_{trs}) diminui quando o aço está com os filmes poliméricos e é menor quando revestido com o filme de PAni/MM. No entanto, quando o aço inox 304 está revestido com o filme de PAni/MM não se verificam regiões de formação de pites metaestáveis (observar os picos em potenciais acima de 0,25 V nas curvas do aço inox 304 sem revestimento e com o revestimento de PAni).

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura das Polianilinas após Ensaio de Corrosão

Amostras de aço inox 304, revestidas com os filmes das polianilinas, após o ensaio de corrosão, foram lavadas com água destilada e colocadas em estufa, sob temperatura de 40 °C, para serem observadas em microscópio eletrônico de varredura, da mesma maneira que se fez com amostras imediatamente após a eletrossíntese de PANi e PANi/MM. Isso foi feito com a intenção de se observar diferenças nos filmes das duas polianilinas quando comparadas.

Na sequência, na Figura 4.10, são apresentadas oito micrografias após a realização de ensaio de corrosão em solução de NaCl 0,5 mol/L: quatro de amostra de aço inox 304 revestida com PANi, à esquerda, e quatro de amostra revestida com PANi/MM, à direita.

Ao comparar as micrografias da PANi e da PANi/MM, no menor aumento, é possível verificar a corrosão por pite que ocorreu após os ensaios potenciodinâmicos. Verificou-se que a quantidade de pites no aço inox 304 revestido com PANi foi menor do que na amostra revestida com PANi/MM. Entretanto, os pites da amostra com PANi foram maiores do que da amostra com PANi/MM. Registra-se aqui uma ressalva sobre as falhas vistas nos filmes poliméricos, conforme se observa claramente sob o menor aumento. Essas falhas foram decorrentes do mau manuseio das amostras quando se realizou a MEV.

Sob os demais aumentos, observam-se os filmes das polianilinas em pontos em que a amostra de aço inox 304 sofreu corrosão. É possível verificar que, na PANi, não há um padrão na maneira como se desagrega o filme polimérico. As imagens para o maior aumento são ampliações de área da imagem com segundo maior aumento; ao se observar as bordas dos locais em que o filme de PANi está íntegro, confirma-se que não há regularidade na maneira de desagregação do filme.

