

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEM

**ADIÇÃO DE PLASTIFICANTE À POLIANILINA SINTETIZADA
QUIMICAMENTE E AVALIAÇÃO DOS FILMES PLASTIFICADOS
COMO PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO AISI 1010**

Celso Carlino Maria Fornari Junior

Tese para obtenção do título de:

DOUTOR EM ENGENHARIA

Porto Alegre

2001

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEM

**ADIÇÃO DE PLASTIFICANTE Á POLIANILINA SINTETIZADA
QUIMICAMENTE E AVALIAÇÃO DOS FILMES PLASTIFICADOS
COMO PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO AISI 1010**

Celso Carlino Maria Fornari Junior

Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais e no Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes da Université Paris 7 – Denis Diderot, dentro do programa CAPES-COFECUB 184/96.

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2001

AGRADECIMENTO

A todos os amigos e conhecidos que direta ou indiretamente influenciaram positivamente na realização deste trabalho, agradeço.

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira um especial muito obrigado pela dedicação e empenho na orientação deste trabalho e pela amizade e incentivo no crescimento profissional o qual foi o agente iniciador de minha carreira profissional.

Ao Prof. Dr. P.C. Lacaze, muito obrigado pelos conselhos e apoio dedicados neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Salah Aeiyaich por sua dedicação neste trabalho e por sua amizade a minha família pelo tempo que passamos em Paris muito obrigado.

Aos professores Dra. Maria Madalena de Camargo Forte pela amizade e auxílios tão preciosos ao longo deste período. Ao Prof. Dr. Jouini Mohamed pela dedicação e empenho nas discussões dos resultados e por me estender a mão em terra estrangeira. Ao Prof. Dr. Hisase Takenouti e Prof^a. Dr. Michèle Oberson de Souza por terem sido “rapporteur” da tese. Ao Prof. Dr. Wilson Kindlein Junior pela amizade e apoio em concluir este trabalho. A Prof^a Dra. Jane Zoppas Ferreira na discussão dos resultados e por fazer parte da banca. A Prof^a Dra. Iduvirges Lourdes Müller pela discussão dos resultados de eletroquímica. A Prof^a Dra. Denise Schermann Azambuja pela sua amizade e por fazer parte da banca. Ao Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann pela amizade e auxílio nos ensaios mecânicos. Muito obrigado.

As queridas colegas e amigas do LAPOL, Denise Maria Lenz, Mariângela Camargo, Adriana Salani, Fernanda Schuck, pela amizade e trabalho em conjunto. Fernanda Vieira da Cunha, Letícia Socal da Silva, Márcia Regina Becker, Bárbara Bueno, pelo tão grande carinho, amizade e auxílio em todos os momentos, um carinhoso agradecimento. Aos colegas, Jorge Eduardo Guimarães, Álvaro Meneguzi, Vinícius Veronese, Franco Rico Amado, Sandro G. Borges e Emerson Adriano Guarda, pela amizade e auxílio na realização deste trabalho, muito obrigado.

Aos colegas e amigos do LACOR, Elis Regina Beltrane, Ivone Dadalt, Virgínia Diehl, pela amizade e realização dos testes de corrosão. Fábio Pinto da Silva, Everton Amaral da Silva e Helio de Dorneles Etchepare, pela amizade, colegismo e grande auxílio na realização computacional deste trabalho, muito obrigado.

Aos colegas do ITODYS, Jean-François, M. Chehimi, J.C. Lacroix, J. Tanguy, A. Adenier, Kathlene Chane-Ching, M^{me}. Aranda, Stephanie Truong super vizinha e Mathieu Lazerges o super amigo muito obrigado pela sua amizade apoio durante o tempo que passei a Paris.

A CAPES-COFECUB 184/96 e a CNPq pelo auxílio financeiro a apoio ao longo deste trabalho.

A Deus, por todo o seu cuidado.

*A minha esposa e companheira Maria Inês Fornari e meus filhos Celso Israel
Fornari e Gabriel Fornari, pela razão e alegria do meu ser.*

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
SIMBOLOGIA.....	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVI
OBJETIVO.....	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. POLÍMEROS CONDUTORES.....	3
1.1.1. POLIANILINA.....	3
1.1.1.1. ESTRUTURA DA POLIANILINA.....	3
1.1.1.2. ESTADOS DE OXIDAÇÃO	3
1.1.1.3. FORMA PROTONADA.....	4
1.1.1.4. SOLUBILIDADE DA POLIANILINA	4
1.1.1.4.1. MASSA MOLAR	4
1.1.1.4.2. ÁCIDO DOPANTE	5
1.1.1.4.3. EFEITO DO SOLVENTE	5
1.1.1.5. PROCESSAMENTO DA PANI	5
1.1.1.5.1. FILMES DE PANI	6
1.1.2. PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO	6
1.1.2.1. PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO UTILIZANDO PANI.....	7
1.1.2.2. REOXIDAÇÃO PELO OXIGÊNIO	8
2. MATERIAIS E MÉTODOS	10
2.1. SÍNTESE	10
2.2. SOLUÇÃO.....	10
2.3. PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE METÁLICA.....	11
2.4. MEIO ELETROLÍTICO	11
2.5. FORMAÇÃO DOS FILMES.....	11
2.6. VOLTAMETRIA CÍCLICA	12
2.7. EQUIPAMENTOS.....	12
2.7.1. POTENCIOSTATO.....	12
2.7.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS)	12
2.7.3. ESPECTROSCOPIA ULTRA VIOLETA-VISÍVEL.....	12

2.7.4.	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	13
2.7.5.	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	13
2.7.6.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	13
2.7.7.	ESPECTROMETRIA DE MASSA	14
2.7.8.	GOTA DE MERCÚRIO.....	14
2.7.9.	CÂMARA ÚMIDA E NÉVOA SALINA	14
2.7.10.	ADERÊNCIA	14
2.7.11.	SOLUBILIDADE.....	15
2.7.12.	ESPESSURA	15
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1.	PANI COM DDPH.....	17
3.1.1.	TEMPERATURA DE SECAGEM	17
3.1.2.	TEMPO DE SECAGEM DO SOLVENTE	18
3.1.3.	NATUREZA QUÍMICA DO PLASTIFICANTE.....	22
3.1.4.	TEOR DO PLASTIFICANTE	24
3.1.5.	EFEITO DO GRUPAMENTO OH DO PLASTIFICANTE	31
3.1.6.	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	38
3.1.7.	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	48
3.1.8.	ESPECTROSCOPIA ULTRA VIOLETA VISÍVEL.....	53
3.1.9.	ESPECTROMETRIA DE MASSA	56
3.1.10.	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X	58
3.1.11.	INTERAÇÃO ENTRE PANI E PLASTIFICANTE	59
3.2.	FILMES DE PANI-DDPH DOPADOS	66
3.2.1.	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	67
3.2.2.	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	71
3.2.3.	VOLTAMETRIA CÍCLICA	75
3.2.4.	ADERÊNCIA	76
3.2.5.	RESISTÊNCIA ELÉTRICA	78
3.2.6.	POTENCIAL DE CORROSÃO SOBRE AÇO	79
3.2.7.	NÉVOA SALINA	81
3.2.8.	CÂMARA ÚMIDA.....	83
3.3.	AGENTES DOPANTES	83
3.3.1.	ADERÊNCIA	84

3.3.2.	RESISTÊNCIA ELÉTRICA	85
3.3.3.	VOLTAMETRIA CÍCLICA SOBRE PLATINA.....	86
3.3.4.	POTENCIAL DE ABANDONO SOBRE PLATINA.....	87
3.3.4.1.	POTENCIAL DE CORROSÃO DO AÇO REVESTIDO COM FILMES DE PANI-DDPH 5% DOPADOS COM DIFERENTES AGENTES DOPANTES	88
3.4.	BLENDAS DE PANI-POMA.....	89
3.4.1.	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.....	89
3.4.2.	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	92
3.4.3.	ADERÊNCIA	95
3.4.4.	POTENCIAL DE ABANDONO SOBRE PLATINA.....	96
3.4.5.	VOLTAMETRIA CÍCLICA SOBRE PLATINA.....	97
3.4.6.	POTENCIAL DE CORROSÃO SOBRE AÇO	98
3.5.	BLENDAS DE PANI-POMA PLASTIFICADOS COM DDPH.....	99
3.5.1.	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.....	99
3.5.2.	ADERÊNCIA	102
3.5.3.	VOLTAMETRIA CÍCLICA SOBRE PLATINA.....	103
3.5.4.	POTENCIAL DE CORROSÃO SOBRE AÇO	104
3.6.	BLENDAS DE PANI-POMA-DDPH DOPADAS COM TSA.....	104
3.6.1.	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.....	104
3.6.2.	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	107
3.6.3.	ADERÊNCIA	108
3.6.4.	VOLTAMETRIA CÍCLICA SOBRE PLATINA.....	109
3.6.5.	POTENCIAL DE ABANDONO SOBRE PLATINA.....	110
3.6.6.	POTENCIAL DE CORROSÃO SOBRE AÇO	111
4.	CONCLUSÕES	113
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
5.1.	APLICAÇÕES	114
5.2.	INVESTIGAÇÕES	114
6.	BIBLIOGRAFIA.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural plana da polianilina.....	3
Figura 2 – Representação da polianilina protonada, onde A^- representa o ânion do ácido.....	4
Figura 3 - Esquema das reações de oxi-redução da PAni envolvendo ferro e oxigênio [48].....	9
Figura 4 - Síntese do ácido fosfórico monocardinal.....	10
Figura 5 - Cuba eletrolítica.....	11
Figura 6 - Princípio do Raman multicanal.....	13
Figura 7 – Microscopia óptica dos filmes de PAni secos a 200°C sob vácuo após 15 minutos em contato com solução aquosa de NaCl 3,5%. Aumento 100 vezes.....	17
Figura 8 – Voltametria cíclica dos filmes de PAni-DDPh confeccionados sobre aço AISI 1010 por 15 horas a diferentes temperaturas, ao 3° ciclo em solução de HCl 0,1M com velocidade de varredura de 20 mV/Seg e uma área de eletrodo de 1 cm ²	18
Figura 9 - Termograma do filmes de PAni-DDPh 5% confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200 °C 15 minutos com velocidade de varredura de 20 °C / minuto.....	19
Figura 10 - Termograma do filmes de PAni-DDPh 5% confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200 °C 30 minutos com velocidade de varredura de 20 °C / minuto.....	19
Figura 11 - Termograma do filmes de PAni-DDPh 5% confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200 °C 60 minutos com velocidade de varredura de 20 °C / minuto.....	20
Figura 12 -. Voltametria cíclica dos filmes de PAni-DDPh-5% confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200 °C em tempos diferentes, ao 3° ciclo em solução de HCl 0,1M com velocidade de varredura de 20 mV/Seg e área de eletrodo de 1 cm ²	21
Figura 13 – Fórmula estrutural plana da cadeia do dodecil fenol (DDPh).....	22
Figura 14 - Voltametria cíclica dos filmes de PAni-DDPh 5%, PAni-tetradecano 5%, PAni-fenol 5% e PAni-tetradecano 5%-fenol 5% confeccionados a 200°C por 1 hora sobre aço AISI 1010, ao 3° ciclo em solução de HCl 0,1M com velocidade de varredura de 20 mV/Seg. e área de eletrodos de 1 cm ²	23
Figura 15 - Voltametria cíclica dos filmes de PAni com diferentes concentrações de DDPh confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200°C, ao 3° ciclo em solução de HCl 0,1M com velocidade de varredura de 20 mV/Seg e área de eletrodo de 1 cm ²	25
Figura 16 - Potencial de corrosão dos filmes de PAni plastificados com quantidades variadas de DDPh e confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200°C, em solução de NaCl 3,5% e área de eletrodo de 1 cm ²	26
Figura 17 - Reconstituição das imagens dos filmes de PAni e PAni-DDPh 10% feitas sobre aço AISI 1010 antes e após tratamento térmico a 200°C.....	28
Figura 18 -. Primeiro ciclo dos filmes de PAni-DDPh com quantidades variadas de DDPh em HCl 1M feitos sobre platina a 200°C. Velocidade de varredura de 20 mV/Seg. e área de eletrodo de 1 cm ² ..	30
Figura 19 - Esquema da reação de oxi-redução dos anéis aromáticos da PAni [].	31

Figura 20 - Voltametria cíclica dos filmes de PAni-MCPA 5% e PAni-DDPh 5% em HCl 0,1M, feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C, ao 3º ciclo entre -0,2 e 1,2V com velocidade de varredura de 20 mV/Seg. e área do eletrodo de 1 cm ² .	32
Figura 21 - Potencial de corrosão dos filmes de PAni-DDPh 5% e PAni-MCPA 5% em solução de NaCl 3,5%, feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	33
Figura 22 - Voltametria cíclica dos filmes de PAni-MCPA com 5, 10 e 20% de MCPA em solução de HCl 0,1M feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C, ao 3º ciclo entre -0,2 e 1,2V com velocidade de varredura de 20 mV/Seg. área de 1 cm ² .	34
Figura 23- Potencial de corrosão do aço AISI 1010 sem cobertura e coberto com filme de PAni e PAni-DDPh 5% em solução de NaCl 3,5% feitos a 200°C.	35
Figura 24 - Potencial de corrosão dos filmes de PAni e PAni-DDPh feitos sobre aço AISI 1010 em solução de HCl 0,1M com várias quantidades de DDPH feitos a 200°C, área de 1 cm ² .	36
Figura 25 - Voltametria cíclica contínua até 100 ciclos do filme de PAni-DDPh 5% em HCl 0,1M feito sobre aço AISI 1010 a 200°C e 20 mV/Seg., com área de eletrodo de 1 cm ² .	36
Figura 26 - Potencial de corrosão do filme de PAni-DDPh 5% em solução de NaCl 3,5% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C, com área de contato de 1 cm ² .	37
Figura 27 - Espectro infravermelho do DDPH puro.	39
Figura 28 - Espectro infravermelho do filme de PAni-DDPh 5% feito sobre aço AISI 1010 a 200 °C sob vácuo por 15 minutos.	40
Figura 29 - Espectro infravermelho do filme de PAni-DDPh 5% feito sobre aço AISI 1010 a 200 °C sob vácuo por 30 minutos.	40
Figura 30 - Espectro infravermelho do filme de PAni-DDPh 5% feito sobre aço AISI 1010 a 200 °C sob vácuo por 60 minutos.	41
Figura 31 - Reação de oxidação do tritertibutilfenol em presença de íons Fe ⁺³ .	42
Figura 32 - Espectro infravermelho do filme de Polietileno-DDPh feito sobre platina a 200 °C.	43
Figura 33 - Espectro infravermelho do filme de PAni-DDPh 5% feito sobre platina a 200 °C por 1 hora.	44
Figura 34 - Espectro infravermelho do filme de PE-DDPh feito sobre aço AISI 1010 oxidado em 200 °C por 30 minutos.	44
Figura 35 – Espectro infravermelho do filme de PE-DDPh feito sobre aço AISI 1010 oxidado em 200 °C por 60 minutos.	45
Figura 36 - Espectro infravermelho do filme de PAni-DDPh 5% feito sobre aço AISI 1010 oxidado a 200 °C por 60 minutos em atmosfera de nitrogênio.	46
Figura 37 - Espectro Raman da PAni pura feita sobre aço AISI 1010 a 200 °C por 1 hora.	49
Figura 38 - Espectro Raman da PAni-DDPh 5% feita sobre aço AISI 1010 a 200 °C por 1 hora.	50
Figura 39 - Fórmula estrutural plana das moléculas de Benzeno e Quinóide com seus respectivos ângulos e comprimentos entre as ligações.	52
Figura 40 - Espectro de absorção visível dos filmes de PAni e PAni-DDPh 5% feitos sobre vidro a 200 °C.	54

Figura 41 - Razão entre a absorbância dos picos a 650 e a 300 nm em função do tempo para os filmes de PANi e PANi plastificada com 5 e 10% de DDPH feitos sobre vidro e tratados a 200 °C.	55
Figura 42 - Espectro de massa das duas soluções em NMP de dianilina e DDPH. Uma é a mistura depois de frias das soluções de dianilina aquecida a 190 °C e do DDPH aquecido a 190 °C (a) e a outra a solução de dianilina e DDPH aquecidos juntos a 190 °C (b).	58
Figura 43 - Espectros Infravermelho dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% feitos sobre aço AISI 1010 a 200 °C em diferentes tempos.	60
Figura 44 - Representação da reação de ligação entre o DDPH e a PANi.	61
Figura 45 - Angulo e comprimento entre as ligações do anel benzeno, quinóide e nitrogênio.	64
Figura 46 - Representação da movimentação de torção do anel benzênico em torno do seu eixo.	65
Figura 47 - Espectro infravermelho do ácido p-tolueno sulfônico.	68
Figura 48 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5%-TSA 2,5% feito sobre platina a 200 °C.	68
Figura 49 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5%-TSA 5% feito sobre platina a 200 °C	69
Figura 50 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5%-TSA 7,5% feito sobre platina a 200 °C.	69
Figura 51 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5%-TSA 10% feito sobre platina a 200 °C.	70
Figura 52 - Espectro Raman do filme de PANi-DDPh 5% - TSA 2,5% feito sobre platina a 200 ° por 1 hora.	72
Figura 53 - Espectro Raman do filme de PANi-DDPh 5% - TSA 5% feito sobre platina a 200 °C por 1 hora.	73
Figura 54 - Espectro Raman do filme de PANi-DDPh 5% - TSA 7,5% feito sobre platina a 200 °C por 1 hora.	73
Figura 55 - Espectro Raman do filme de PANi-DDPh 5% - TSA 10% feito sobre platina a 200 °C por 1 hora.	74
Figura 56 - Representação esquemática da ligação entre o dopante TSA e a PANi.	78
Figura 57 - Potencial de corrosão dos filmes de PANi-DDPh 5% em solução aquosa de NaCl 3,5%, dopados com diferentes quantidades de TSA e feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	79
Figura 58 - Potencial de corrosão dos filmes de PANi-DDPh 5% - TSA 2,5% em solução aquosa de NaCl 3,5% feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C sob vácuo por 1 hora.	80
Figura 59 - Fotografias das placas de aço AISI 1010 coberto com filmes de PANi, PANi-DDPh 5% e PANi-DDPh 5%-TSA 5% após 216 horas em ensaio de névoa salina.	82
Figura 60 - Fórmula química dos ácidos e sais utilizados na dopagem dos filmes de PANi-DDPh 5%.	84
Figura 61 - Potencial de corrosão dos filmes de PANi-DDPh 5% em solução de NaCl 3,5%, dopados com diferentes ácidos sulfônicos feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	88
Figura 62 - Espectro de infravermelho dos filmes de PANi-POMA e POMA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°. a) POMA, b) PANi 25%-POMA 75%, c) PANi 50%-POMA 50% e d) PANi 75%-POMA 25%...	90
Figura 63-- Espectros infravermelho dos filmes POMA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	91

Figura 64 - Espectros infravermelho dos filmes PAni 25% - POMA 75% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C.....	91
Figura 65 - Espectros infravermelho dos filmes PAni 50% - POMA 50% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C.....	92
Figura 66 - Espectros infravermelho dos filmes PAni 75% - POMA 25% feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.....	92
Figura 67 - Espectro Raman do filme de POMA feito sobre aço AISI 1010 a 200°C.....	94
Figura 68 - Espectro Raman do filme de PAni 25%-POMA 75% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C..	94
Figura 69 - Espectro Raman do filme de PAni 50%-POMA 50% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C..	95
Figura 70 - Espectro Raman do filme de PAni 75%-POMA 25% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C..	95
Figura 71 - Potencial de abandono dos filmes de PAni-POMA em solução de NaCl 3,5% feitos sobre platina a 200°C.....	97
Figura 72 - Potencial de corrosão dos filmes de PAni-POMA e POMA em solução aquosa de NaCl 3,5% feitos sobre aço AISI 1010 com tratamento térmico a 200°C.....	99
Figura 73 - Espectro infravermelho dos filmes de PAni-POMA e POMA plastificados com 5% de DDPH feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. a) POMA, b) PAni 25%-POMA 75%.....	100
Figura 74 - Espectro infravermelho dos filmes de PAni-POMA e POMA plastificados com 5% de DDPH feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. c) PAni 50%-POMA 50% e d) PAni 75%-POMA 25%.....	101
Figura 75 - Espectro infravermelho dos filmes de PAni-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. a) POMA-DDPh 5%.....	105
Figura 76 - Espectro infravermelho dos filmes de PAni-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. b) PAni 25%-POMA 75%-DDPh 5%.	106
Figura 77 - Espectro infravermelho dos filmes de PAni-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. c) PAni 50%-POMA 50%-DDPh 5%.....	106
Figura 78 - Espectro infravermelho dos filmes de PAni-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. d) PAni 75%-POMA 25%-DDPh 5%.	107
Figura 79 - Espectro infravermelho dos filmes de PAni-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. a) POMA-DDPh 5%, b) PAni 25%-POMA 75%-DDPh 5%, c) PAni 50%-POMA 50%-DDPh 5% e d) PAni 75%-POMA 25%-DDPh 5%.	108
Figura 80 - Potencial de abandono dos filmes de PAni-POMA-DDPh 5% e POMA 5% após 1 hora em solução NaCl 3,5% dopadas com 5% de TSA e feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Aderência dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% aquecidos a 200°C / 30 inHg por diferentes tempos.....	21
Tabela 2 - Aderência dos filmes de PANi feitos sobre aço AISI 1010 a 200 °C.	23
Tabela 3 - Resistência elétrica dos filmes de PANi confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200°C, antes e após ciclagem entre -0,2 e 1,2 V em HCl 1M.	24
Tabela 4 - Aderência dos filmes de PANi-DDPh plastificados com quantidades variadas de DDPH feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.....	27
Tabela 5 - Diâmetro dos filmes de PANi e PANi-DDPh10% feitos sobre aço AISI 1010 antes e tratamento térmico a 200°C.	29
Tabela 6 - Aderência dos filmes de PANi-MCPA feitos a 200 °C sob vácuo sobre aço AISI 1010.	32
Tabela 7 - Valores dos picos da voltametria cíclica dos filmes de PANi feitos sobre platina a 200°C, em solução de HCl 1M.	34
Tabela 8 – Posição da banda infravermelho em torno de 1700 cm ⁻¹ quando os filmes de PANi-DDPh 5% são tratados a 200 °C por tempos de 15, 30 e 60 minutos.	42
Tabela 9 - Análise por infravermelho dos filme de PANi feitos em diferentes condições.	47
Tabela 10 – Posição da banda próxima a 830 cm ⁻¹ pela técnica infravermelho para os filmes de PANi estabilizados em diversos potenciais [69].....	48
Tabela 11 - Razão entre a intensidade das bandas caracterísitcas do anel quinóide (C=N) – 1468 cm ⁻¹ e benzeno (C-H) – 1165 cm ⁻¹ dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% feitos sobre aço AISI 1010 a 200 °C, logo após e 24 horas após o tratamento térmico.....	51
Tabela 12 - Razão entre os valores de absorção dos picos a 650 nm e 300 nm dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% feitos sobre vidro a 200.	54
Tabela 13 - Análise pela técnica XPS da superfície dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% feitos sobre aço AISI 1010 a 200 °C.....	59
Tabela 14 - Valores do potencial dos filmes de PANi, PANi-DDPh e PANi-DDPh-TSA imersos em soluções de HCl 0,1M e NaCl 3,5% por 30 minutos, feitos sobre platina a 200°C.	67
Tabela 15 - Razão da transmitância dos picos a 1600 cm ⁻¹ e 1500 cm ⁻¹ dos filmes dopados com quantidades variadas de TSA e feitos sobre platina a 200 °C.....	71
Tabela 16 - Intensidade e posição da banda 1590 cm ⁻¹ do espectro Raman dos filmes de PANi feitos sobre platina a 200°C com diferentes quantidades de TSA.	75
Tabela 17 - Valores de potencial dos picos que correspondem as reações de oxidação e redução dos filmes de PANi-DDPh 5% em solução de HCl 1M, dopados com diferentes quantidades de TSA e feitos sobre platina a 200 °C.	76
Tabela 18 - Aderência dos filmes de PANi-DDPh 5% dopados com diferentes quantidades de ácido TSA e feitos sobre aço AISI 1010 a 200 °C.	77
Tabela 19 - Resistência elétrica dos filmes de PANi-DDPh 5% dopados com diferentes quantidades de TSA e feitos sobre aço AISI 1010 a 200.	78

Tabela 20 - Ensaio de névoa salina dos filmes de PANi feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	82
Tabela 21 - Ensaio de câmara úmida dos filmes de PANi feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	83
Tabela 22 - Resultados de aderência dos filmes de PANi-DDPh 5% dopados com diferentes ácidos e feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	85
Tabela 23 - Resistência dos filmes de PANi-DDPh 5% dopados com diferentes ácidos sulfônicos e feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	85
Tabela 24 - Valores dos potenciais de oxidação e redução que ocorrem nos filmes de PANi-DDPh 5% em HCl 0,1 M, dopados com diferentes ácidos sulfônicos e feitos a 200°C sobre platina.	86
Tabela 25 - Potencial de abandono dos filmes de PANi-DDPh 5% em solução aquosa de NaCl 3,5%, dopados com diferentes ácidos sulfônicos na proporção de 5% e feitos sobre platina a 200°C, e HCl 0,1 M após 30 minutos.	87
Tabela 26 - Aderência dos filmes de PANi-POMA , POMA e PANi feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	96
Tabela 27 - Potencial de abandono dos filmes de PANi-POMA e POMA em solução de NaCl 3,5% feitos sobre platina a 200°C.	96
Tabela 28 - Valores de potenciais dos filmes de PANi-POMA e POMA em HCl 1M, feitos sobre platina a 200°C, com velocidade de varredura de 20 mV/seg.	98
Tabela 29 - Resultado de aderência dos filme de PANi-POMA, POMA e PANi plastificados com DDPH feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.	102
Tabela 30 - Potencial dos valores de redução e oxidação dos filmes de PANi-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% em solução aquosa de HCl 0,1M, feitos sobre platina a 200°C, com velocidade de varredura de 20 mV/seg. entre -0,2 e 1V.	103
Tabela 31 - Potencial dos filmes de PANi-POMA e POMA plastificados com 5% de DDPH e confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200°C , em solução de NaCl 3,5% após 1 hora.	104
Tabela 32 - Resultado de aderência dos filmes de PANi-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos a 200°C feitos sobre aço AISI 1010.	109
Tabela 33 - Potencial dos picos de redução e oxidação dos filmes de PANi-POMA e POMA em solução aquosa de HCl 0,1M plastificados com 5% de DDPH e dopados com 5% de TSA, confeccionados sobre platina a 200°C e analisados, com velocidade de varredura de 20 mV/seg. entre -0,2 e 1 V.	110
Tabela 34 - Potencial de corrosão dos filmes de PANi-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% após 30 minutos em contato com solução de NaCl 3,5% dopados com 5% de TSA confeccionados sobre platina a 200°C.	111

SIMBOLOGIA

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CSA	Ácido canforsulfônico
DDPh	Dodecil fenol
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMF	Dimetil formamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analyses</i>
-N-	Sítio amina
-N=	Sítio imina
NMP	n-metil pirrolidona
PE	Polietileno
POMA	Poli orto-metóxi anilina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	rotações por minuto
TSA	ácido p-tolueno sulfônico
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons X

RESUMO

Filmes de polianilina (PAni) puros não apresentam propriedades mecânicas satisfatórias quando depositados sobre metais e mergulhados em soluções aquosas. Propriedades mecânicas melhoradas podem ser obtidas adicionando um plastificante ao polímero. Neste caso foi utilizado o dodecilfenol (DDPh) e as condições mais adequadas de adição do DDPh a PAni previamente solubilizada em N-metilpirrolidinona (NMP) foram determinadas a partir da avaliação das propriedades dos filmes depositados sobre eletrodos metálicos de aço carbono. As melhores condições foram: adição de 5% de DDPh á PAni seguido de aquecimento sob vácuo a 200° C durante uma hora.

A PAni sintetizada quimicamente foi utilizada nas condições dedopada e dopada com 5% de ácido para-toluenosulfônico (TSA). Também foi preparada uma mistura de PAni com poli(orto-metóxianilina) (POMA) em diversas proporções e igualmente dedopadas e dopadas com 5% de TSA.

Os filmes obtidos nestas condições foram analisados por técnicas variadas (espectroscopia infravermelho, Raman e de massa), testados por técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e medida do potencial de corrosão ao longo do tempo) e ensaios acelerados de corrosão (névoa salina e câmara úmida).

O melhor desempenho como filme protetor contra a corrosão foi apresentado pela PAni plastificada com 5% de DDPh e dopada com 5% de TSA. No ensaio de potencial de corrosão contra o tempo, este filme foi capaz de manter o potencial do sistema PAni-DDPh-TSA / aço carbono durante sete dias num valor positivo.

Filmes da mistura PAni-POMA plastificados e dopados com TSA também atuaram conforme um mecanismo do mesmo tipo, porém por um período de tempo inferior, demonstrando a influência da POMA nas propriedades da PAni.

Os ensaios acelerados de corrosão mostraram que os filmes de PAni plastificados com 5% de DDPh e dopados com 5% de TSA são muito superiores na proteção contra a corrosão do aço quando comparados ao filme de PAni pura. No ensaio de névoa salina o aço revestido pelo filme de PAni plastificado com 5% de DDPh e dopado com 5% de TSA, não apresentou corrosão por um período de sete dias.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the anticorrosion properties of polyaniline-base organic coatings on mild steel and the adhesion mechanism of coatings to mild steel.

Two types of organic coatings containing PANi undoped (emeraldine-EB), synthesized chemically, solubilized in N-methylpyrrolidinone (NMP) are prepared and mixed:

- either with variable amounts of non ionic surfactant (dodecylphenol – DDPH) used to improve the mechanical properties, adherence and corrosion protection properties of composite coatings to substrate

- or with a mixture of two polymers, PANi and the poly o-méthoxy aniline (POMA).

New organic composites were also prepared by adding *p*-toluenesulfonic acid (TSA) to the former coatings with the aim of doping PANi and POMA and improving their anticorrosion properties.

The properties of all these coatings deposited on mild steel were evaluated after heating under vacuum at 200 °C for 1 h. The protection against corrosion of these coatings was carried out in three different environments: in 0.5 M NaCl aqueous solution, in a standardized salt spray and in wet chamber. The coating PANi-5% DDPH – 5% TSA offers a very good corrosion protection for steel under these conditions.

The adherence of these coatings to mild steel change with DDPH amounts and decreases when DDPH amount increases. This phenomenon was explained in terms of the acid-base theory.

The structural coatings are analyzed using several spectroscopic techniques (FTIR, Raman, XPS, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Differential Thermal Analysis, Thermal Gravimetry Analysis (DTA-TGA)).

OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi melhorar as propriedades mecânicas da polianilina (PAni) sintetizada quimicamente através da incorporação do dodecilfenol (DDPh) utilizado como plastificante. Também foi objetivo do trabalho testar o desempenho dos filmes de PAni plastificados na proteção do aço carbono contra a corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Corrosão é o resultado destrutivo de reações químicas complexas que ocorrem entre um metal ou uma liga metálica e o meio. Este processo causa um grande impacto em nossas vidas pelo fato de muitos objetos serem feitos de metais. Os prejuízos decorrentes da corrosão são causados pela reposição do material que envolve consumo de energia, poluição e extração de minério não renovável passando por gastos com construção e manutenção ocasionados por deterioração de equipamentos industriais e residenciais. Por estas razões pode-se perceber a importância dos avanços da ciência no sentido de aumentar a proteção contra a corrosão.

Um dos métodos mais utilizados para a proteção de metais é a aplicação de polímeros na forma de tintas, normalmente contendo pigmentos na sua formulação. Outras formas de aplicação de polímeros também têm sido propostas, como por exemplo a deposição de filmes contínuos de polímeros condutores eletrônicos (PCE) [1,2]. Dentre os PCE estudados, a polianilina vem ganhando importância devido as propriedades que apresenta.

Na década de 80 David DeBerry [3] registrou em seus estudos, que um filme de PANi depositado sobre o aço inoxidável retardava sua corrosão em soluções contendo íons perclórico. O mecanismo que envolve este tipo de proteção encontra-se fundamentado nas propriedades oxi-redutoras da PANi, que, quando em contato com o metal oxidável num meio conveniente pode-se reduzir espontaneamente provocando a oxidação da superfície metálica e, muitas vezes sua passivação. Além deste processo a PANi possui a capacidade de se reoxidar pelo contato com o oxigênio mantendo este processo contínuo, o que dá a estes filmes a capacidade de proteção contra a corrosão por longos tempos [4,5,6].

As vantagens deste novo processo frente aos processo convencionais de proteção são muitas, pelo fato destes filmes serem de baixo custo, não utilizarem metais poluentes como chumbo ou cromo em suas formulações, serem capazes de

proteger anodicamente, entre outras. Entretanto filmes de PANi formados a partir de sua solução em NMP, apresentam propriedades mecânicas inadequadas e mostram-se frágeis e quebradiços quando em contato com soluções aquosas. A melhoria nas propriedades mecânicas é normalmente obtida através da incorporação de compostos conhecidos como plastificantes.

Este estudo compreende a otimização das propriedades do filme desde a determinação das melhores condições de incorporação do agente plastificante e do dopante ao filme em relação a sua compatibilidade e quantidade relativa, das condições de confecção do filme para retirada do solvente e para a interação do plastificante com a PANi, passando pela caracterização destes filmes até a avaliação de suas propriedades protetoras contra a corrosão do aço carbono. Foi ainda sugerido um mecanismo para explicar o aumento da propriedade de barreira física do filme, a qual é proporcionada pela união do plastificante à PANi, favorecida pelo tratamento térmico no momento da confecção do filme. Este mecanismo foi baseado nos resultados práticos e ensaios de caracterização dos filmes.

1.1. POLÍMEROS CONDUTORES

1.1.1. POLIANILINA

Dos polímeros condutores conhecidos a PAni é um dos que apresenta o maior potencial para aplicações tecnológicas [7,8,9,10] devido a suas características como: baixo custo de polimerização [11], estabilidade térmica e ambiental, simplicidade de síntese [12], baixo custo do monômero, condutividade [13], solubilidade entre outras. A PAni é um polímero sintetizado por via química ou eletroquímica a partir do seu monômero, a anilina. A polimerização da anilina pode ser conduzida em solução ácida, produzindo-se uma reação com alto rendimento e um polímero com altos níveis de condutividade [14,15]. Derivados da PAni podem ser sintetizados a partir de monômeros modificados ou por modificações feitas com tratamentos posteriores a PAni [16,17].

1.1.1.1. ESTRUTURA DA POLIANILINA

A composição química da PAni foi registrada por Kang *et al* [18]. Ela é constituída de anéis benzênicos e quinóides ligados a átomos de nitrogênio. Sua representação é mostrada na Figura 1.

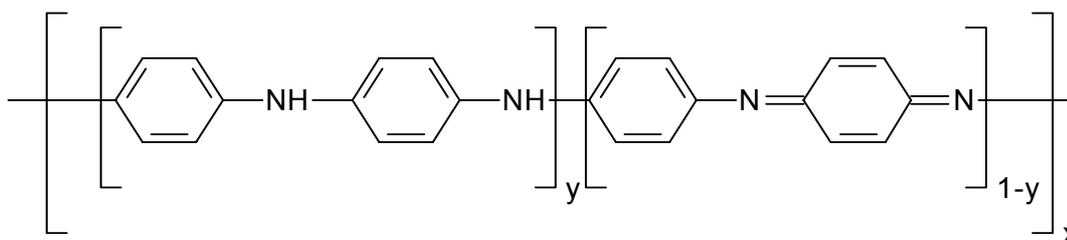


Figura 1 – Fórmula estrutural plana da polianilina.

1.1.1.2. ESTADOS DE OXIDAÇÃO

A PAni em particular pode apresentar vários estados de oxidação, uma vez que a relação entre os grupos reduzidos e os grupos oxidados pode variar de 0 a 1 isto é, $0 < y < 1$ [19], conforme esquema apresentada na Figura 1.

Três estados bem distintos de oxidação são definidos para a PAni. leucoesmeraldina (estado totalmente reduzido, $y = 1$), esmeraldina (estado 50% oxidado/reduzido, $y = 0,5$), e pernigranilina (estado totalmente oxidado, $y = 0$) [20].

1.1.1.3. FORMA PROTONADA

A PAni pode ser protonada ou dopada quando tratada com soluções ácidas ou substâncias específicas. A protonação ou dopagem que é a ligação dos ânions e cátions na cadeia, se dá preferencialmente nos sítios imina ($-N=$). O processo de dopagem está representado na Figura 2.

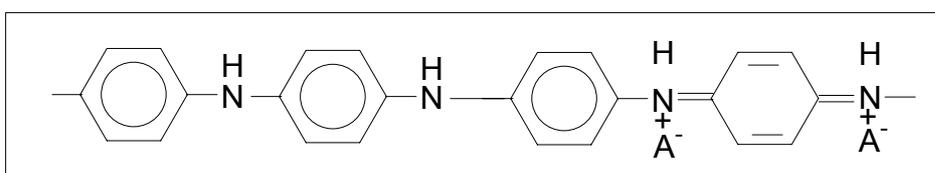


Figura 2 - - Representação da polianilina protonada, onde A⁻ representa o ânion do ácido.

1.1.1.4. SOLUBILIDADE DA POLIANILINA

Várias técnicas e métodos físico-químicos foram desenvolvidas por muitos autores para aumentar o grau de solubilização da PAni: a formação do sal do polímero usando um agente dopante [21], o uso combinado de soluções [22], tratamento com banho de ultra-som por tempo prolongado e temperatura elevada e o uso de sal adicionado ao solvente [23].

A solubilização da PAni é influenciada pelo ácido dopante grau de conversão da polimerização e tipo de solvente [24,25].

1.1.1.4.1. MASSA MOLAR

O aumento da massa molar da PAni da ao polímero uma maior condutividade, porém sua solubilidade tende a diminuir [26].

A solubilidade da PAni dopada com CSA depende da massa molecular do polímero. Mattoso registrou massa molecular menor que 3.000 g/mol [23] para PAni solúvel em acetona, entretanto para amostras com massa molar de 50.000 g/mol sua solubilização deve ser realizada em NMP.

1.1.1.4.2. ÁCIDO DOPANTE

O ácido dopante utilizado para dopar a PANi exerce grande influência sobre suas propriedades. A dissolução da PANi na sua forma condutora em solventes orgânicos é possível pela dopagem com o uso de ácido protônico funcional com grande massa molar. Estes ácidos protônicos são geralmente indicados como $H^+ (M^- - R)$, onde H^+M^- é um grupo ácido protônico como ácido carboxílico, ácido sulfônico, etc e R é um grupo orgânico. O contra-íon ($M^- - R$) que contém o grupo funcional R é preferido para ser compatível com o solvente orgânico não polar ou fracamente polar [27].

1.1.1.4.3. EFEITO DO SOLVENTE

A solubilidade da PANi na sua forma protonada depende da interação entre a PANi, o ácido dopante e o solvente. Na forma não protonada (isolante), a PANi pode ser mais facilmente dissolvida em dimetilformamida (DMF), NMP, mas estudos realizados por Cao *et al* [15] mostraram que o polímero pode ser solúvel em m-cresol, xileno ou ácido fórmico, após protonação em ácidos específicos.

As espécies orgânicas que dissolvem a PANi na sua forma protonada geralmente podem ser divididas em dois grupos:

tipo 1 : O grupo dos solventes que compreende substâncias com forte ligação por pontes de hidrogênio, como por exemplo: cresóis, fenóis, trifluoretanol, dimetilsulfóxido, NMP, ácido fórmico e alguns ácidos. Estas substâncias são capazes de dissolver rapidamente a PANi na sua forma totalmente protonada.

tipo 2 : É o grupo dos solventes que não formam ligações de hidrogênio ou formam fracas ligações de ponte de hidrogênio, como: tolueno, xileno, clorofórmio, entre outros.

1.1.1.5. PROCESSAMENTO DA PANI

Os métodos de processamento de polímeros convencionais permitem transformar a estrutura física destes materiais, moldando-os em bens desejáveis através da utilização de calor, esforço mecânico e solubilização. No caso dos polímeros condutores, esta transformação é dificultada, pois eles são infusíveis e pouco solúveis. Apesar da dificuldade de processamento que os polímeros

condutores apresentam, estes tem sido empregados em aplicações tecnológicas de metalização de plásticos[28,29], proteção contra a corrosão [30,31,32,33,34], entre outras. No caso da PANi, seu processamento está baseado principalmente na solubilidade que apresentam e na mistura física com outros polímeros. Desta maneira pode-se formar blendas ou compósitos condutores e processáveis [35] utilizando as propriedades elétricas dos polímeros condutores e as boas propriedades mecânicas dos polímeros convencionais.

1.1.1.5.1. FILMES DE PANI

Filmes de PANi podem ser formados por duas maneiras diferentes. Pelo método eletroquímico ou químico. Pelo método eletroquímico, o filme é formado sobre o substrato no momento de sua polimerização a partir da solução do monômero. Pelo método químico, o filme é formado a partir da deposição da solução do polímero sobre o substrato e a conseqüente evaporação do solvente. Ambos os métodos podem produzir filmes com boa aderência a substratos metálicos como ferro, platina, aço e outros [36,37].

1.1.2. PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Nos materiais metálicos o processo de corrosão é ocasionado por reações eletroquímicas e químicas que obedecem a princípios bem estabelecidos. As reações envolvidas neste processo conhecidas como oxi-redução envolvem a troca de elétrons entre duas espécies diferentes. Muitos métodos são propostos para inibir ou retardar a velocidade destas reações, e consistem basicamente em modificar o meio corrosivo ou aplicar um revestimento protetor sobre o metal.

A modificação do meio corrosivo pode ser feita por meio de agentes inibidores, que são substâncias ou misturas de substâncias capazes de reduzir ou eliminar a corrosão quando presentes no meio, pela adsorção destas ao metal ou pela reação com o produto das reações anódicas ou catódicas.

A proteção por meio de revestimentos pode por sua vez ser feita de diversas formas. A cobertura por revestimentos metálicos podem ser feitos com metais ou ligas metálicas mais nobres que o metal base ou por metais menos nobres que o metal base, também conhecidos como revestimentos de sacrifício.

A forma talvez mais utilizada para proteção contra a corrosão, consiste em aplicar um revestimento orgânico o qual tem a função básica de isolar o metal base do meio além da função decorativa.

Observa-se entretanto que alguns metais apresentam um comportamento diferente do que seria esperado, não apresentando corrosão em meios propícios para isto. Diz-se nestes casos que o metal sofreu outro fenômeno, conhecido pelo nome de passivação. A passivação não impede o metal de se oxidar, mas diminui consideravelmente sua velocidade de oxidação em determinados meios, devido a formação de uma camada de óxido protetora na sua superfície. Esta camada formada é delgada, insolúvel e não-porosa e atua como uma barreira entre o metal e o meio.

1.1.2.1. PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO UTILIZANDO PANI

O desenvolvimento das pesquisas no combate a corrosão, associada a preocupação com o meio ambiente, tem conduzido a alterações nas formulações de revestimentos de forma a substituir metais pesados como cromo e chumbo pela estratégia de empregar polímeros intrinsecamente condutores como componentes chave [38,39,40,41,42,43].

Desde que DeBerry [3] em 1985 observou uma acentuada diminuição na velocidade de corrosão em meio ácido perclórico do aço inoxidável, quando este foi coberto por uma camada de PANi, muitos autores tem se esforçado para explicar este fenômeno.

A PANi é um condutor elétrico devido ao sistema de insaturação que apresenta. Associado a esta propriedade ela é capaz de sofrer reações de oxirredução quando em contato com metais, o que permite a PANi de formar um filme de óxido passivo sobre estes.

O potencial chave que a PANi oferece na proteção contra a corrosão é que seu revestimento é capaz de proteger o metal base mesmo se apresentar pequenas rachaduras. A base para este argumento é que sua cobertura ou filme é suficientemente capaz de estender o domínio da passividade para regiões sem cobertura do metal porém próximas ao filme.

As propriedades físicas, químicas e elétricas da PANi como alto peso molecular, baixo custo, processabilidade de filmes, formação de blendas, barreira física, aderência, condutividade elétrica e reações de oxi-redução, fazem da PANi um material extremamente atrativo para aplicação contra a corrosão de metais oxidáveis.

Muitos pesquisadores [40,41,44,92,109,112] observaram o comportamento de metais recobertos com um filme de PANi, e são unânimes em afirmar que a proteção contra a corrosão é devido a atividade elétrica destes filmes.

O princípio básico envolvido neste fenômeno está relacionado com as propriedades elétricas que a PANi apresenta. Uma vez em contato com um metal oxidável como o aço carbono, a PANi se reduz espontaneamente oxidando o aço e deslocando o potencial do metal para a sua região passiva, formando e mantendo um filme passivo entre o metal e a cobertura da PANi, dependendo do meio onde se encontram. Se ocorrer a passivação, a superfície metálica fica recoberta por uma camada devido ao acentuado efeito da polarização anódica. Disto resulta um campo elétrico o qual é oposto ao fluxo dos elétrons da superfície metálica para o meio oxidante, o qual irá retardar a velocidade de oxidação do metal, isto é, provocará uma diminuição na velocidade de corrosão [44,45,46].

1.1.2.2. REOXIDAÇÃO PELO OXIGÊNIO

A formação da camada protetora sobre o metal envolve a transferência dos elétrons deste para o filme de PANi. Esta reação de oxi-redução ocorreria até o momento em que toda a carga da PANi fosse consumida. Entretanto o processo de reposição da carga consumida pode ocorrer, o que permite manter o potencial do metal na região passiva por um longo ou indeterminado tempo. Esta reposição de cargas do polímero ocorre pela reação deste com o oxigênio. O processo de redução do oxigênio sobre o filme, oxida a PANi devolvendo a carga consumida na formação do filme passivo de óxido [47,48,49,50]. As reações envolvidas neste processo são apresentadas na Figura 3.

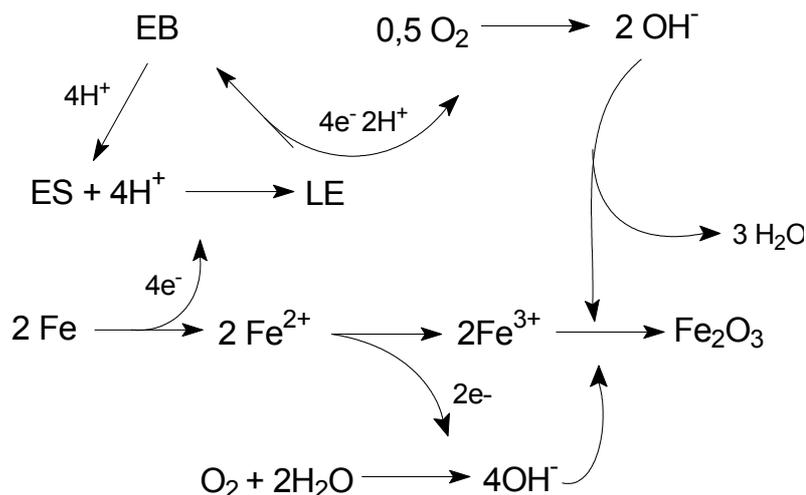


Figura 3 - Esquema das reações de oxidação-redução da PANi envolvendo ferro e oxigênio [48].

A Figura 3 mostra o esquema das reações envolvidas no processo de oxidação do ferro pela PANi. Segundo o esquema apresentado, o ferro se oxida primeiramente a Fe^{2+} pela participação da PANi na sua forma de esmeraldina (ES) e formará Fe_2O_3 com a participação de duas moléculas de água e uma de oxigênio. Na participação da PANi, ela é reduzida a leucoesmeraldina (LE) no momento da oxidação do ferro e se reoxida a esmeraldina (EB) com a participação do oxigênio que se reduz a íons hidróxidos. Por meio deste mecanismo proposto, a PANi se reduz quando em contato com o ferro ao mesmo tempo que este se oxida, e torna a se oxidar pela ação do oxigênio formando assim um ciclo contínuo.

Baseado na literatura, a qual tem revelado que a PANi apresenta propriedades capazes de serem utilizadas na proteção contra a corrosão, este estudo se propõe a explorar estas propriedades da PANi. As propriedades oxidorredutoras serão exploradas e controladas com a dopagem de TSA à PANi e as propriedades por efeito barreira, serão melhoradas com a adição do plastificante DDPH ao filme.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. SÍNTESE

O monômero anilina da Aldrich foi bidestilado sob atmosfera de N_2 e armazenado em refrigerador em presença de zinco metálico. Metóxianilina da Aldrich foi destilada e utilizada após destilação. Foram utilizados HCl, $(NH)_2S_2O_8$ P.A. da Reagen, solução 0,1M de hidróxido de amônia e água desmineralizada. A síntese do plastificante ácido fosfórico monocardinal (MCPA) foi feita a partir da modificação do DDPH segundo a literatura [51] e está resumida na Figura 4.

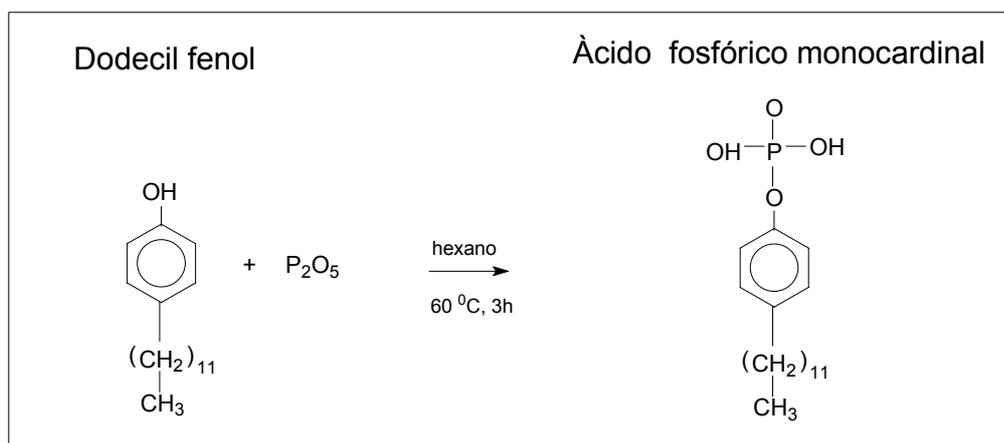


Figura 4 - Síntese do ácido fosfórico monocardinal.

2.2. SOLUÇÃO

A PANi foi solubilizada a 2% p/v em NMP, 99%. A dopagem foi feita com os ácidos p-tolueno sulfônico (TSA) purificado por recristalização e clorosulfônico, dodecilbenzenosulfônico, fluorsulfônico, metasulfônico e trifluorsulfônio com grau P.A. A agitação foi feita em banho de ultra som por 15 minutos.

2.3. PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE METÁLICA

A superfície do aço AISI 1010 (com a percentagem dos seguintes elementos: C= 0,08 – 0,13 , Mn= 0,3 – 0,6 , P= máximo 0,04 e S= máximo 0,05) foi lixada com lixa 1200 e após lavada com água destilada, acetona e seca em estufa a 100 °C por 30 minutos. A platina foi depositada sobre vidro pelo método de deposição á vácuo e guardada sob argônio até o momento de sua utilização.

2.4. MEIO ELETROLÍTICO

Para as soluções foram utilizadas HCl P.A. e NaCl 99% da Nuclear. Os estudos foram feitos em uma célula de vidro mantendo uma área de contato de 1 cm² e anel de borracha para a vedação (Figura 5). O eletrodo de referência marca Radiometer analytical foi de calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo uma tela de platina com 99,99%. Todos os potenciais foram informados em relação ao ECS.

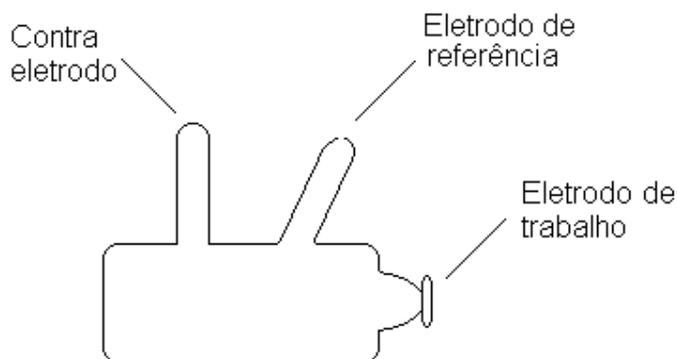


Figura 5 - Cuba eletrolítica

2.5. FORMAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram formados a partir da solução de PAni em N-metil pirrolidinona (NMP) aditivada ou não com plastificante e/ou dopante. A solução foi depositada por meio de um pincel sobre o substrato o qual foi acoplado a um equipamento desenvolvido no laboratório, que tinha como função girá-lo a 200 rpm, com o objetivo de uniformizar a espessura do filme. Sobre o corpo de prova foi soprado ar aquecido a 40°C para pré-secar a solução, e formar uma camada superficial sólida de filme. A

seguir ele foi colocado em estufa a uma temperatura de 200°C sob vácuo por 1 hora. Os filmes apresentaram uma espessura média de 10 μm .

2.6. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Todos os ensaios de voltametria cíclica foram conduzidos sobre aço ou platina a uma velocidade de varredura de 20 mV/seg entre -0,2 e 1,2 V, com exceção do ensaio contínuo até 100 ciclos. As correntes foram medidas a 1,2 V ao final do 3º ciclo por livre escolha. A área exposta dos eletrodos foi sempre 1 cm². Nestas condições foi possível traçar os ciclos com boa definição dos seus respectivos picos.

2.7. EQUIPAMENTOS

2.7.1. POTENCIOSTATO

Foi utilizado um potenciostato EG&G PAR modelo 363, controlado por um programador EG&G Parc modelo 175 acoplado a um registrador XY Kipp & Zonen modelo BD90, para registrar os ensaios de voltametria cíclica.

2.7.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS)

A análise química elementar dos filmes de PANi foram feitas em um aparelho de ESCA XPS modelo SSI X 100, fonte de alumínio monocromática Al K α de 1486,6 eV, tamanho do spot de 600 micrômetros, pressão inferior a 10⁻⁹ torr e ângulo de incidência de 90°.

2.7.3. ESPECTROSCOPIA ULTRA VIOLETA-VISÍVEL

Os espectros de UV-vis da solução e dos filmes depositados sobre vidro foram feitos num espectômetro Perkin Elmer modelo Lambda 2, para determinar os estados de oxidação da PANi.

2.7.4. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho foram obtidos por transformada de Fourier (FTIR) ex-situ por reflexão dos filmes depositados sobre aço carbono e platina. Este ensaio foi utilizado para O equipamento utilizado foi um Nicolet spectrometer modelo Magna 860.

2.7.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica Raman permite determinar a estrutura molecular dos compostos e identificar suas substâncias através da detecção da energia emitida pela variação da polaridade por excitação laser.

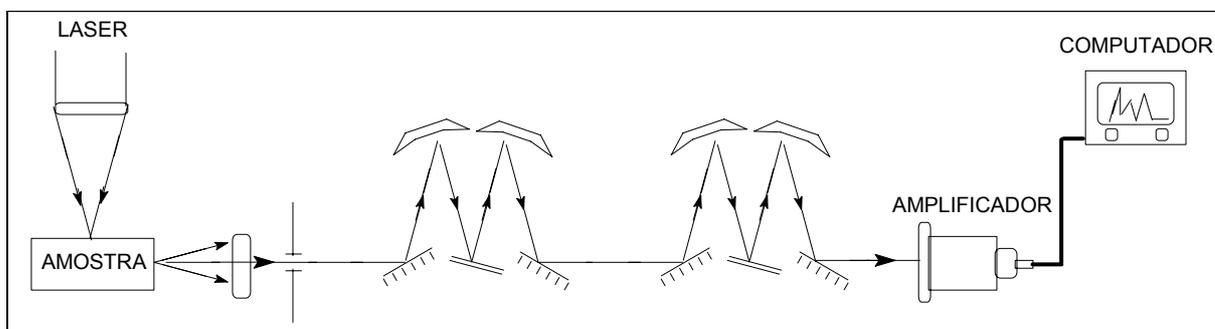


Figura 6 - Princípio do Raman multicanal

É uma técnica que permite analisar substâncias puras ou pouco diluídas. Para obter os espectros pela técnica Raman foi utilizado um equipamento Dilor x-y equipado com um detector multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier. Foi utilizado comprimento de onda de 632,8 nm (laser vermelho).

2.7.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A técnica de análise termogravimétrica (TGA) avalia quantitativamente a perda de massa em função da temperatura. O material a ser analisado é submetido a uma elevação de temperatura ao mesmo tempo em que é pesado, registrando assim a variação de peso ao longo da análise. Neste trabalho a técnica foi utilizada para determinar a quantidade de solvente residual contido no filme. Foi utilizado um

aparelho da TA Instruments modelo TGA 2050. A variação de temperatura foi entre 20 e 200 °C com uma taxa de 20 °C/min.

2.7.7. ESPECTROMETRIA DE MASSA

A técnica de espectrometria de massa permite analisar a massa molecular das substâncias. A substância é submetida a um bombardeamento laser que irá separá-la em moléculas neutras ou iônicas. As moléculas então separadas são detectadas por métodos clássicos conforme sua massa. Foi utilizado o equipamento Carlos Erba Instruments, modelo QMD 1000, com modo de ionização EI^+ 70 eV e analisador quadripolar. A técnica utilizada foi por injeção direta na qual a substância não passa pela coluna cromatográfica.

2.7.8. GOTA DE MERCÚRIO

Esta técnica é utilizada medir a resistência elétrica dos filmes depositados sobre aço AISI 1010. Consiste em depositar mercúrio sobre o filme de PAni numa área de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$. A medida elétrica é feita entre o substrato (aço) e o mercúrio através de um multímetro ligado a estes polos.

2.7.9. CÂMARA ÚMIDA E NÉVOA SALINA

Os ensaios aceleradas de corrosão foram feitos em uma câmara de névoa salina marca Bass modelo USC segundo norma ASTM B 117e câmara úmida marca Bass modelo UK segundo norma ASTM D 2247.

2.7.10. ADERÊNCIA

Os testes de aderência foram realizados conforme a norma DIN 53151. Os ensaios consistem em fazer 6 cortes horizontais e 6 cortes verticais perpendiculares entre si sobre o filme. A seguir aplicar uma fita adesiva da marca 3M sobre esta superfície e puxar rapidamente. A avaliação da aderência é feita pela quantidade de partes que permaneceram aderidas ao substrato ou que foram arrancadas, quantificando-as percentualmente. Atribuiu-se 100% de aderência para o filme que não apresentou nenhuma parte destacada.

2.7.11. SOLUBILIDADE

As pesagens dos reagentes e os ensaios gravimétricos de solubilidade foram feitos com auxílio de uma balança Sartorius com precisão de 0,0001 grama.

2.7.12. ESPESSURA

As espessuras dos filmes foram medidas com o auxílio de um aparelho de medidor de espessura de filmes não condutores ou não magnéticos feitos sobre aço ou ferro do tipo Fischer modelo Dualscope MP20.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Muitos trabalhos tem sido desenvolvidos [52,53,54,55,56] na exploração e explicação das propriedades protetoras da PANi contra a corrosão. Os filmes de PANi uma vez depositados sobre metais oxidáveis, dependendo do meio onde se encontram, podem desenvolver o processo de passivação protegendo o metal contra a corrosão.

Os trabalhos foram iniciados pela determinação das condições de formação dos filmes de PANi dedopados, isto é, na sua condição isolante. Os parâmetros de tempo e temperatura para formar filmes isentos de NMP foram determinados por referências técnicas de caracterização (TGA) e ensaios de comportamento eletroquímico (voltametria cíclica). Filmes de PANi preparados a partir de sua solução em NMP são quebradiços e frágeis quando nenhum resíduo de NMP estiver presente no filme. Resíduos de NMP presentes em filmes de PANi, agem como um lubrificante para as moléculas do polímero melhorando suas propriedades mecânicas. Por outro lado, a presença de NMP diminui as propriedades de proteção contra a corrosão destes filmes, pelo fato deste solvente ter muita afinidade com a água. Para melhorar as propriedades mecânicas da PANi buscando aumentar a proteção contra a corrosão, foram feitos filmes isentos de NMP e plastificados com um agente plastificante específico, o dodecil fenol (DDPh). Foram ensaiadas várias quantidades de DDPh para os filmes de PANi, e a melhor opção foi estabelecida em 5% (PANi-DDPh 5%).

Na Figura 7 estão apresentadas as fotografias obtida por microscopia óptica dos filmes de PANi pura e PANi-DDPh 5% sem resíduo de NMP (tratados a 200°C sob vácuo) após contato com solução aquosa de NaCl 3,5% por 15 minutos.

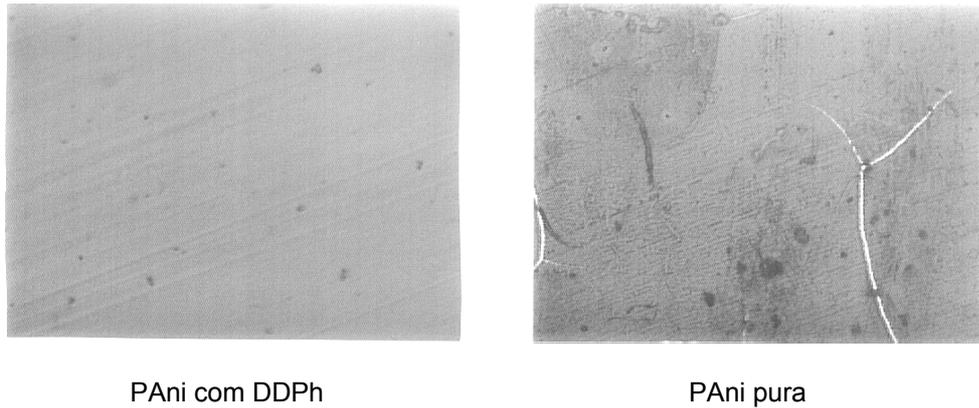


Figura 7 – Microscopia óptica dos filmes de PANi secos a 200°C sob vácuo após 15 minutos em contato com solução aquosa de NaCl 3,5%. Aumento 100 vezes.

A presença do DDPH junto a PANi, melhora suas propriedades mecânicas de maneira a impedir que o filme se rompa quando entra em contato com a solução aquosa, o que não ocorre com o filme de PANi pura, seco por 1 hora sob vácuo. O DDPH age no sentido de plastificar a PANi, isto é, facilitando a mobilidade entre as cadeias do polímero, o que aumenta a resistência mecânica do filme polimérico. Neste trabalho são apresentados estudos e avaliações dos filmes de PANi-DDPh utilizados na proteção contra a corrosão do aço.

3.1. PANI COM DDPH

O papel do solvente é muito importante no método químico de formar filmes de PANi. Entre as propriedades mais importantes para a aplicação contra a corrosão estão o grau de solubilidade e a volatilidade do solvente. Devido a sua boa solubilidade, muitos autores tem se dedicado a investigar filmes de PANi feitos a partir de sua solução em NMP [57,58,59,60]. Discutiremos neste capítulo os efeitos do NMP residual presente nos filmes de PANi-DDPh 5% em relação a proteção contra a corrosão.

3.1.1. TEMPERATURA DE SECAGEM

As condições de evaporação do solvente foram inicialmente estudadas. Os filmes ficaram em estufa a temperaturas de 60, 100, 140 e 200 °C sob vácuo por um tempo de 15 horas. Após foi avaliado seu comportamento eletroquímico pela técnica

de voltametria cíclica em solução de HCl 0,1M conforme método descrito na seção 2.6. A Figura 8 ilustra o terceiro ciclo desta varredura. A varredura de retorno percorre um caminho com valor mais baixo de densidade de corrente (histere), porém não é mostrada na figura devido ao valor da escala. Os filmes confeccionados a temperaturas mais baixas apresentaram maior valor de densidade de corrente. O melhor resultado ou mais baixo valor foi apresentado pelo filme confeccionado a 200°C. Estes resultados mostram que há um aumento na dificuldade a passagem de corrente proporcional a temperatura de confecção dos filmes ou em outras palavras houve um aumento nas propriedades de barreira física dos filmes, o que caracteriza a queda ôhmica destes filmes isolantes.

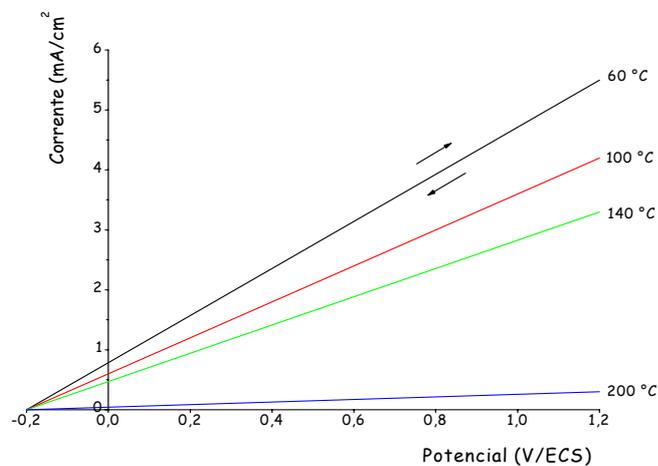


Figura 8 – Voltametria cíclica dos filmes de PANi-DDPh confeccionados sobre aço AISI 1010 por 15 horas a diferentes temperaturas, ao 3º ciclo em solução de HCl 0,1M com velocidade de varredura de 20 mV/Seg e uma área de eletrodo de 1 cm².

3.1.2. TEMPO DE SECAGEM DO SOLVENTE

Os filmes de PANi-DDPh 5% foram aquecidos em tempos diferentes e analisados pela técnica de análise térmica, com o objetivo de avaliar a quantidade de solvente (NMP) retido nos filmes após aquecimento a 200°C por 15, 30 e 60 minutos. Os resultados mostram que o filme que permaneceu na estufa pelo período de 15 minutos apresentou perda de 11,1 % em peso e o filme que restou na estufa por 30 minutos apresentou uma perda de 4,4%. Esta perda percentual em peso de resíduos representa o solvente (NMP) que não foi retirado no processo de secagem. Por outro lado para o filme que permaneceu na estufa nestas mesmas condições

porém por um tempo de 60 minutos, o resíduo foi de 1,6%. Os termogramas destes resultados estão apresentado na Figura 9,10 e 11. As diferenças dos picos que aparecem nos três espectros são atribuídos as variações das diferentes amostras.

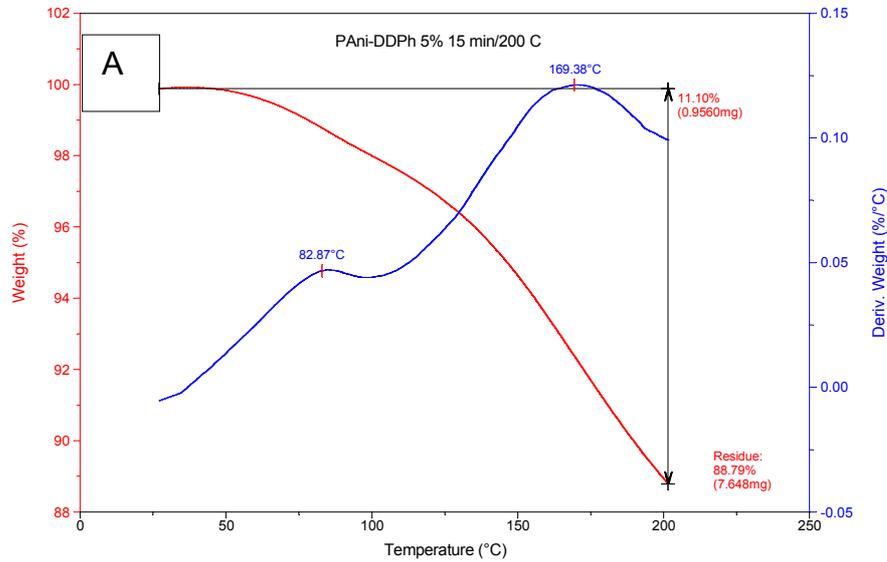


Figura 9 - Termograma do filmes de PANi-DDPh 5% confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200 °C 15 minutos com velocidade de varredura de 20 °C / minuto.

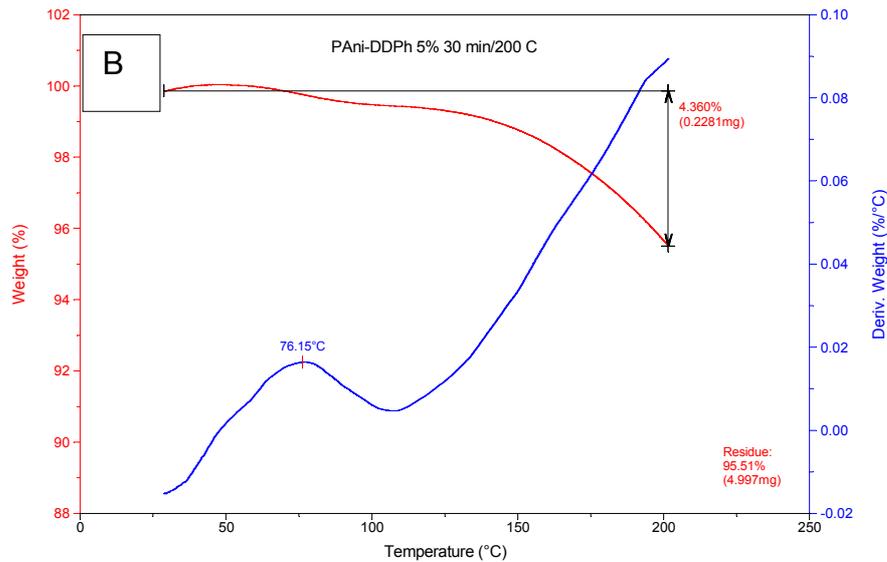


Figura 10 - Termograma do filmes de PANi-DDPh 5% confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200 °C 30 minutos com velocidade de varredura de 20 °C / minuto.

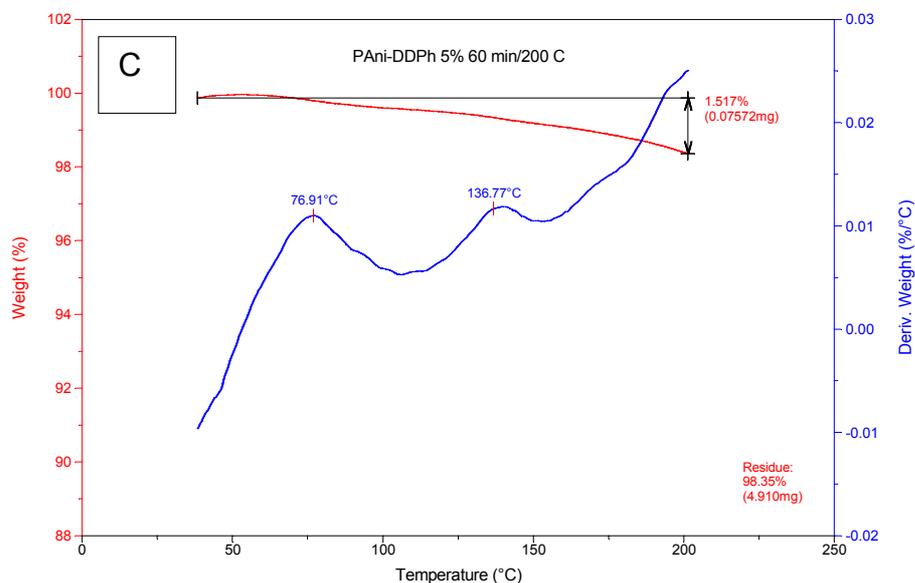


Figura 11 - Termograma do filmes de PANi-DDPh 5% confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200 °C 60 minutos com velocidade de varredura de 20 °C / minuto.

No caso do filme aquecido por 15 minutos o primeiro pico da derivada aparece a 82 °C quando nos demais filmes este valor de temperatura é de 76 °C. Esta diferença pode estar relacionada com a diferença das amostras feitas pelo método experimental utilizado neste trabalho

A Figura 12 apresenta o comportamento eletroquímico dos filmes de PANi-DDPh 5% secos a 200 °C em diferentes tempos. O filme seco por 60 minutos apresentou a menor densidade de corrente, o que mostra que quanto menor a quantidade de NMP que estiver presente no filme maior o seu efeito protetor por barreira física. Através dos resultados obtidos neste ensaio, podemos relacionar o efeito barreira com a quantidade de NMP contida no filme. O NMP, pelo fato de ser um solvente que tem afinidade com a água, permitirá a migração de íons em direção ao substrato, estabelecendo assim uma troca iônica entre este e a solução. Desta forma os filmes de PANi-DDPh 5% aumentam o seu efeito barreira quando a quantidade de NMP diminuir no filme.

Para observar o fenômeno da dissolução dos filmes de PANi pura e PANi-DDPh 5%, estes foram colocados em NMP após secagem a 200 °C em diferentes

tempos. Somente a PANi pura seca por 15 minutos foi solubilizada. Os demais filmes e secos por mais tempo não se solubilizaram nem sob agitação por 1 hora em ultra som. Isto mostra que quando o solvente NMP é retirado do filme de PANi ou nele há DDPH, este se reestrutura de tal maneira, que não permite mais que o solvente possa se reintroduzir no filme a ponto de dissolvê-lo novamente.

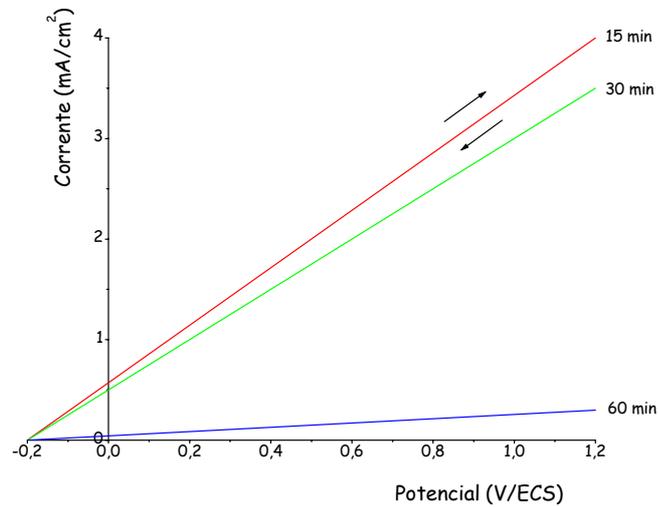


Figura 12 -. Voltametria cíclica dos filmes de PANi-DDPh-5% confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200 °C em tempos diferentes, ao 3° ciclo em solução de HCl 0,1M com velocidade de varredura de 20 mV/Seg e área de eletrodo de 1 cm².

A aderência dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% secos a diferentes temperaturas foram avaliadas e estão apresentadas na Tabela 1. Pelo método utilizado, a aderência não apresentou modificações em relação ao tempo de secagem ou a presença de NMP junto à PANi e PANi-DDPh 5%.

Tabela 1 - Aderência dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% aquecidos a 200°C / 30 inHg por diferentes tempos.

Tempo	PAni pura	PAni-DDPh 5%
15 min	90 %	70 %
30 min	90 %	70 %
60 min	90 %	70 %

3.1.3. NATUREZA QUÍMICA DO PLASTIFICANTE

O DDPH é uma molécula composta por uma parte alifática constituída de doze carbonos e outra aromática, representada na Figura 13. A parte aromática apresenta o grupamento OH ligado ao anel o qual é um grupamento com características eletronegativas e capaz de formar ligações de atração com o aço. O grupamento alifático é composto unicamente por carbono e hidrogênio, o qual pode auxiliar a movimentação das cadeias da PANi, por um processo de lubrificação.

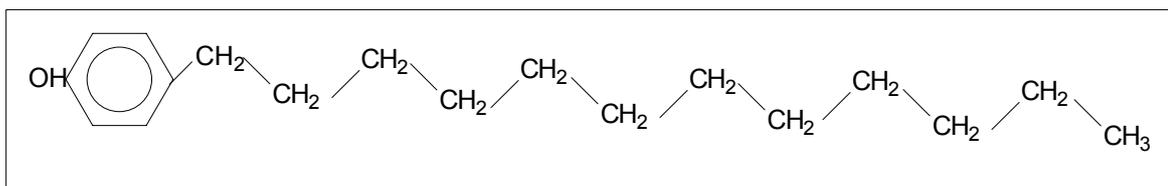


Figura 13 – Fórmula estrutural plana da cadeia do dodecil fenol (DDPh).

Para estudar a influência em separado das partes da cadeia do DDPH na melhoria das propriedades dos filmes, foram misturados à PANi as partes alifática (tetradecano) e aromática (fenol), e avaliado o comportamento de seus filmes.

Os resultados de voltametria cíclica destes ensaios estão apresentados na Figura 14. Observa-se que nem a fração alifática nem a aromática sozinhas ou juntas adicionadas ao filme de PANi, conseguem atingir a mesma densidade de corrente do filme de PANi-DDPh. A alteração nas propriedades da PANi causadas pelo DDPH, é conseqüência do efeito sinérgico entre a parte alifática e aromática ligadas quimicamente.

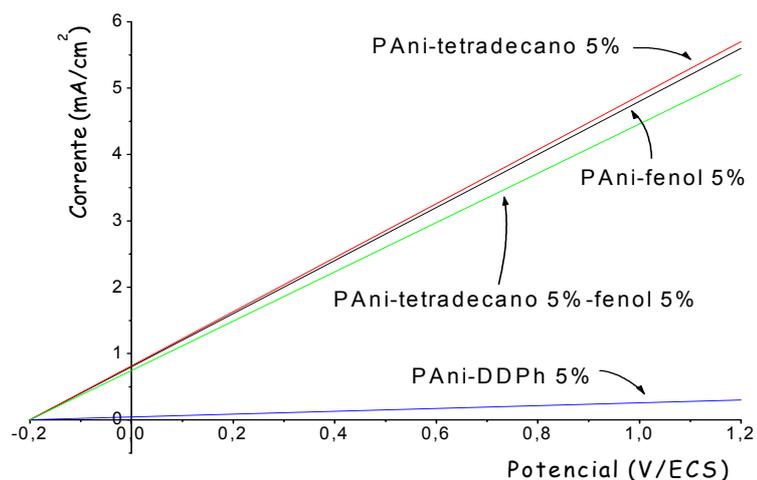


Figura 14 - Voltametria cíclica dos filmes de PANi-DDPh 5%, PANi-tetradecano 5%, PANi-fenol 5% e PANi-tetradecano 5%-fenol 5% confeccionados a 200°C por 1 hora sobre aço AISI 1010, ao 3º ciclo em solução de HCl 0,1M com velocidade de varredura de 20 mV/Seg. e área de eletrodos de 1 cm².

A aderência destes filmes foi avaliada e está apresentada na Tabela 2. A maior aderência foi obtida com a PANi e tetradecano. A influência que o tetradecano exerce sobre a PANi está relacionada com a mobilidade de suas cadeias. O tetradecano por ser um hidrocarboneto de baixo peso molecular, facilita a movimentação das moléculas de PANi pelo efeito lubrificante, o que por sua vez permite uma melhor aproximação destas com a superfície metálica, resultando em maior aderência do filme com o substrato. A presença de DDPH assim como o fenol, desfavorecem a adesão da PANi com o substrato. A razão deste desfavorecimento está provavelmente vinculada a ligação do fenol com a cadeia de PANi. Esta hipótese será analisada nos capítulos seguintes.

Tabela 2 - Aderência dos filmes de PANi feitos sobre aço AISI 1010 a 200 °C.

Filmes	Aderência (%)
PAni-tetradecano 5%	100
PAni	90
PAni-tetradecano 5%-fenol 5%	90
PAni-fenol 5%	80
PAni-DDPh 5%	70

A capacidade que estes filmes apresentam em permitir a passagem de corrente, foi avaliada pela medida de resistência dos filmes pelo método de gota de mercúrio antes e após 3 ciclos destes filmes entre $-0,2$ e $1,2$ V a 20 mV/seg. em solução de HCl $1M$. Os resultados estão apresentados na Tabela 3. Observa-se, que tanto a parte aromática do plastificante quanto a alifática sozinhas ou juntas, diminuem em torno de duas ordens de grandeza sua resistência após a varredura de potencial em HCl. Isto indica que estes filmes são de certa maneira permeáveis a solução de HCl, o que lhes permite que sejam dopados por esta solução e consequentemente diminuam sua resistência elétrica. A PAni com DDPH por outro lado, apresentou menor variação de resistência elétrica, mostrando que o DDPH melhora as propriedades de barreira do filme.

Tabela 3 - Resistência elétrica dos filmes de PAni confeccionados sobre aço AISI 1010 a $200^{\circ}C$, antes e após ciclagem entre $-0,2$ e $1,2$ V em HCl $1M$.

Filmes	Antes ciclo em HCl (Ω)	Após 3 ciclos em HCl (Ω)
PAni-tetradecano 5%	5×10^6	$2,1 \times 10^4$
PAni	2×10^7	$0,7 \times 10^4$
PAni-tetradecano5%-fenol5%	2×10^7	$0,6 \times 10^4$
PAni-fenol 5%	3×10^6	$1,7 \times 10^4$
PAni-DDPh 5%	1×10^7	5×10^6

3.1.4. TEOR DO PLASTIFICANTE

Foi avaliada a influência do teor de DDPH nas propriedades dos filmes de PAni, adicionando 2, 5, 10 e 20% de DDPH a PAni. Os filmes foram avaliados por técnicas eletroquímicas e aderência. A adição crescente de DDPH à PAni altera as características do filme modificando suas propriedades. Filmes de PAni-DDPh 20% são difíceis de serem formados, pois perdem a aderência ao substrato e tendem a se aglomerar separadamente em blocos. A importância em estabelecer a relação entre as propriedades mecânicas do filme e a quantidade de DDPH contido neste, é de importância fundamental para aumentar a proteção contra a corrosão destes filmes.

Os filmes foram analisados pela técnica de voltametria cíclica conforme descrito em 2.6 e são apresentados na Figura 15. O aumento da quantidade de DDPH adicionado à PAni é o responsável direto pelo aumento da barreira física do filme. Filmes com maior quantidade de DDPH apresentam uma maior resistência a passagem de corrente. O resultado do filme com 20% de DDPH foi semelhante ao filme com 10% de DDPH, provavelmente causada pela dificuldade de formação de filmes homogêneos quanto a espessura. As soluções de PAni com 20% de DDPH mostram ter baixa tensão superficial, o que dificulta sua aderência sobre o aço AISI 1010 formando um filme com espessura irregular depois de secos.

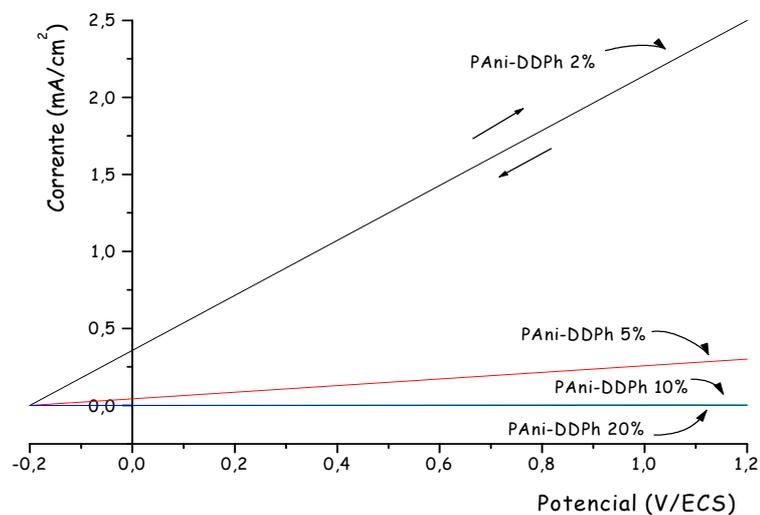


Figura 15 - Voltametria cíclica dos filmes de PAni com diferentes concentrações de DDPH confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200°C, ao 3º ciclo em solução de HCl 0,1M com velocidade de varredura de 20 mV/Seg e área de eletrodo de 1 cm².

O efeito barreira do filme, também foi investigado pela técnica de potencial de corrosão por tempo. Os resultados estão apresentados na Figura 16.

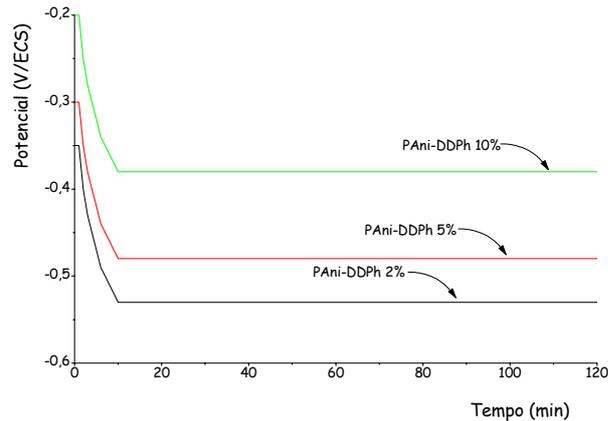


Figura 16 - Potencial de corrosão dos filmes de PANi plastificados com quantidades variadas de DDPH e confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200°C, em solução de NaCl 3,5% e área de eletrodo de 1 cm².

Pode-se observar que o potencial do sistema aço/PAni aumenta quanto maior for a quantidade de DDPH contida no filme. O filme com apenas 2% de DDPH apresentou valor de potencial igual a – 0,54 V ao passo que o filme com quantidade de 10% de DDPH apresentou potencial de – 0,38 V, para a solução de NaCl 3,5%. A elevação do potencial neste ensaio pode ser interpretada considerando que neste caso o filme formado é mais protetor e/ou menos poroso. Este deslocamento ocorre, porque a presença de DDPH nos filmes aumenta seu efeito barreira aos íons presentes na solução, dificultando sua interação com o substrato.

Nos primeiros instantes em que o sistema aço/PAni entre em contato com a solução, o potencial diminui rapidamente até um determinado valor a partir do qual se torna estável até o fim do ensaio. A diminuição do potencial ocorre devido aos poros existentes no filme, o que permite a passagem dos íons da solução ao substrato, possibilitando as reações de oxidação.

Apesar de filmes de PANi apresentarem melhores propriedades de proteção contra a corrosão quando DDPH está presente no filme, eles também apresentam perda na aderência ao substrato metálico. A aderência é diminuída proporcionalmente ao aumento da quantidade de DDPH no filme.

Sabe-se que a superfície do aço é composta de uma mistura de óxidos de ferro (Fe_xO_y, grupo funcional doador) e hidróxido de ferro (Fe(OH)₃, grupo funcional receptor). De acordo com a teoria eletrônica que relaciona a atração entre grupos

doadores e receptores, é possível obter-se uma boa aderência entre a superfície do aço e o filme de PAni [61]. A combinação do nitrogênio imina (=N-, grupo funcional doador) com o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, grupo receptor e o nitrogênio amina (-N-, grupo funcional receptor) com o Fe_xO_y grupo doador através da formação das ligações de hidrogênio =N...H-Of e -N-H...Of dão uma forte adesão do filme de PAni a superfície do aço. A diminuição da aderência entre os filmes de PAni-DDPh e o aço, provavelmente deve estar relacionada com a diminuição no número dos nitrogênios imina (=N-) do filme que interagem por meio de forças atrativas com a superfície metálica. Provavelmente ocorreu algum tipo de interação entre a cadeia do DDPH e a PAni que tenha alterado a eletronegatividade dos sítios amina e/ou imina, o que resultou como consequência numa diminuição de atração eletrostática entre estes sítios e o aço.