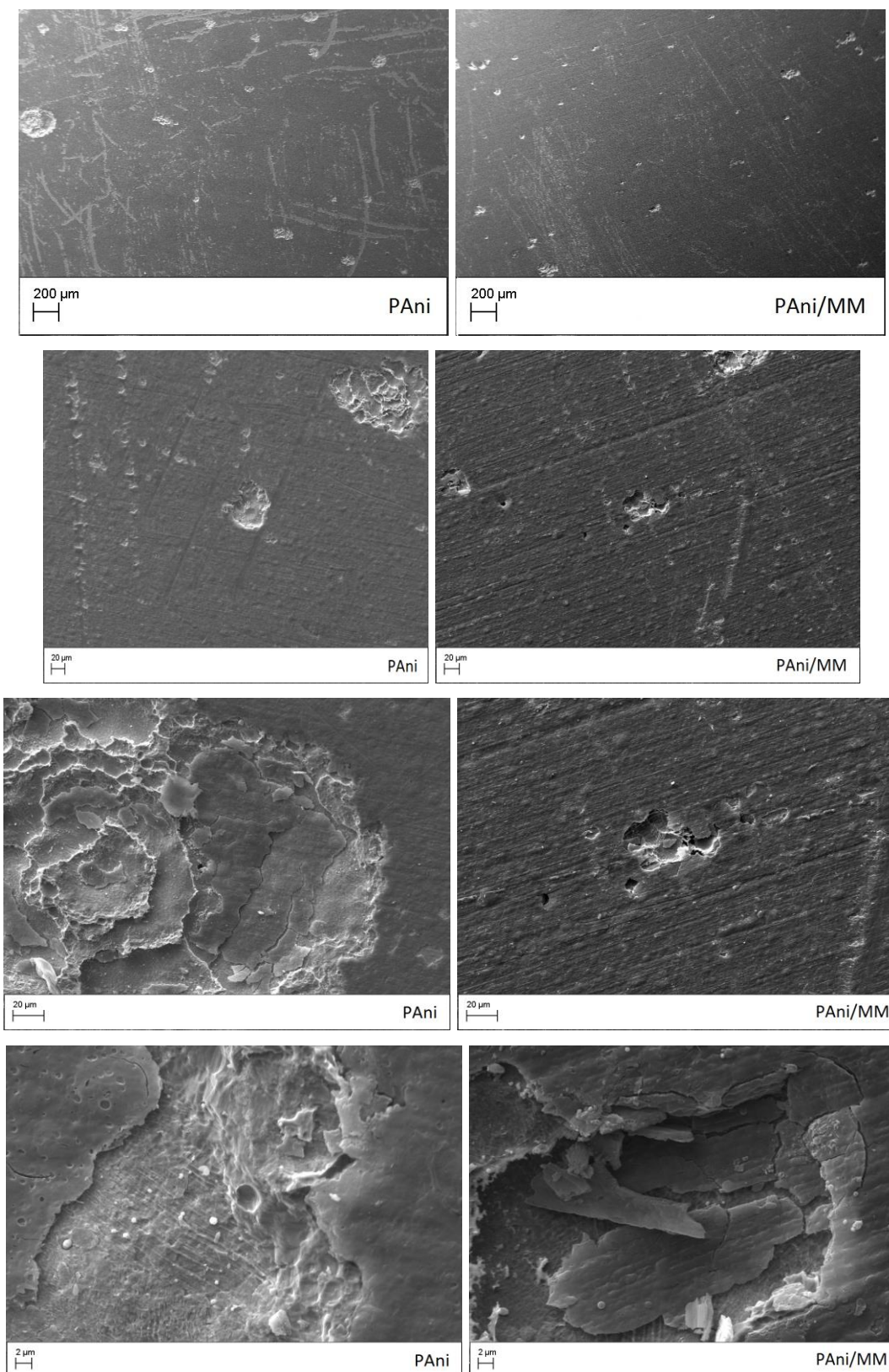


Figura 4.10 – Fotomicrografias dos filmes de PANi (à esquerda) e de PANi/MM (à direita), após ensaio de corrosão em meio de NaCl 0,5 mol/L.

Ao comparar as micrografias da amostra de aço inox 304, com filme de PAni/MM, que passou pelo mesmo ensaio de corrosão que a amostra com filme de polianilina pura, é possível observar que a maneira como o filme de PAni/MM desagregou apresenta um ordenamento retilíneo, como se o polímero fragmentasse em placas, muitas vezes com arestas lineares.

4.7 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A partir de amostras de aço inox 304 sem revestimento, com filme de PAni e com filme de PAni/MM, como explicado no Item 4.6, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de maneira a comparar a resposta eletroquímica após períodos de 1 h, 24 h e 48 h em meio de NaCl 0,5 mol/L.

Os espectros de impedância eletroquímica são apresentados para cada amostra em diagramas que contemplam as curvas dos três tempos em que foram realizadas as medidas.

Na Figura 4.11 é apresentado o diagrama de Nyquist do aço inox 304. É possível observar que a impedância aumentou com o tempo de imersão. Tal fenômeno, provavelmente, está associado à estabilização da camada passiva (GONZALEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2007). Em tempos curtos, o sistema ainda não atingiu o equilíbrio termodinâmico, pois antes da imersão a região interfacial era aço inox 304/ar. De 1 h para 24 h, tem-se uma variação considerável da impedância, já de 24 h para 48 h a variação é menor, mostrando que o sistema caminha para um estado de equilíbrio. Estado de equilíbrio este que tem alta impedância, isto é, a camada passiva é bastante resistiva, o que é esperado, visto que se trata de um aço inox.