Pelo fato do filme ter perdido aderência quando DDPH é incorporado ao filme e o seu potencial mostrar-se mais elevado apresentando uma maior proteção, pode-se concluir que a barreira física do filme foi melhorada a tal ponto que conseguiu proteger o aço mesmo com diminuição de aderência. Os resultados de aderência dos filmes de PAni-DDPh com quantidades variadas de DDPH estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Aderência dos filmes de PAni-DDPh plastificados com quantidades variadas de DDPH feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

Filme	Aderência (%)
PAni	90
PAni-DDPh 2 %	90
PAni-DDPh 5 %	70
PAni-DDPh 10 %	60
PAni-DDPh 20 %	50

Os resultados apresentados na Tabela 4, mostram que a adição de 20% de DDPH diminui a aderência praticamente a metade quando comparada a aderência de 90% para os filmes de PAni pura. Este resultado é sem dúvida um

comportamento negativo para filmes que se propõe a proteger metais contra a corrosão.

Uma observação peculiar registrada para os filmes de PANi-DDPh com 10% ou mais de plastificante foi a diminuição do seu tamanho original após a secagem. Este fato pode ser observado a olho nú e está recostituído na Figura 17.

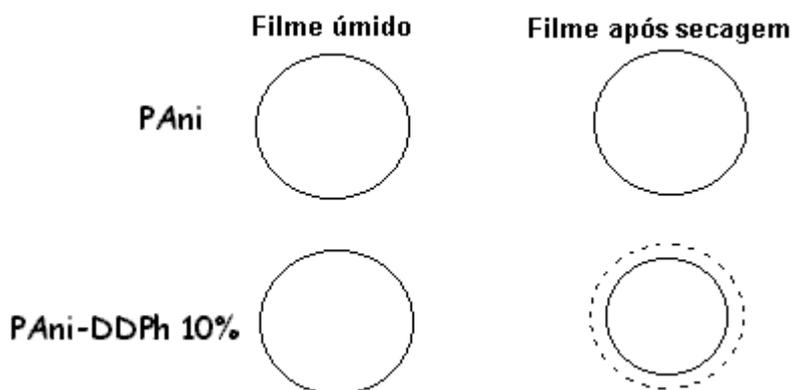


Figura 17 - Reconstituição das imagens dos filmes de PANi e PANi-DDPh 10% feitas sobre aço AISI 1010 antes e após tratamento térmico a 200°C.

Na Tabela 5 são apresentados os valores dos diâmetros dos filmes antes e após a secagem. Esta alteração no tamanho do diâmetro dos filmes com 10% de DDPH, mostra a influência do DDPH na PANi. A retração do filme está basicamente ligado a dois principais fatores: aderência e a força de atração molecular. A diminuição da aderência do filme ao substrato facilita seu deslocamento sobre o substrato, pois as forças que impedem isto são mais fracas, pela presença do plastificante ao filme. A força de atração entre as moléculas de PANi também foi alterada pela presença do DDPH. A contração do filme de PANi, revela que as moléculas de PANi estão de alguma maneira mais aproximadas. A acomodação molecular foi melhorada permitindo um mais perfeito empacotamento destas moléculas.

Estudos de Mac Diarmid et all [62] revelaram as mudanças conformacionais da PANi. A conformação da PANi é regida basicamente pela construção física da cadeia isto é, pela posição que ocupam no espaço os monômeros, formando uma cadeia mais ou menos enrolada e pelo ângulo entre os anéis adjacentes. A construção da cadeia é determinada no momento da polimerização restando poucas mudanças a serem feitas posteriormente. O ângulo entre os anéis ao contrário é

facilmente alterado pela transferência de energia integral intramolecular e a energia intermolecular. A energia intermolecular, conhecida como repulsão estérica entre anéis adjacentes, vai influenciar o ângulo do anel em relação ao plano C-N-C. A energia repulsiva de cada anel forçará o ajuste dos anéis no espaço de forma a encontrarem o mais baixo estado de energia. Esta combinação de ângulos entre os anéis da cadeia, vai determinar as condições de empacotamento do polímero, estabelecendo ao mesmo tempo o volume livre para a rotação dos anéis. A energia intermolecular é sensível a grupos ligados a cadeia, conforme foi observado com a adição do grupamento metóxi ao anel da anilina (toluidina) [63,64]. Este grupamento ligado a cadeia do polímero, aumenta a separação entre as cadeias pelo fato de aumentar o ângulo entre os anéis adjacentes[65]. Observou-se também que a presença do grupo metóxi diminui a energia centrada na ligação $\pi-\pi^*$ a qual favorece o estabelecimento dos anéis no plano [16]. É oportuno salientar que a politoluidina apresenta um grau de solubilidade bem maior que a PANi, segundo Mac Diarmid *et al* [62].

Tabela 5 - Diâmetro dos filmes de PANi e PANi-DDPh10% feitos sobre aço AISI 1010 antes e tratamento térmico a 200°C.

Filmes	Diâmetro do filme úmido	Diâmetro do filme seco
PAni pura	21 mm	21 mm
PAni-DDPh 10 %	20,5 mm	20 mm

A eletroatividade dos filmes de PANi foi analisada pela técnica de voltametria cíclica sobre platina e estão apresentados na Figura 18. Observa-se que os filmes que contém DDPH, apresentaram um comportamento diferente dos filmes de PANi, para qualquer quantidade de DDPH presente no filme. Os voltamogramas da Figura 18 apresentam duas reações de oxidação da PANi que ocorrem em torno de 0,3 V e 0,6 V. A primeira reação, representada pelo primeiro pico de oxidação, corresponde a formação do radical cátion o qual é precursor do produto originado nos valores próximos ao segundo pico. Na região do segundo pico ocorre a formação do anel quinona. Os respectivos picos de redução, representam o processo catódico. As

reações que envolvem o primeiro e segundo picos anódico estão esquematizadas na Figura 19.

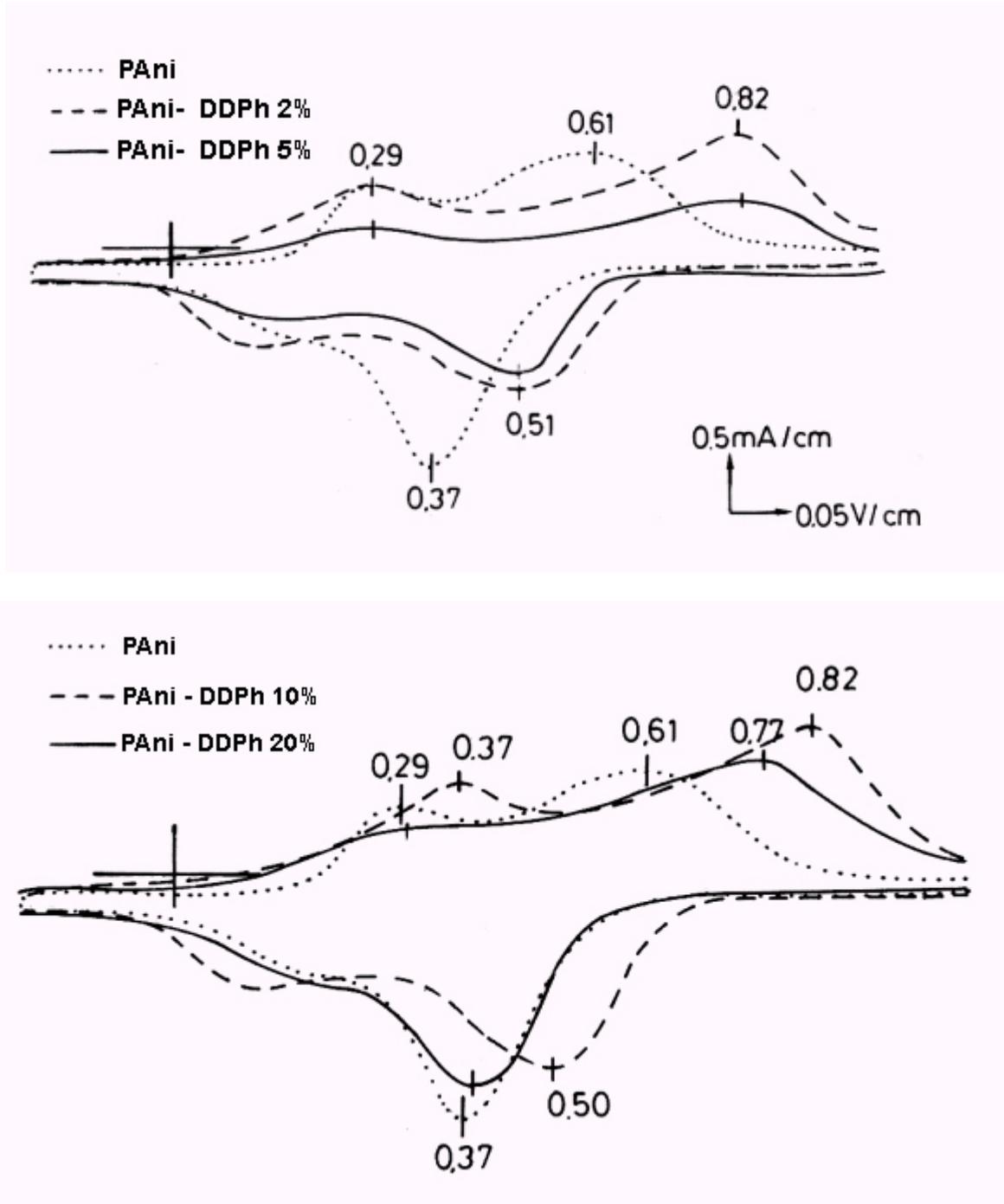


Figura 18 -. Primeiro ciclo dos filmes de PANi-DDPh com quantidades variadas de DDPH em HCl 1M feitos sobre platina a 200°C. Velocidade de varredura de 20 mV/Seg. e área de eletrodo de 1 cm².

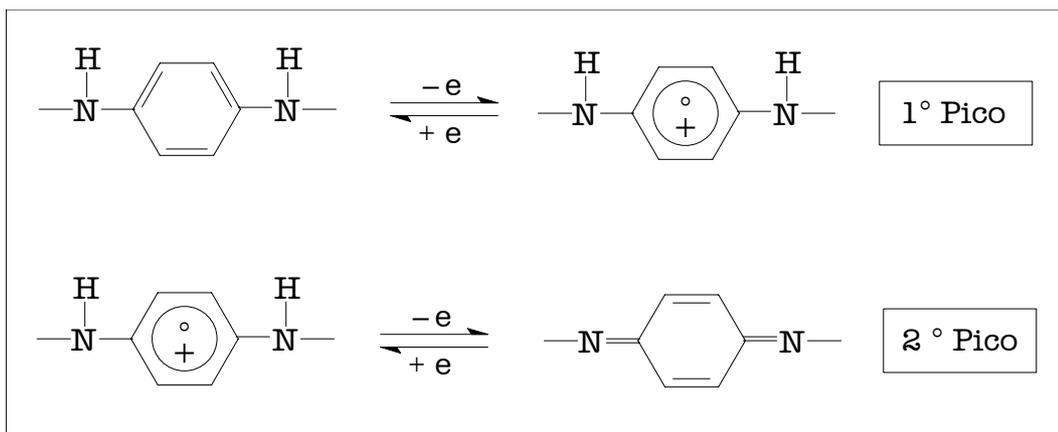


Figura 19 - Esquema da reação de oxi-redução dos anéis aromáticos da PAni [66].

A presença do plastificante DDPH no filme de PAni, desloca o segundo pico de oxidação para valores mais positivos, conforme apresentado na Figura 18. Isto pode revelar pelo ponto de vista cinético que a presença de DDPH dificulta a transferência dos íons da solução com a PAni, exigindo um potencial mais elevado para que este processo ocorra [67]. Observa-se que o segundo pico de oxidação (0,61V) desloca-se para valores mais positivos (0,82V) em presença de plastificante, mostrando envolver um estado mais elevado de energia o que desloca o potencial favorecendo o processo de proteção contra a corrosão. Neste ensaio não foram feitas as correções da queda ôhmica durante o decorrer das análises.

3.1.5. EFEITO DO GRUPAMENTO OH DO PLASTIFICANTE

O grupamento OH da cadeia do plastificante, por ser um grupamento fortemente eletroativo, teoricamente teria grande influência na adesão do filme polimérico. Para se avaliar a influência do grupamento OH na aderência e no comportamento de proteção contra a corrosão, foi introduzido ao DDPH o grupamento $\text{PO}_2(\text{OH})_2$ em substituição ao grupo OH. O método utilizado para este fim, foi a síntese do MCPA a partir do DDPH a qual está descrita na sessão 2.1. Filmes plastificados com MCPA (PAni-MCPA) foram feitos nas mesmas condições de secagem que os filmes de PAni-DDPh, que estão apresentados na sessão 2.3. A Tabela 6 apresenta os resultados de aderência dos filmes de PAni adicionados com diversas quantidades de MCPA.

Tabela 6 - Aderência dos filmes de PAni-MCPA feitos a 200 °C sob vácuo sobre aço AISI 1010.

Filmes	Aderência (%)
PAni-MCPA 5 %	75
PAni-MCPA 10 %	70
PAni-MCPA 20 %	50
PAni-DDPh 5%	70
PAni-DDPh 10%	60
PAni-DDPh 20%	50

Os resultados mostram que a presença de MCPA junto a PAni, aumenta muito pouco sua aderência em relação aos filmes de PAni-DDPh, chegando ser a mesma para o caso de 20% de plastificante. A presença de mais um grupo OH e do grupamento O=P-O na cadeia do plastificante, não tem um efeito muito significativo sobre a aderência do filme ao substrato metálico.

Os ensaios de voltametria cíclica foram também realizados e comparados com os filmes de PAni-DDPh. Estes resultados apresentados na Figura 20, mostram que ocorreu uma melhora nas propriedades protetoras destes filmes. A barreira física do filme de PAni-MCPA 5% é melhor que a do PAni-DDPh 5% segundo este ensaio, provavelmente pelo fato destes filmes apresentarem superioridade na aderência em relação aos filmes de PAni-DDPh 5%.

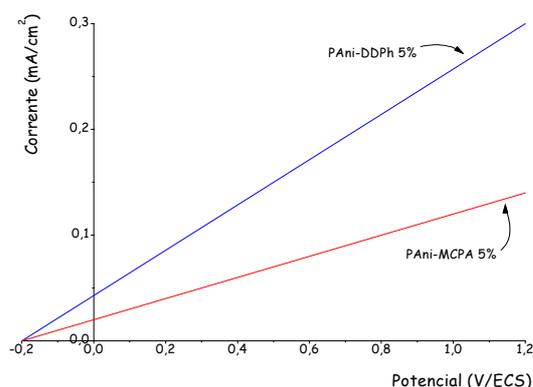


Figura 20 - Voltametria cíclica dos filmes de PAni-MCPA 5% e PAni-DDPh 5% em HCl 0,1M, feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C, ao 3º ciclo entre -0,2 e 1,2V com velocidade de varredura de 20 mV/Seg. e área do eletrodo de 1 cm².

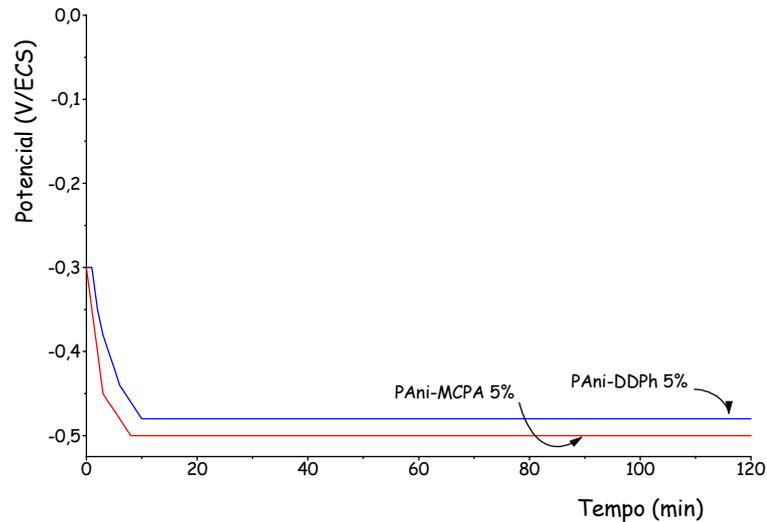


Figura 21 - Potencial de corrosão dos filmes de PANi-DDPh 5% e PANi-MCPA 5% em solução de NaCl 3,5%, feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

O potencial que o filme de PANi-DDPh 5% sobre o aço carbono apresenta em solução de NaCl 3,5% comparada ao filme de PANi-MCPA 5% é praticamente o mesmo, isto é -0,48V para o filme de PANi-DDPh 5% após 120 minutos e -0,50 V para a PANi-MCPA 5% após o mesmo tempo. Os resultados são apresentados na Figura 21 e mostram que o efeito barreira destes dois filmes não apresenta diferenças significativas apesar da presença de mais um grupo OH e de um grupo O=P-O na cadeia.

A Figura 22 apresenta a voltametria cíclica dos filmes de PANi-MCPA com 5, 10 e 20% de MCPA. Os resultados deste ensaio são muito similares aos resultados dos filmes de PANi-DDPh apresentados na Figura 15. Estes resultados estão de acordo com os resultados de potencial de abandono e confirmam que o efeito barreira do filme plastificado com DDPH ou MCPA é praticamente o mesmo.

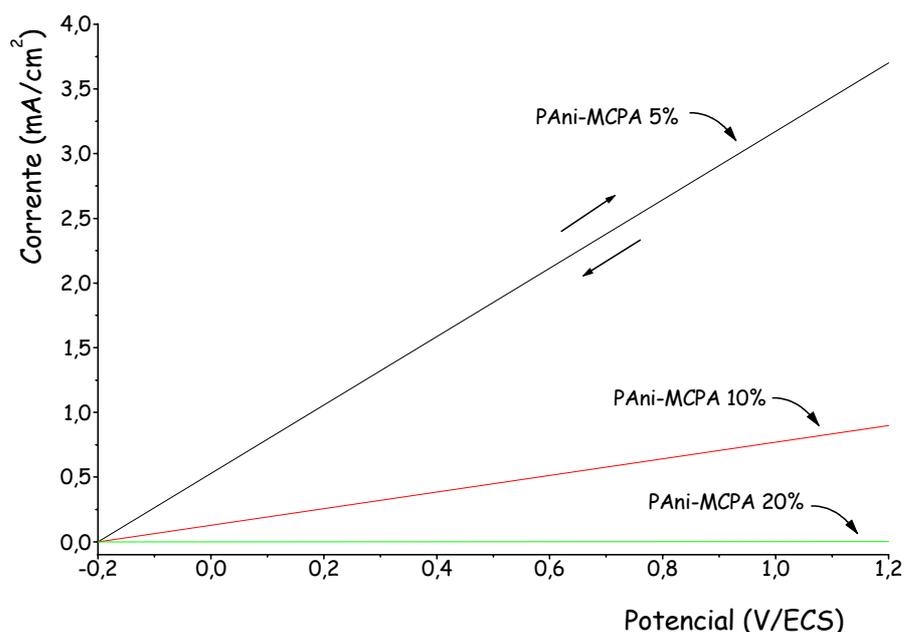


Figura 22 - Voltametria cíclica dos filmes de PANi-MCPA com 5, 10 e 20% de MCPA em solução de HCl 0,1M feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C, ao 3º ciclo entre -0,2 e 1,2V com velocidade de varredura de 20 mV/Seg. área de 1 cm².

O comportamento eletroquímico do filme de PANi-MCPA 5% sobre platina foi analisado pela técnica de voltametria cíclica. Os valores correspondentes aos picos de oxidação e redução são muito similares aos picos dos filmes de PANi-DDPh 5% (Figura 18), e que estão apresentados na Tabela 7. O segundo pico de oxidação apresentou um deslocamento para maiores valores de potencial. Estes resultados mostram que o MCPA interfere no processo de oxidação da cadeia de PANi com a mesma intensidade que o DDPh também interfere.

Tabela 7 - Valores dos picos da voltametria cíclica dos filmes de PANi feitos sobre platina a 200°C, em solução de HCl 1M.

Filmes	1º Pico (V)	2º Pico (V)
PAni	0,29	0,61
PAni-MCPA 5%	0,29	0,81

A variação do potencial de corrosão em função do tempo do aço puro e do aço coberto com PANi e PANi-DDPh 5% em solução de NaCl 3,5% está apresentado na Figura 23. O filme de PANi-DDPh 5% apresenta o menor valor de potencial, indicando que o DDPH no filme de PANi melhora a proteção contra a corrosão do aço.

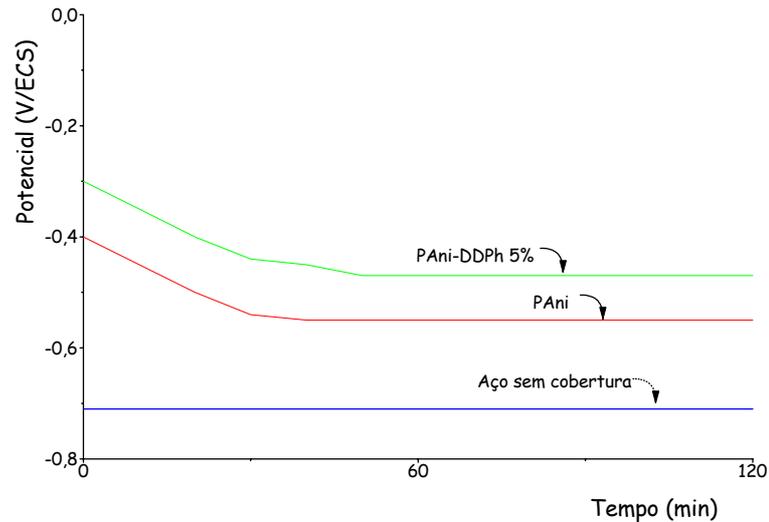


Figura 23- Potencial de corrosão do aço AISI 1010 sem cobertura e coberto com filme de PANi e PANi-DDPh 5% em solução de NaCl 3,5% feitos a 200°C.

A mesma técnica foi utilizada para avaliar o aço coberto com filmes de PANi pura e PANi plastificados com diversas quantidades de DDPH em solução aquosa de HCl 0,1M. Observando os resultados apresentados na Figura 24, verifica-se que o filme de PANi desloca o potencial do aço não revestido em cerca de 0,12 V no sentido positivo. A adição de quantidades crescentes de DDPH à PANi faz com que o potencial se desloque ainda mais para o mesmo sentido.

Para bem avaliar este comportamento protetor do filme de PANi-DDPh, este foi submetido a voltametria cíclica entre -0,5 e 1,2 V a uma velocidade de 20 mV/Seg., em solução de HCl 0,1M. Os resultados estão apresentados na Figura 25.

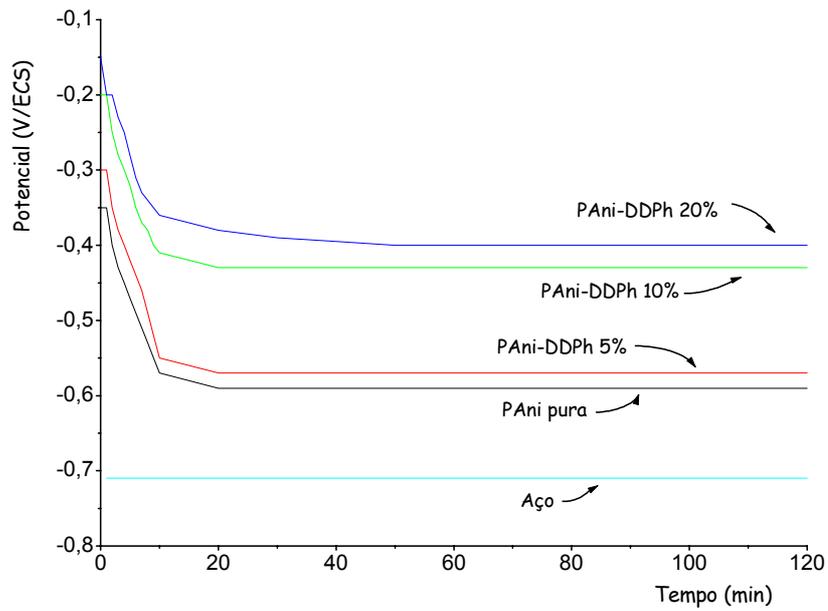
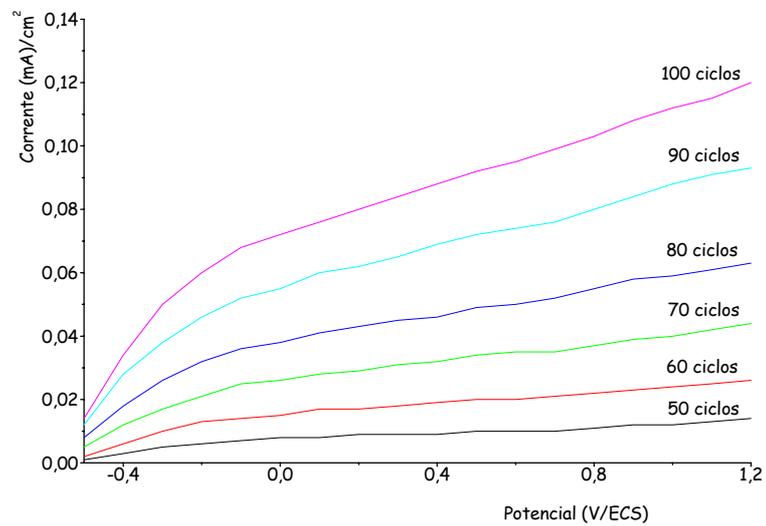


Figura 24 - Potencial de corrosão dos filmes de PANi e PANi-DDPh feitos sobre aço AISI 1010 em solução de HCl 0,1M com várias quantidades de DDPH feitos a 200°C, área de 1 cm².



□

Figura 25 - Voltametria cíclica contínua até 100 ciclos do filme de PANi-DDPh 5% em HCl 0,1M feito sobre aço AISI 1010 a 200°C e 20 mV/Seg., com área de eletrodo de 1 cm².

O filme de PAni-DDPh 5% apresentou um aumento de corrente entre os ciclos, significando uma diminuição de sua característica de barreira física com o aumento do número de ciclos. Nestes valores de potencial o filme pode se tornar condutor pelo efeito de dopagem, pois a solução de HCl 0,1M é propícia para isto [68] e com isto permitir a passagem de corrente o que justifica a diminuição do efeito barreira do filme.

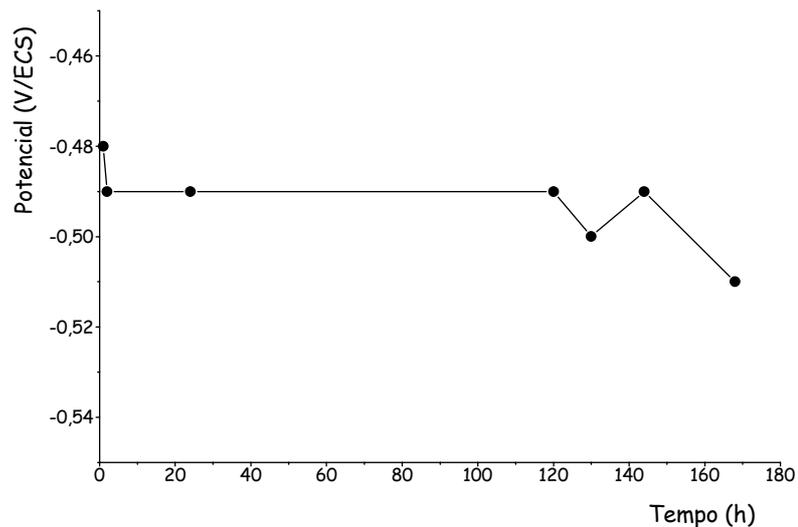


Figura 26 - Potencial de corrosão do filme de PAni-DDPh 5% em solução de NaCl 3,5% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C, com área de contato de 1 cm².

O tempo de proteção que o filme de PAni-DDPh 5% oferece ao aço, foi avaliado pela técnica de potencial de corrosão contra o tempo. O aço recoberto com o filme ficou em contato com solução de NaCl 3,5% por mais de 7 dias e o resultado está representado na Figura 26.

O filme manteve seu potencial inalterado em solução de NaCl 3,5% pelo período de 120 horas ou 5 dias, e após diminuiu 0,03 V ao fim de 168 horas ou 7 dias, provavelmente a uma diminuição no efeito barreira do filme, ou mesmo algum tipo de micro ruptura. Este resultado mostra a proteção por barreira física dos filmes de PAni plastificados com DDPH. Entretanto após este período, os filmes apresentaram o mesmo aspecto dos filmes antes do ensaio. Filmes de PAni-DDPh 5% depositados sobre aço, são capazes de deslocar para valores mais positivos e manter o potencial do sistema filme/aço por longos períodos, para as condições em que foi realizado este ensaio.

3.1.6. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

A técnica de espectroscopia de infravermelho foi empregada a fim de identificar os principais grupamentos químicos presentes nos filmes de PAni-DDPh 5% e assim também verificar as possíveis mudanças que possam ocorrer nos filmes confeccionados em tempos diferentes de tratamento térmico. Segundo a bibliografia [69], o espectro de absorção de infravermelho da PAni, apresenta bandas em aproximadamente 3390, 3030, 1595, 1515, 1290, 1170, 820 cm^{-1} e o DDPH as bandas em aproximadamente 2950, 1380, 3600 e 720 cm^{-1}

O grupamento OH ligado ao anel da cadeia do plastificante, é facilmente percebido pela técnica de espectroscopia infravermelho na região de 3300 cm^{-1} . No espectro do DDPH puro, nota-se o alargamento desta banda a 3333 cm^{-1} . Isto caracteriza a ligação de tipo pontes de hidrogênio entre as moléculas do DDPH através do grupamento OH, como pode ser observado na Figura 27 a qual representa o espectro infravermelho do DDPH puro.

A banda de absorção em torno de 2959 cm^{-1} é atribuída segundo a literatura [70] a energia que envolve a alongação da ligação C-H da porção alifática da cadeia. No espectro do DDPH puro, esta banda aparece como uma única banda, porém desdobrada em três picos a 2959, 2930 e 2872 cm^{-1} .

A energia de deformação do grupamento alifático C-C, pode ser observado na região de 1378 cm^{-1} . Esta banda é bem pronunciada e destacada, para este caso do produto puro.

Duas bandas características relacionadas com o anel aromático do DDPH aparecem nítidas no espectro. A banda atribuída ao estiramento das ligações do anel aparece em 1513 cm^{-1} . Este sinal aparece também no espectro do filme de PAni-DDPh 5% visto na Figura 30, porém corresponde ao mesmo sinal característico do anel presente na PAni. Entretanto o pico que representa o estiramento do anel, aparece mais estreito para o composto DDPH que para o filme de PAni-DDPh 5%.

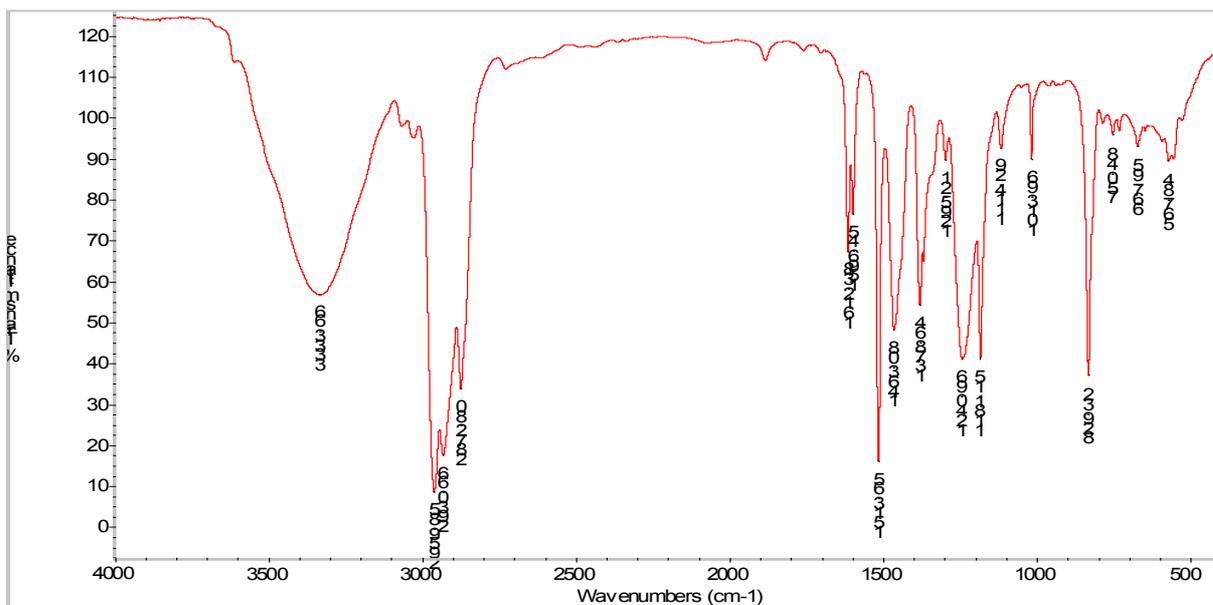


Figura 27 - Espectro infravermelho do DDPH puro.

A segunda banda característica relacionada com o anel benzênico do DDPH a qual se atribui a energia de deformação da ligação C-H fora do plano do anel, aparece no espectro do DDPH puro a 829 cm^{-1} .

Pode-se notar ainda neste mesmo espectro a banda atribuída ao estiramento entre a ligação C-C da parte alifática do DDPH e que é representada a 750 cm^{-1} .

Análise do filme de PAni-DDPh 5%

Os espectros infravermelho dos filmes de PAni-DDPh 5% estão apresentados nas Figuras 28, 29 e 30. Os espectros representam respectivamente os filmes aquecidos a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 30 in Hg por tempos de 15, 30 e 60 minutos.

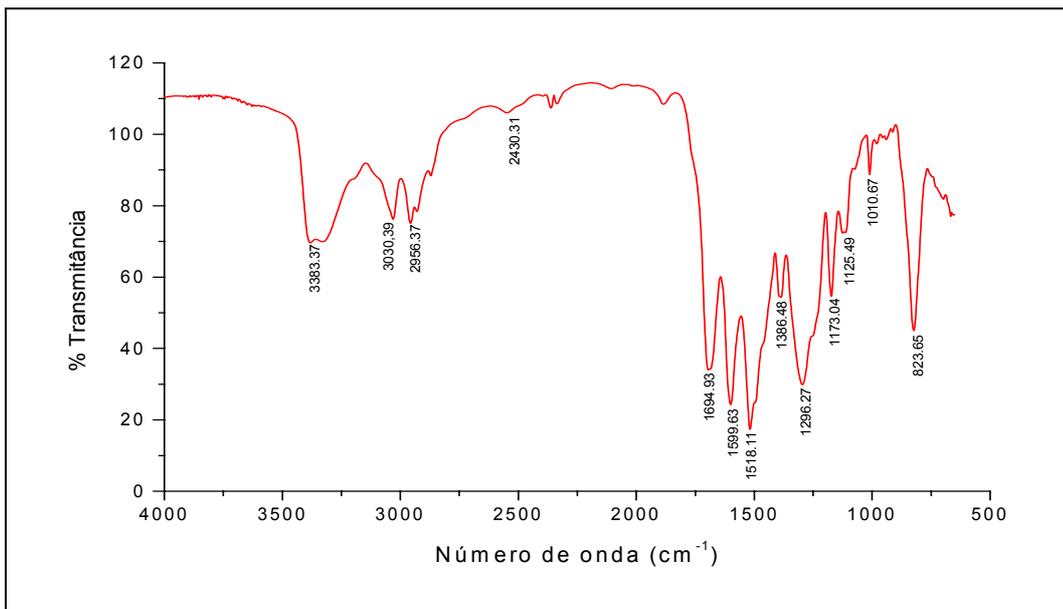


Figura 28 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5% feito sobre aço AISI 1010 a 200 °C sob vácuo por 15 minutos.

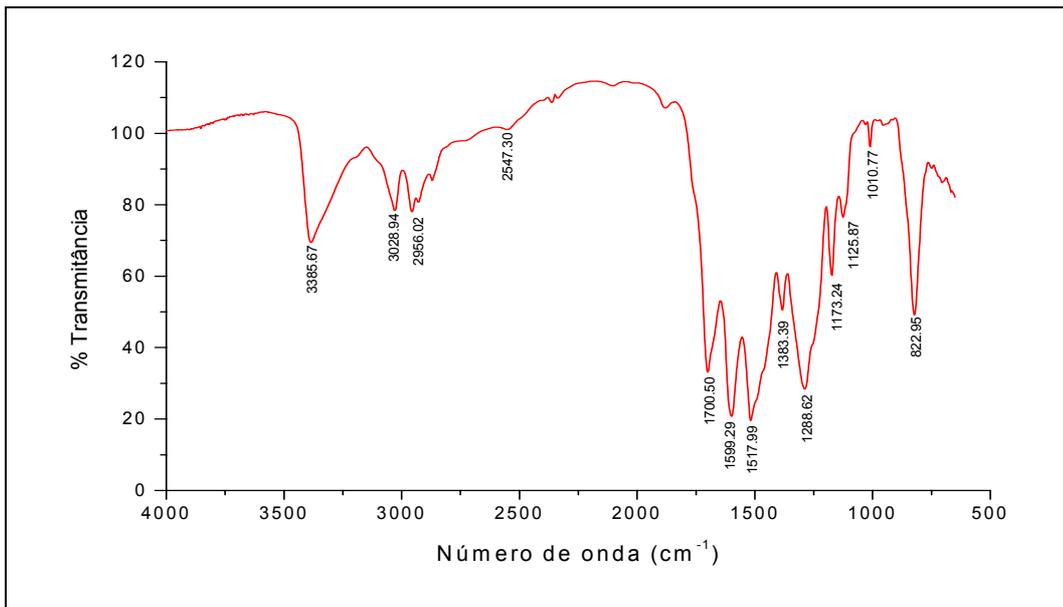


Figura 29 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5% feito sobre aço AISI 1010 a 200 °C sob vácuo por 30 minutos.

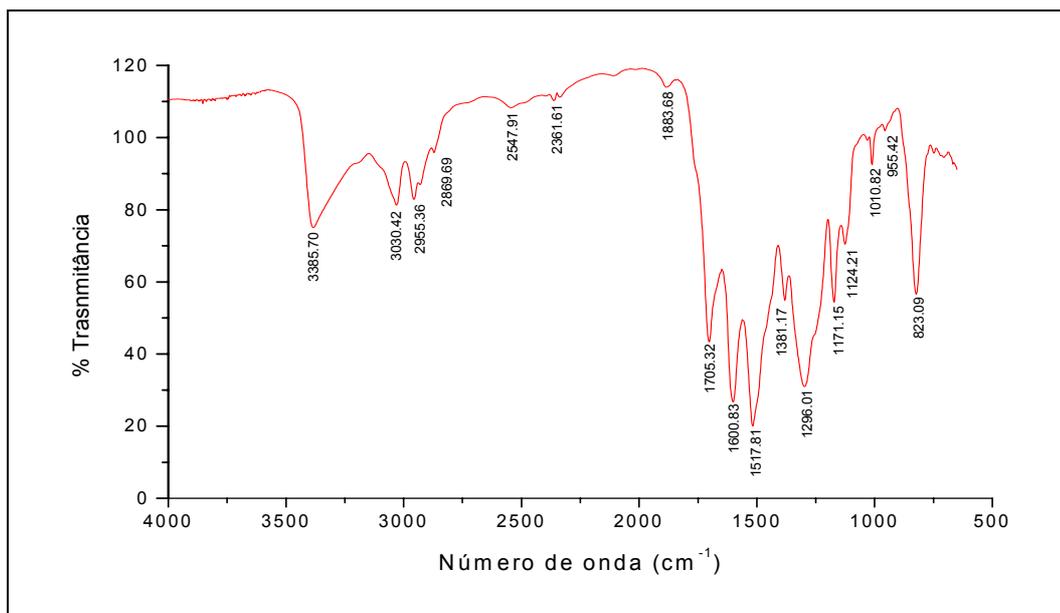


Figura 30 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5% feito sobre aço AISI 1010 a 200 °C sob vácuo por 60 minutos.

A banda isolada que aparece na região de 3390 cm⁻¹, está presente em todos os espectros da PANi-DDPh 5% e do DDPH puro. Esta banda mostra-se larga e com o pico arredondado para o espectro do DDPH. Como já foi discutido, este alargamento do pico caracteriza as fracas ligações ou atrações entre os grupos OH do plastificante.

No espectro da PANi pura, esta banda corresponde ao estiramento da ligação que envolve os grupamentos amina, isto é N-H. Nos filmes de PANi-DDPh 5%, podemos esperar que ambos os picos do grupo OH e NH sejam notados, ou talvez o sinal representativo do grupamento N-H seja mascarado pela superposição da larga banda que representa a interação entre os grupos OH, que aparece na mesma região daquela.

Entretanto observando os espectros dos filmes de PANi-DDPh 5% que foram aquecidos por 15, 30 e 60 minutos, nota-se que o alargamento da banda não ocorreu. As bandas tendem a se afinar cada vez mais a medida que aumenta o tempo de aquecimento, sem entretanto se deslocarem, indicando que as ligações tipo pontes de hidrogênio ente os grupos OH, estão diminuindo. Paralelamente a isto, na cadeia do polímero deve ter acontecido uma outra reação a qual impede que ocorra esta atração.

E é isto que se observa nestes espectros através da região em torno de 1700 cm^{-1} . Uma bem definida banda se desloca para números de onda maiores, a medida que o filme de PAni-DDPh 5% é aquecido por um período de tempo maior. A Tabela 8 mostra o deslocamento destes picos em função do tempo de aquecimento.

Tabela 8 – Posição da banda infravermelho em torno de 1700 cm^{-1} quando os filmes de PAni-DDPh 5% são tratados a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por tempos de 15, 30 e 60 minutos.

15 minutos	1694 cm^{-1}
30 minutos	1700 cm^{-1}
60 minutos	1705 cm^{-1}

O pico na região de 1700 cm^{-1} é atribuído a ligação da carbonila C=O do ciclo aromático do fenol. Isto indica claramente que ocorreu a oxidação do fenol, que é gradativa e crescente com o tempo de aquecimento do filme, pois a banda se desloca de 1694 cm^{-1} para o filme que foi aquecido por 15 minutos para 1705 cm^{-1} para o filme aquecido por 60 minutos. Esta transformação de oxidação também está de acordo com o alargamento da banda na região 3385 cm^{-1} , pois os grupos OH diminuem a atração entre si.

A oxidação do fenol segundo a literatura [71,72] é possível ocorrer e é catalisada pela presença de íons ferro, conforme apresentado na Figura 31.

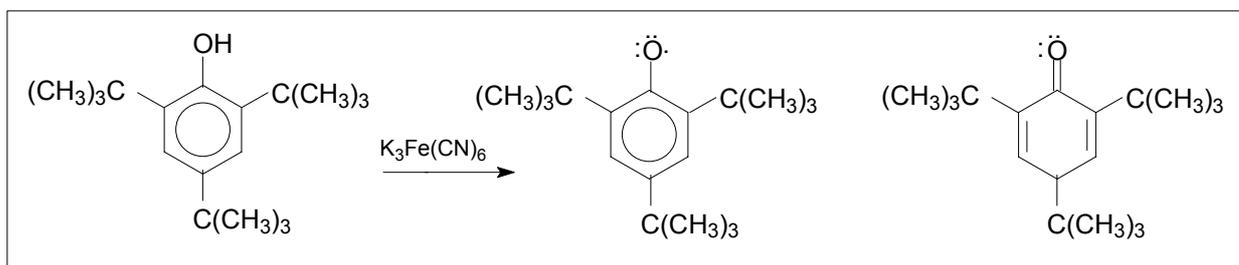


Figura 31 - Reação de oxidação do tritertibutilfenol em presença de íons Fe^{+3} .

Para verificar e confirmar a reação de oxidação do DDPH em presença de íons ferro, no caso deste estudo foram aquecidos a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em tempos variados

dodecil fenol com polietileno em pó, na proporção de 50% de cada elemento (PE-DDPh) e PANi-DDPh 5% sobre aço oxidado e sobre platina e observado através do pico a 1700 cm^{-1} a oxidação do fenol. O espectro do filme de PE-DDPh aquecido por 1 hora em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre platina pode ser vistos na Figura 32.

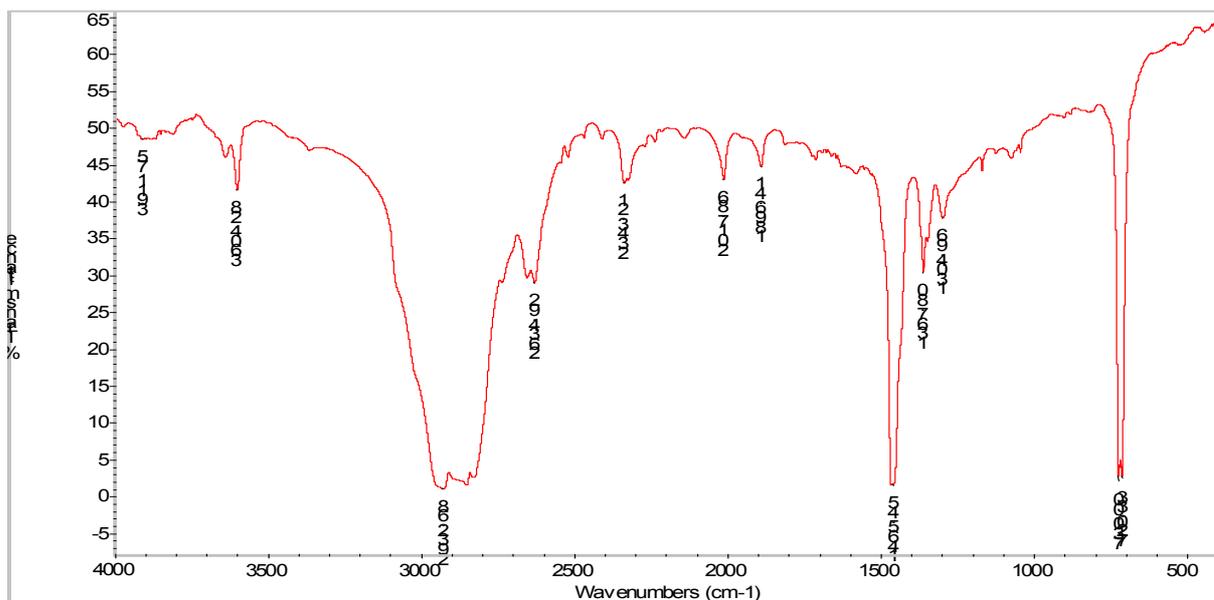


Figura 32 - Espectro infravermelho do filme de Polietileno-DDPh feito sobre platina a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O objetivo da preparação da mistura do polietileno em forma de pó foi de formar um composto de DDPH com alta viscosidade, a fim de formar um filme a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ com espessura de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ sobre platina ou mesmo sobre aço, sem que houvesse qualquer interação com o DDPH. Através deste espectro apresentado na Figura 32, não se observa nenhum pico na região em torno de 1700 cm^{-1} . Esta informação nos permite afirmar que em ausência de PANi e íons Fe^{+3} , o aquecimento a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 60 minutos não é suficiente para oxidar a cadeia do DDPH. O mesmo procedimento foi feito para o DDPH sobre platina em presença de PANi, para se avaliar a influência da PANi na reação de oxidação do fenol. O espectro do filme de PANi-DDPh 5% aquecido a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 60 minutos está apresentado na Figura 33.

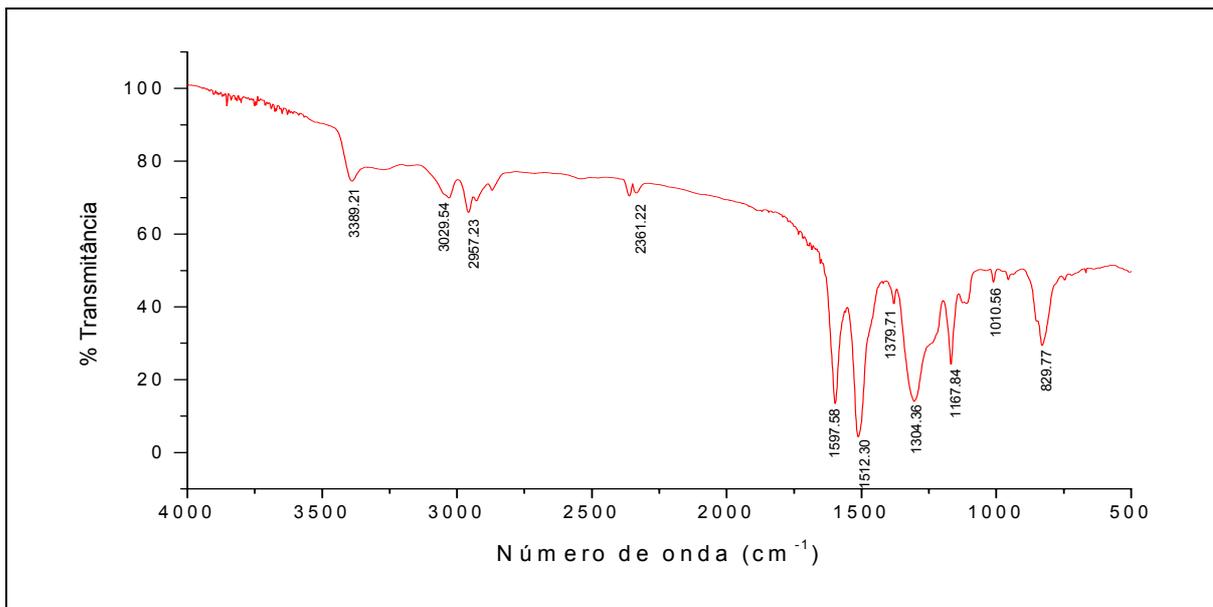


Figura 33 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5% feito sobre platina a 200 °C por 1 hora.

Observa-se através do espectro que nenhuma oxidação do DDPH ocorre, pois nenhum pico a 1700 cm⁻¹ é notado. Os filmes de PE-DDPh sobre aço oxidado foram submetidos amostras a um aquecimento de 200 °C sob vácuo por 30 e 60 minutos, para avaliar a influência da presença de Fe⁺³ na reação de oxidação do fenol. Os espectros estão apresentados na Figura 34 e Figura 35 respectivamente.

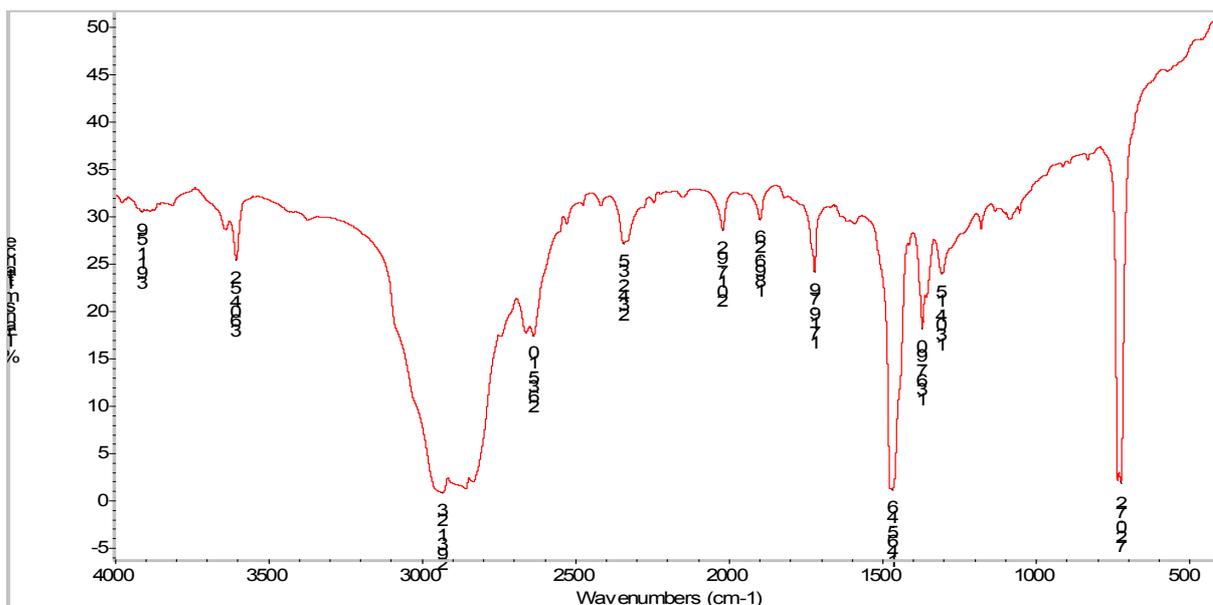


Figura 34 - Espectro infravermelho do filme de PE-DDPh feito sobre aço AISI 1010 oxidado em 200 °C por 30 minutos.

A preparação do aço oxidado para se obter íons Fe^{+3} sobre a superfície metálica, foi feita com lixamento e lavagem com água e água destilada diferindo do método habitual apenas no momento da secagem do aço, a qual não foi feita com aquecimento. Devido a maior demora na secagem do aço, isto é, no tempo maior de contato entre a água, oxigênio do ar e ao aço, formou-se uma quantidade apreciável de óxido e hidróxido de ferro na superfície do aço a qual era o objetivo deste ensaio. Sobre esta superfície foi então colocada a solução de PE-DDPh e aquecidos ao forno a temperatura de 200 °C por 30 e 60 minutos. Ambos os espectros obtidos após aquecimento apresentaram a banda característica da ligação C=O a 1719 cm^{-1} , com diferença apenas na intensidade. O filme aquecido por 30 minutos (Figura 34), apresenta uma banda bem menos intensa quando comparada ao filme aquecido por 60 minutos (Figura 35). Isto revela que a quantidade de DDPH oxidada é maior no filme que permaneceu por 60 minutos a 200 °C.

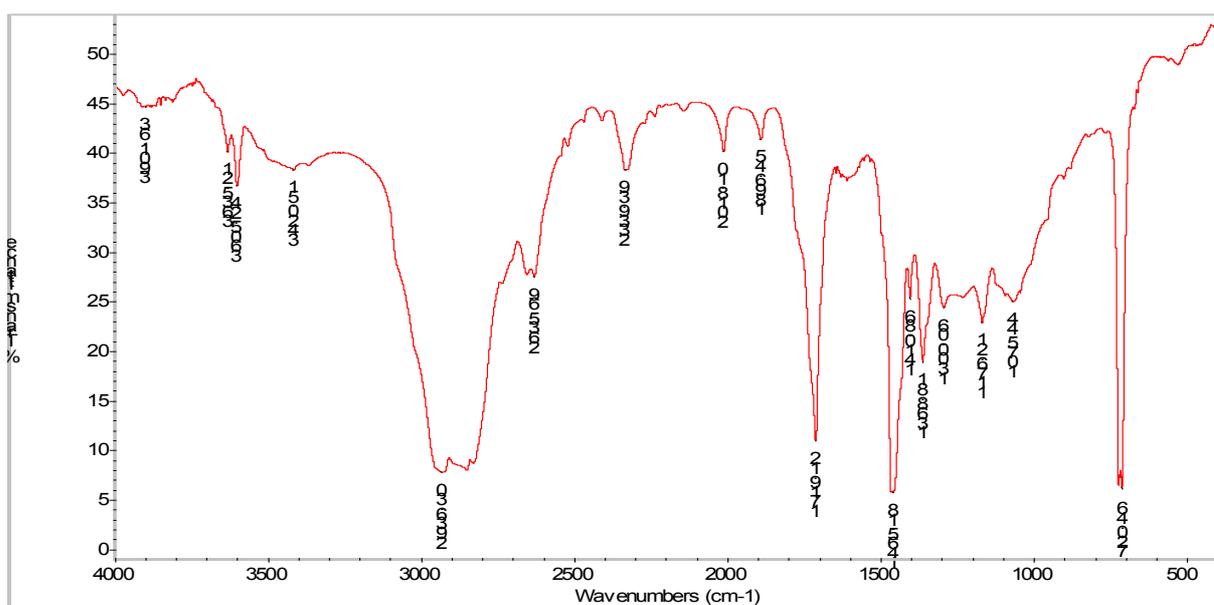


Figura 35 – Espectro infravermelho do filme de PE-DDPh feito sobre aço AISI 1010 oxidado em 200 °C por 60 minutos.

O filme de PAni-DDPh 5% foi preparado sobre aço oxidado e aquecido nas mesmas condições que os filmes anteriores porém em atmosfera de N_2 . Este ensaio foi feito para investigar a influência do O_2 na reação de oxidação do DDPH. O espectro pode ser visto na Figura 36.

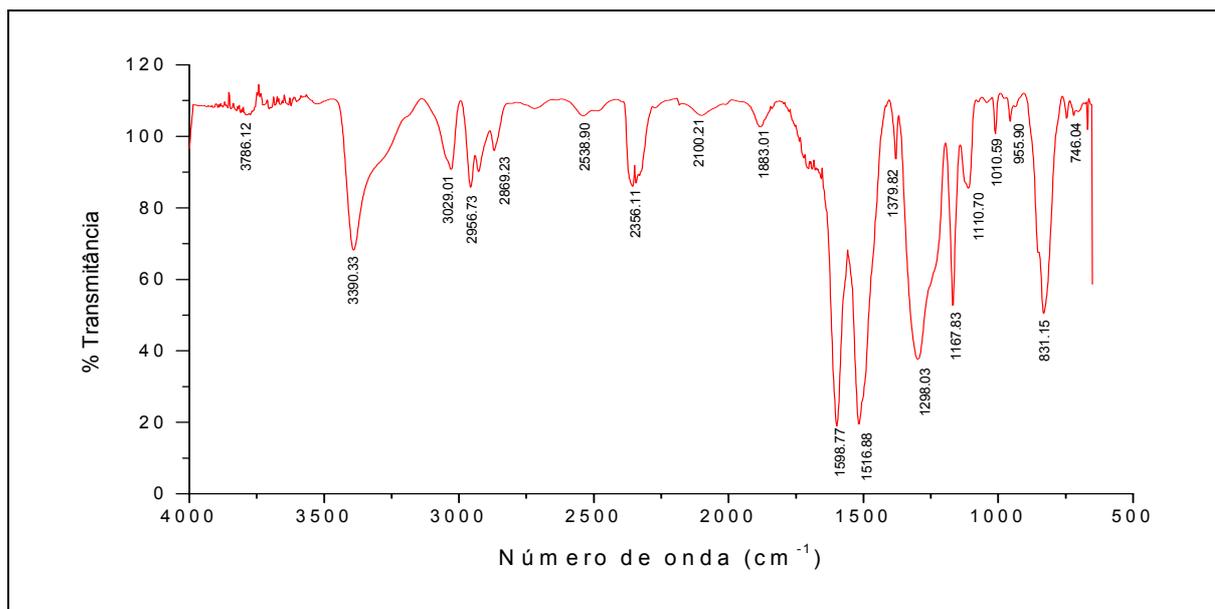


Figura 36 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5% feito sobre aço AISI 1010 oxidado a 200 °C por 60 minutos em atmosfera de nitrogênio.

A banda atribuída a oxidação do DDPH em 1700 cm^{-1} , não aparece neste espectro, indicando que na ausência de O_2 o fenol não se oxida, nem mesmo em presença de Fe^{+3} o que pode ser visto na Figura 36. A banda que aparece em torno da região 3390 cm^{-1} , não representa a energia de ligação que envolve os grupamentos OH como no espectro do DDPH (Figura 27) e sim a energia envolvendo a ligação do grupamento amina, isto é N-H. Ao contrário do espectro do DDPH em que aparece uma larga banda, a banda na região de 3390 cm^{-1} mostra-se fina para a PANi-DDPh 5% feita sob nitrogênio (Figura 36). Isto indica que não existem forças de interação do tipo pontes de hidrogênio, indicando apenas a energia de vibração da ligação N-H.

De um modo geral, a banda em torno da região 3030 cm^{-1} , apareceu bem definida para todos os filmes de PANi-DDPh 5% aquecidos a tempos diferentes sob atmosfera de O_2 e N_2 . Este valor de número de onda é atribuída a energia de alongação do C-H fora do plano do anel.

O grupo quinóide da PANi representado pela banda à 1600 cm^{-1} , não apresentou nenhum deslocamento do pico para os filmes de PANi-DDPh 5% que sofreram diferentes tempos de aquecimento. O filme feito e aquecido sob atmosfera de N_2 também não apresentou deslocamento no valor do pico.

A absorção a 1500 cm^{-1} , atribuída a energia de vibração do anel benzeno[73], foi notada em todos os espectros dos filmes de PAni-DDPh 5%. Entre os filmes aquecidos por diferentes tempos, todos os espectros mostraram a absorção a 1517 cm^{-1} que corresponde a um valor bem superior ao apresentado pelos filmes de PAni pura, feitos nas mesmas condições de aquecimento, e que apresentaram valor de 1497 cm^{-1} . Esta diferença de deslocamento que representa aproximadamente 20 cm^{-1} , será discutida no capítulo 3.1.11.

A banda que apareceu em torno de 1300 cm^{-1} é atribuída a energia de alongação da ligação do nitrogênio da amina secundária e o carbono do anel. Esta banda aparece bem definida em todos os espectros dos filmes de PAni-DDPh 5% em 1296 cm^{-1} . Somente o espectro do filme de PAni pura apresentou um pico absorção a 1303 cm^{-1} o qual representa um pequeno valor de deslocamento.

O pico que aparece no número de onda próximo a 830 cm^{-1} é atribuído segundo a literatura [74 75], a energia de vibração da ligação entre o C-H fora do plano do anel.

No caso deste estudo, é importante salientar que nesta região ocorreram mudanças significativas. Os filmes de PAni-DDPh 5% apresentaram um deslocamento significativo nesta banda. A mudança no número de onda ocorreu para valores mais baixos com deslocamento de 8 cm^{-1} . Entretanto o filme de PAni-DDPh 5% tratado sob atmosfera de nitrogênio, não apresentou nenhuma mudança desta banda. Os valores de cada pico estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise por infravermelho dos filme de PAni feitos em diferentes condições.

Filmes	Número de onda
PAni pura	831 cm^{-1}
PAni-DDPh 5% sob N_2	831 cm^{-1}
PAni-DDPh 5% 15 min.	823 cm^{-1}
PAni-DDPh 5% 30 min.	822 cm^{-1}
PAni-DDPh 5% 60 min.	823 cm^{-1}

Sariciftci *et al* [69] observaram através da técnica ultra-violeta e infravermelho o estado de oxidação da PANi sobre platina em meio orgânico e ácido perclórico. Os autores observaram que a banda característica em torno de 831 cm^{-1} apresenta um deslocamento para valores menores a medida que o estado de oxidação da PANi diminui. Os resultados de seu trabalho podem ser vistos resumidamente através da Tabela 10.

Do mesmo modo como observado por Sariciftci *et al* [69] os filmes de PANi-DDPh 5% tratados a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem N_2 também apresentaram diminuição do estado de oxidação da PANi. O estado de oxidação destes filmes será tratado mais detalhadamente no capítulo 3.1.8.

Tabela 10 – Posição da banda próxima a 830 cm^{-1} pela técnica infravermelho para os filmes de PANi estabilizados em diversos potenciais [69].

	Orgânico (acetonitrila)	Ácido (perclórico)
Potencial (mV/ECS)	Nº Onda (cm^{-1})	Nº Onda (cm^{-1})
-200	813	818
400	823	823
600	-	831
800	828	843

3.1.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman tem sido utilizada no estudo da PANi, para obtenção de informações sobre mudanças na configuração eletrônica e conformacionais da cadeia [76,77,78,79]. Nestes estudos, muitos comprimentos de onda tem sido usados para excitar as amostras. Os valores variam de comprimentos de onda 1064 nm (laser laranja), 632 nm (laser vermelho) e 514 nm (laser verde), porém o maior número de trabalhos tem utilizado o laser vermelho [80, 81].

Neste estudo foi utilizado o comprimento de onda a 632 nm . Os filmes foram feitos sobre aço lixado e aquecidos a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 30 mmHg pelo período de 1 hora. As medidas foram feitas imediatamente após o tratamento térmico e 24 horas após o tratamento, no qual os filmes permaneceram em atmosfera ambiente por todo este

período. Os espectros do filme de PANi são apresentados na Figura 37, e PANi-DDPh 5% na Figura 38.

As bandas características da PANi podem ser vistas em ambos os filmes de PANi com e sem plastificante.

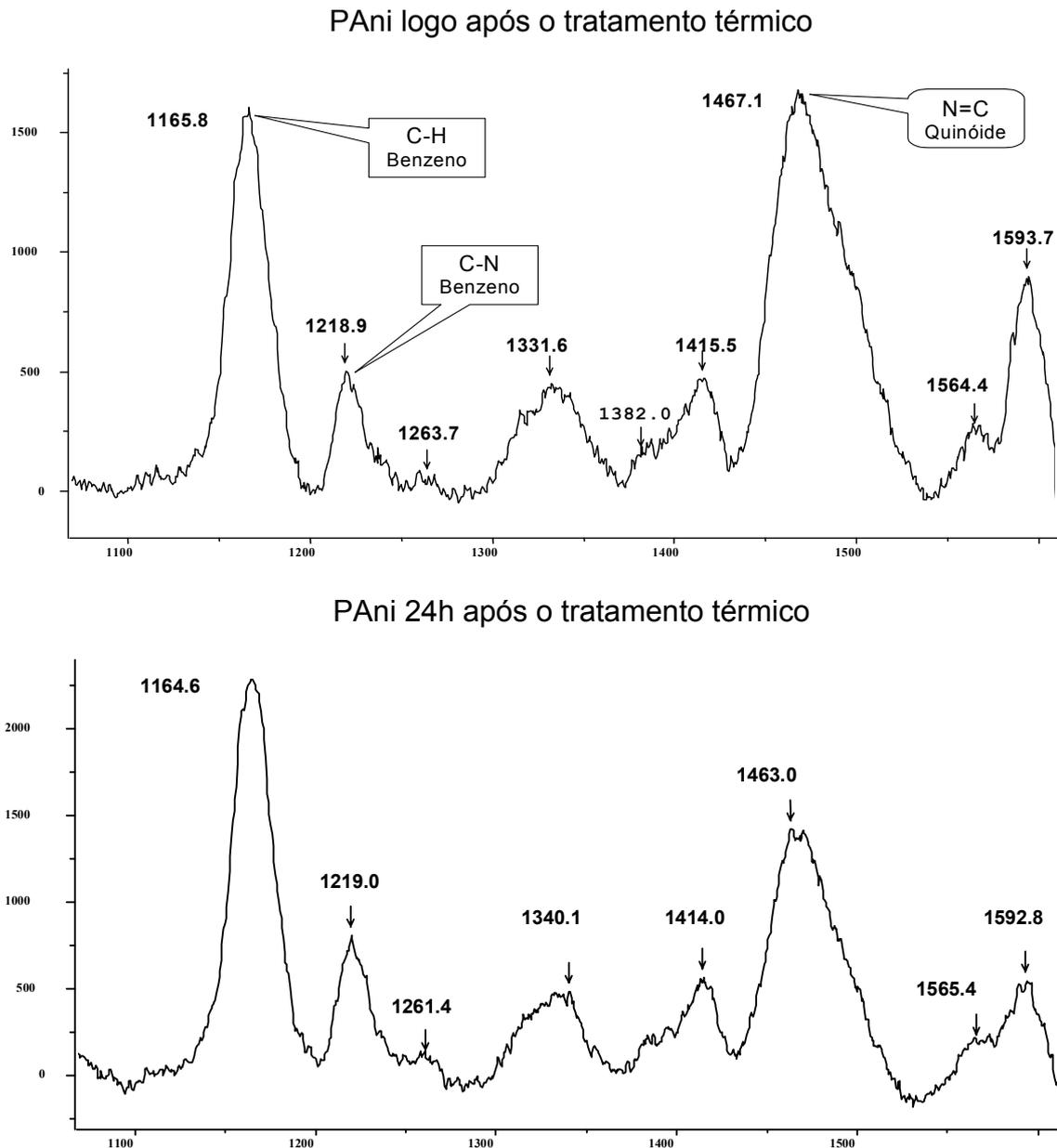
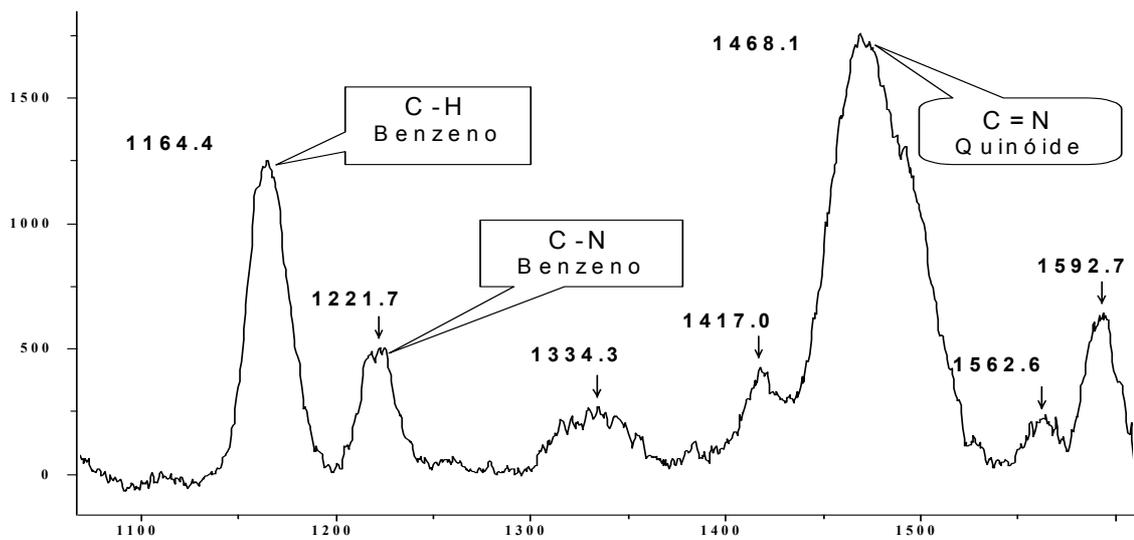


Figura 37 - Espectro Raman da PANi pura feita sobre aço AISI 1010 a 200 °C por 1 hora.

PAni-DDPh 5% logo após o tratamento térmico



PAni-DDPh 5% 24h após o tratamento térmico

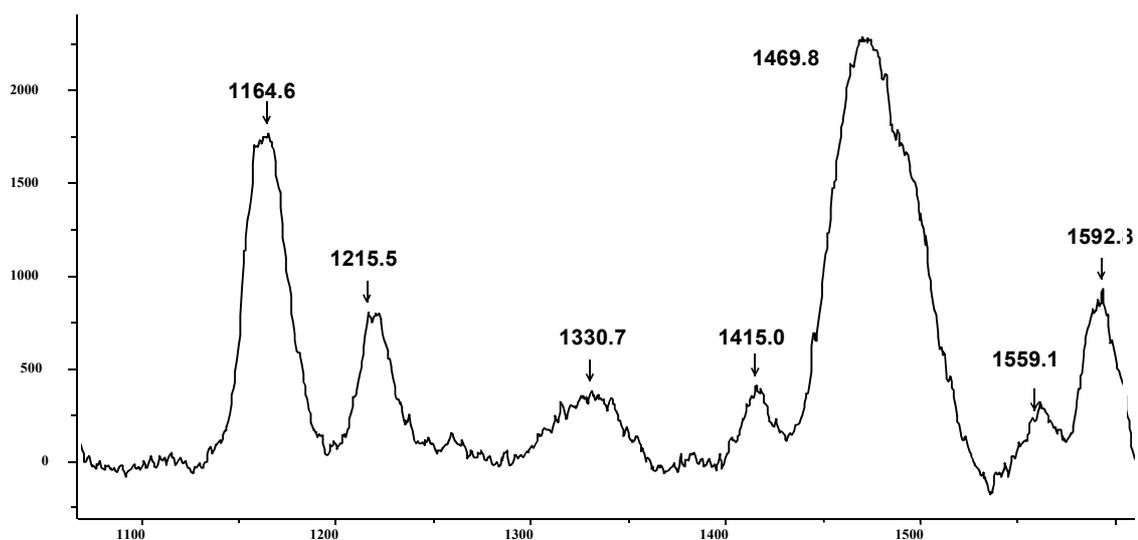


Figura 38 - Espectro Raman da PAni-DDPh 5% feita sobre aço AISI 1010 a 200 °C por 1 hora.

O pico a 1164 cm^{-1} característico da deformação da ligação C-H do anel benzênico, aparece no espectro com boa definição. Esta banda é uma das bandas que apresenta maior intensidade no espectro. A segunda banda que aparece nítida e também com muita intensidade, está registrada a 1468 cm^{-1} e é atribuída a vibração de alongação da parte oxidada da PAni, ou mais especificamente a ligação dupla entre o nitrogênio imina e o carbono do anel quinóide C=N.

A banda que aparece na região em torno de 1220 cm^{-1} é atribuída a alongação entre o carbono do anel benzênico e o nitrogênio amina C-N. A

elongação entre os átomos de carbono do anel benzênico é atribuído a banda na região próxima a 1560 cm^{-1} e a elongação entre os átomos de carbono do anel quinóide é observada na banda em torno de 1590 cm^{-1} .

Através da espectroscopia Raman, foi observado a alteração do estado de oxidação de filmes de PAni em função do tempo, após o tratamento térmico. Foram medidas as intensidades dos picos relacionados com a parte oxidada e reduzida da cadeia e comparada a razão entre elas (C=N / C-H). A Tabela 11 apresenta os valores de razões entre os espectros.

Tabela 11 - Razão entre a intensidade das bandas características do anel quinóide (C=N) – 1468 cm^{-1} e benzeno (C-H) – 1165 cm^{-1} dos filmes de PAni e PAni-DDPh 5% feitos sobre aço AISI 1010 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, logo após e 24 horas após o tratamento térmico.

	PAni pura	PAni-DDPh 5%
Logo após aquecimento	1,03	1,42
24 h após aquecimento	0,64	1,34

Nos filmes de PAni pura a diminuição da razão de 1,03 para 0,64, que corresponde a 38%, indica que ocorreu uma significativa mudança no estado de oxidação da PAni no período de 24 horas, no sentido de um estado mais oxidado para um estado mais reduzido.

Nos filmes de PAni-DDPh 5% esta diferença não foi significativa pois a razão de intensidades alterou apenas 5,6%, portanto uma diferença de mais de 30% entre os dois filmes. Apesar desta reação de oxi-redução envolver a presença do oxigênio e do ferro [82], neste estudo vamos discutir apenas a influência do plastificante ao filme.

O estado de oxidação da PAni é definido por um conjunto de forças intra e intermoleculares, as quais atuam especificamente nos anéis quinóides e benzênicos não perturbados, perturbados e entre estes anéis [74]. A representação desta estrutura está apresentada na Figura 39.

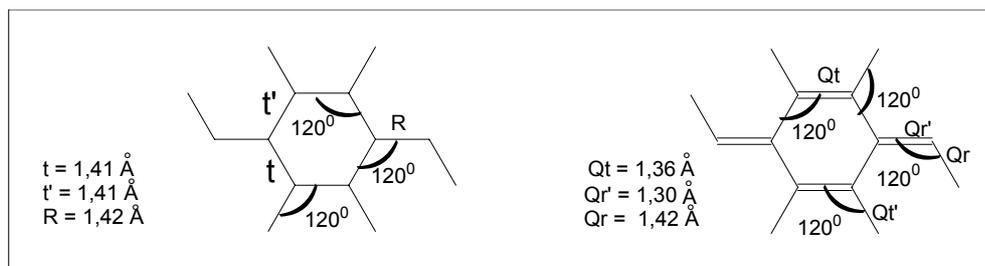


Figura 39 - Fórmula estrutural plana das moléculas de Benzeno e Quinóide com seus respectivos ângulos e comprimentos entre as ligações.

A estrutura dos anéis da PANi as quais quantificam seu estado de oxidação, apresentam-se de forma bem organizada com ângulos e distância entre os átomos bem definidos, a qual está apresentada através da Figura 39. Entretanto esta estrutura é sensível e pode ser alterada por forças externas, o que pode desorganizar sua estrutura. Torresi *et al* [83] observaram com excitação a 632 nm, mudanças nas bandas correspondentes aos anéis quinóides quando o filme de PANi foi tratado com m-cresol. Estas mudanças na intensidade dos picos foram relacionadas a mudanças conformacionais da cadeia do polímero.

Quillard *et al* [81,84] também observaram através da excitação 676 nm, alterações nas bandas características da PANi e atribuíram estas alterações a sensibilidade de conformação da cadeia. Estas mudanças conformacionais segundo os autores, deforma os ângulos e os comprimentos das ligações, o que resulta na alteração do estado de oxidação da PANi.

No nosso estudo, observamos diferenças de intensidade das bandas 1468 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} entre os filmes de PANi e PANi-DDPh 5%, que representam os estados oxidado e reduzido da PANi e que estão apresentadas na Tabela 11. No caso dos filmes de PANi-DDPh 5% estas bandas não alteraram seu estado de oxidação sensivelmente, pois a razão entre as bandas 1468 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} mudou de 1,42 para 1,34, o que para o filme de PANi pura a mudança foi de 1,03 para 0,64. Este estado de oxidação da PANi está relacionado com as mudanças conformacionais que ocorrem nos anéis quinóides e benzeno ($1468 \text{ cm}^{-1}/1165 \text{ cm}^{-1}$ para os filmes de PANi pura, e que não ocorreram quando 5% de DDPh está presente no filme. Isto indica que o DDPh estabiliza as estruturas quinóide/benzeno da PANi.

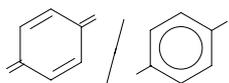
Através da técnica Raman, não foi possível observar a banda característica do DDPH, pelo fato de haver uma pequena quantidade presente no filme e não suficiente para ser detectada.

3.1.8. ESPECTROSCOPIA ULTRA VIOLETA VISÍVEL

A técnica de espectroscopia visível, tem sido utilizada por muitos autores para determinar o estado de oxidação da PANi [85,86,87]. Dois picos característicos são notados para a PANi. O pico na região de 300 nm o qual corresponde a transição eletrônica $\pi - \pi^*$ dos anéis benzênicos enquanto que a transição do tipo transferência de carga do nível mais alto para o nível mais baixo centrado nos anéis quinóides, resulta no pico da região em torno de 650 nm.

Através desta técnica, alguns autores tem observado mudanças na quantidade de absorção e no deslocamento do comprimento de onda na PANi, quando solubilizada em solventes ou dopadas com ácidos [88 89 90 91]. As diferenças observadas no espectro são atribuídas pelos autores a mudanças na orientação molecular da cadeia ocorridas pelo envolvimento da PANi com o contra-íon ou moléculas do solvente. Quillard *et al* [84] também observaram mudanças no espectro visível da PANi, e relacionaram os valores dos comprimentos de onda com o potencial eletroquímico do polímero.

Neste trabalho foi utilizada a técnica de espectroscopia visível, para observar o estado de oxidação dos filmes de PANi após tratamento térmico. Para isto foi observado a relação entre as bandas na região 300 nm e 650 nm. Inicialmente foram observadas as mudanças ou alterações na PANi com relação a presença de 5% do plastificante DDPH. A Figura 40 mostra o espectro destes filmes feitos sob as condições habituais de preparação sobre vidro. Pela análise da Figura 40, pode-se observar que o filme de PANi plastificado com DDPH apresenta o estado de oxidação mais reduzido que a PANi pura. Isto pode ser mais claramente notado e definido pela razão entre a absorção de 650/300 nm, a qual corresponde a relação entre os anéis



, conforme apresentado na Tabela 12.

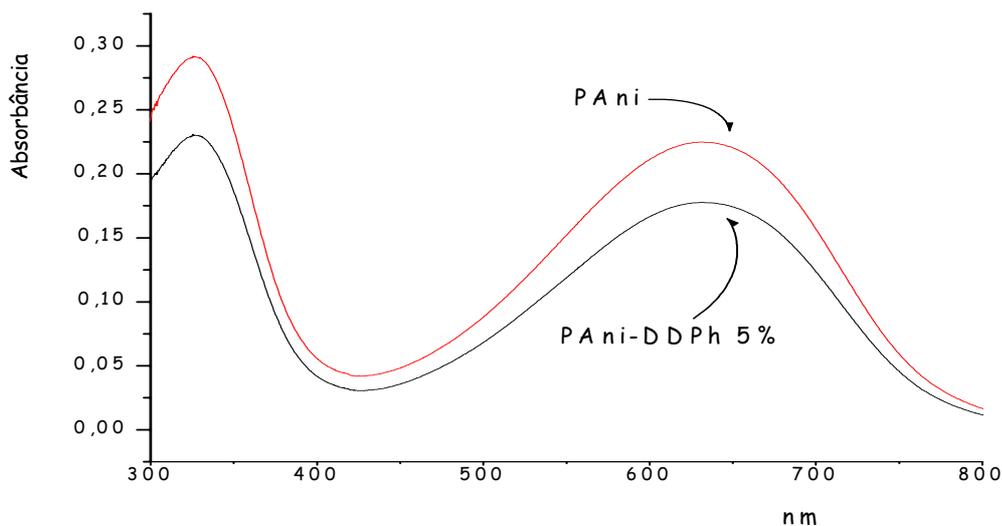


Figura 40 - Espectro de absorção visível dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% feitos sobre vidro a 200 °C.

Tabela 12 - Razão entre os valores de absorção dos picos a 650 nm e 300 nm dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% feitos sobre vidro a 200.

Filme	Razão quinóide/benzeno
PAni	0,82
PAni-DDPh 5%	0,73

É importante salientar que os filmes de PANi e PANi-DDPh 5% foram feitos sobre vidro, e portanto não sofreram nenhuma influência em relação ao substrato, exceto o contato com a atmosfera ambiental. A PANi pura apresentou um estado mais oxidado em relação ao filme com plastificante. Este resultado confirma as observações obtidas pela espectroscopia Raman, nas quais é afirmado que o plastificante DDPH influencia o estado de oxidação da PANi.

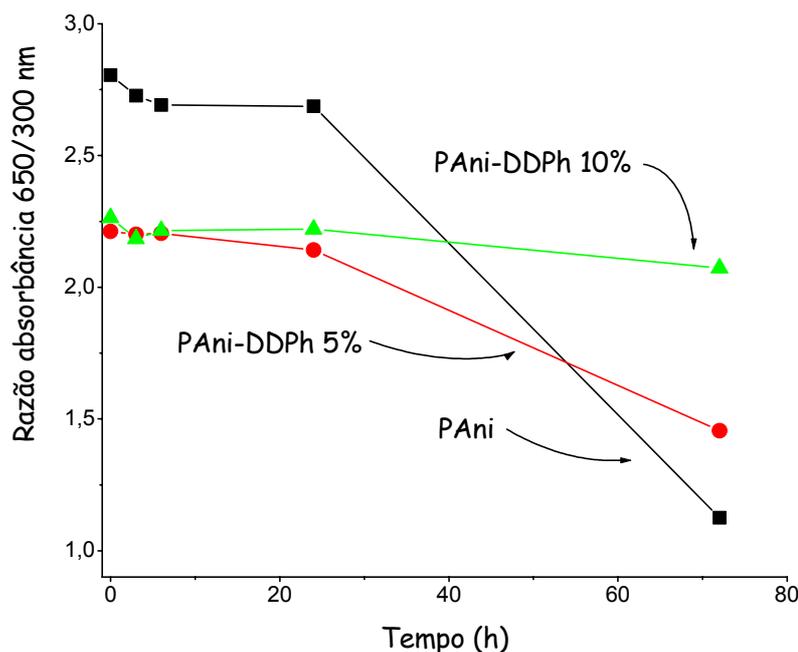


Figura 41 - Razão entre a absorvância dos picos a 650 e a 300 nm em função do tempo para os filmes de PANi e PANi plastificada com 5 e 10% de DDPH feitos sobre vidro e tratados a 200 °C.

Os filmes de PANi sem plastificante e com quantidades variadas de plastificante e após tratamento térmico, foram analisados pela técnica de espectroscopia visível ao longo do tempo e em ambiente de laboratório a temperatura ambiente, a fim de observar a variação do estado de oxidação destes filmes, e são apresentados na Figura 41. Observa-se que após 72 horas a maior variação no estado de oxidação ocorreu para os filmes de PANi pura. Estes filmes variam em 60% seu estado de oxidação partindo de um estado mais oxidado em direção a um estado mais reduzido. O mesmo fenômeno ocorreu com os filmes plastificados com 5% e 10% de DDPH. Nestes casos entretanto, a variação do estado de oxidação foi tanto menor quanto maior a presença de DDPH. A redução foi em torno de 30% e 8% para filmes contendo 5 e 10% de DDPH respectivamente.

A atuação do DDPH nos filmes de PANi deve estar relacionado com a estabilidade da estrutura molecular. De alguma forma (provavelmente por ligação química) a molécula do plastificante interage com a PANi o que resulta na estabilidade do estado de oxidação da PANi. Mais especificamente podemos dizer que, a interação entre a PANi e o DDPH estabiliza as ligações tipo alongação e deformação entre o nitrogênio e os anéis, diminuindo as alterações nos ângulos e

nos comprimentos entre os átomos da PANi e desta forma a transferência de elétrons no interior da cadeia, a qual é a responsável pelas reações de oxi-redução. No caso da PANi pura, as energias de ligação entre os átomos são mais instáveis, o que ocasiona alterações ao longo do tempo. Os filmes ficaram em contato com o ambiente de laboratório (H_2O , O_2) durante o período do ensaio.

3.1.9. ESPECTROMETRIA DE MASSA

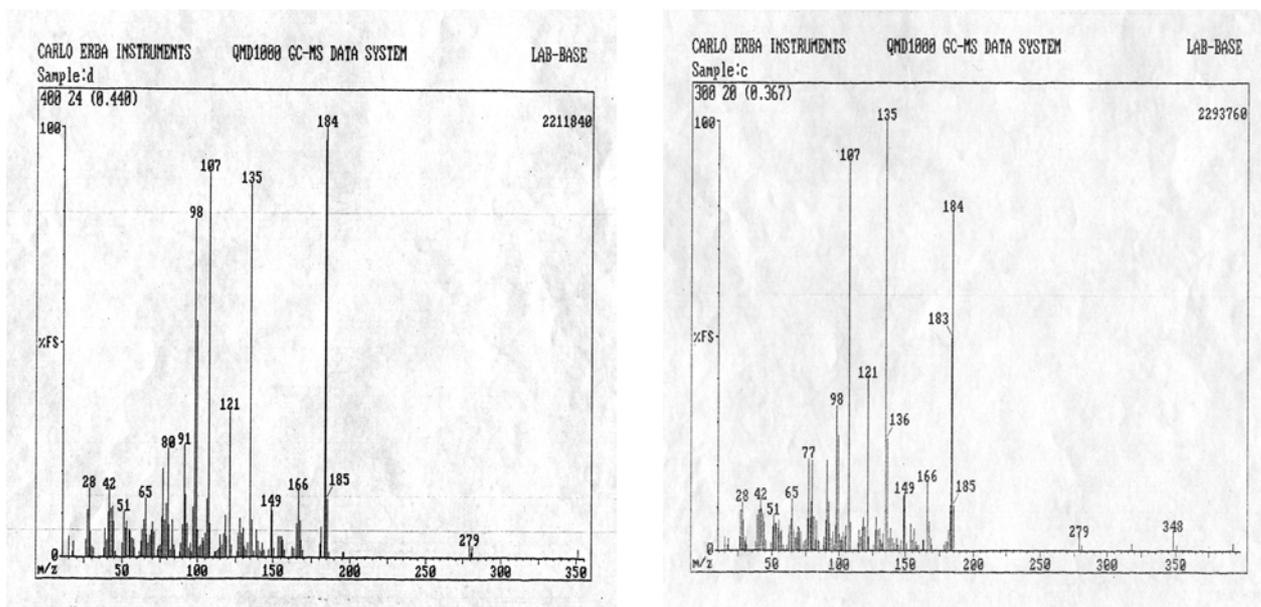
A espectrometria de massa foi utilizada neste estudo com o objetivo de verificar se ocorre alguma possível ligação entre a cadeia do plastificante e a cadeia da PANi. Neste ensaio foi utilizada a dianilina como substituta da PANi, pois esta tem o peso molecular conhecido e bem definido além de ter as mesmas características químicas da PANi. É importante salientar que os produtos foram solubilizados em NMP e aquecidos a $190\text{ }^\circ\text{C}$ juntos e separadamente. Outra observação importante diz respeito a técnica utilizada neste ensaio. As amostras foram medidas pela técnica de injeção direta ou seja a solução foi diretamente ionizada sobre o filamento, não passando pela coluna cromatográfica, evitando desta forma que as amostras fossem deterioradas.