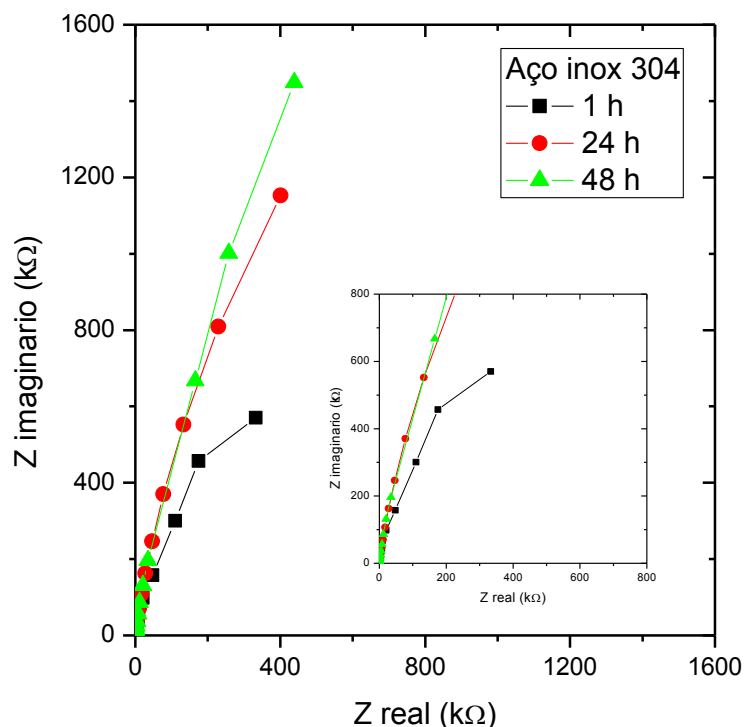


Figura 4.11 – Diagrama de Nyquist do aço inox 304, obtido no potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,5 mol/L.

Nas Figura 4.12 e 4.13 são apresentados os diagramas de Nyquist do aço inox 304 revestido com PANi e com PANi/MM, respectivamente. Observa-se nas Figuras 4.12 e 4.13 que o aço revestido com filme polimérico tem duas constantes de tempo, pois formou dois semicírculos em tempos menores de imersão. Isto é esperado, haja visto que estes sistemas apresentam duas interfaces: (1) a aço inox/camada polimérica e (2) a camada polimérica/solução eletrolítica. Em ambos os casos, com o passar do tempo de imersão, somente uma constante de tempo foi observada (REN e ZENG, 2008).