Os espectros de duas soluções de dianilina e DDPH em NMP aquecidos separados a $190\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentados na Figura 42. Uma solução foi preparada a partir da dissolução dos dois reagentes em NMP, seguida do aquecimento. A outra solução foi obtida a partir de uma mistura de duas soluções uma a dianilina e a outra o DDPH. As soluções foram aquecidas separadamente e resfriadas antes de serem misturadas.

O espectro de ambas as soluções apresentado na Figura 42, mostra que existe um sinal significativo para o peso de 98 g a qual corresponde a massa do solvente NMP. O sinal registrado a 107, 121, 135 e 149 g, correspondem a cadeia do DDPH porém com a parte alifática composta de apenas 1, 2, 3 e 4 carbonos respectivamente. A parte alifática do plastificante é facilmente rompida no momento da ionização quando entra em contato com o filamento, porque a cadeia que compõe a parte alifática do DDPH é longa, composta por 12 carbonos. O sinal que surge a 184 g, representa a cadeia da dianilina e o sinal a 279 g corresponde a soma de uma molécula de NMP e dianilina.

A diferença salientada entre estes dois espectros está no sinal a 348 g, que é notado quando os produtos são aquecidos juntos. Este sinal corresponde a soma dos pesos moleculares da dianilina do DDPH com uma cadeia alifática de 4 carbonos e mais um átomo de oxigênio o que sugere que pode ocorrer um complexo do DDPH e da dianilina com a participação do oxigênio. Entretanto este sinal aparece com baixa intensidade, o que leva a pensar que esta reação é dificultada para estas condições. Provavelmente a dificuldade maior esteja no passo inicial deste processo, que é a oxidação do DDPH, pois ela é catalisada pela presença de íons Fe^{3+} e que não está presente nestas soluções.

A ligação entre o DDPH e a PANi mostrada pela espectrometria de massa pelo pico a 348 foi notada também pela técnica de ultra-violeta e Raman observando-se o estado de oxidação dos filmes. Por estes ensaios, foram notados que os estados de oxidação dos filmes se estabilizam proporcionalmente ao aumento da quantidade de DDPH adicionado ao filme. Isto indica que a cadeia da PANi é estabilizada em relação ao estado de oxidação pela adição de DDPH à PANi. Pela técnica de infravermelho também podem ser feita uma relação entre a PANi e o DDPH. O pico registrado em torno de 1700 cm^{-1} mostra que ocorre oxidação do DDPH e deslocamento do pico para maiores números de onda quando aquecido junto com a PANi. Este deslocamento indica que pode ocorrer possíveis interações entre o DDPH e a PANi.



a) Aquecidos separadamente

b) Aquecidos juntos

Figura 42 - Espectro de massa das duas soluções em NMP de dianilina e DDPH. Uma é a mistura depois de frias das soluções de dianilina aquecida a 190 °C e do DDPH aquecido a 190 °C (a) e a outra a solução de dianilina e DDPH aquecidos juntos a 190 °C (b).

3.1.10. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X

A espectroscopia de fotoelétrons X (XPS) é uma técnica que analisa superfícies sólidas e que permite determinar qualitativamente elementos que estão presentes na superfície das amostras [92,93]

A análise de XPS foi realizada neste estudo para determinar a composição dos elementos presentes na superfície dos filmes de PANi puros e plastificados. A quantidade percentual dos elementos encontrados na superfície dos filmes está apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - Análise pela técnica XPS da superfície dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% feitos sobre aço AISI 1010 a 200 °C.

Elemento	PAni	PAni-DDPh 5%
C	82,09 %	81,27 %
N	2,67 %	2,71 %
O	15,26 %	16,01 %

Podemos observar que as quantidades dos elementos encontrados na superfície da ambos os filmes, são praticamente as mesmas, não apresentando mudanças entre os filmes de PANi e PANi-DDPh 5%. Além disto, este resultado apresenta quantidades que não correspondem a composição dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5%. A quantidade percentual relativa de carbono é maior que a encontrada na PANi, bem como a quantidade de nitrogênio. Além destes elementos, o oxigênio apresenta-se em quantidade extremamente alta tanto para o filme plastificado como para o filme de PANi pura. A análise destes resultados, leva a conclusão de que a superfície destes filmes no momento da análise estavam contaminados com moléculas como o CO, CO₂ e H₂O presentes na atmosfera e que podem se adsorver a superfície dos filmes com relativa facilidade.

3.1.11. INTERAÇÃO ENTRE PANI E PLASTIFICANTE

Com base nos resultados obtidos pelas técnicas já discutidas e apresentadas neste trabalho, observamos que uma mudança significativa acontece com a cadeia da PANi quando DDPH é adicionado ao filme. Pela técnica de espectroscopia visível, observamos que os filmes de PANi variam muito seu estado de oxidação e que quando existe o plastificante no filme esta variação é muito pequena. O mesmo foi observado através da técnica Raman.

Uma outra mudança significativa pode ser notada nos filmes de PANi-DDPh 5% através da técnica infravermelho. Por esta técnica observa-se que uma banda crescente em função do tempo aparece na frequência próxima a 1125 cm⁻¹, como observado pela Figura 43, que apresenta o espectro infravermelho nesta região. Esta banda é característica da energia de vibração da deformação da ligação C-O e

indica que deve ocorrer uma mudança ou interação do plastificante com a PANi. Na verdade os espectros infravermelho da PANi feita sobre platina e sob nitrogênio em que não ocorre a oxidação do plastificante (pico a 1700 cm^{-1}) não aparece também a banda característica da deformação C-O (Figura 33 e Figura 36).

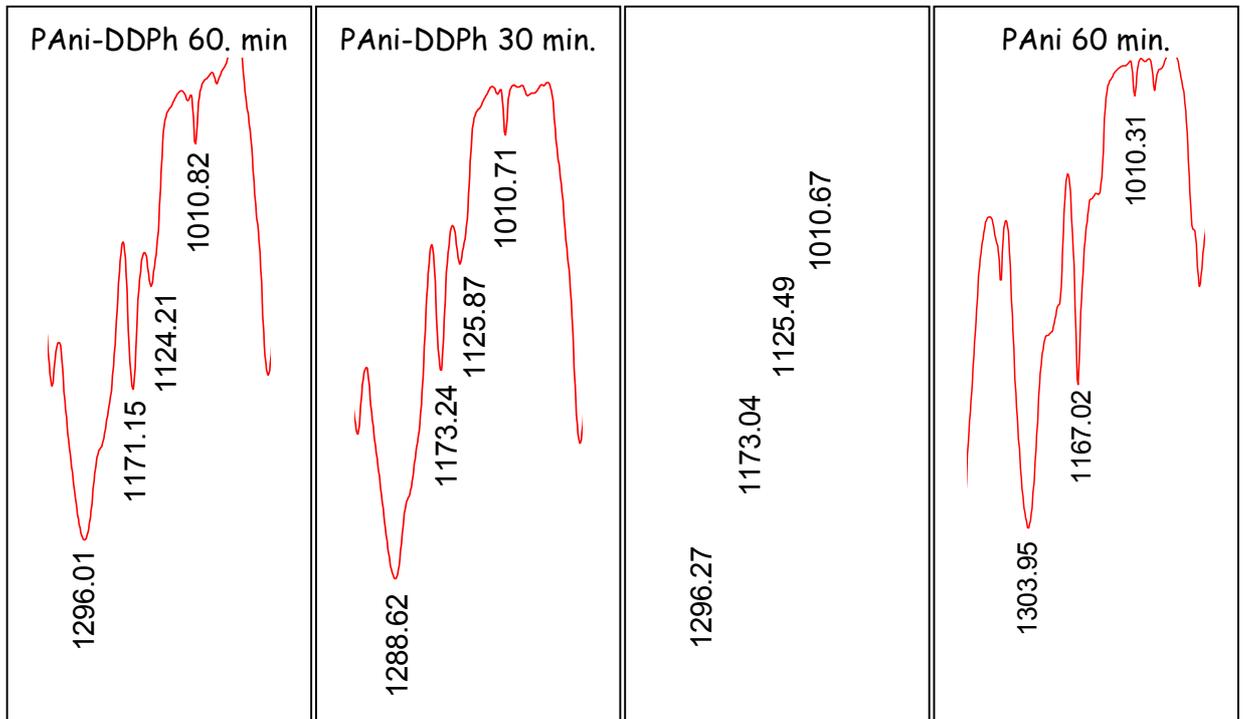


Figura 43 - Espectros Infravermelho dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% feitos sobre aço AISI 1010 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em diferentes tempos.

Outro fator importante a considerar neste estudo é o deslocamento do pico a 1500 cm^{-1} , que apresenta um deslocamento pronunciado para os filmes onde o DDPH se oxidou. Este deslocamento segundo a literatura [94,95] ocorre quando mudanças no momento dipolar são produzidas pelo movimento dos substituintes acoplados ao anel. Baseados nestes resultados pode-se supor que o plastificante após oxidado, se acople ao anel quinóide da PANi conforme ilustrado na Figura 44.

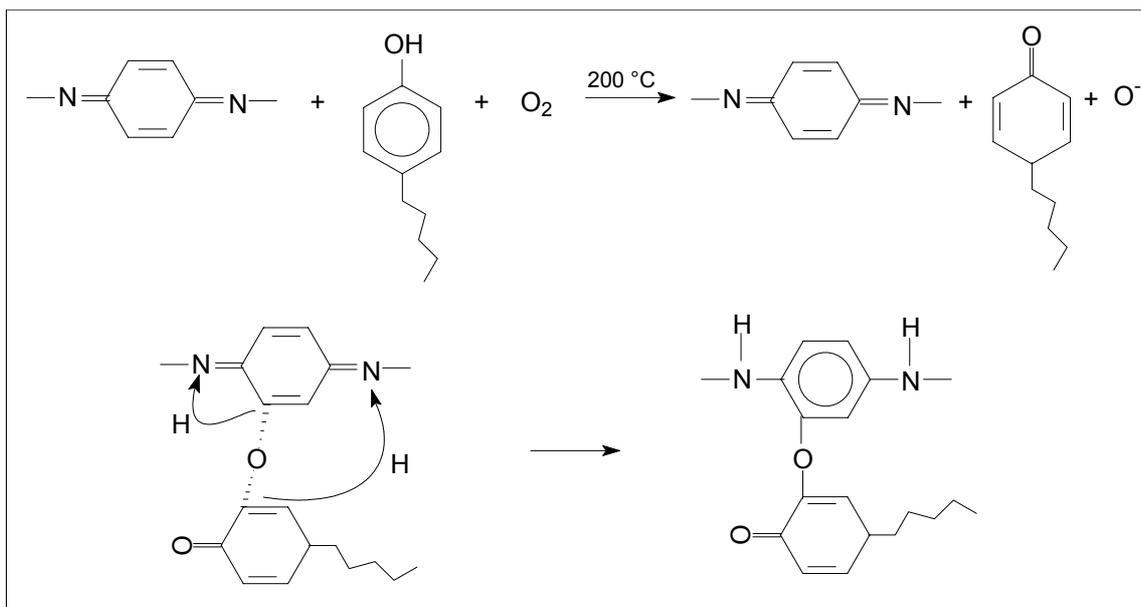


Figura 44 - Representação da reação de ligação entre o DDPH e a PAni.

Através do esquema proposto na Figura 44 pode-se esperar que o acoplamento entre o DDPH e a PAni ocorra com a participação do oxigênio atmosférico. Levando-se em conta a facilidade da PAni em se reduzir e se oxidar e as condições da reação principalmente a temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$, existe uma grande possibilidade de que esta reação ocorra. A ligação deve ocorrer preferencialmente no anel quinóide devido a maior instabilidade que o anel benzeno. A ligação sugerida entre as duas moléculas de PAni e plastificante, é compatível com todas as mudanças observadas nos filmes de PAni plastificados.

Outra observação importante diz respeito ao ensaio de espectrometria de massa onde observou-se um sinal relativo ao peso de 348 que corresponde exatamente ao peso da molécula da dianilina, DDPH e $\frac{1}{2} O_2$, o que pode confirmar o mecanismo proposto na Figura 44.

No campo dos materiais poliméricos, muitos avanços tem sido feito no sentido de esclarecer o comportamento e a estrutura destes materiais. Muitos trabalhos tem utilizado técnicas sofisticadas como a ressonância magnética nuclear do carbono-13 no estado sólido e métodos como a valência efetiva Hamiltoniana para explicar a geometria molecular e a conformação dos materiais poliméricos [96, 97, 98, 99].

Estudos feitos para o policarbonato [100, 101], observaram que a estrutura intramolecular do polímero se rearranja de forma desordenada e não homogênea.

Para este material o resultado do empacotamento molecular deriva de uma distribuição aleatória do volume livre presente no corpo polimérico e que por sua vez é produto da torção do anel fenileno em torno do eixo 1-4.

Estudos realizados com o poliacetileno [102] também observaram a estrutura molecular deste polímero. Os autores registraram que a inserção de grupos laterais a cadeia principal do poliacetileno, perturba seriamente a distribuição eletrônica ao longo da cadeia, o que por conseqüência altera suas propriedades eletrônicas e a conformação molecular.

Jelinski *et al* [103], dedicaram seus estudos a observar os efeitos que envolvem a estrutura dos anéis aromáticos, e observaram que ocorre nestas estruturas um processo de torção dos anéis. Este é um processo universal que ocorre em polímeros no estado sólido, moléculas orgânicas e biopolímeros. Nas regiões de domínio cristalino os anéis não podem se movimentar e por isto são estáticos. Entretanto nas regiões amorfas, torções dos anéis de até 180 ° são consideradas normais. Assim os polímeros compostos por anéis aromáticos possuem uma população de anéis estáticos e outra em movimento em torno do seu eixo, dependendo dos domínios amorfos e cristalinos. A soma das populações dos anéis em movimento formam um local de flutuação geométrica que ocupa um determinado lugar no espaço e que será a responsável pela geometria conformacional do polímero. Assim, o empacotamento molecular do polímero será determinado pela geometria conformacional e o número de locais de flutuação.

Jelinski *et al* também observaram que a inserção de íons Cl⁻ à cadeia do polibutileno tereftalato, diminuiu em 30-40% o número de torções de anéis, o que por conseqüência acarretou na mudança da geometria da cadeia polimérica.

Estes estudos que explicaram o empacotamento molecular e a conformação da cadeia polimérica, foram aplicados para o caso dos polímeros condutores a saber a PAni. Epstein *et al* [104] confirmam que a PAni tem sua conformação molecular determinada entre outros fatores pelo número de populações de flutuações. Para ele, a torção que ocorre nos anéis fenilenos da PAni é o resultado de forças maiores que atuam sobre o anel de maneira a movimenta-lo no espaço. As forças que atuam sobre a cadeia de modo a torcer sobre seu eixo 1-4, são oriundas de duas fontes distintas de energia. A primeira diz respeito a energia eletrônica do polímero, também chamada de intramolecular e que é a responsável pela atração ou repulsão

dos anéis das cadeias vizinhas. Esta energia externa vai determinantemente facilitar ou dificultar a movimentação dos anéis fenileno na cadeia da PANi. A segunda fonte de energia que somada a esta vai determinar a energia total responsável pela torção do anel, diz respeito a energia intermolecular da PANi ou repulsão estérica da cadeia, que é a energia que está envolvida com as ligações atômicas da cadeia.

A transferência desta energia ocorre no exato momento em que as modificações químicas como comprimento e ângulo de ligações é alterado. Assim quando modificações deste tipo acontecem, a energia excedente é dissipada para os átomos adjacentes, o que provoca momentos de torção do anel. Esta energia está principalmente centrada na deslocalização dos elétrons π do anel e que para o mesmo anel favorece sua acomodação no mesmo plano do nitrogênio. Entretanto a mesma energia do anel adjacente é contrária a esta o que gera uma repulsão estérica entre os anéis, forçando-os para fora do plano.

Ensaio feito por Epstein *et al* [62] com a poli orto-toluidina confirmaram a alteração da energia intermolecular quando o grupamento metil é introduzido no anel. Segundo análise por espectroscopia de fotoelétron X, o grupo metil adicionado ao anel benzênico, alterou o ângulo de torção dos anéis. Esta mudança se refletiu em melhorias das propriedades mecânicas dos polímeros aumentando a flexibilidade, a processabilidade e a plasticidade do polímero.

Hjertberg *et al* [105] observaram que as mudanças nos ângulos de torção do anel fenileno, alteravam o estado de oxidação da PANi. As alterações ocorridas no estado de oxidação da PANi, é consequência do seu rearranjo conformacional, provocado por mudanças nos ângulos e comprimentos entre as ligações dos átomos do polímero. Em seu estudo, Hjertberg observou que os estados de oxidação da PANi apresentam diferentes ângulos e comprimentos entre suas ligações. A Figura 45 mostra a representação da ligação entre os átomos dos anéis que compõe a PANi.

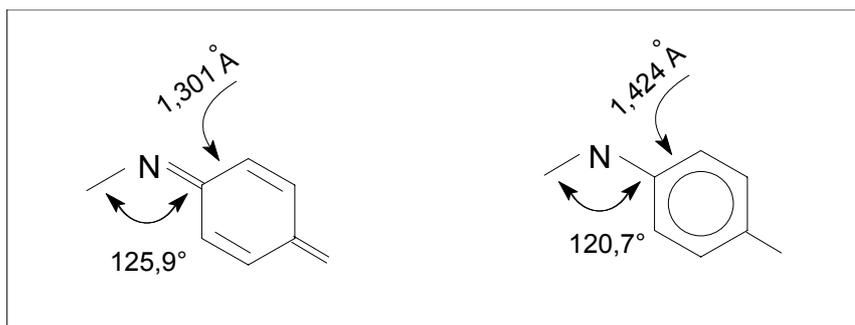


Figura 45 - Ângulo e comprimento entre as ligações do anel benzênico, quinóide e nitrogênio.

Segundo Hjertberg, os anéis da PAni não são planares pelo fato da energia que envolve o orbital π dos anéis quinóides ser contrária ao sistema π dos anéis benzênicos. Assim a configuração dos anéis benzênicos e quinóides, resulta numa perpendicularidade entre eles. Outro fator possível de ocorrer nos anéis da PAni é a torção dos anéis, que segundo cálculos matemáticos são perfeitamente possíveis de ocorrer a temperatura ambiente. O grupamento C=N, é o responsável por um aumento na barreira de energia relacionada com a rotação do anel. Isto implica numa distribuição direcionada de energia que recairá sobre os anéis benzênicos, forçando-os ainda mais a se movimentarem. De qualquer maneira, o grupamento imina não é um grupamento linear e apresenta mudanças químicas dependentes da distância entre os anéis adjacentes. Este conjunto de distribuição de ângulos de torção, distância de ligações e transferência de energia, vão influenciar na conformação e no empacotamento do polímero [106]

Baseados nestes estudos e observações, podemos relacionar o comportamento da PAni plastificada com DDPH, com as mudanças conformacionais causadas na cadeia da PAni pela presença do plastificante. A diminuição na variação do estado de oxidação da PAni-DDPh 5% em relação ao aumento do DDPH, indica que a presença de DDPH diminui a energia intermolecular da PAni. O plastificante DDPH é hábil para estabilizar os ângulos de ligações entre os átomos e a transferência de energia responsável por momentos de torção do anel. Para que este fenômeno de estabilidade de energia ocorra, deve haver uma forte interação entre a PAni e o plastificante, a qual acredita-se que seja feita pela ligação anel-anel por intermédio do oxigênio. Desta maneira, as populações de flutuações de torção dos anéis fica diminuída, bem como a mudança entre os ângulos. Uma vez que os

anéis não mais realizam o movimento de torção, uma grande área no espaço fica desocupada. A Figura 46 ilustra este espaço.

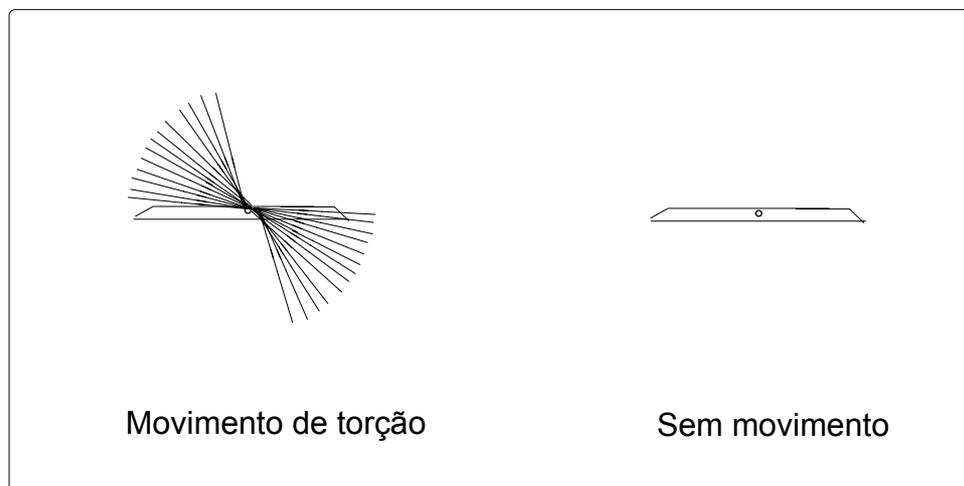


Figura 46 - Representação da movimentação de torção do anel benzênico em torno do seu eixo.

Assim surge uma expressiva área no corpo polimérico, que outrora ocupada é agora um espaço livre. A criação deste novo espaço, vai possibilitar que as moléculas vizinhas aproveitem livremente este novo espaço. Além disto a energia intramolecular será diminuída o que provocará uma estabilidade maior no corpo polimérico. Estes fatos como um todo vão provocar um novo rearranjo molecular na PANi, o qual alterará sua estrutura conformacional. A ocupação dos espaços vazios (que foram criados) pelas próprias moléculas do polímero, vai alterar diretamente o fator de empacotamento deste. O polímero se tornará mais denso e menos poroso, além de facilitar a mobilidade molecular, o que aumentará as suas propriedades físicas.

Estas modificações foram notadas macroscopicamente com a adição de DDPH à PANi. O filme se tornou mais resistente mecanicamente, além de mais maleável. A resistência elétrica aumentou grandemente, a ponto de inibir que pequenos íons como o Cl^- atravessem o filme. A dopagem do filme também foi dificultada pelo impedimento físico à passagem dos íons H^+ e Cl^- . O fato mais interessante e que confirma a afirmação feita neste estudo, foi o encolhimento do filme de PANi-DDPh.

Após o melhoramento das propriedades físicas fundamentais da PANi para a proteção contra a corrosão, foram exploradas suas propriedades elétricas. Para isto, os filmes de PANi-DDPh 5% foram dopados com ácidos dopantes. A dopagem do filme foi feita para tornar o filme condutor e assim permitir que as reações de oxirredução entre o filme e o substrato metálico possam ocorrer.

3.2. FILMES DE PANI-DDPH DOPADOS

Segundo a literatura [107, 108, 109, 110, 111, 112, 113], a PANi possui um caráter redox capaz de trocar elétrons com a superfície metálica, formando uma camada passiva sobre a superfície e ao mesmo tempo uma barreira eletrônica contrária ao fluxo dos elétrons originários do metal. Para que este processo se desenvolva, uma propriedade é fundamental ao filme de PANi: a condutividade elétrica. Somente um filme condutor, poderá trocar elétrons com o substrato metálico.

Filmes de PANi-DDPh 5% foram dopados com ácido p-tolueno sulfônico (TSA), em proporções variadas, mas não ultrapassando a 10% molar em relação a PANi (PANi-DDPh 5%-TSA.....%). Isto foi feito para se avaliar o desempenho e as propriedades dos filmes de PANi em função da quantidade de ácido dopante.

Os filmes foram inicialmente confeccionados sobre platina, com o propósito de eliminar a interferência das reações de oxidação do aço. Os filmes confeccionados para este ensaio apresentaram espessura entre 1 e 2 μm . Desta forma o efeito de proteção por barreira foi minimizado ao máximo.

O potencial do filme foi avaliado após 30 minutos em meio HCl 0,1 M e NaCl 3,5 %. Os valores dos potenciais dos filmes estão apresentados na Tabela 14.

Os resultados dos filmes de PANi apresentados na Tabela 14, mostram que algumas mudanças tem acontecido com estes filmes. Para a solução aquosa de NaCl 3,5% o potencial do filme é em torno de + 0,2 V. Entretanto quando o mesmo filme estiver em contato com solução aquosa de HCl 0,1M, o valor do potencial é cerca de 0,42 V. Este dado revela que os filmes de PANi alteram seu potencial em função da solução em que se encontram ou estão em contato. Os filmes de PANi-DDPh 5% e PANi-DDPh 5%-TSA 5%, apresentaram um aspecto homogêneo e

uniforme, sem rachaduras depois do ensaio, mostrando boas propriedades mecânicas destes filmes.

Tabela 14 - Valores do potencial dos filmes de PANi, PANi-DDPh e PANi-DDPh-TSA imersos em soluções de HCl 0,1M e NaCl 3,5% por 30 minutos, feitos sobre platina a 200°C.

Filme	HCl 0,1	NaCl 3,5
	Potencial (V)	Potencial (V)
PAni	0,43	0,18
PAni-DDPh 5%	0,45	0,21
PAni-DDPh 10%	0,46	0,23
PAni-DDPh 5%-TSA 2,5%	0,42	0,20
PAni-DDPh 5% -TSA 5%	0,40	0,19
PAni-DDPh 5% - TSA 7,5%	0,40	0,18

3.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os filmes de PANi dopados com diferentes percentuais de ácido p-tolueno sulfônico (TSA) foram caracterizados pela técnica de espectroscopia infravermelho. Os filmes foram feitos sobre platina nas condições de 200 °C sob vácuo pelo tempo de 1 hora. Os filmes do TSA puro e dos filmes de PANi-DDPh 5% acrescidos de 2,5% de TSA (PANi-DDPh 5% -TSA 2,5%), 5% de TSA (PANi-DDPh 5% - TSA 5%); 7,5% de TSA (PANi-DDPh 5% - TSA7,5%) e 10% de TSA (PANi-DDPh 5% - TSA 10%) são apresentados na Figura 47, 48, 49, 50 e 51 respectivamente.

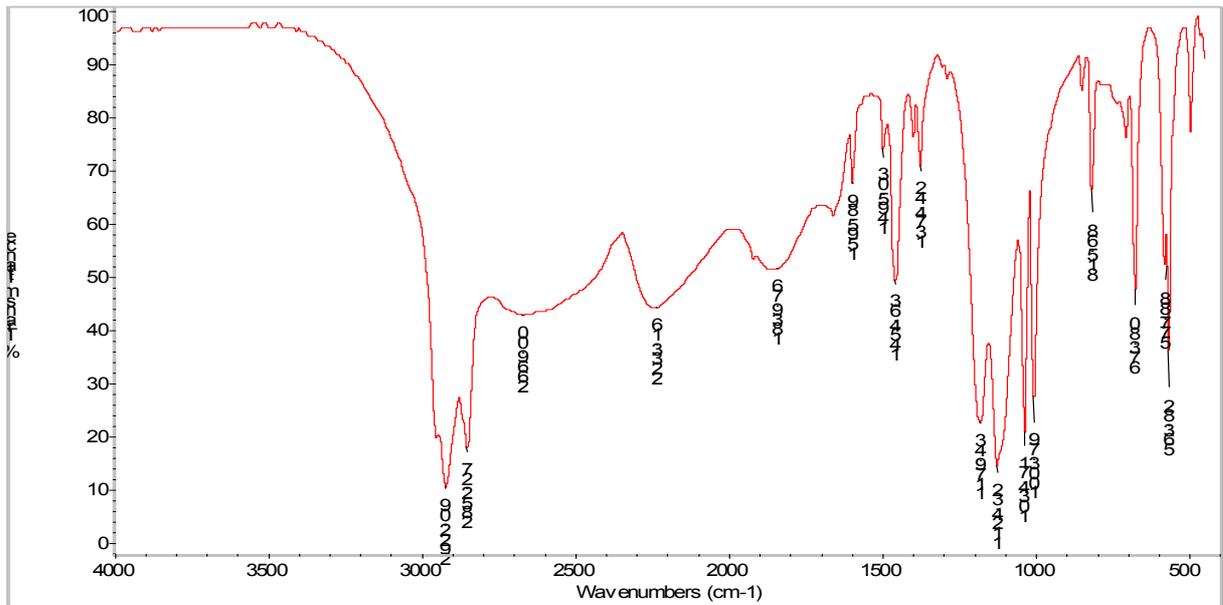


Figura 47 - Espectro infravermelho do ácido p-tolueno sulfônico.

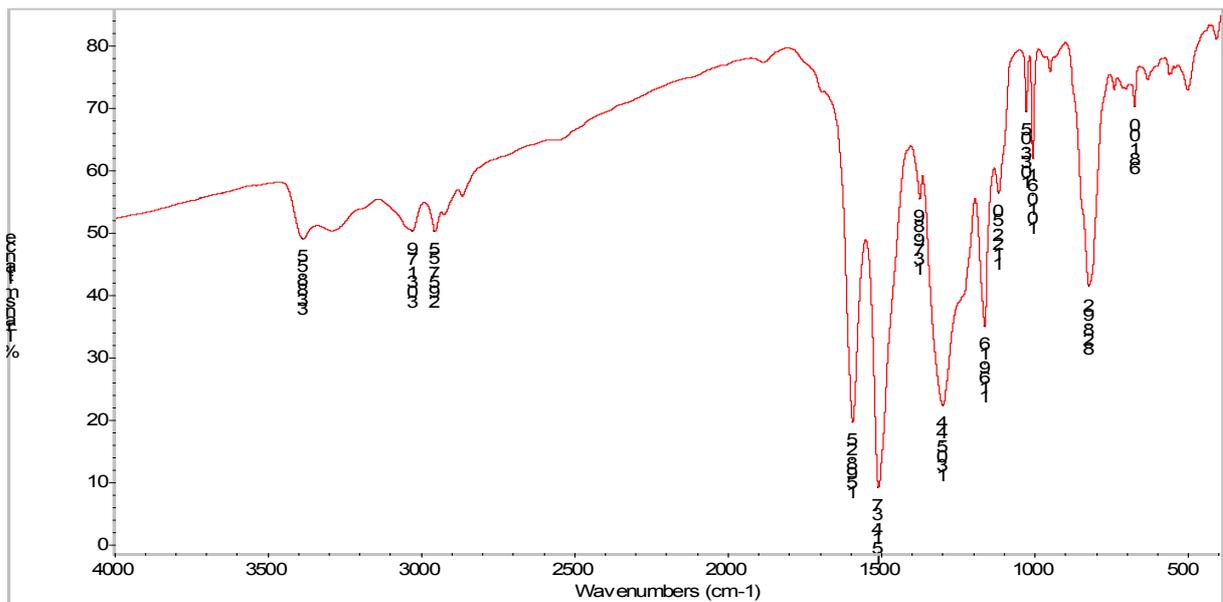


Figura 48 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5%-TSA 2,5% feito sobre platina a 200 °C.

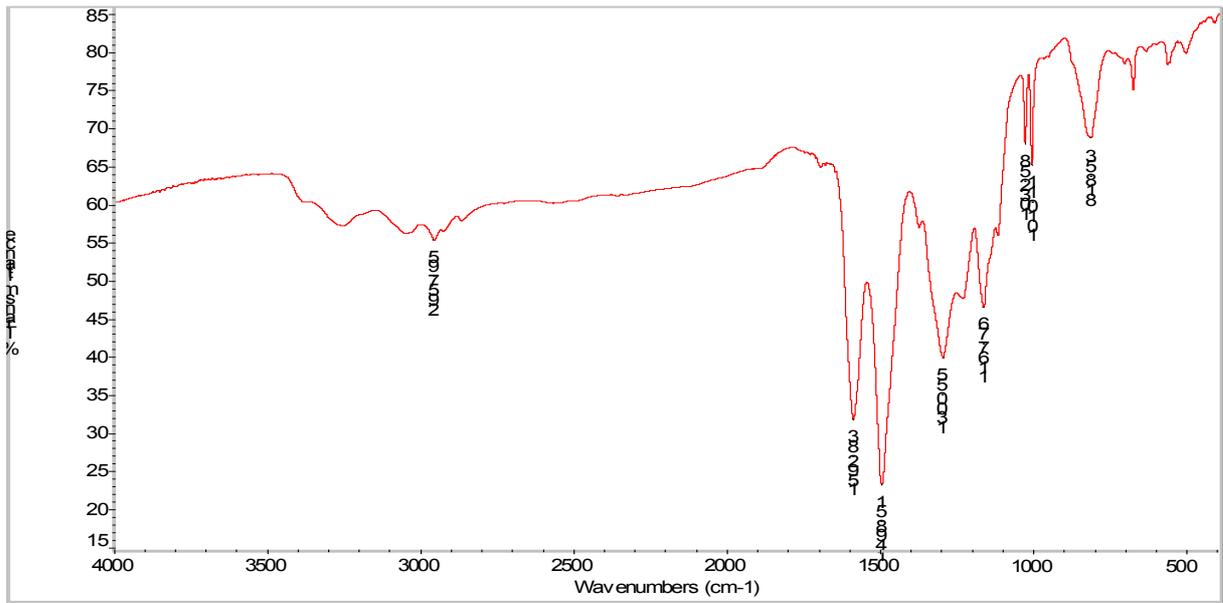


Figura 49 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5%-TSA 5% feito sobre platina a 200 °C

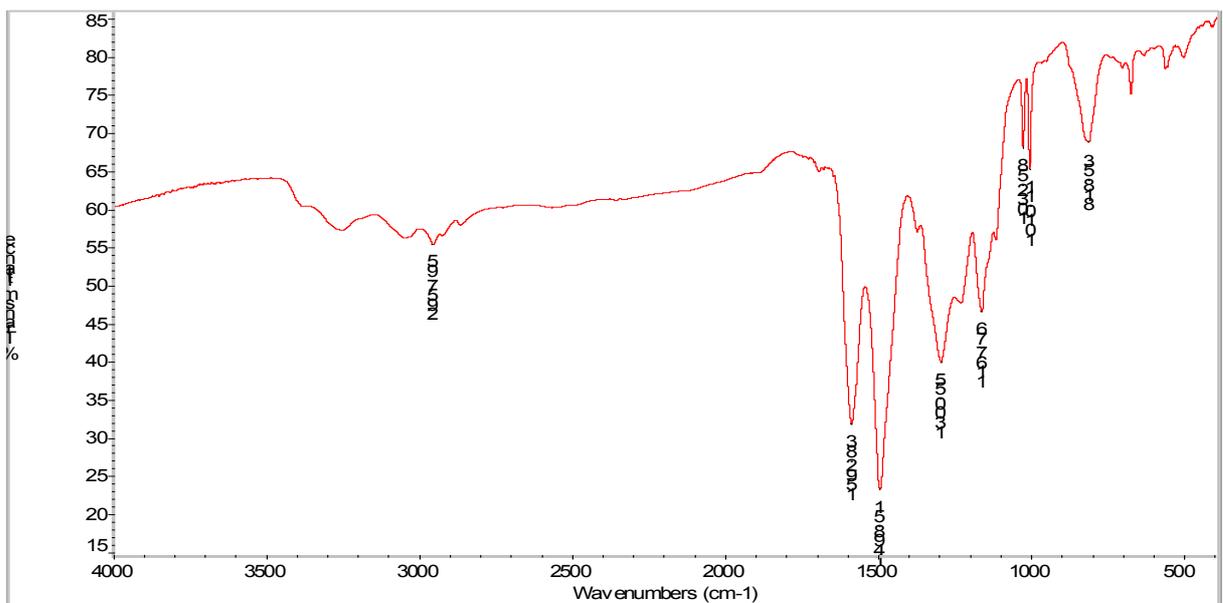


Figura 50 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5%-TSA 7,5% feito sobre platina a 200 °C.

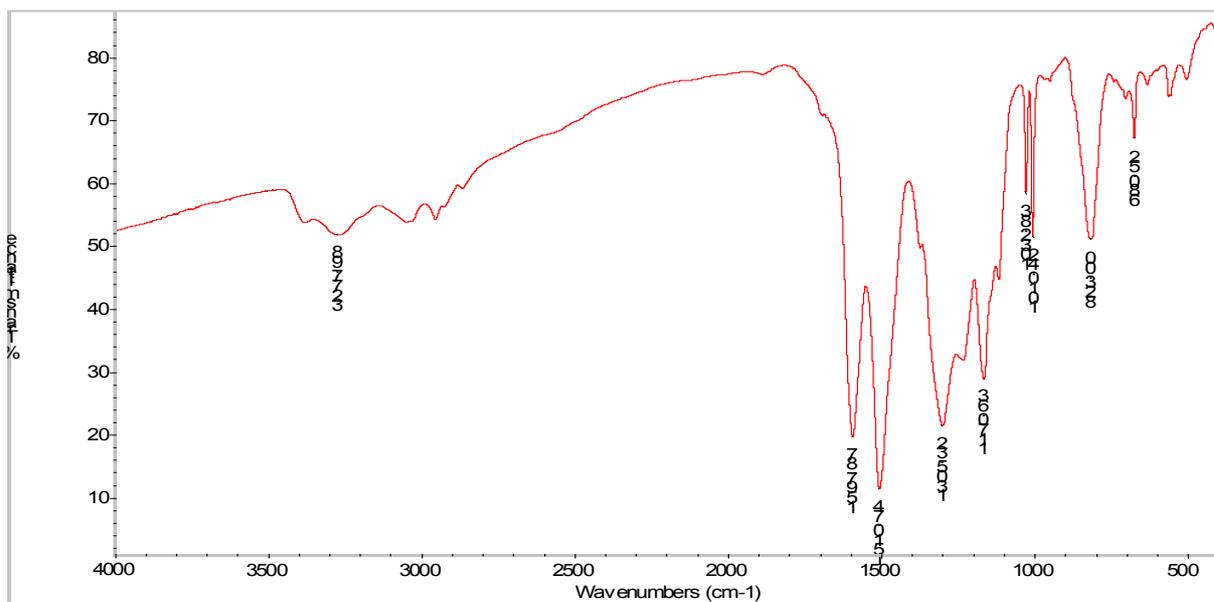


Figura 51 - Espectro infravermelho do filme de PANi-DDPh 5%-TSA 10% feito sobre platina a 200 °C.

A banda na região próxima a 1170 cm^{-1} , corresponde a energia de deformação da ligação C-H do anel no plano. A banda a 680 cm^{-1} , caracteriza a deformação da ligação C-H fora do plano do anel. O pico característico do anel aromático para dissubstituído, ocorre próximo a 1450 cm^{-1} , o pico característico a elongação simétrica do grupamento sulfônico a 1030 cm^{-1} e o pico registrado a 1454 cm^{-1} que aparece com pouca intensidade porém bem definida caracteriza o grupamento metila ligado ao anel. Por ser uma banda fraca, ela não pode ser notada nos espectros dos filmes de PANi provavelmente pela pequena quantidade de TSA presente nos filmes.

A análise dos filmes de PANi pela técnica de espectroscopia infravermelho, revelou algumas características destes filmes. Nota-se que a banda em torno de 830 cm^{-1} , tem um deslocamento para menores números de onda quando TSA aumenta de 2,5 até 10% no filme (Figuras de 46 a 49). Também pode ser observado através das mesmas figuras, que ocorreu uma mudança em função da quantidade de TSA na proporção relativa dos picos 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} e que correspondem respectivamente aos anéis quinóides e benzeno. A Tabela 15 apresenta a razão da transmitância dos picos a 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} .

Tabela 15 - Razão da transmitância dos picos a 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} dos filmes dopados com quantidades variadas de TSA e feitos sobre platina a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Quantidade de TSA (%)	Razão
2,5	2,10
5	1,33
7,5	1,33
10	1,83

Baseados nestes resultados, observa-se que a presença do ácido TSA desloca para menores números de onda a banda em torno de 830 cm^{-1} quando a quantidade de TSA passa de 2,5% para quantidades maiores, o que segundo Sariciftici *et al* [69] indica um estado mais reduzido do polímero. Este resultado também é confirmado pela razão da transmitância entre os picos 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} .

As bandas características a ligação N-H e C-H no plano do espectro dos filmes de PAni e que surgem a 3340 e 3030 cm^{-1} respectivamente aparecem sem definição. Entretanto as bandas a 1600 cm^{-1} que corresponde a energia que envolve o anel quinóide e 1500 cm^{-1} que corresponde ao anel benzênico, são notados com boa definição. Da mesma maneira a banda que surge próximo a 1300 cm^{-1} que corresponde a ligação C-N, pode ser percebida nitidamente. A banda próximo a 1170 cm^{-1} correspondente ao grupamento imina ($-\text{N}=\text{}$), aparece bem definida para os filmes de PAni. Com exceção da banda a 820 cm^{-1} , as demais bandas características dos filmes não apresentam mudanças nem deslocamentos comparados ao filme de PAni.

3.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada neste estudo para caracterizar os filme de PAni-DDPh 5% dopados com quantidades variadas de TSA. A excitação das amostras foi feita com laser vermelho ($\lambda = 632\text{ nm}$) de 30 mW com tempo de exposição de 500 seg . Os picos característicos da PAni que surgem próximos a 1160 cm^{-1} e que são atribuídos a deformação angular da ligação do hidrogênio do anel benzênico e a 1470 cm^{-1} que é atribuído a alongação da ligação

C=N, aparecem nítidos e com boa intensidade em todos os espectros. Estas bandas aparecem da mesma maneira que são notadas nos espectros da PANi pura, sem nenhum deslocamento da banda. Da mesma maneira, sem apresentar mudanças, ocorre com a banda que surge a 1220 cm^{-1} e que representa a elongação da ligação C-N.

Os espectros Raman dos filmes de PANi-DDPh 5% com quantidades variadas de TSA são apresentados nas Figura 52, 57, 58 e 59.