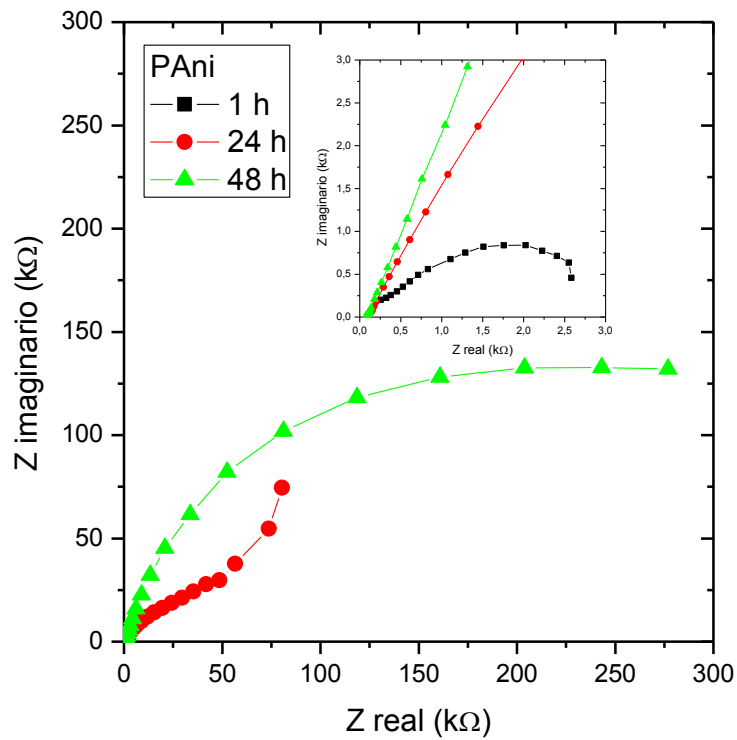


Figura 4.12 – Diagrama de Nyquist do aço inox 304 revestido com PAI, obtido no potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,5 mol/L.

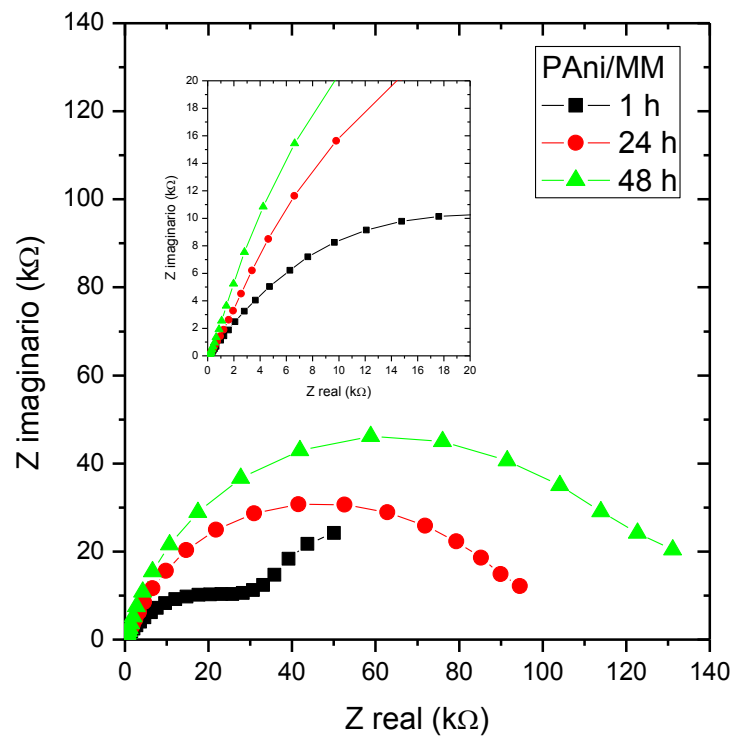


Figura 4.13 – Diagrama de Nyquist do aço inox 304 revestido com PAI/MM, obtido no potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,5 mol/L.

Em tempos menores, a camada polimérica apresenta tanto caráter capacitivo quanto resistivo, mostrando que o polímero apresenta uma cinética lenta na troca de seus contra-íons. O filme polimérico funciona como uma barreira para os íons do eletrólito chegarem até a superfície metálica (YAGAN *et al.*, 2008). Após 48 h somente uma constante de tempo é observada, pois o equilíbrio iônico na camada polimérica foi estabelecido e, a partir deste instante, o caráter resistivo predomina devido à grande quantidade de eletrólito no interior da camada polimérica (REN e ZENG, 2008). Com o passar do tempo, a proteção por barreira da camada polimérica fica mais evidente, pois a impedância aumenta com o tempo (BEREKET *et al.*, 2005). E esta apresenta tanto caráter capacitivo quanto resistivo, caráter este que está associado ao acúmulo e transferência de carga na interface aço inox/camada polimérica.

Considerando o que foi exposto acima, os dados de impedância, a partir das Figuras 4.12 e 4.13, indicam que o filme de PANi apresenta um efeito de proteção por barreira melhor que o filme de PANi/MM, pois a impedância foi maior após 48 h de imersão (HUR *et al.*, 2006).