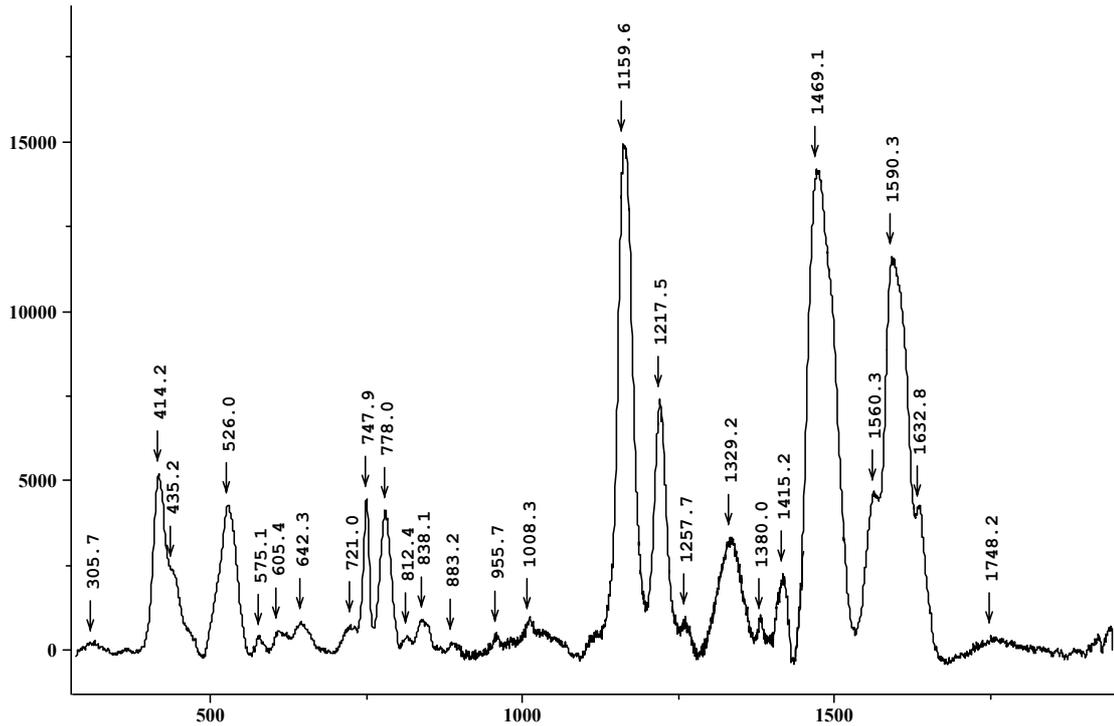


Figura 52 - Espectro Raman do filme de PANi-DDPh 5% - TSA 2,5% feito sobre platina a 200 ° por 1 hora.

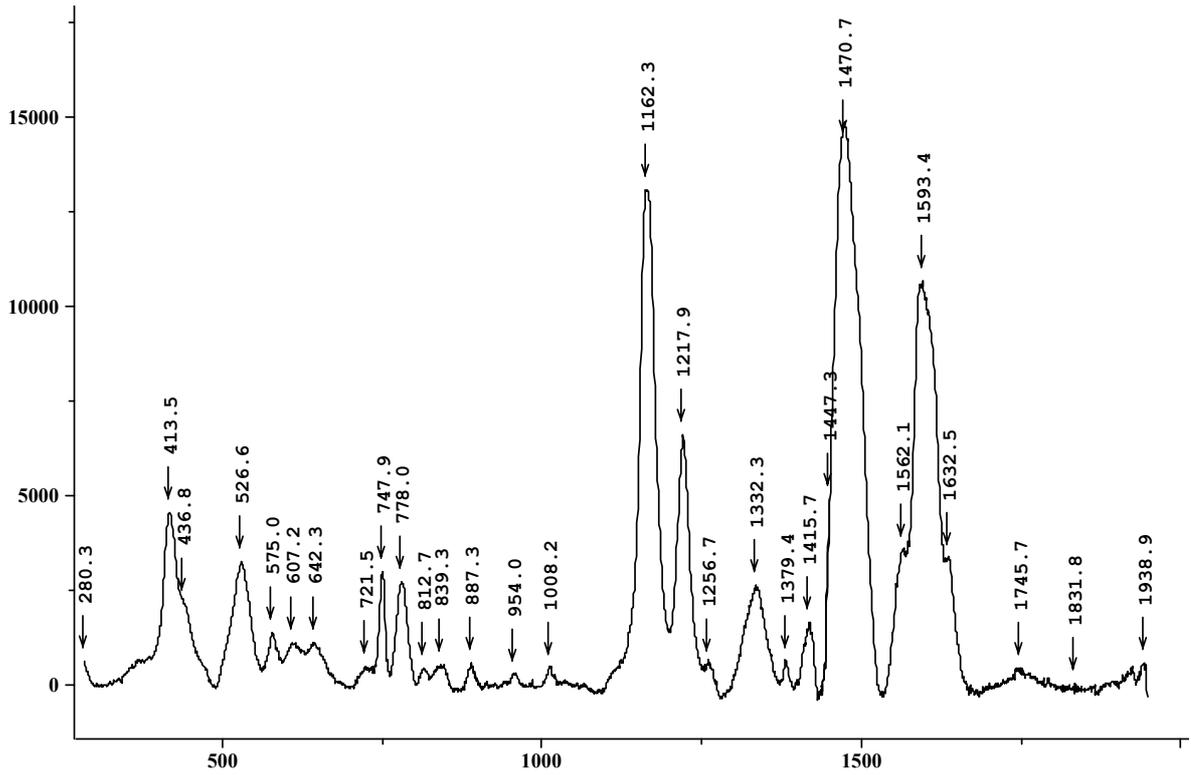


Figura 53 - Espectro Raman do filme de PANi-DDPh 5% - TSA 5% feito sobre platina a 200 °C por 1 hora.

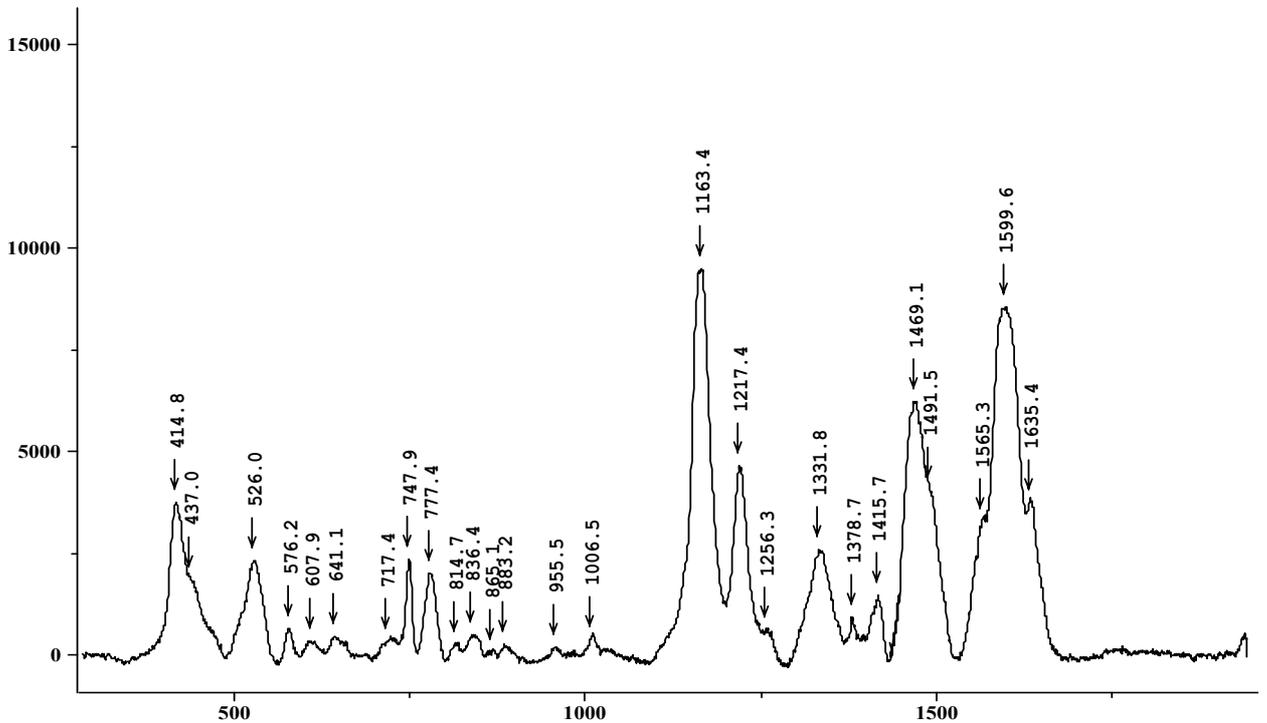


Figura 54 - Espectro Raman do filme de PANi-DDPh 5% - TSA 7,5% feito sobre platina a 200 °C por 1 hora.

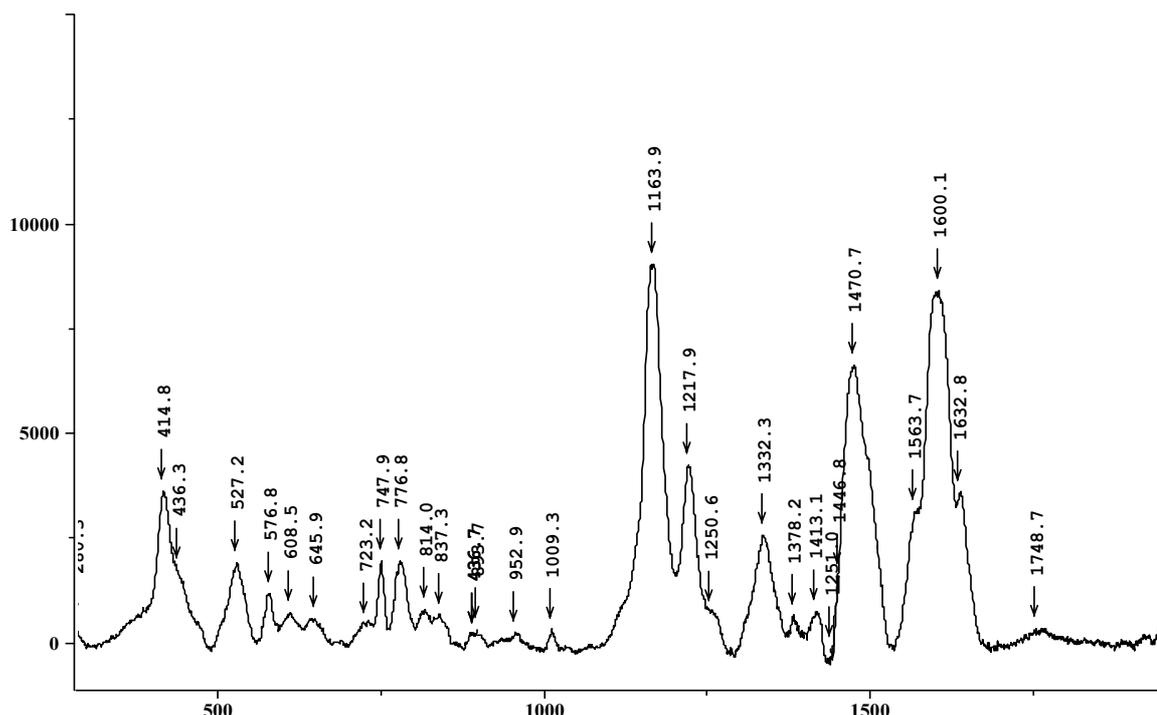


Figura 55 - Espectro Raman do filme de PANi-DDPh 5% - TSA 10% feito sobre platina a 200 °C por 1 hora.

Uma das modificações notadas para estes filmes, ocorre com a banda em torno de 1590 cm^{-1} , a qual representa a energia de ligação C=C do anel quinóide. Duas mudanças são observadas nesta banda: o seu deslocamento e a sua intensidade. Nota-se que a intensidade da banda diminui a medida que a quantidade de ácido TSA é aumentada no filme. Quando a quantidade de TSA passa de 2,5% para 5%, a intensidade da banda diminui lentamente (em torno de 5,5%) e quando passa para 7,5% de TSA a banda diminui sua intensidade em torno 35%. Com o aumento para 10%, praticamente a intensidade do filme se mantém a mesma que os filmes dopados com 7,5%. As medidas de intensidade e a posição da banda a 1590 cm^{-1} dos filmes acrescidos com diferentes quantidades de TSA, são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Intensidade e posição da banda 1590 cm^{-1} do espectro Raman dos filmes de PANi feitos sobre platina a 200°C com diferentes quantidades de TSA.

% TSA	Intensidade	Número de onda (cm^{-1})
2,5	12650	1590
5	12000	1593
7,5	9320	1599
10	9300	1600

A segunda mudança que é notada nesta mesma banda, relaciona-se com o seu deslocamento para maiores números de onda, que ocorre proporcionalmente ao aumento da quantidade de TSA no filme. Da mesma maneira que foi observado mudanças na intensidade da banda a 1590 cm^{-1} , pode-se observar em relação ao deslocamento da banda. O aumento de TSA de 2,5% para 5%, deslocou a banda em 3 cm^{-1} . Entretanto o maior deslocamento ocorreu quando o filme aumentou de 5% para 7,5% de TSA, o qual provocou um deslocamento de 6 cm^{-1} no comprimento desta banda. O acréscimo de 7,5% para 10%, deslocou a banda apenas 1 cm^{-1} ou praticamente não apresentou mudanças significativas.

A banda a 1470 cm^{-1} que representa a energia de vibração da ligação N=C, também mostra uma diminuição na intensidade dos picos a medida que a quantidade de TSA aumenta no filme.

3.2.3. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os filmes de PANi-DDPh5% dopados com TSA sobre platina foram submetidos a análise pela técnica de voltametria cíclica em solução de HCl 1M. Neste ensaio pode-se observar o comportamento eletroquímico do filme em função da quantidade de ácido dopante TSA adicionada ao filme, sem a interferência da oxidação do substrato. O comportamento redox dos filmes mostrou alterações em função da adição de TSA nos filmes. Os valores correspondentes as reações de oxidação e redução do filme podem ser vistos na Tabela 17 .

Tabela 17 - Valores de potencial dos picos que correspondem as reações de oxidação e redução dos filmes de PAni-DDPh 5% em solução de HCl 1M, dopados com diferentes quantidades de TSA e feitos sobre platina a 200 °C.

% de TSA	1° pico oxidação (V)	2° pico de oxidação (V)	1° pico de redução (V)
0	0,29	0,82	0,51
2,5	0,23	0,79	0,38
5	0,24	0,9	0,42
7,5	0,25	0,88	0,41
10	0,25	0,86	0,41

O primeiro pico de oxidação e que corresponde ao processo de retirada de 1 elétron do anel, ocorreu num valor de potencial menor quando o ácido TSA estava presente no filme de PAni, o que também ocorreu com a reação correspondente ao 2° pico de redução. A presença de TSA no filme influencia no processo redox de modo a diminuir o potencial das reações que se processam nesta região.

A reação que ocorre no 2° pico de oxidação, e que caracteriza a transformação ou a oxidação dos anéis benzênicos em quinóides, apresentou aumento de potencial quando TSA está presente no filme, exceto para o filme dopado com 2,5% de TSA.

Esta elevação de potencial ou a maior dificuldade na reação de oxidação, deve envolver características intrínsecas da estrutura da PAni, influenciadas pela interação com o ácido dopante TSA.

3.2.4. ADERÊNCIA

A aderência dos filmes de PAni-DDPh 5% dopados com quantidades variadas de TSA foi medida segundo a norma ABNT PMB-985. Os resultados deste ensaio estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Aderência dos filmes de PAni-DDPh 5% dopados com diferentes quantidades de ácido TSA e feitos sobre aço AISI 1010 a 200 °C.

% de TSA	% Aderência
0	70
2,5	80
5	85
7,5	90
10	95

Conforme os resultados apresentados na Tabela 18, a aderência dos filmes de PAni-DDPh 5% aumenta com o aumento da quantidade de TSA adicionada ao filme. O mecanismo de aderência de filmes poliméricos é explicado segundo a literatura [114], pelo processo físico de ancoragem e pela atração eletrônica entre o substrato e o filme. No caso da PAni, o processo que mais influencia na sua aderência diz respeito a atração eletrônica, uma vez que o substrato polido não facilita a ancoragem física do filme. Ora se o filme de PAni possui uma atração forte ao substrato conforme observado pelo ensaio de aderência, esta força deve estar centrada em algum lugar específico do filme. A maior probabilidade é que ocorra esta força de atração através dos átomos de nitrogênio do grupamento amina e imina. Estes grupamentos são eletronegativos e por isto são aptos para interagirem eletrostaticamente através de ligações polares com os átomos de ferro do substrato. O aumento da aderência dos filmes de PAni-DDPh 5% com o aumento da quantidade de ácido dopante TSA, pode estar relacionado diretamente com a interação entre a PAni e o TSA. A literatura [13, 16, 19] é unânime em afirmar que ácidos dopantes formam ligações eletrostáticas com a PAni através destes grupamentos, conforme pode ser visto na Figura 56.

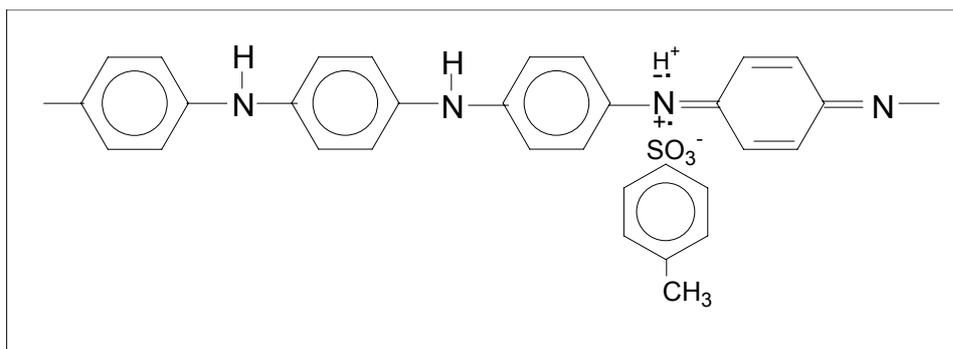


Figura 56 - Representação esquemática da ligação entre o dopante TSA e a PAni.

A ação do dopante sobre os átomos de nitrogênio altera a eletronegatividade destes átomos, de forma a favorecer ainda mais a atração ou a ligação por polaridade entre o filme e o substrato. O resultado desta modificação química sobre a PAni, é o aumento da aderência do filme ao substrato.

3.2.5. RESISTÊNCIA ELÉTRICA

A resistência elétrica dos filmes de PAni-DDPh 5% em função da quantidade de TSA foi medida pela técnica da gota de mercúrio e os resultados são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Resistência elétrica dos filmes de PAni-DDPh 5% dopados com diferentes quantidades de TSA e feitos sobre aço AISI 1010 a 200.

% de TSA	Resistência (Ω)
0	1×10^7
2,5	$0,5 \times 10^4$
5	$0,5 \times 10^3$
7,5	$0,3 \times 10^2$
10	$0,2 \times 10^1$

Pode-se observar que o aumento da quantidade de TSA ao filme diminui sua resistência chegando a $10^6 \Omega$ de diferença, indicando que a presença de TSA no filme, pelo mecanismo de dopagem, facilita a passagem de elétrons aumentando sua condutividade.

3.2.6. POTENCIAL DE CORROSÃO SOBRE AÇO

O comportamento protetor dos filmes de PANi-DDPh 5% dopados com quantidades variadas de TSA e feitos sobre aço, foi avaliado realizando a medida do potencial de corrosão em função do tempo numa solução aquosa de NaCl 3,5%. A Figura 57 mostra o resultado dos ensaios.

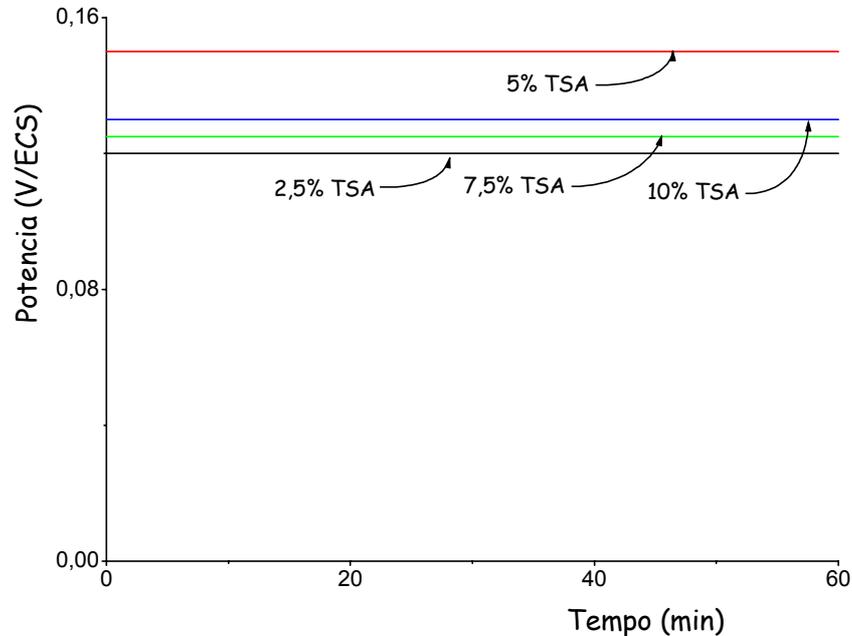


Figura 57 - Potencial de corrosão dos filmes de PANi-DDPh 5% em solução aquosa de NaCl 3,5%, dopados com diferentes quantidades de TSA e feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

Este ensaio mostra a capacidade dos filmes de PANi-DDPh 5% dopados com TSA de manter em valores positivos pelo tempo de 60 minutos o potencial do sistema aço/PAni. Estes filmes apresentam uma melhor proteção contra a corrosão comparados aos filmes de PANi pura, pois são mais compactos e conseqüentemente com menor porosidade além da possibilidade de formação da camada passiva.

Estes valores de potencial são mais baixos comparados aos mesmos filmes feitos sobre platina. O abaixamento do potencial dos filmes neste ensaio, corresponde ao potencial do sistema aço/PAni, que mantém um valor intermediário e equilibrado entre o potencial do aço e da PANi. Entretanto, este valor de potencial é suficiente para manter o aço na região de passivação em soluções de NaCl 3,5% com pH=6,0 protegendo-o anodicamente contra a corrosão.

Os valores de potencial dos sistemas aço/filmes, variam em função da quantidade de TSA que está presente no filme. O único valor que sobressai dos demais, é o do filme dopado com 5% de TSA, cujo potencial é bem mais elevado que os demais filmes. Isto leva a pensar que para estas condições de dopagem a PAni possui maior capacidade para impor o seu potencial (0,19 V sobre platina) ao sistema. Para as condições de dopagem de 5% de TSA, também já havíamos observado mudanças características pela técnica de voltametria cíclica.

Entre os muitos ensaios realizados neste estudo, um ensaio revelou um comportamento característico de proteção dos filmes de PAni. A representação deste ensaio está na Figura 58.

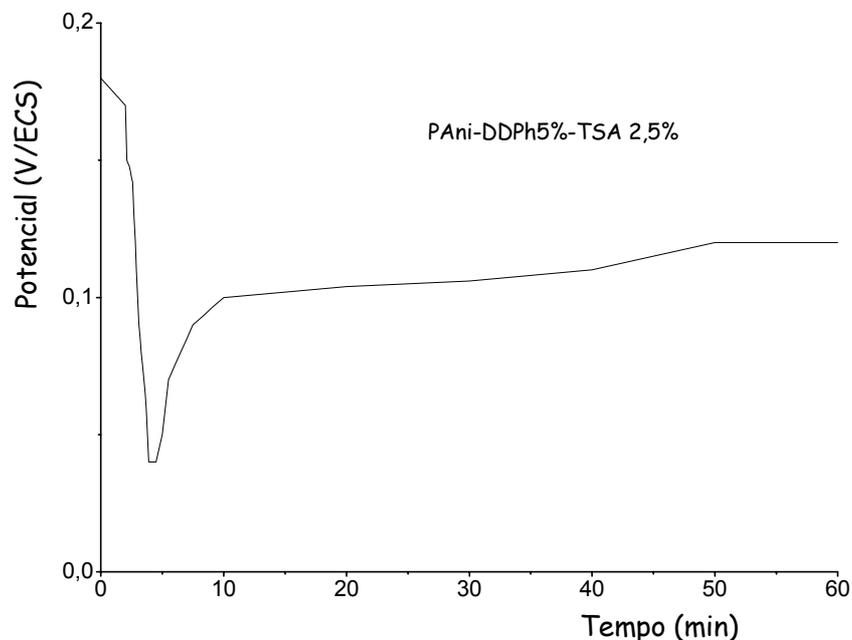


Figura 58 - Potencial de corrosão dos filmes de PAni-DDPh 5% - TSA 2,5% em solução aquosa de NaCl 3,5% feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C sob vácuo por 1 hora.

Após 2 minutos de contato com a solução de NaCl 3,5%, o potencial do sistema diminui rapidamente atingindo o valor de 0,03V. Esta diminuição de potencial, pode ser atribuída a um aumento da porosidade do filme. Após 4 minutos, o potencial do sistema começa a aumentar até atingir o valor de 0,10 V e se mantém neste potencial pelo período de 1 hora. O fato do processo de oxidação ter se iniciado nos primeiros instantes do contato com o filme e a solução, indica que provavelmente surgiram defeitos no filme pelo contato com a solução que permitiram

o processo de corrosão. Entretanto a retomada da elevação do potencial, caracteriza a capacidade que o filme de PANi-DDPh5%-TSA 2,5% tem em impor seu potencial ao sistema, de maneira a interromper o processo de oxidação e manter a camada passiva por oxidação anódica. Este fato registrado para o filme de PANi-DDPh 5%-TSA 2,5%, se repetiu algumas vezes em outros ensaios. No decorrer dos inúmeros ensaios de potencial de corrosão por tempo, alguns filmes dopados com outros percentuais de TSA também apresentaram comportamentos semelhantes.

Neste ensaio de potencial de corrosão x tempo, foi observado o comportamento protetor dos filmes de PANi ao longo do tempo até o momento em que o filme não seja mais capaz de proteger anodicamente o aço. Após os vários ensaios realizados com este propósito, duas observações importantes podem ser registrada: a forma como a proteção deixa de existir e o tempo total de proteção.

Quando o processo de proteção anódica termina, é registrado uma queda brusca de potencial até $-0,33V$ e após se mantém neste valor sem mais mostrar qualquer recuperação. Este comportamento indica claramente que o processo de corrosão iniciou instantaneamente, pelo provável fato da camada passiva ter se rompido. O tempo em que o filme é capaz de manter o sistema aço/PAni em potenciais positivos, foi analisado para os filmes de PANi-DDPh 5% - TSA 5%. Os filmes apresentaram um comportamento protetor por várias horas. O mínimo tempo alcançado foi 71 horas e o máximo 172 horas.

3.2.7. NÉVOA SALINA

Os ensaios de névoa salina foram realizados para os filmes de PANi, PANi-DDPh 5% e PANi-DDPh 5%-TSA 5%, com o propósito de comparar o efeito protetor dos filmes de PANi e PANi-DDPh 5% com o efeito por proteção anódica dos filmes de PANi-DDPh 5%-TSA 5%. Foram preparadas três amostras de cada filme. Os resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Ensaio de névoa salina dos filmes de PAni feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

Filmes	Período sem corrosão
PAni	24 horas
PAni-DDPh 5%	216 horas
PAni-DDPh 5%-TSA 5%	168 horas

Observa-se neste ensaio que a presença do plastificante DDPH nos filmes de PAni tem efeito fundamental na proteção contra a corrosão. O maior tempo de proteção foi alcançado pelo filme plastificado e dedopado. Neste caso o mecanismo de proteção por efeito barreira mostrou ser otimizado pela presença do plastificante. Para o caso do filme dopado com TSA este tempo foi menor provavelmente pela diminuição do efeito barreira dos filmes nesta solução, porém sete vezes mais longo que o filme de PAni pura. No caso do filme de PAni-DDPh 5%-TSA 5%, o mecanismo é do tipo proteção anódica que após a carga do filme ter se esgotado este não mais pode proteger o aço anodicamente por este mecanismo, ficando o aço protegido apenas pelo efeito barreira. O efeito barreira destes filmes provavelmente é minimizado pela presença de TSA. A Figura 59 apresenta os resultados deste ensaio.

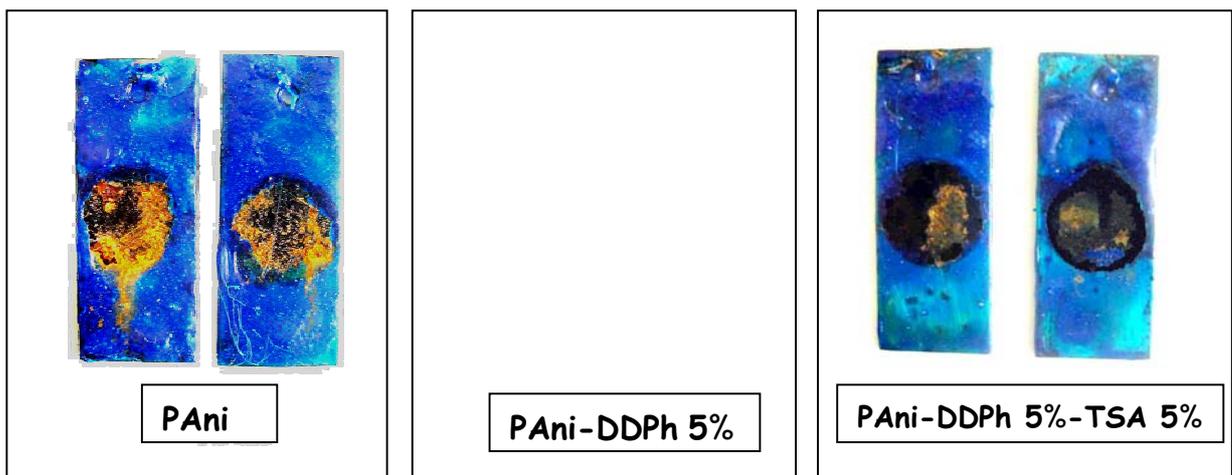


Figura 59 - Fotografias das placas de aço AISI 1010 coberto com filmes de PAni, PAni-DDPh 5% e PAni-DDPh 5%-TSA 5% após 216 horas em ensaio de névoa salina.

3.2.8. CÂMARA ÚMIDA

Os ensaios de câmara úmida também foram realizados neste trabalho com o propósito de avaliar o efeito protetor dos filmes de PANi. Os filmes de PANi foram plastificados com DDPH e dopados com TSA a fim de comparar o efeito de cada composto no processo de proteção contra a corrosão. Foram preparadas três amostras de cada filme e os resultados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Ensaio de câmara úmida dos filmes de PANi feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

Filmes	Período sem corrosão
PAni	3 dias
PAni-DDPh 5%	45 dias
PAni-DDPh 5%-TSA 5%	62 dias

Observa-se neste ensaio, onde o meio é menos agressivo que no ensaio de névoa salina, que o filme de PANi-DDPh 5%-TSA 5% apresentou o tempo mais longo de proteção. Este fato pode indicar que o processo de proteção anódica desenvolvida por filmes dopados, não foi interrompido, ou que a carga da PANi foi suficiente para se manter até o período de 62 dias sem desenvolver o processo de corrosão. Outro fato importante é que os filmes de PANi-DDPh 5%-TSA 5% não apresentaram bolhas após 62 dias, o que não ocorreu com os filmes de PANi-DDPh 5%.

3.3. AGENTES DOPANTES

Na tentativa de explicar e esclarecer o comportamento eletroquímico e protetor dos filmes de PANi-DDPh 5% dopados com TSA, os filmes foram dopados com outros agentes sulfônicos e comparados seus resultados. Os agentes utilizados nesta análise são apresentados na Figura 60. Os filmes de PANi-DDPh 5% foram dopados na razão molar de 5% com os respectivos agentes. O grupo sulfônico foi mantido em todos os agentes dopantes, sendo alterados apenas o radical do dopante, uma vez que a dopagem da PANi ocorre pela união eletrostática do grupo sulfônico ao nitrogênio da PANi. A substituição do radical do agente dopante pode

alterar as propriedades eletrônicas do filme, se este exercer influência significativa sobre o processo de dopagem.

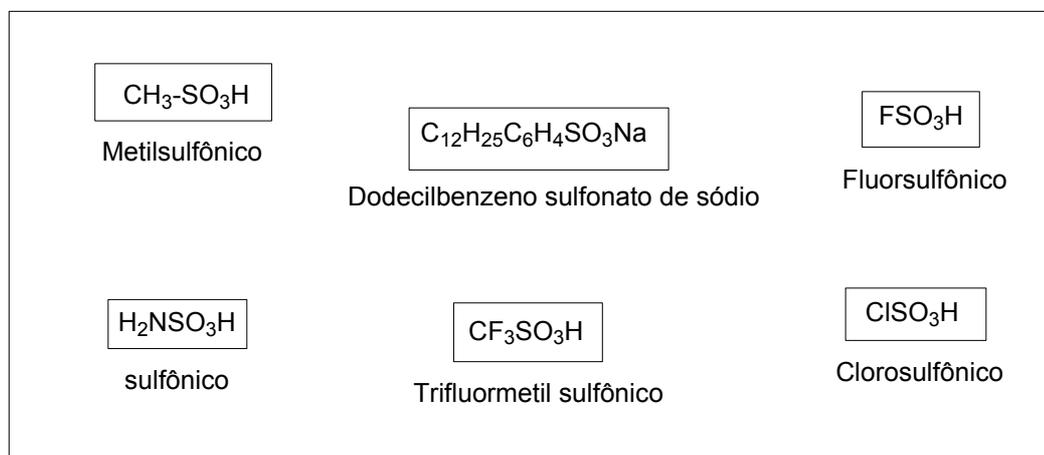


Figura 60 - Fórmula química dos ácidos e sais utilizados na dopagem dos filmes de PANi-DDPh 5%.

3.3.1. ADERÊNCIA

O ensaio de aderência foi realizado para os filmes preparados sobre aço polido. O tratamento térmico de 200°C sob vácuo, foi realizado para todos os filmes. Os resultados estão apresentados na Tabela 22.

O teste de aderência revelou comportamentos variados para os filmes de PANi, quando dopados com diferentes compostos. Para a PANi dopada com ácido clorosulfônico e ácido sulfônico a aderência alcançou o valor máximo. Entretanto para o caso dos dopantes em que o radical é o metil, metil trisubstituído ou dodecil, a aderência diminuiu. Como já foi discutido no caso dos filmes de PANi-DDPh 5%-TSA 5%, a aderência da PANi é uma consequência da influência do grupamento dopante que atua nos átomos de nitrogênio da PANi, modificando sua eletronegatividade.

Tabela 22 - Resultados de aderência dos filmes de PAni-DDPh 5% dopados com diferentes ácidos e feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

Filme	Aderência (%)
PAni-DDPh 5%	70
PAni-DDPh 5%-TSA 5%	85
PAni-DDPh 5%-Clorosulfônico 5%	100
PAni-DDPh 5%-Sulfônico 5%	100
PAni-DDPh 5%-Fluorsulfônico 5%	90
PAni-DDPh 5%-Metilsulfônico 5%	85
PAni-DDPh 5%-Trifluormetilsulfônico 5%	80
PAni-DDPh 5%-Dodecilbenzeno sulfonato de sódio 5%	40

3.3.2. RESISTÊNCIA ELÉTRICA

A resistência elétrica dos filmes foi medida pelo método de gota de mercúrio. Os filmes foram feitos sobre aço com tratamento térmico de 200C sob vácuo por 1 hora. Os resultados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Resistência dos filmes de PAni-DDPh 5% dopados com diferentes ácidos sulfônicos e feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

Filmes de PAni	Resistência Ω
PAni-DDPh 5%	3×10^6
PAni-DDPh 5%-TSA 5%	$0,5 \times 10^3$
PAni-DDPh 5%-Clorosulfônico 5%	$0,1 \times 10^4$
PAni-DDPh 5%-Sulfônico 5%	$0,5 \times 10^6$
PAni-DDPh 5%-Fluorsulfônico 5%	$0,1 \times 10^4$
PAni-DDPh 5%-Metilsulfônico 5%	$0,1 \times 10^5$
PAni-DDPh 5%-Trifluormetilsulfônico 5%	$0,1 \times 10^5$
PAni-DDPh 5%- Dodecilbenzeno sulfonato de sódio 5%	$0,1 \times 10^5$

Observa-se através destes resultados, que as mudanças de radicais do ácido sulfônico, alteram a resistência elétrica dos filmes. Estes resultados mostram que diferentes radicais do ácido sulfônico influenciam e alteram as propriedades da PANi.

3.3.3. VOLTAMETRIA CÍCLICA SOBRE PLATINA

Os filmes de PANi-DDPh 5% dopados com diferentes dopantes foram preparados sobre platina pelo mesmo processo e tratamento térmico que os demais filmes. Os valores de potencial relacionados aos processos de oxidação e redução do polímero estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - Valores dos potenciais de oxidação e redução que ocorrem nos filmes de PANi-DDPh 5% em HCl 0,1 M, dopados com diferentes ácidos sulfônicos e feitos a 200°C sobre platina.

Filmes de PANi-DDPh 5% dopados com 5% de	Potencial Oxidação (V)		Potencial Redução (V)	
	1° pico	2° pico	1° pico	2° pico
Clorosulfônico	0,28	0,76	0,55	0,12
Sulfônico	0,28	0,78	0,62	0,16
Fluorsulfônico	0,32	0,80	0,53	0,15
Metilsulfônico	0,30	0,80	0,55	0,15
Trifluormetilsulfônico	0,28	0,78	0,52	0,18
Dodecilbenzeno sulfonato de sódio	0,30	0,80	0,62	0,13

Nota-se que as reações de transferências eletrônica não são alteradas pelos agentes dopantes. A diferença entre o 1° e o 2° picos de oxidação é de 0,5V para todos os ácidos com exceção dos ácidos flúor e clorosulfônico para os quais a diferença é de 0,48 V. Esta diferença não é significativa para a análise por voltametria cíclica.

A diferença entre o segundo pico de oxidação e o primeiro pico de redução representa o potencial redox da PANi, situado em uma região próxima a 0,6 V. Este é o potencial que permitirá ou não a proteção do substrato por um mecanismo de proteção anódica.

3.3.4. POTENCIAL DE ABANDONO SOBRE PLATINA

Os filmes de PANi-DDPh 5% dopados com diferentes ácidos sulfônicos e feitos sobre platina pelo método habitual deste trabalho, foram observados pela técnica de medida do potencial de abandono contra o tempo. Através desta técnica, pode-se observar o potencial real do filme no meio de ensaio, uma vez que o substrato é um metal inerte e não participa da reação de oxi-redução junto com a PANi. A Tabela 25, apresenta os potenciais dos filmes de PANi-DDPh 5% dopados com diferentes ácidos sulfônicos na proporção de 5% em solução de NaCl 3,5% e HCl 0,1M.

Através dos resultados apresentados na Tabela 25 observa-se uma variação significativa de potencial dos filmes dopados com diferentes dopantes o qual está ligado com mudanças eletrônicas na PANi. Como este fato já foi discutido anteriormente, são apenas apresentados os resultado obtidos.

Como esperado o potencial de um mesmo filme varia em função do meio onde o filme se encontra. Para a PANi dopada com ácido metilsulfônico por exemplo, a diferença entre os potenciais em HCl 0,1M (0,47V) e NaCl 3,5% (0,19V) é de 0,28V. Esta diferença para a PANi dopada com dodecilbenzenosulfônico é de apenas 0,1V. Baseado nos resultados deste ensaio, pode-se afirmar que o potencial da PANi é influenciado entre outras coisas pela natureza do ácido dopante e do meio, o que confirma os trabalhos prévios realizados no LAPOL [43] e Wessling [4].

Tabela 25 - Potencial de abandono dos filmes de PANi-DDPh 5% em solução aquosa de NaCl 3,5%, dopados com diferentes ácidos sulfônicos na proporção de 5% e feitos sobre platina a 200°C, e HCl 0,1 M após 30 minutos.

Filmes de PANi-DDPh 5% dopados 5% com	Potencial (V)	
	HCl 0,1M	NaCl 3,5%
Platina	0,41	0,25
Clorosulfônico	0,51	0,33
Sulfônico	0,43	0,20
Fluorsulfônico	0,41	0,23
Metilsulfônico	0,47	0,19
Trifluormetilsulfônico	0,41	0,27
Dodecilbenzeno sulfonato de sódio	0,49	0,39

3.3.4.1. POTENCIAL DE CORROSÃO DO AÇO REVESTIDO COM FILMES DE PANI-DDPH 5% DOPADOS COM DIFERENTES AGENTES DOPANTES

Os filmes de PANi-DDPh 5% dopados com diferentes ácidos sulfônicos na proporção de 5% foram feitos sobre aço nas condições habituais deste trabalho. O potencial de abandono do sistema aço/filme foi medido em solução aquosa de NaCl 3,5% em função do tempo e os resultados estão apresentados na Figura 61.

Os eletrodos revestidos com filmes dopados com os ácidos fluorsulfônico, metilsulfônico, clorosulfônico e com o dodecilbenzeno sulfonato de sódio mostraram um potencial negativo para o ensaio potencial x tempo após 5 minutos de contato com a solução de NaCl 3,5%, enquanto os filmes dopados com trifluormetilsulfônico e sulfônico apresentaram um potencial positivo. A diferença de potencial que ocorre entre os filmes de PANi revela a influência do agente dopante no potencial do sistema aço/PAni.

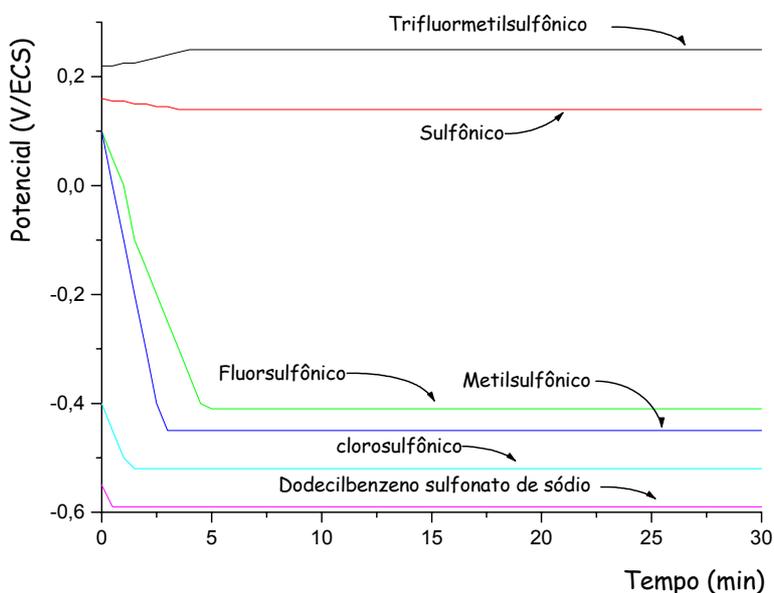


Figura 61 - Potencial de corrosão dos filmes de PANi-DDPh 5% em solução de NaCl 3,5%, dopados com diferentes ácidos sulfônicos feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

3.4. BLENDA DE PANI-POMA

Nesta etapa dos estudos, foram preparados filmes de PANi e polimetóxianilina (POMA) com percentagens diferentes dos dois polímeros, com o propósito de aumentar a solubilidade da blenda. As blendas foram feitas a partir de soluções em NMP, do mesmo modo que para os filmes de PANi descritos em 2.5. As proporções de cada polímero na blenda foram de 75% de PANi e 25% de POMA (PAni 75%-POMA 25%), 50% de ambos os polímeros (PAni 50%-POMA 50%) e 25% de PANi e 75% de POMA (PAni 25%-POMA 75%). Foram analisados também os filmes de POMA puro.

3.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os filmes de PANi-POMA e POMA foram caracterizados pela técnica de espectroscopia infravermelho. A banda em torno de 3380 cm^{-1} para a PANi (Figura 30) e que corresponde a vibração da ligação **N-H**, desloca-se para menores números de onda a medida que a quantidade de POMA aumenta na blenda até o deslocamento máximo de 10 cm^{-1} para o filme de POMA conforme apresentado na Figura 62. A banda que surge a 3029 cm^{-1} para 75% de PANi na blenda e que representa a vibração da ligação **C-H**, diminui sua intensidade tendendo a desaparecer a medida que a quantidade de POMA aumenta na blenda.

Os espectros dos filmes de PANi-POMA e POMA estão representados nas Figuras 63 a 66. A razão das bandas 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} é menor nos filmes de POMA (1,08) comparado com os filmes de PANi 75%-POMA 25% (1,18) indicando que a presença de POMA na blenda tende a diminuir o número de anéis quinóides, conduzindo o filme para um estado mais reduzido. Esta mudança é decorrente do grupamento metóxi ligado ao anel [70].