5 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que é possível eletrossintetizar polianilinas em meio aquoso neutro. Ao estabelecer a metodologia para eletrossintetizá-las nesse meio e obter os filmes sobre a superfície do aço inox 304, constatou-se que não há dificuldade em se obter filmes de polianilina em meio aquoso neutro.

Os resultados da espectroscopia na região do UV-visível e na região do infravermelho confirmaram, preliminarmente, que os polímeros obtidos são polianilinas. Foi possível verificar que os espectros da PAni/MM são semelhantes aos da PAni. Entretanto, quando se comparou o espectro da PAni/MM, na região do infravermelho, com o espectro da melamina, foi possível constatar a influência da melamina nas bandas do polímero modificado.

As imagens obtidas por MEV possibilitaram observar diferenças entre as polianilinas após a eletrossíntese e após os ensaios potenciodinâmicos. Após a eletrossíntese, os filmes da PAni/MM se apresentaram mais homogêneos, enquanto os filmes do polímero puro possuíam poros. Depois de se fazer os ensaios potenciodinâmicos, verificou-se que os filmes poliméricos se desagregam dos pontos do aço inox 304 em que houve corrosão, de maneira diferente. Enquanto não se observou um padrão na maneira como o filme de PAni descolou, verificou-se que a PAni/MM se fragmentou em lascas dos pontos em que houve corrosão.

Os ensaios potenciodinâmicos mostraram que a densidade de corrente foi maior nas amostras de aço inox 304 com revestimento polimérico, o que pode estar atribuído ao armazenamento de carga eletrônico e iônico pelas polianilinas. Quando observados os potenciais de corrosão, constatou-se que o aço inox 304 com revestimento apresentou maior E_{corr} , sendo que os maiores valores foram encontrados para a amostra com PAni/MM.

A espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que os filmes poliméricos apresentaram um efeito de barreira, que aumentou com o passar do tempo, para os íons presentes no eletrólito, pois observou-se o aumento da impedância. Os diagramas de Nyquist indicaram que o filme de PAni possui um efeito de proteção por barreira melhor que o filme de PAni/MM, uma vez que a impedância foi maior após um período de 48 h.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, J. E.; FARIA, R. M.; MACDIARMID, A. G.; MASTERS, J. G.; MATTOSO, L. H. C. **Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy**. Synth. Met. 2004.
- AYAD, M. M.; SALAHUDDIN, N. A.; ABOU-SEIF, A. K.; ALGHAYSH, M. O. **Chemical synthesis and characterization of aniline and o-anthranilic acid copolymer**. European Polymer Journal, 44. p. 426-435. 2008.
- AZEVEDO, Elaine Cristina de. **Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretana derivado do óleo de mamona**. Tese. Curitiba, UFPR. 2009.
- AZEVEDO, Elaine C. *et al.* **Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. vol. 19. nº 4. p. 336-343. 2009.
- BEREKET, Gozen; HÜR, Evrim; SAHIN, Yücel. **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, 54. 63-72. 2005.
- BOROLE, D. D.; KAPADI, U. R.; KUMBHAR, P. P.; HUNDIWALE, D. G. **Effect of inorganic dopants (in presence of electrolyte) on the conductivity of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer thin films**. Materials Letters, 57. 844-852. 2002.
- CAMALET, J.-L.; LACROIX, J.-C.; NGUYEN, T. Dung; AEIYACH, S.; PHAM, M.C.; PETITJEAN, J.; LACAZE, P.-C. **Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media**. Journal of Electroanalytical Chemistry 485. 13-20. 2000.

CHEN, Chuanxiang e GAO, Yuhua. **Electrochemical characteristics of polyaniline electrosynthesized in the presence of neutral red**. Materials Chemistry and Physics, 100. 24-30. 2007.

CONROY K. G.; BRESLIN C. B. **The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium**. Electrochimica Acta, 8. 721-732. 2003.