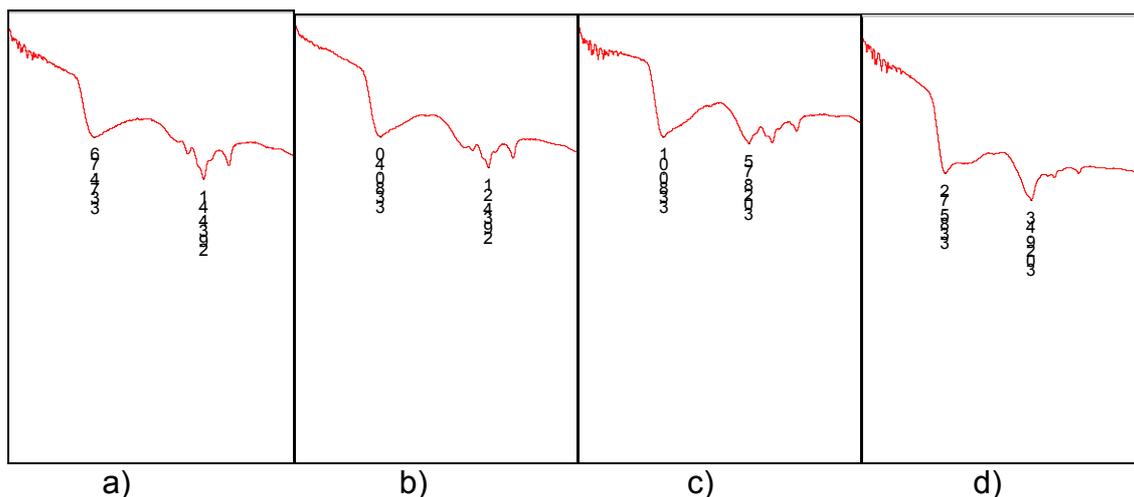


Figura 62 - Espectro de infravermelho dos filmes de PANi-POMA e POMA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°. a) POMA, b) PANi 25%-POMA 75%, c) PANi 50%-POMA 50% e d) PANi 75%-POMA 25%.

A mudança na banda em torno de 1299 cm^{-1} também é notada. Esta banda é bem definida para o filme de PANi 75%-POMA 25%, o qual representa a vibração da ligação dos anéis 1,4 dissubstituído (PANi). Entretanto com o aumento da quantidade de POMA na blenda, esta banda perde sua definição ao mesmo tempo que desloca-se para menores comprimentos de onda. No espectro da POMA a banda a 1299 cm^{-1} desaparece e a banda a 1217 cm^{-1} é notada. Esta banda representa o anel benzênico 1,2,4 trisubstituído, coerente com a presença do grupamento metóxi ligado ao anel na posição orto.

A banda próxima a 1170 cm^{-1} e que caracteriza a ligação -N= aparece com boa definição para todos as blendas. Entretanto para os filmes de POMA este pico aparece com baixa intensidade indicando que os anéis quinóides no filme de POMA estão presentes em pequenas quantidades.

A banda em torno de 830 cm^{-1} e que corresponde a energia de alongação da ligação C-H fora do plano do anel, também apresentou mudanças no seu número de onda. A banda foi notada a 830 cm^{-1} para os filmes de PANi 75%-POMA 25%, o que corresponde a mesma posição para os filmes de PANi pura. Entretanto com 50% ou mais de POMA na blenda, e para os filmes de POMA, esta banda é notada a 825 cm^{-1} . Este deslocamento para um menor número de onda corresponde a um estado de oxidação mais reduzido do filme em comparação com o filme de PANi 75%-POMA 25%.

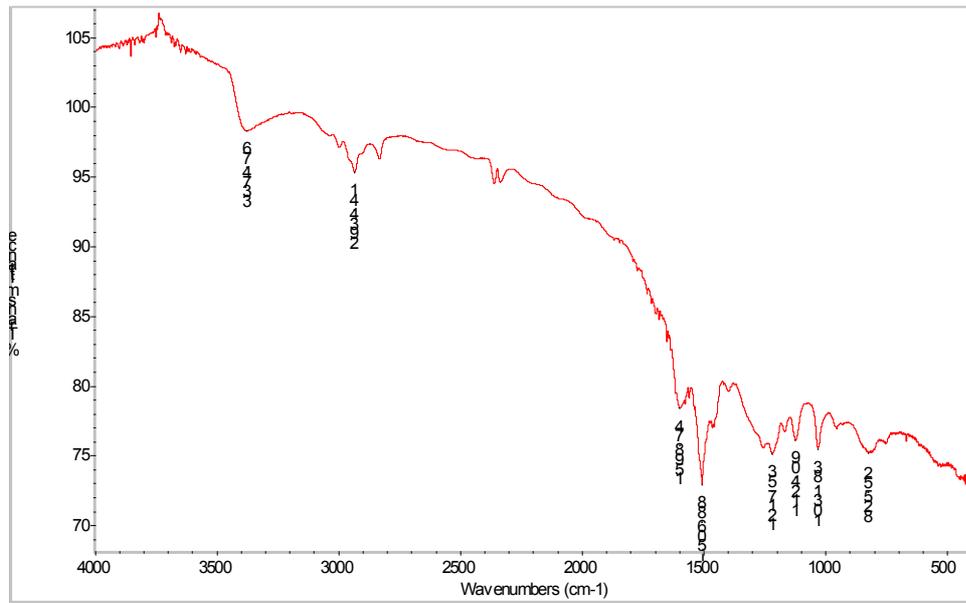


Figura 63-- Espectros infravermelho dos filmes POMA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

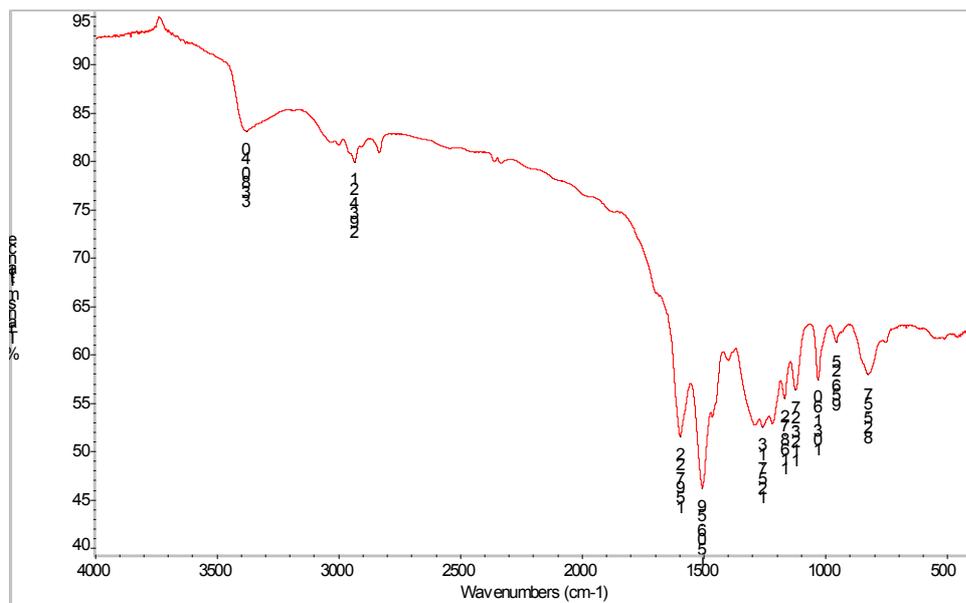


Figura 64 - Espectros infravermelho dos filmes PANi 25% - POMA 75% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C.

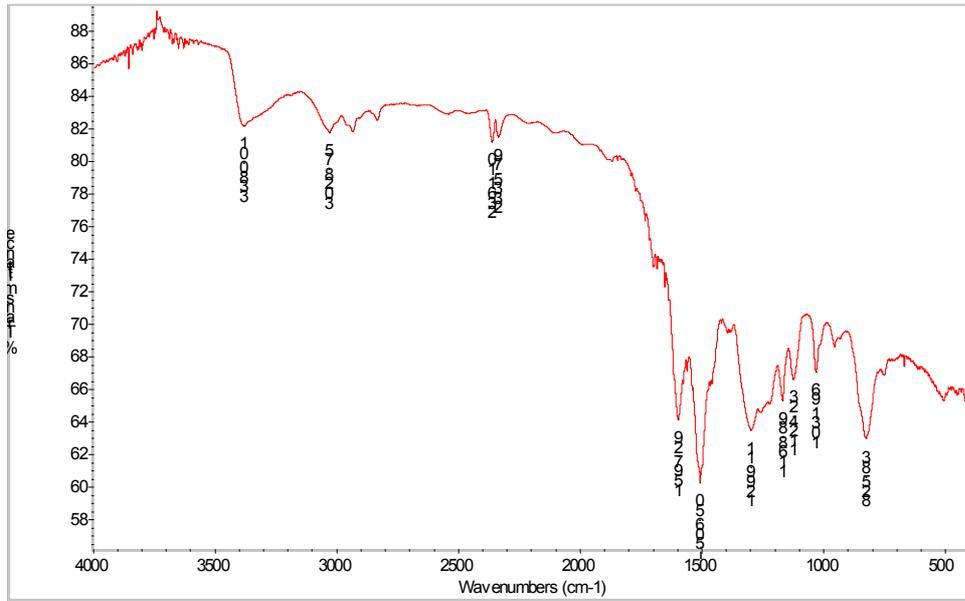


Figura 65 - Espectros infravermelho dos filmes PANi 50% - POMA 50% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C.

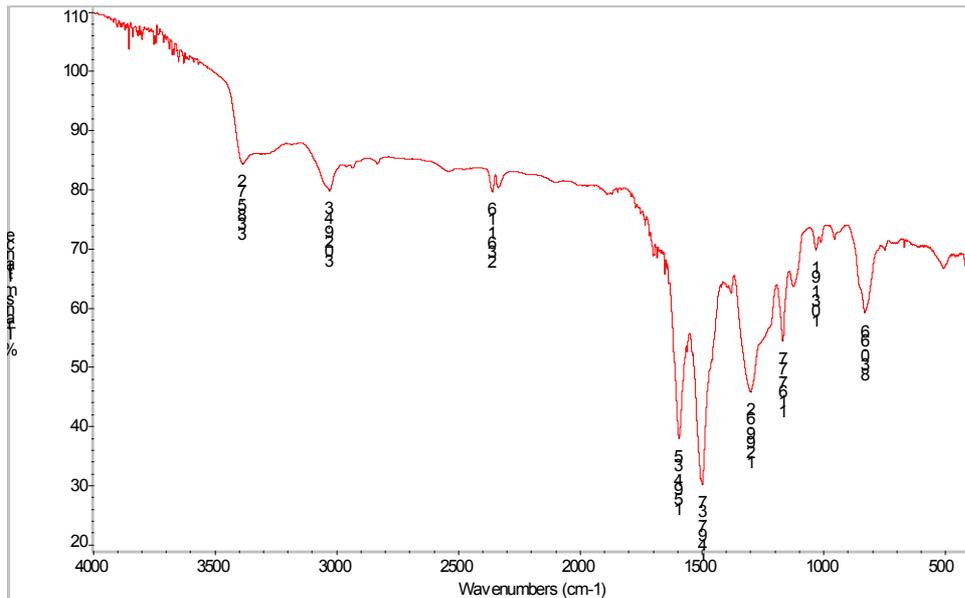


Figura 66 - Espectros infravermelho dos filmes PANi 75% - POMA 25% feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

3.4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Pela técnica Raman, os filmes da blenda PANi-POMA e POMA foram caracterizados e estão apresentados na Figura 67 a Figura 70. A banda a 1164 cm^{-1} característica da energia de deformação da ligação **C-H** do anel benzênico,

apresenta modificações significativas. Nos filmes das blendas, a intensidade da banda diminui a medida que a quantidade de POMA aumenta na blenda. No filme de POMA além da intensidade diminuir, ocorre o deslocamento para 1172 cm^{-1} . Estas mudanças são conseqüência da presença do grupamento metóxi ligado ao anel benzênico.

A banda em torno de 1218 cm^{-1} que corresponde a energia de alongação da ligação **C-N** desloca-se para menores comprimentos de onda a medida que a quantidade de POMA aumenta no filme. Para o filme de POMA esta banda surge a 1206 cm^{-1} . Provavelmente esta energia de alongação que faz vibrar a ligação **N-C** do anel, é alterada por efeito indutivo do carbono adjacente no qual está ligado o grupamento metóxi.

A banda em torno de 1470 cm^{-1} característica da ligação **C=N** representa os anéis quinóides presentes no filme. Esta banda surge a 1467 cm^{-1} para o filme de PAni 75%-POMA 25%, o qual correspondendo a mesma posição para os filmes de PAni pura (Figura 70). Entretanto com o aumento da quantidade de POMA na blenda, esta banda se desloca para maiores números de onda, surgindo a 1496 cm^{-1} para o filme de POMA, diminuindo também drasticamente sua intensidade. Este fato caracteriza a diminuição do número de anéis quinóides no filme, o que indica uma redução no seu estado de oxidação.

As bandas que caracterizam a energia de alongação entre o **C-C** dos anéis benzênico e quinóide e que surgem a 1565 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} respectivamente, não apresentam mudanças na sua posição. Nota-se apenas uma diminuição na intensidade na banda correspondente ao anel quinóide para o filme de POMA. A banda em torno de 1640 cm^{-1} , aumenta de intensidade e se desloca com a presença crescente de POMA, chegando a 1644 cm^{-1} na POMA pura. Segundo Temperini et al [83] este aumento na intensidade e no número de onda é característico de mudanças conformacionais no polímero, passando de uma estrutura enovelada para uma mais estendida.

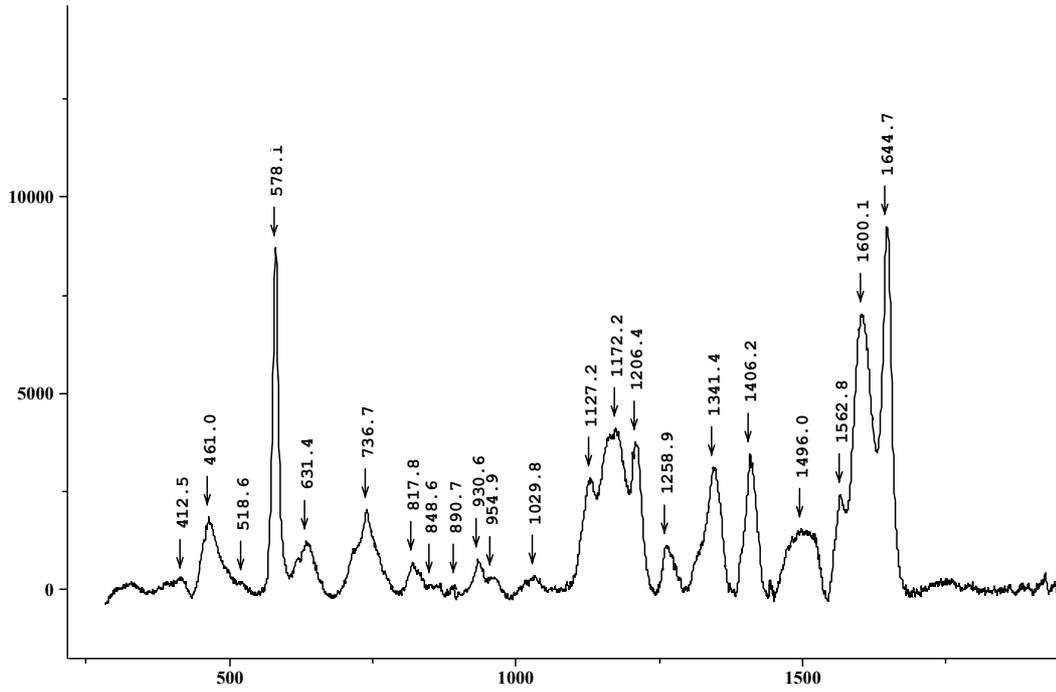


Figura 67 - Espectro Raman do filme de POMA feito sobre aço AISI 1010 a 200°C.

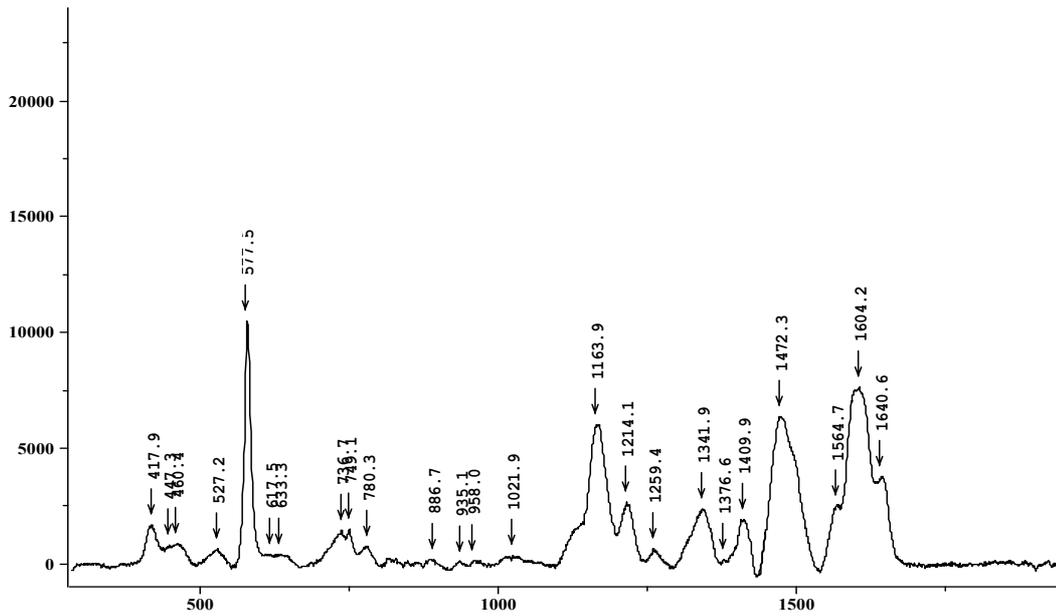


Figura 68 - Espectro Raman do filme de PANi 25%-POMA 75% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C.

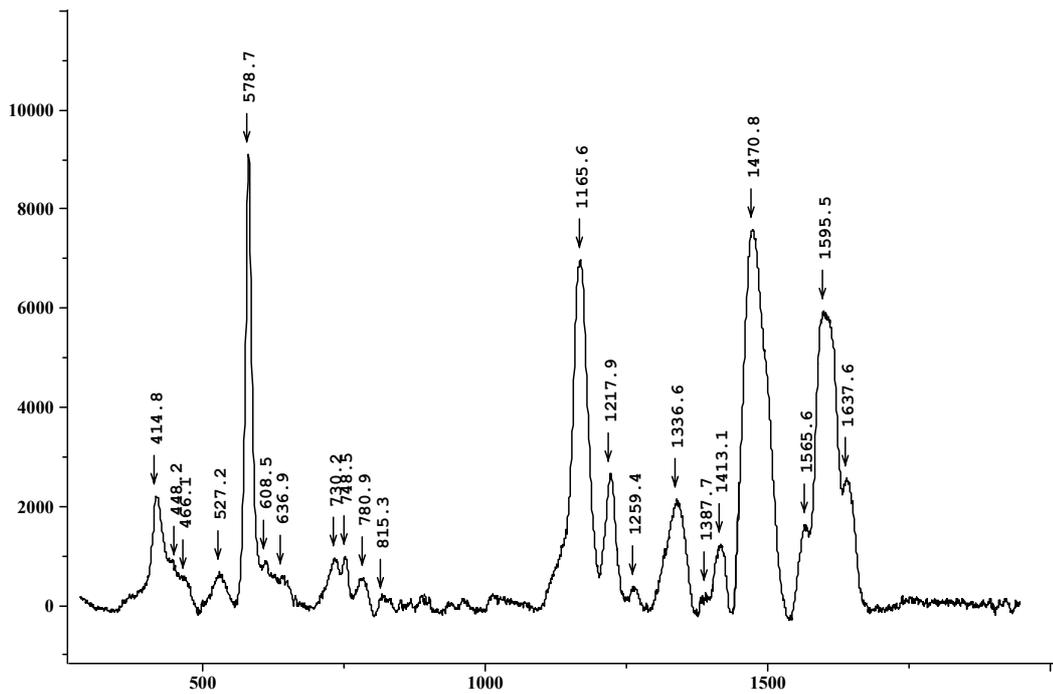


Figura 69 - Espectro Raman do filme de PANi 50%-POMA 50% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C.

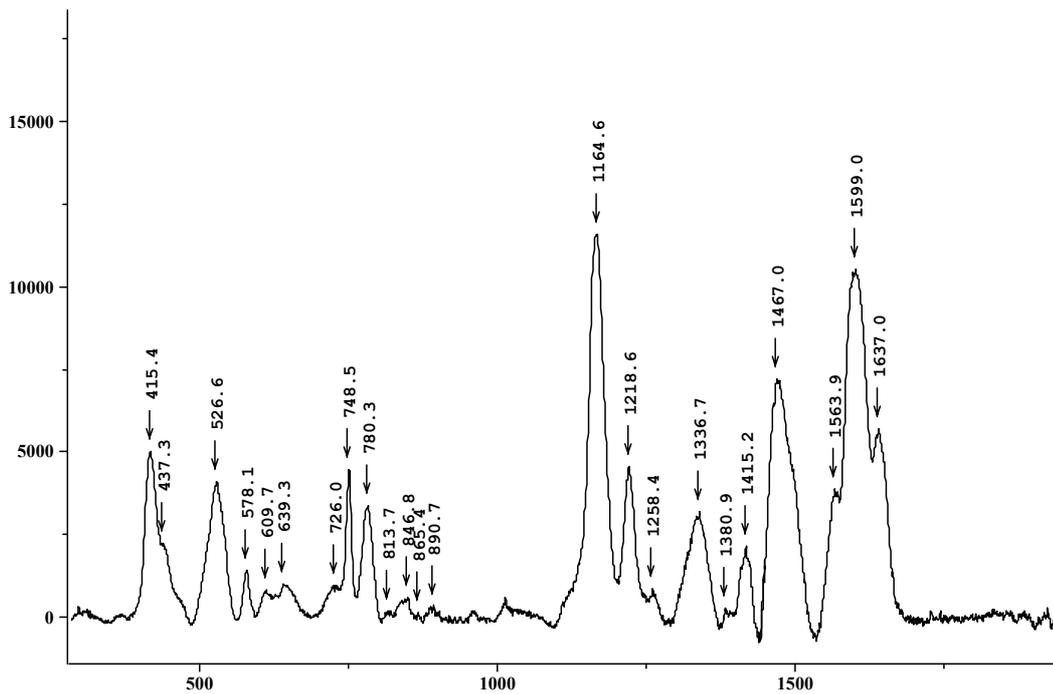


Figura 70 - Espectro Raman do filme de PANi 75%-POMA 25% feito sobre aço AISI 1010 a 200°C.

3.4.3. ADERÊNCIA

Os filmes foram analisados com respeito a sua aderência ao substrato de aço, segundo técnica descrita em 2.7.10. Os resultados podem ser vistos na Tabela 26 e

verifica-se que o aumento da quantidade de POMA na blenda ou filme, aumenta a aderência deste ao substrato. A POMA apresenta em sua cadeia o grupamento metóxi (O-CH₃), que confere uma maior aderência aos filmes dos PAni ao aço.

Tabela 26 - Aderência dos filmes de PAni-POMA , POMA e PAni feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

Filme	Aderência %
PAni	90
PAni 75%-POMA 25%	90
PAni 50%-POMA 50%	95
PAni 25%-POMA 75%	100
POMA	100

3.4.4. POTENCIAL DE ABANDONO SOBRE PLATINA

Os filmes de PAni-POMA e POMA, foram preparados sobre eletrodos de platina pelo método habitual deste trabalho, e analisados pela técnica de potencial de abandono em solução de NaCl 3,5% após 30 minutos. Os resultados são apresentados na Tabela 27 e na Figura 71.

Tabela 27 - Potencial de abandono dos filmes de PAni-POMA e POMA em solução de NaCl 3,5% feitos sobre platina a 200°C.

Filme	Potencial (V/ECS)
PAni 75%-POMA 25%	0,180
PAni 50%-POMA 50%	0,180
PAni 25%-POMA 75%	0,175
POMA	0,150

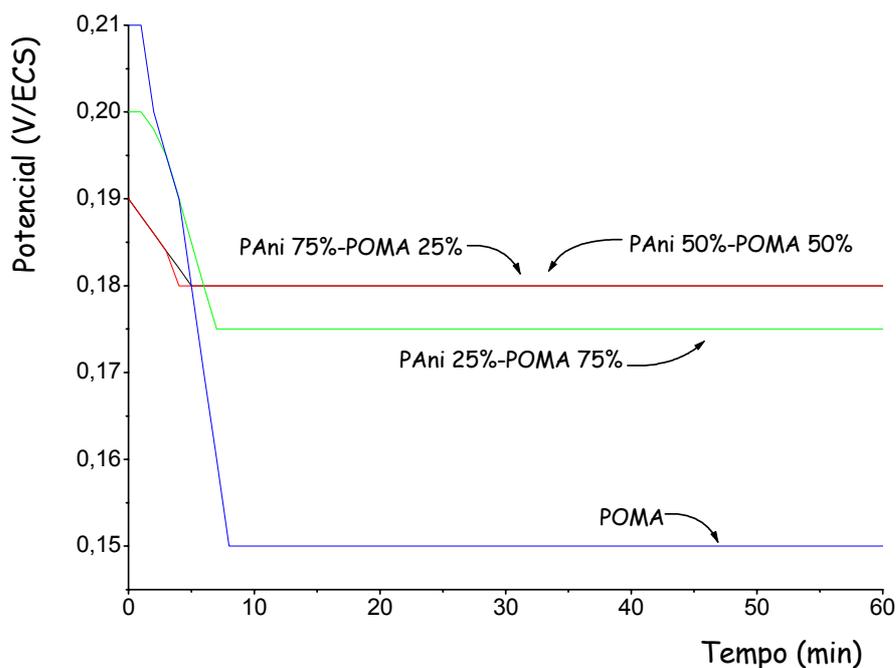


Figura 71 - Potencial de abandono dos filmes de PANi-POMA em solução de NaCl 3,5% feitos sobre platina a 200°C.

Nota-se neste ensaio que apenas o filme de POMA apresentou o potencial de 0,15V. Para os demais filmes o potencial foi alterado para 0,18V e 0,175V, que corresponde ao valor aproximado do potencial do filme de PANi pura para esta solução. Estes resultados mostram que a presença de PANi na blenda mesmo na quantidade de 25% é suficiente para manter o potencial mais elevado em relação ao potencial do filme de POMA.

3.4.5. VOLTAMETRIA CÍCLICA SOBRE PLATINA

Os filmes de PANi-POMA e POMA foram avaliados pela técnica de voltametria cíclica em meio HCl 1M. Os filmes foram aplicados sobre eletrodos de platina nas condições habituais deste estudo. Os potenciais característicos das reações de oxidação e redução do polímero, estão apresentados na Tabela 28.

Através deste ensaio pode-se verificar o comportamento redox dos filmes de PANi-POMA e POMA. A característica principal destes filmes se revela na diferença entre o 1° e o 2° pico de oxidação e de redução. A medida em que a quantidade de POMA aumenta nestes filmes, estas diferenças diminuem.

Tabela 28 - Valores de potenciais dos filmes de PAni-POMA e POMA em HCl 1M, feitos sobre platina a 200°C, com velocidade de varredura de 20 mV/seg.

Filme	Oxidação (V/ECS)		Redução (V/ECS)	
	1° pico	2° pico	1° pico	2° pico
PAni	0,29	0,61	0,37	0,14
PAni 75%-POMA 25%	0,26	0,80	0,59	0,10
PAni 50%-POMA 50%	0,31	0,76	0,51	0,14
PAni 25%-POMA 75%	0,32	0,72	0,35	0,18
POMA	0,30	0,61	0,27	0,12

3.4.6. POTENCIAL DE CORROSÃO SOBRE AÇO

Os filmes de PAni-POMA e POMA foram depositados sobre aço pelo método usual deste trabalho e avaliado seu desempenho na proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5%. Os resultados deste ensaio estão apresentados na Figura 72.

A proteção oferecida neste tipo de filme deve ser utilizada apenas como resultado comparativo, porque os filmes formados desta maneira não foram otimizados quanto a suas propriedades de barreira física (plastificados) nem eletrônica (dopados). De qualquer maneira, pode-se observar que os filmes de POMA apresentaram a melhor proteção entre os demais filmes. Esta proteção é do tipo barreira física, uma vez que os polímeros não estão no seu estado condutor.

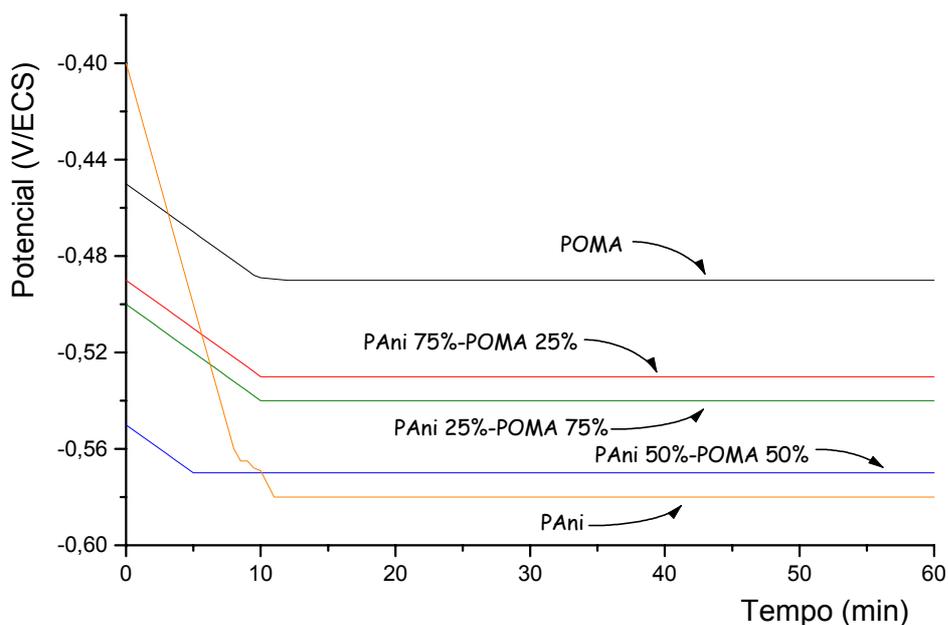


Figura 72 - Potencial de corrosão dos filmes de PAni-POMA e POMA em solução aquosa de NaCl 3,5% feitos sobre aço AISI 1010 com tratamento térmico a 200°C.

3.5. BLENDS DE PANI-POMA PLASTIFICADOS COM DDPH.

Os filmes de PAni-POMA e POMA foram plastificados com 5% de DDPH (PAni-POMA-DDPh 5%), com o propósito de otimizar o efeito barreira dos filmes, uma vez que os filmes de POMA apresentam aceitável resistência mecânica e plasticidade.

3.5.1. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os filmes foram feitos sobre aço por meio de tratamento térmico a 200°C, e analisados pela técnica espectroscópica infravermelho por reflexão. Os espectros destes filmes estão apresentados na Figura 74 e Figura 74.

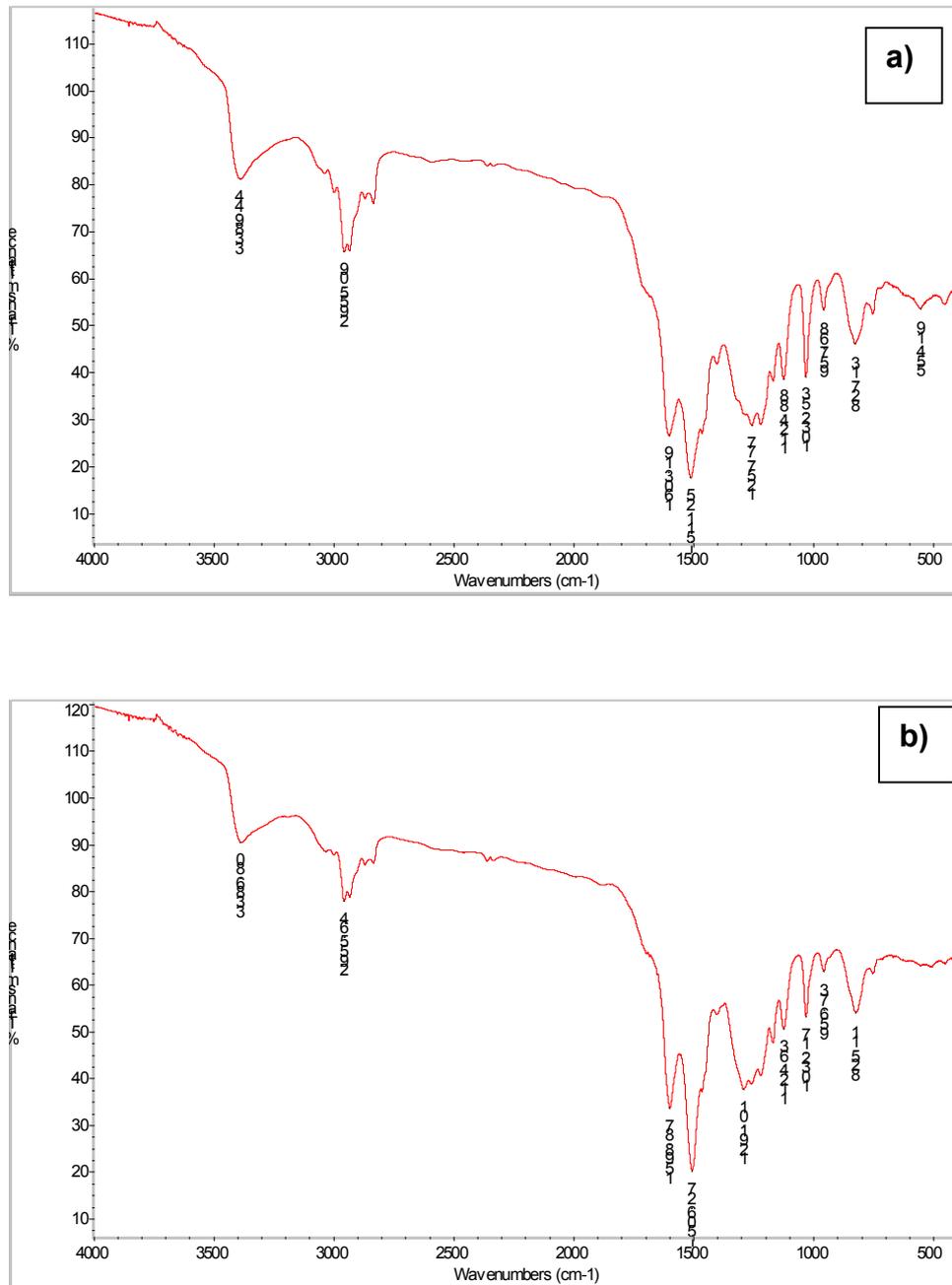


Figura 73 - Espectro infravermelho dos filmes de PANi-POMA e POMA plastificados com 5% de DDPH feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. a) POMA, b) PANi 25%-POMA 75%.

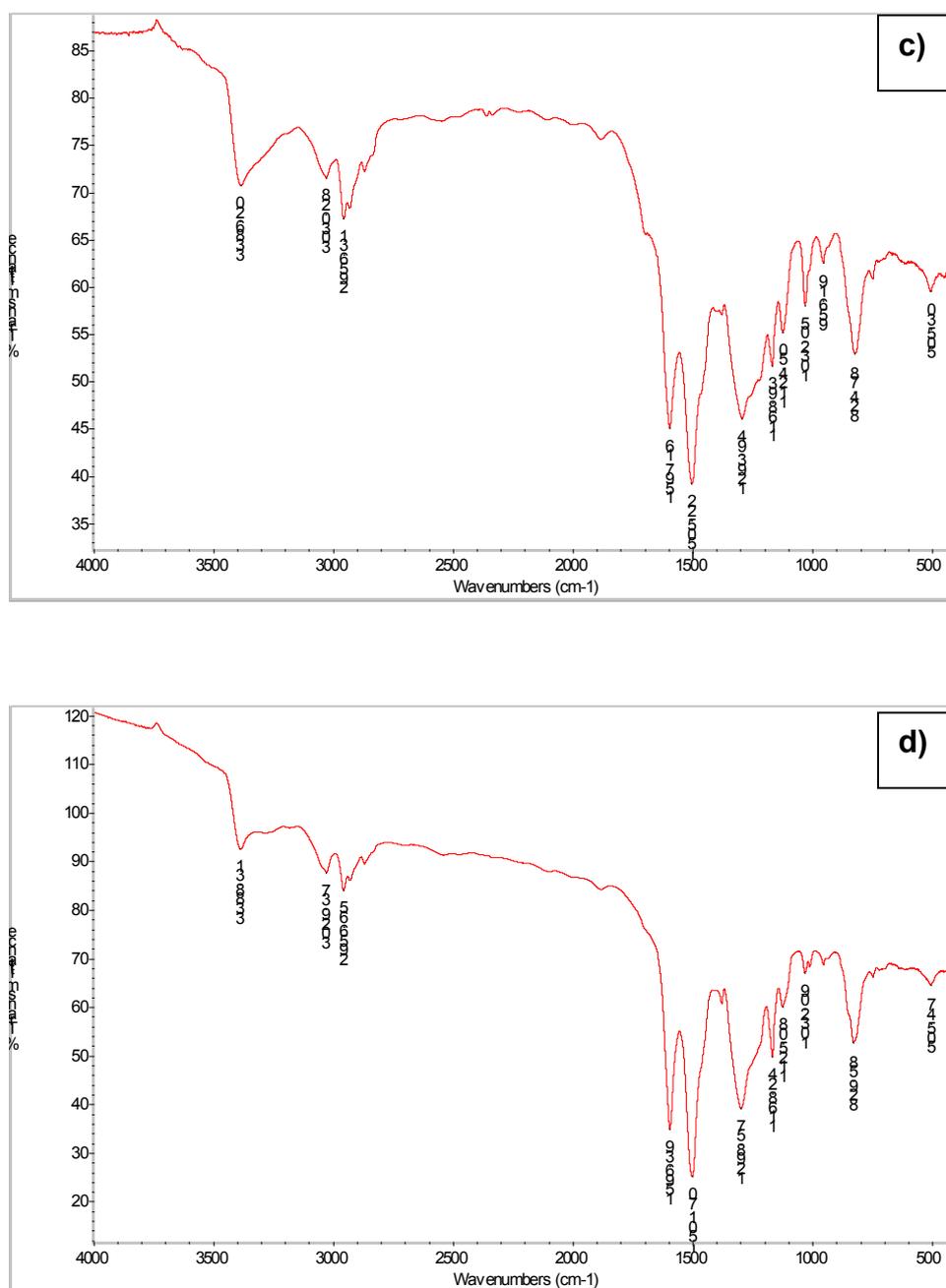


Figura 74 - Espectro infravermelho dos filmes de PANi-POMA e POMA plastificados com 5% de DDPH feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. c) PANi 50%-POMA 50% e d) PANi 75%-POMA 25%.

A banda em torno de 3030 cm^{-1} que representa a energia de alongação da ligação **C-H** no plano, é notada nos filmes com 75% e 50% de PANi, entretanto para os filmes com 75% de POMA e POMA puro, esta banda não é notada, em virtude da influência do grupo metòxi ligado ao anel. Nestes filmes, não ocorreu o surgimento da banda em torno de 1700 cm^{-1} , a qual caracteriza a oxidação do grupo fenol da cadeia do DDPH. Também não foi notado um deslocamento da banda a 1500 cm^{-1} como aconteceu com o filme de PANi plastificado (Figura 28). Este fato diferencia os

filmes de PANi-POMA e POMA dos filmes de PANi quando são plastificados com DDPH, indicando que em presença de POMA não ocorreu a oxidação do plastificante e conseqüentemente não houve a ligação deste com o polímero.

A banda em torno de 1290 cm^{-1} que caracteriza a ligação **C-N** do anel dissustituído, diminui sua definição a medida que a quantidade de POMA aumenta na blenda. Para o filme de POMA, esta banda surge a 1257 cm^{-1} e representa a energia de ligação do anel 1,2,4 trissustituído. A banda a 1168 cm^{-1} que representa a ligação **-N=** é bem definida para os filmes com 75% e 50% de PANi. Para os filmes com 25% de PANi e POMA pura, esta banda quase não aparece. A banda a 830 cm^{-1} e que indica o estado de oxidação do filme, mostra que os filmes com 50% e 75% de POMA e plastificados com 5% de DDPH, são mais reduzidos que os filmes de POMA pura e com 25% de POMA e plastificadas com 5% de DDPH.

3.5.2. ADERÊNCIA

Os ensaios de aderência foram feitos conforme descrito em 2.7.10. Os filmes de PANi-POMA e POMA foram feitos sobre aço com tratamento térmico de 200°C / 30 inHg por 1 hora. Os resultados estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Resultado de aderência dos filme de PANi-POMA, POMA e PANi plastificados com DDPH feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C .

Filme	Aderência %
PAni-DDPh 5%	70
PAni 75%-POMA 25%-DDPh 5%	75
PAni 50%-POMA 50%-DDPh 5%	75
PAni 25%-POMA 75%-DDPh 5%	85
POMA-DDPh 5%	100

Para o filme de POMA-DDPh 5%, não houve alteração quanto a aderência do filme de POMA não plastificado (Tabela 26). Isto mostra que a aderência da POMA ao aço é coesiva de tal maneira, que não se altera com a presença de 5% de DDPH. Entretanto para os demais filmes de PANi-POMA, a aderência é diminuída, mostrando a influência da PANi na blenda quando ela é plastificada com DDPH.

3.5.3. VOLTAMETRIA CÍCLICA SOBRE PLATINA

Os filmes de PAni-POMA e POMA plastificados com 5% de DDPH, foram feitos sobre platina pelo método usual, utilizado neste trabalho e analisados pelo método de voltametria cíclica em solução de HCl 1M. Os resultados dos picos que representam as reações de oxidação e redução que ocorrem nos filmes, são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Potencial dos valores de redução e oxidação dos filmes de PAni-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% em solução aquosa de HCl 0,1M, feitos sobre platina a 200°C, com velocidade de varredura de 20 mV/seg. entre -0,2 e 1V.

Filme	Oxidação (V/ECS)		Redução (V/ECS)	
	1° pico	2° pico	1° pico	2° pico
PAni - DDPH 5%	0,29	0,82	0,51	0,13
PAni 75%-POMA 25%-DDPh 5%	0,33	0,78	0,54	0,13
PAni 50%-POMA 50%-DDPh 5%	0,28	0,75	0,54	0,13
PAni 25%-POMA 75%-DDPh 5%	0,28	0,73	0,38	0,16
POMA-DDPh 5%	0,40	-	-	0,11

A análise de voltametria cíclica sobre platina, expressa o comportamento eletroquímico do polímero ou blenda feita em determinado meio. O comportamento redox destas blends de PAni-POMA plastificados com 5% de DDPH, parece não ser alterado pela presença do plastificante. Os picos que registram as reações de oxidação e a diferença entre elas, mostram ser bem similares aos filmes sem DDPH (Tabela 28). Da mesma maneira a relação entre o segundo pico de redução e oxidação, mostra o mesmo comportamento dos filmes não dopados. Com exceção dos filmes de POMA-DDPh 5%, que não mostraram o 2° pico de oxidação e redução, podemos afirmar que a presença de 5% de DDPH ao filme não alterou significativamente o comportamento eletroquímico da blenda. Isto está de acordo com o ensaio de infravermelho, que não registrou nenhuma interação entre o polímero e a cadeia de DDPH.