FERNANDES, Paula M. V.; CAMPIÑA, José M.; PEREIRA, Nuno M.; PEREIRA, Carlos M.; SILVA, Fernando. **Biodegradable deep-eutectic mixtures as electrolytes for the electrochemical synthesis of conducting polymers**. J Appl Electrochem, 42. 997-1003. 2012.

GENIES E. M.; BOYLE A.; LAPKOWSKI M.; TSINITAVIS C. **Polyaniline: a historical survey**. Synthetic Metals, 36. 139. 1990.

GIROTTI, Emerson M.; DE PAOLI, Marco-Aurélio. **Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos**. Química Nova, 22(3). 358-368. 1999.

GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G.; LUCIO-GARCÍA, M. A.; NICHU, M. E.; CRUZ-SILVA, R.; CASALES, M.; VALENZUELA, E. **Improvement on the corrosion protection of conductive polymers in pemfc environments by adhesives**. Journal of Power Sources, 168. 184-190. 2007.

HUH, J. H.; OH, E. J.; CHO, J. H. **Corrosion characteristics of electrochemically prepared phosphate doped polyaniline films in acidic chloride environments**. Synthetic Metals, 153. 13-16. 2005.

HUR, Evrim; BERKET, Gözen; ŞAHİN, Yücel. **Corrosion inhibition of stainless steel by polyaniline, poly(2-chloroaniline), and poly(aniline-co-2-chloroaniline) in HCl**. Progress in Organic Coatings, 57. 149-158. 2006.

IVANOV, S.; MOKREVA, P.; TSAKOVA, V.; TERLEMEZYAN, L. **Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coatings**. Thin Solid Films, 441. 44-49. 2003.

- LASKA, J. **Conformations of polyaniline in polymer blends**. J. Mol. Struct. 2004.
- LI, Yingping; ZHANG, Hongming; WANG, Xianhong; LI, Ji Li; WANG, Fosong. **Growth kinetics of oxide films at the polyaniline/mild steel interface**. Corrosion Science, 53. 4044-4049. 2011.
- MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; OLIVEIRA O. N. **Synthesis of polyaniline/polytoluidine block copolymer via the pernigraniline oxidation state**. Polymer International, 35. 1994.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. E. Blucher, 2^a ed. São Paulo.1999.
- MARTINA, V.; RICCARDIS, M. F. de; CARBONE, D.; ROTOLO, P.; BOZZINI, B.; MELE, C. **Electrodeposition of polyaniline-carbon nanotubes composite films and investigation on their role in corrosion protection of austenitic stainless steel by SNIFTIR analysis**. J. Nanopart Res, 13. 6035-6047. 2011.
- MATTOSO, Luiz Henrique C. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades**. Química Nova, 19(4). 388-399. 1996.
- MOYA, Lilian Machado. **Efeitos da radiação sobre propriedades eletroquímicas da polianilina**. Dissertação de mestrado. Curitiba, UTFPR. 2006.
- MRADA, Mouna; DHOUIBIA, Leila; TRIKI, Ezzedine. **Dependence of the corrosion performance of polyaniline films applied on stainless steel on the nature of electropolymerisation solution**. Synthetic Metals, 159. 1903-1909. 2009.
- MU, Shaolin. **Electrochemical copolymerization of aniline and o-aminophenol**. Synthetic Metals, 143. 259-268. 2004.
- MURUGESAN, R.; SUBRAMANIAN, E. **Effect of organic dopants on eletrodeposition and characteristics of polyaniline under the varyng influence of H₂SO₄ e HClO₄ electrolyte media**. Materials Chemistry and Physics, 80. 731-739. 2003.

MUTHIRULAN, P. e RAJENDRAN, N. **Poly(o-phenylenediamine) coatings on mild steel: Electrosynthesis, characterization and its corrosion protection ability in acid médium**. Surface & Coatings Technology, 206. 2072-2078. 2012.

NAUDIN, Eric; GOUÉREC, Pascal; BÉLANGER, Daniel. **Electrochemical preparation and characterization in non-aqueous electrolyte of polyaniline electrochemically prepared from an anilinium salt**. Journal of Electroanalytical Chemistry, 459. 1-7. 1998.

NGUYEN, T. Dung; CAMALET, J.-L.; LACROIX, J.-C.; AEIYACH, S.; PHAM, M.C.; LACAZE, P.-C. **Polyaniline electrodeposition from neutral aqueous media: Application to the deposition on oxidizable metals**. Synth. Met., 102. 1388-1389. 1999.

PALANIAPPAN, Srinivasan; JOHN, Amalraj. **Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway**. Prog. Polym. Sci., 33. 732-758. 2008.

PARSA, Ali; GHANI, Sulaiman Ab. **Electrocopolymerization of aniline and ortho-phenylenediamine via facile negative shift of polyaniline redox peaks**. Polymer, 49. 3702-3708. 2008.

QIN, Qi; TAO, Jie; YANG, Yan. **Preparation and characterization of polyaniline film on stainless steel by electrochemical polymerization as a counter electrode of DSSC**. Synthetic Metals, 160. 1167-1172. 2010.

RATES, Sirleia Cleonice Borges. **Síntese e caracterização do copolímero poli(anilina-co-melamina)**. Dissertação de mestrado. Curitiba, UTFPR. 2006.

REN, Y. J.; ZENG, C. L. **Effect of conducting composite polypyrrole/polyaniline coatings on the corrosion resistance of type 304 stainless steel for bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells**. Journal of Power Sources, 182. 524-530. 2008.

RODRIGUES, Paula Cristina. **Síntese, caracterização e correlações estrutura / propriedades de redes mistas de polianilina / poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada**. Tese. Curitiba, UFPR. 2004.

ROTH, S.; GRAUPNER, W. **Conductive polymers: evaluation of industrial applications**. Synthetic Metals, 55. 3623-3631. 2002.

SAZOU, D.; KOUROUZIDOU, M. **Electrochemical synthesis and anticorrosive properties of Nafion®-poly(aniline-co-o-aminophenol) coatings on stainless steel**. Electrochimica Acta, 54. 2425-2433. 2009.

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, 52. 4385-4397. 2007.

SILVA Jr., Ademário Íris da *et al.* **Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência**. Química Nova, 23 (4). 2000.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. LTC, 7^a ed. 2006.

SRIKANTH, A. P.; RAMAN, V.; TAMILSELVI, S.; NANJUNDAN, S.; RAJENDRAN, N. **Electropolymerization and corrosion protection of polyaniline and its copolymer on carbon steel**. Anti-Corrosion Methods and Materials, 55/1. p. 3-9. 2008.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. **Polyaniline: preparation of a conducting polymer**. Pure and Applied Chemistry, 74. 857-867. 2002.

WEN, Ten-Chin; SIVAKUMAR, C.; GOPALAN, A. **In situ, UV-Vis spectroelectrochemical studies on the initial stages of copolymerization of aniline with diphenylamine-4-sulphonic acid**. Electrochimica Acta, 46. 1071-1085. 2001.

YAĞAN, Aziz, PEKMEZ, Nuran Özçiçek, YILDIZ, Attila. **Poly(N-methylaniline) coatings on stainless steel by electropolymerization**. Corrosion Science, 49. 2905-2919. 2007.

YAĞAN, Aziz; PEKMEZ, Nuran Özçiçek; YILDIZ, Attila. **Poly(N-ethylaniline) coatings on 304 stainless steel for corrosion protection in aqueous HCl and NaCl solutions.** *Electrochimica Acta*, 53. 2474-2482. 2008.

ZEYBEK, Bülent; PEKMEZ, Nuran Özçiçek; KILIÇ, Esmâ. **Electrochemical synthesis of bilayer coatings of poly(N-methylaniline) and polypyrrole on mild steel and their corrosion protection performances.** *Electrochimica Acta*, 56. 9277-9286. 2011.