3.5.4. POTENCIAL DE CORROSÃO SOBRE AÇO

Os filmes de PANi-POMA e POMA plastificados com 5% foram feitos sobre aço pelo método habitual deste trabalho e analisados pela técnica de potencial de corrosão em solução de NaCl 3,5%. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Potencial dos filmes de PANi-POMA e POMA plastificados com 5% de DDPH e confeccionados sobre aço AISI 1010 a 200°C , em solução de NaCl 3,5% após 1 hora.

Filme	Potencial (V/ECS)
PAni 75%-POMA 25%-DDPh 5%	-0,55
PAni 50%-POMA 50%-DDPh 5%	-0,54
PAni 25%-POMA 75%-DDPh 5%	-0,56
POMA-DDPh 5%	-0,49

O comportamento com relação ao potencial dos filmes de PANi – POMA e POMA, não apresentaram mudanças significativas quando comparadas aos mesmos filmes sem plastificantes (Figura 72). No caso destes filmes plastificados, o mecanismo protetor é por efeito barreira física, uma vez que os filmes estão no estado isolante. Este ensaio confirma o que foi notado nos espectros de infravermelho e nos ensaios de voltametria cíclica sobre platina com relação a uma possível interação do plastificante e o polímero, isto é, nenhum efeito ou mudança na barreira física dos filmes foi notado em relação aos filmes não plastificados.

3.6. BLENDS DE PANI-POMA-DDPH DOPADAS COM TSA

Os filmes de PANi-POMA e POMA plastificados com 5% de DDPH foram dopados com 5% de TSA. Estes filmes apresentam propriedades condutoras, e por isto podem proteger o aço anodicamente.

3.6.1. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os filmes foram feitos do modo habitual deste trabalho e foram caracterizados pela técnica infravermelho. Os resultados estão apresentados na Figura 78.

A banda que surge próximo a 3390 cm^{-1} corresponde a ligação **N-H**, aparece a 3278 cm^{-1} para o filme de PANi75%-POMA 25%-DDPh 5% dopados com 5% de TSA. Esta banda se desloca para maiores números de onda e diminui sua nitidez a medida que a quantidade de POMA aumenta na blenda, a ponto de desaparecer para o filme de POMA-DDPh 5%-TSA 5%. Mudanças na razão entre as bandas a 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , também ocorreram quanto a quantidade de POMA aumenta no filme. Para os filmes com 25% de POMA a razão foi 1,18 e para os filmes de POMA puro 1,15.

A mesma alteração na relação da intensidade destas bandas foi notada para os filmes não dopados. As demais bandas também apresentaram o mesmo comportamento das bandas que foram notadas nos filmes não dopados. Apenas a banda em torno de 830 cm^{-1} apresentou uma mudança para menores números de onda, nos filmes que a quantidade de POMA foi aumentada.

Esta análise indica que os filmes dopados com 5% de TSA são mais reduzidos quanto maior for a quantidade de POMA presente no filme.

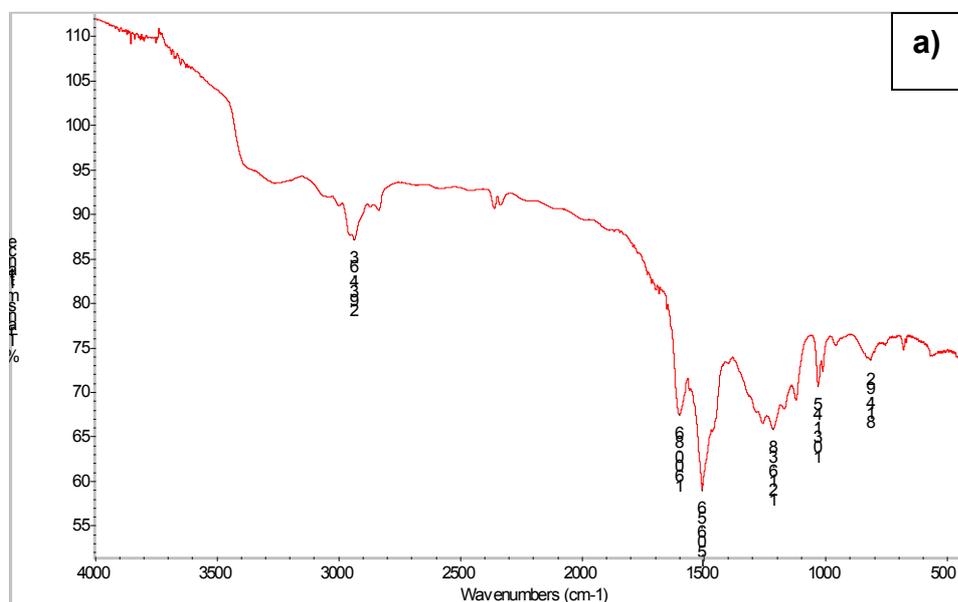


Figura 75 - Espectro infravermelho dos filmes de PANi-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C . a) POMA-DDPh 5%.

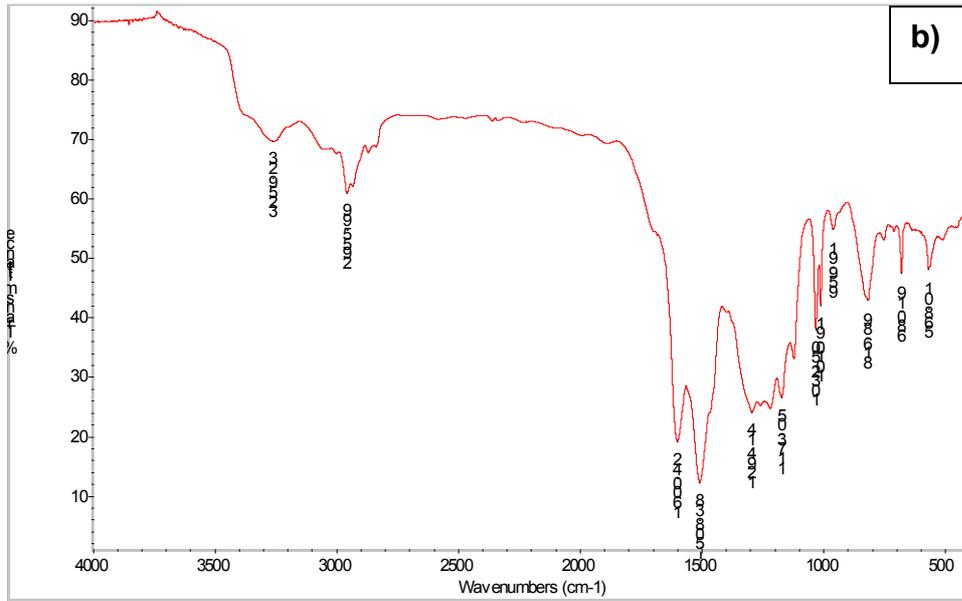


Figura 76 - Espectro infravermelho dos filmes de PANi-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. b) PANi 25%-POMA 75%-DDPh 5%.

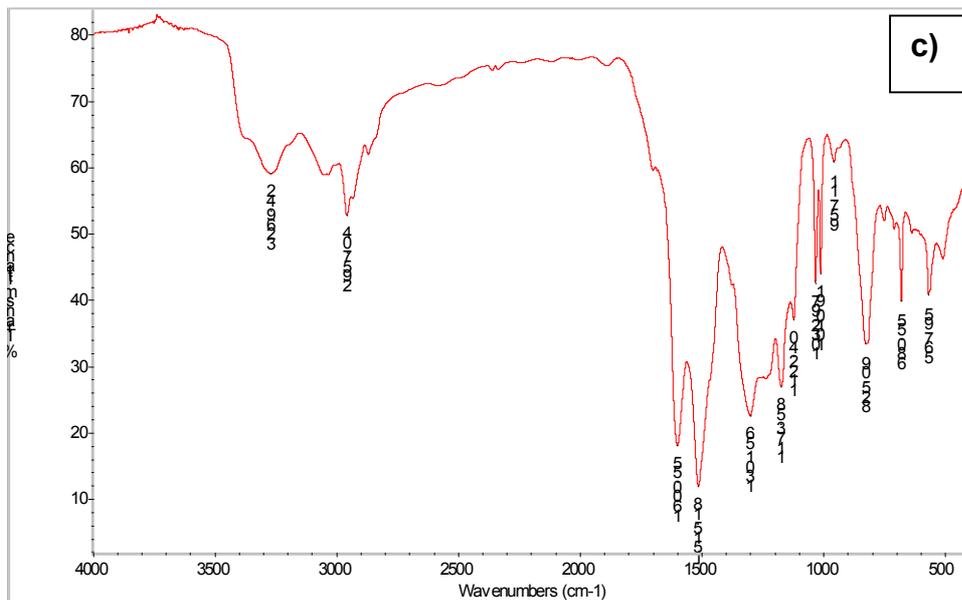


Figura 77 - Espectro infravermelho dos filmes de PANi-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. c) PANi 50%-POMA 50%-DDPh 5%.

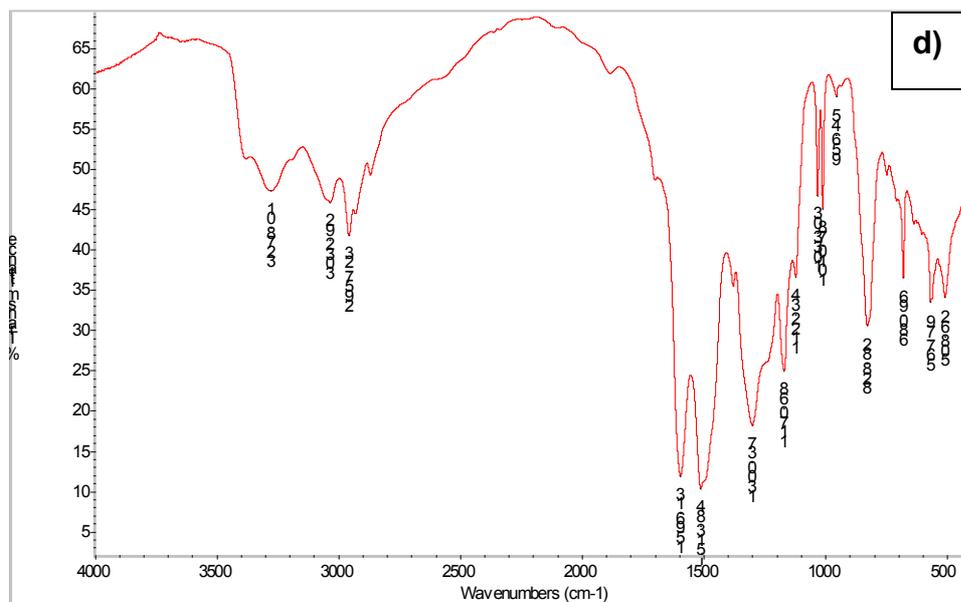


Figura 78 - Espectro infravermelho dos filmes de PANi-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. d) PANi 75%-POMA 25%-DDPh 5%.

3.6.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os filmes de PANi-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA foram caracterizados pela técnica Raman e os espectros estão apresentados na Figura 79.

Segundo esta técnica, pequenos deslocamentos no número de onda foram notadas para os filmes de PANi-POMA e POMA comparados com os mesmos filmes plastificados com DDPH e dopados com TSA. Dos picos característicos do polímero (1170, 1215, 1470, 1560 e 1600 cm^{-1}), o deslocamento mais significativo compreende o número de onda de 1172 cm^{-1} para o filme de POMA o qual se deslocou para 1166 cm^{-1} quando o filme foi plastificado e dopado. Possivelmente a presença de plastificante e dopante alteram a energia de ligação do grupo metóxi ligado ao anel benzeno, o que diminui o seu número de onda. As demais bandas não apresentaram mudanças significativas pela plastificação e dopagem do filme.

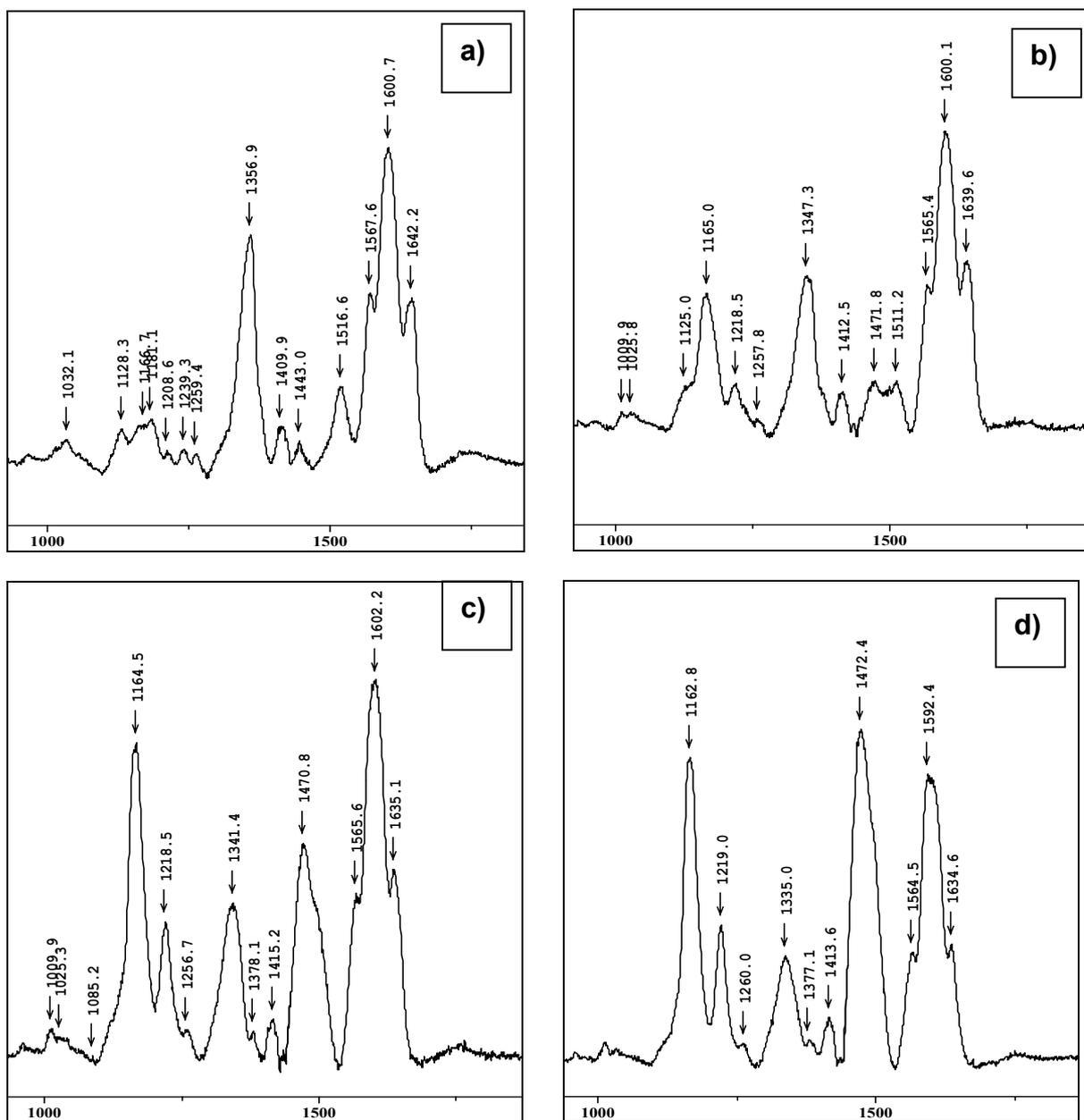


Figura 79 - Espectro infravermelho dos filmes de PANi-POMA -DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C. a) POMA-DDPh 5%, b) PANi 25%-POMA 75%-DDPh 5%, c) PANi 50%-POMA 50%-DDPh 5% e d) PANi 75%-POMA 25%-DDPh 5%.

3.6.3. ADERÊNCIA

Os ensaios de aderência foram realizados conforme método descrito em 2.7.10. Os filmes de PANi-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA, foram feitos sobre aço conforme método habitual utilizado neste trabalho. Os resultados são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - Resultado de aderência dos filmes de PAni-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA feitos a 200°C feitos sobre aço AISI 1010.

Filme	Aderência
PAni-DDPh 5%-TSA 5%	85%
PAni 75%-POMA 25%-DDPh 5%-TSA 5%	90%
PAni 50%-POMA 50%-DDPh 5%-TSA 5%	95%
PAni 25%-POMA 75%-DDPh 5%-TSA 5%	100%
POMA-DDPh 5%-TSA 5%	100%

Por esta técnica, pode-se analisar a influência do ácido dopante TSA na aderência destes filmes sobre o aço.

O processo de dopagem pelo ácido é feita através de uma interação iônica entre o polímero e o ácido dopante, o que resulta neste caso na inserção do grupamento sulfônico ao polímero. Com este processo, o polímero passa a ter um sítio eletronegativo ligado diretamente a sua cadeia, o qual irá influenciar na atração ao substrato, resultando neste caso a um aumento da sua aderência.

3.6.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA SOBRE PLATINA

Os filmes de PAni-POMA e POMA plastificados com 5% de DDPH e dopados com 5% de TSA, foram feitos sobre platina de acordo com o método habitual deste trabalho e foram analisados pela técnica de voltametria cíclica em HCl 0,1 M. Os potenciais dos pico característicos das reações de oxidação e redução estão apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 - Potencial dos picos de redução e oxidação dos filmes de PAni-POMA e POMA em solução aquosa de HCl 0,1M plastificados com 5% de DDPH e dopados com 5% de TSA, confeccionados sobre platina a 200°C e analisados, com velocidade de varredura de 20 mV/seg. entre -0,2 e 1 V.

Filme	Oxidação (V/ECS)		Redução (V/ECS)	
	1° pico	2° pico	1° pico	2° pico
PAni 75%-POMA 25%-DDPh 5%-TSA 5%	0,26	0,76	0,64	0,12
PAni 50%-POMA 50%-DDPh 5%-TSA 5%	0,25	0,73	-	0,14
PAni 25%-POMA 75%-DDPh 5%-TSA 5%	0,25	0,65	-	0,18
POMA-DDPh 5% -TSA 5%	0,20	0,45	-	0,03

Este ensaio revelou um comportamento nos potenciais de oxidação e redução nos filmes com 75% de PAni muito semelhante aos mesmos filmes não dopados (Tabela 30). Entretanto para os filmes com uma quantidade menor de PAni, os potenciais correspondentes as reações de oxidação, diminuem seu valor quando os filmes são dopados com 5% de TSA, indicando que a dopagem do filme com 5% de TSA, tende a facilitar a reação de troca de elétrons no polímero, ou a oxidação. Isto também equivale a dizer que a cinética da reação é aumentada quando o filme é dopado com 5% de TSA.

3.6.5. POTENCIAL DE ABANDONO SOBRE PLATINA

Os filmes de PAni-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% e dopados com 5% de TSA, foram feitos sobre platina pelo método habitual utilizado neste trabalho. Os filmes foram avaliados pela técnica de potencial de abandono em solução de NaCl 3,5%. Os resultados estão apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 - Potencial de corrosão dos filmes de PAni-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% após 30 minutos em contato com solução de NaCl 3,5% dopados com 5% de TSA confeccionados sobre platina a 200°C.

Filme	Potencial (V/ECS)
PAni 75%-POMA 25%-DDPh 5%-TSA 5%	0,10
PAni 50%-POMA 50%-DDPh 5%-TSA 5%	0,19
PAni 25%-POMA 75%-DDPh 5%-TSA 5%	0,17
POMA-DDPh 5%-TSA 5%	0,19

Estes resultados revelam que o potencial dos filmes de PAni-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA, variam aleatoriamente em função da quantidade de PAni e POMA presente na blenda.

3.6.6. POTENCIAL DE CORROSÃO SOBRE AÇO

Os filmes de PAni-POMA-DDPh 5% e POMA-DDPh 5% dopados com 5% de TSA foram feitos sobre aço pelo método habitual usado neste trabalho e avaliados quanto ao seu efeito protetor em solução de NaCl 3,5%. Os resultados são mostrados na Figura 80.

Estes filmes dopados com 5% de TSA podem criar uma camada passiva protetora sobre a superfície do aço, pois eles são condutores eletrônicos. Entretanto, os resultados indicam que somente o filme de PAni 75%-POMA 25% é mais capaz de deslocar o potencial do sistema no sentido positivo. A quantidade de POMA de 50% ou mais no filme, não permite o deslocamento do potencial do sistema nem o estabelecimento da proteção anódica do metal.

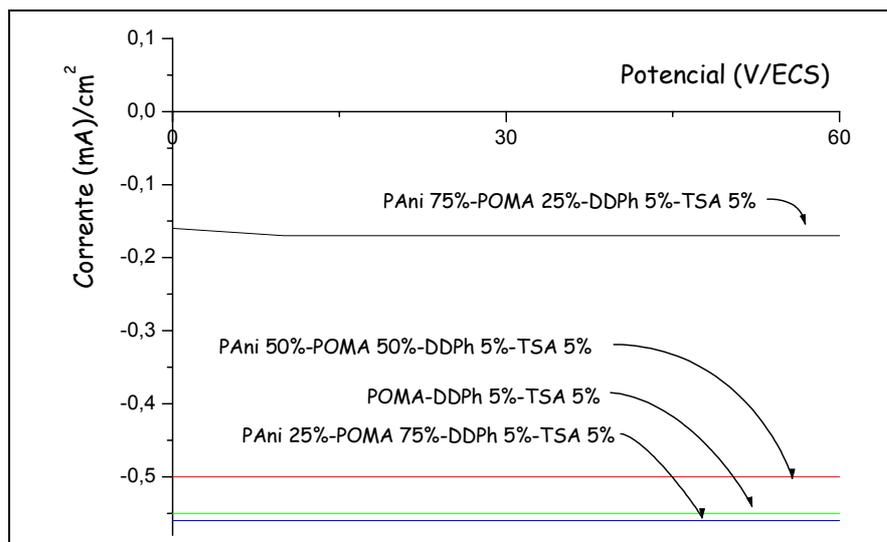


Figura 80 - Potencial de abandono dos filmes de PAAni-POMA-DDPh 5% e POMA 5% após 1 hora em solução NaCl 3,5% dopadas com 5% de TSA e feitos sobre aço AISI 1010 a 200°C.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e discutidos neste estudo mostraram mudanças significativas nos filmes de PANi, feitos a partir de sua solução em NMP pelo método utilizado neste trabalho. Os filmes de PANi dopada plastificados com DDPH, apresentam melhores propriedades mecânicas que filmes de PANi pura. A ligação do plastificante com a PANi parece estabilizar os movimentos da cadeia, permitindo que o filme se empacote de forma mais organizada e compacta melhorando suas propriedades para a proteção contra a corrosão de metais oxidáveis.

A parte alifática da cadeia do plastificante DDPH, tem papel importante nas mudanças de propriedades que o plastificante altera na PANi.

Os filmes de PANi plastificados com DDPH e dopados com TSA protegeram o aço carbono contra a corrosão em solução aquosa de NaCl 3,5% por vários dias, pelo mecanismo de oxidação anódica. A proteção do aço será mantida pela PANi devido as excelentes propriedades físicas do filme PANi-DDPH 5%.

Os filmes de PANi plastificados com DDPH e dopados com os ácidos sulfônico e trifluorsulfônico, também protegeram anodicamente contra a corrosão o aço carbono em solução aquosa de NaCl 3,5%.

A adição de poli orto-metóxi-anilina (POMA) ao filme de PANi plastificada com DDPH e dopada com TSA, diminui a proteção contra a corrosão destes filmes (PANi), pela influência do grupamento metóxi ligado ao anel. O aumento da quantidade de POMA no filme, provoca uma diminuição de potencial do sistema aço/filme na solução de NaCl 3,5%.

Filmes de PANi com 25% ou mais de POMA plastificados com 5% de DDPH e dopados com 5% de TSA não são capazes de proteger anodicamente o aço em solução de NaCl 3,5%.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. APLICAÇÕES

- Avaliar a influência de outros ácidos dopantes na proteção contra a corrosão dos filmes de PANi plastificados com DDPH.
- Estudar o comportamento dos filmes de PANi, plastificados com outros plastificantes.
- Obtenção de filmes protetores contra a corrosão formados a partir de soluções feitas com solventes menos tóxico e com mais baixo ponto de ebulição.

5.2. INVESTIGAÇÕES

- Investigação da alteração do comportamento eletromotriz dos filmes de PANi
- Investigação da perda das propriedades protetoras dos filmes de PANi misturados com POMA.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 A.S. Akheel, K.D. Maravatickal. *Talanta*, 38,(1991), 815
- 2 C. Tsintavis. *Synthetic Metals* 36,(1990), 139.
- 3 D.W. DeBerry. *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985), 1022
- 4 B. Wessling. *Passivation of metals by coatings with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes*. *Advanced Materials*, 6 (1994),226.
- 5 T. Schauer, A. Joos, L. Dulog, C.D. Eisenbach. *Protection of iron against corrosion with polyaniline primers*. *Progress in Organic Coating*, 33 (1998), 20.
- 6 M. Fahlman, S. Jasty, A.J. Epstein. *Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study*. *Synthetic Metals*, 85 (1997), 1323.
- 7 W. H. Jager, O. Inganäs, I. Lundström. *Perpendicular actuation with individually controlled polymer microactuators*. *Advanced Materials*, 13 (2001), 76.
- 8 D. Cottevieille, A. LeMéhauté, C. Challioui, J.N. Demay. *Industrial applications of polyaniline*. *Synthetic Metals*, 101 (1999), 703.
- 9 M. Costolo, A.J. Heeger. *Anisotropic conductivity in polyaniline and image processing applications*. *Synthetic Metals*, 114 (2000), 85.
- 10 S.J. Pomfret, P.N. Adams, N.P. Comfort, A.P. Monkman. *Electrical and mechanical properties of polyaniline fibres produced by a one-step wet spinning process*. *Polymer*, 41 (2000), 2265.
- 11 J.P. Travers, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein. *Polyaniline: A material still under discussion*. *Synthetic Metals*, 35 (1990), 159.
- 12 K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan. *Evolution of polyaniline structure during synthesis*. *Polymer*, 34 (1993), 3921.
- 13 K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan. *Protonation and deprotonation behaviour of amine units in polyaniline*. *Polymer*, 34 (1993), 1630.
- 14 J.R. Santos, J.A. Malmonge, A.J.G.C. Silva, A.J. Motheo, Y.P. Mascarenhas, L.H.C. Mattoso. *Characteristics of polyaniline electropolymerized in camphor sulfonic acid*. *Synthetic Metals*, 69 (1995), 141.
- 15 Y. Cao, P. Smith, C. Yang. *Effect of solvent and co-solvents on the processability of polyaniline: Spectroscopic and diffraction studies*. *Synthetic Metals*, 69 (1995), 191.
- 16 M. Wan, J. Yang. *Studies on structure and electrical properties of poly(ortho-toluidine)*. *Synthetic Metals*, 73 (1995), 201.
- 17 L.F. Malmonge, L.H.C. Mattoso. *Morphology of poly(vinylidene fluoride) and poly(o-methoxyaniline) blends*. *Synthetic Metals*, 69 (1995), 123.

- 18 G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, R.P. Maccall, A.J. Epstein. *The oxidation state of "emeraldine" base*. Synthetic Metals, 29 (1989) E157.
- 19 J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid. *Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime*. Synthetic Metals, 13 (1986) 193.
- 20 M. Akhtar, Z. Kiss, A.J. Epstein. *Polyaniline: Solutions, films and oxidation state*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160 (1988), 151.
- 21 S. Palaniappan, B.H. Narayana. J. Polymer Science: Polymer Chemistry. 23 (1994), 2431.
- 22 A. Riul, G.D. Telles, L.H.C. Mattoso, M.R. Pereira, E. Ticianelli, R.M.Faria, O.N. Oliveira. *Fabricação de filmes langmuir-blodgett (LB) de polianilina*. 3º Congresso Brasileiro de Polímeros (1995).
- 23 L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, L.O.S. Bulhões, A.G. MacDiarmid. *Influence of electropolymerization conditions on the molecular weight of polyaniline*. Polymer, 35 (1994), 5104.
- 24 J.M. Ko, S. Kim, I.J. Chung. *Electrochemical properties of dodecylbenzenesulfonic acid-doped polyaniline film in various organic electrolyte solutions*. Synthetic Metals, 69 (1995), 139.
- 25 A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid. *Polyanilines: From solutions to polymer metal, from chemical curiosity to technology*. Synthetic Metals 69 (1995), 179.
- 26 L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, L.O.S. Bulhões, A.G. MacDiarmid. *Processamento de filmes-gel de poli(o-metoxianilina)*. 2º Congresso Brasileiro de Polímeros (1993).
- 27 Y. Cao, P. Smith. *Liquid-crystalline solutions of electrically conducting polyaniline*. Polymer, 34 (1993), 3139.
- 28 C.C.M. Fornari Jr., *Estudo da obtenção da polianilina e derivados na forma solúvel: Aplicações na síntese de blendas e na metalização de polímeros termoplásticos*. Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFRGS-Porto Alegre- Brasil (1997).
- 29 W.S. Huang, M. Angelopoulos, J.R. White, J.M. Park. *Metallization of printed circuit boards using conducting polyaniline*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 189 (1990), 227.
- 30 C.A. Ferreira. *Electrosynthesis de couches de polypyrrole sur electrodes de fer et de zinc. Application a la protection des metaux*. Tese de doutorado Université Paris 7-França (1991).
- 31 A. Naseer, A.G. MacDiarmid. *Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers*. Synthetic Metals. 78 (1996), 103.
- 32 A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsén, S. Yläsaari. *Polyaniline/Epoxy coatings with good anti-corrosion properties*. ICSM – 96.
- 33 C.A. Ferreira, S. Aeiyaç, A. Coulaud, P.C. Lacaze. *Appraisal of the polypyrrole/cataphoretic paint bilayer system as a protective coating for metals* J. Appl. Electrochemical. 29 (1999), 259.
- 34 L.H. Mattoso. *Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades*. Química Nova. 4 (1996), 388.
- 35 N. Gospodinova, P. Mokreva, T. Tsanov, L. Terlemezyan. Polymer, 38 (1997), 743.
- 36 Y. Wei, J. Wang, X. Jia, J.M. Yeh, P. Spellane. *Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel*. Polymer, 36 (1995), 4535.

- 37 M.A. Malik, T.M. Galkowski, H.Bala, B. Grzybowska, P.J. Kulesza. *Evaluation of polyaniline films containing traces of dispersed platinum for protection of stainless steel against corrosion.* Electrochemical Acta, 44 (1999), 2157.
- 38 D.A. Wroblewski, B.C. Benicewicz, K.G. Thompson, C.J. Bryan. *Corrosion resistant coatings from conducting polymers.* Polymer Prep., 35 (1994), 265.
- 39 B.N. Grgur, N.V. Krstajić, M.V. Vojnovic, C. Lacnejevac, Lj. Gajić-krstajic. *The influence of polypyrrole films on the corrosion behavior of iron in acid sulfate solution.* Progress Organic Coating, 33 (1998) 1.
- 40 W.K. Lu, R.L. Elsenbaumer, B. Wessling. *Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline.* Synthetic Metals, 71 (1995), 2163.
- 41 A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsén, S. Yläsaari. *Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties.* Synthetic Metals, 85 (1997), 1333.
- 42 J. Reut, A. Öpik, K. Idla. *Corrosion behavior of polypyrrole coated mild steel.* Synthetic Metals, 102 (1999), 1392.
- 43 C.A. Ferreira. Meneguzzi, M.C. Phan, J.C. Lacroix, S. Aeiyaeh, P.C. Lacaze. Synthetic Metals, 102 (1999), 1388.
- 44 J.C. Lacroix, J.L. Camalet, S. Aeiyaeh, K.I. C. Ching, J. Petitjean, E. Chauveau, P.C. Lacaze. *Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in a two-step process.* J. Electroanalytical Chemistry, 481 (2000), 76.
- 45 V.V. Abalyaeva, O.N. Efimov. *Electrocatalytic synthesis of polyaniline on non-noble metal electrodes.* Polymer Advanced Technologies, 8 (1996), 517.
- 46 B. Garcia, H.N.T. Le, C.Deslouis, Q.L.Xuan. *Corrosion protection of iron by polypyrrole films.* 7^o International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Hungria (2000).
- 47 P.J. Kinlen, C.R. Jeffreya, D.C. Silverman. *Corrosion protection using conducting polymer blend coatings.* Boletín técnico, Monsanto, Missouri, E.U.A. 1996.
- 48 B. Wessling. *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results.* Werkst korros, 8 (1996) 439.
- 49 P.J. Kinlen, D.C. Silverman, C.R. Jeffreya. *Corrosion protection using polyaniline coating formulations.* Synthetic Metals, 85 (1997), 1327
- 50 B. Wessling. *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results.* Materials and Corrosion, 47 (1996), 439.
- 51 R. Antony, K.S. Pillai. *Synthesis and thermal characterization of chemically modified cardanol polymers.* J. Applied Polymer Science, 49 (1993), 2129
- 52 I.K. Bajer, M. Zagórska, A. Bany, L. Kwiatkowski. *Polyaniline in doped and undoped form in anti-corrosion coatings.* Synthetic Metals, 102 (1999), 1385.
- 53 A. Talo, O. Forsén, S. Yläsaari. *Corrosion protective polyaniline epoxy blend coatings on mild steel.* Synthetic Metals, 102 (1999), 1394.

- 54 B. Wessling, J. Posdorfer. *Nanostructures of the dispersed organic metal polyaniline responsible for macroscopic effects in corrosion protection*. Synthetic Metals, 102 (1999), 1400.
- 55 B. Wessling, J. Posdorfer. *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline) corrosion test results*. Electrochimica Acta, 44 (1999), 2139.
- 56 X.H. Wang, J. Li, J.Y. Zhang, Z.C. Sun, L. Yu, X.B. Jing, F.S. Wang, Z.X. Sun, Z.J. Ye. *Polyaniline as marine antifouling and corrosion-prevention agent*. Synthetic Metals, 102 (1999), 1377.
- 57 A.A. Pud, G.S. Shapoval, P. Kamaechik, N.A. Ogurtsov, V.F. Gromovaya, I.E. Myronyuk, Y.V. Kontsur. *Electrochemical behavior of mild steel coated by polyaniline doped with organic sulfonic acids*. Synthetic Metals, 107 (1999), 111.
- 58 A. Mirmohseni, A. Oladegaragoze. *Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron*. Synthetic Metals, 114 (2000), 105.
- 59 K.G. Thompson, C.J. Bryan, B.C. Benicewicz, D.A. Wroblewski. *Corrosion-protective coatings from electrically conducting polymers*. Technology, (1991).
- 60 C.L. Gettinger, A.J. Heeger, D.J. Pine, Y. Cao. *Solution characterization of surfactant solubilized polyaniline*. Synthetic Metals, 74 (1995), 81.
- 61 C.G. Wu, J.Y. *Chemical deposition of ordered conducting polyaniline films via molecular self-assembly*. Chem. Chem. Mater. 9 (1997), 399.
- 62 J.M. Ginder, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid. *Phenyl ring rotations, structural order and electronic states in polyaniline*. Synthetic Metals, 37 (1990) 45
- 63 L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, L.O.S. Bulhões, A.G. MacDiarmid. *Synthesis, doping, and processing of high molecular weight poly (o-methoxyaniline)*. J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 8 (1994), 2147.
- 64 L.H.C. Mattoso, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein. *Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline)*. Synthetic Metals, 68 (1994), 1.
- 65 D. Sazou. *Electrodeposition of ring-substituted polyanilines on Fe surfaces from aqueous oxalic acid solutions and corrosion protection of Fe*. Synthetic Metals, 118 (2001) 133.
- 66 Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties. V2, pág. 515.
- 67 S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid. *Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases*. Physical Review B, 50 (1994) 50.
- 68 W. Yin, E. Ruckenstein. *Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid*. Synthetic Metals, 108 (2000), 39.
- 69 N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel. *Structural and electronic transitions in polyaniline: A fourier transform infrared spectroscopic study*. J. Chem. Phys., 92 (1990) 4530.
- 70 Infrared Characteristic Group Frequencies. G. Socrates, pág.84, JOHN WILEY & SONS, 1994.
- 71 Chimie Organique, Donald J. Cram et George S. Hammond. Editora Gaithier-Villars Paris.

- 72 *Traité de Chimie Organique*, Vollhardt. Editora DeBoeck Université.
- 73 M. Ohira, T. Sakai, M. Takeuchi, Y. Kobayashi, M. Tsuji. *Raman and infrared spectra of polyaniline*. *Synthetic Metals*, 18 (1987)347.
- 74 S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid. *Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases*. *Physical Review B*, 50 (1994) 50.
- 75 M. Trchová, J. Stejskal, J. Prokes. *Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline*. *Synthetic Metals*, 101 (1999) 840.
- 76 S.I.C. Torresi, S.L.A. Maranhão, R.M. Torresi. *Electrochemical study of interaction between polyaniline and an anionic surfactant*. *Synthetic Metals*, 101 (1999) 797.
- 77 M. Ohira, T. Sakai, M. Takeuchi, Y. Kobayashi, M. Tsuji. *Synthetic Metals*, 18 (1987) 347.
- 78 M.I. Boyer, S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant. *Raman and infrared study of phenyl-uncapped oligoanilines*. *Synthetic Metals*, 101 (1999) 782.
- 79 M-C Bernard, C. Deslouis, T. El Moustafid, A. Hugot-LeGoff, S. Joiret, B. Tribollet. *Combined impedance and raman analysis in the study of corrosion protection of iron by polyaniline*. *Synthetic Metals*, 102 (1999) 1381.
- 80 M.C. Bernard, A. H. Le Goff. *Raman spectroscopy for the study of polyaniline*. *Synthetic Metals*. 85 (1997) 1145.
- 81 M. Boyer, C.H. Choi, M. Kertesz, M. Cochet, S. Quillard, S. Lefrant, G. Louarn. *Vibrational and conformational analysis of a model compound of pernigraniline N,N diphenyl-1,4-benzoquinonediimine*. *Synthetic Metals*, 101 (1999) 784.
- 82 B. Wessling, *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results*. Eurocoat 1997.
- 83 J.E.S. Pereira, S.I.C. Torresi, D.L.A. Faria, M.L.A. Temperini. *Raman characterization of polyaniline induced conformational changes*. *Synthetic Metals* 101 (1999) 834.
- 84 S. Quillard, M.I. Boyer, M. Cochet, J.P. Buisson, G. Louarn, S. Lefrant. *Spectroelectrochemical measurements of the conducting form of polyaniline and related oligomers*. *Synthetic Metals* 101 (1999) 768.
- 85 Y. Furukawa, T. Hara, Y. Hyodo, I. Harada. *Vibrational spectra of polyaniline and its n- and h-substituted derivatives in as-polymerized, alkali-treated and reduced states*. *Synthetic Metals*, 16 (1986), 189.
- 86 J.E. Albuquerque, L.H.C. Mattoso, D.T. Balogh, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid. *Synthetic Metals*, 113 (2000) 19.
- 87 F.R. Díaz, C.O. Sánchez, M.A. del Valle, J.L. Torres, L.H. Tagle. *Synthesis, characterization and electrical properties of poly(2,5-, 2,3- and 3,5-dichloroaniline)s*. *Synthetic Metals*, 118 (2001) 25.
- 88 K. Miyatake, J.S. Cho, S. Takeoka, E. Tsuchida. *Macromol. Preparation and properties of polyaniline doped with poly(thiophenylenesulfonic acid)*. *Chem. Phys.* 200 (1999) 2597.

- 89 K.P. Raji, V. Veena, C.K.S. Pillai. *Melt/solution processable conducting polyaniline: doping studies with a novel phosphoric acid ester*. Synthetic Metals 104 (1999) 189.
- 90 L.M. Liu, K. Levon. *Undoped polyaniline-surfactant complex for corrosion prevention*. J. Applied Polymer Science. 73 (1999) 2849.
- 91 P.J. Kinlen, Y. Ding, C.R. Graham, J. Liu, E.E. Remsen. *An emulsion polymerization process for soluble and electrically conductive polyaniline*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 488 (1998) 305
- 92 A.G. MacDiarmid, N.L.D. Somasiri, W.S. Huang, A.F. Richter, C.B. DuKe, E. Conwell, A. Paton, T. Hjertberg, W.R. Salaneck, I. Lundstrom. *Electronic structure of some polyanilines*. Synthetic Metals 18 (1987) 291.
- 93 B.C. Beard, P. Spellanc. *XPS evidence of redox chemistry between cold rolled steel and polyaniline*. Chem. Mater. 9 (1997) 1949.
- 94 L.J. Bellamy. *The infrared Spectra of Complex Molecules*, Editora Chapman and Hall, pag. 81 e 82.
- 95 F.A. Carey. *Advanced Organic Chemistry*, Editora Plenum Press, pag. 575.
- 96 R.R. Chance, D.S. Boudreaux. *Theoretical studies on models of polyaniline*. Synthetic Metals 18 (1987) 329.
- 97 S. Kaplan, E.M. Conwell, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid. *Ring flips as a probe of the structure of polyanilines*. Macromolecules 22 (1989) 1669.
- 98 T. Hagiwara, M. Yamaura, K. Iwata. *Structural analysis of deprotonated polyaniline by solid-state c N.R.M*. Synthetic Metals 26 (1988) 195.
- 99 A.F. Ritcher, A. Ray, K.V. Ramanathan, S.K. Manohar, G.T. Furst, S.J. Opella, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein. *N NMR of polyaniline*. Synthetic Metals 29 (1989) E243.
- 100 A.K. Roy, A.A. Jones, P.T. Inglefield. *Phenylene ring dynamics in solid polycarbonate: An extensive probe by carbon-13 solid-state NMR line-shape studies at two field strengths*. Macromolecules 19 (1986) 1356.
- 101 M. Wehrle, G.P. Hellmann, H.W. Spiess. *Phenylene motion in polycarbonate and polycarbonate/additive mixtures*. Colloid & Polymer Science 265 (1987) 815.
- 102 B.J. Orchard, S.K. Tripathy. *Molecular structure and electronic property modification of poly(diacetylenes)*. Macromolecules 19 (1986) 1844.
- 103 L.W. Jelinski, A.L. Cholli, J.J. Dumais, A.K. Engel. *Aromatic ring flips in a semicrystalline polymer*. Macromolecules 17 (1984) 2399.
- 104 A.G. MacDiarmid, J.M. Ginder, A.J. Epstein. *Phenyl ring rotations, structural order and electronic states in polyaniline*. Synthetic Metals 37 (1990) 45.
- 105 T. Hjertberg, O. Wennerstrom, S. Stafstrom, B. Sjogren. *Geometry of polyaniline*. Synthetic Metals 16 (1986) 31.
- 106 A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, S. Kaplan, E.M. Conwell. *A solid-state NMR investigation of the structure and dynamics of polyanilines*. Synthetic Metals 29 (1989) E235.

- 107 R. Racicot, R. Brown, S.C. Yang. *Corrosion protection of aluminium alloys by double-strand polyaniline*. Synthetic Metals 85 (1997) 1263.
- 108 M. Fahlman, S. Jasty, A.J. Epstein. *Corrosion protection of iron/~steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study*. Synthetic Metals 85 (1997) 1323.
- 109 A. Hugot-LeGoff, S. Joiret, P.V. Phong. *Corrosion of iron under a polyaniline film*. EUROCORR 98.
- 110 B. Wessling, J. Posdorfer. *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results*. Electrochimica Acta 44 (1999) 2139.
- 111 S.P. Sitaram, J.O. Stoffer, T.J. O'Keefe. *Application of conducting polymers in corrosion protection*. J. Coatings Technology 69 (1997) 65.
- 112 D.W. DeBerry. *Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating*. Electrochemical Sic. Active Member 132 (1985)1022.
- 113 B. Wessling. *Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline)* Synthetic Metals 93 (1998) 143.
- 114 ADHESION OF SOLIDS, B.V. Deryagin, N.A. Krotova, V.P. Smilga. 1978.