UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Gisela Ferraz Almada

*Estudo da proteção à corrosão pelo uso de
polímeros condutores*

São Paulo

05/12/2007

GISELA FERRAZ ALMADA

*Estudo da proteção à corrosão pelo uso de
polímeros condutores*

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de
Mestre em Ciências (Físico-
Química)

Orientador: Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

São Paulo

2007

Gisela Ferraz Almada

Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em Físico-
Química

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Dedico este trabalho a meu
esposo Róbison, a meus pais Luiz
Carlos e Ana Maria, e aos meus
irmãos Luiz Carlos e Ricardo Luiz,
que compartilharam comigo todas as
minhas dificuldades, incertezas, me
dando total apoio, compreensão e
paciência, em todos os momentos,
desde o início até o fim desta
dissertação.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Roberto, pela sua infinita paciência, orientação exemplar, solidariedade e pela dose extra de compreensão e tolerância extrema com os meus horários confusos.

Agradeço à Professora Susana pela amizade e dicas quanto à parte burocrática do programa de pós-graduação.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Eletroativos (LME) do Instituto de Química da USP: Ana Paula, Andrés, Bárbara, Fernanda, Lírian, Luiz Marcos, Marcelo, Márcio, Mariana, Pablo, Renan, Renato, Rosângela, Simone, Suelen, Tânia, Vinícius, Vinícius Simões, Viviane e Wendel, por todo apoio, pela amizade e ajuda no manuseio de alguns (praticamente todos) equipamentos.

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) e, em especial, ao Leozito pela ajuda e paciência na utilização do Renishaw Raman Imaging Microscope.

Ao comando do 21º Depósito de Suprimento, na figura do ex-chefe Cel. Olschowsky e da atual chefia Cel. Giambartholomei e Cel. Camillo, pela cordialidade e consentimento da minha liberação durante o horário de trabalho, permitindo a realização e conclusão do meu mestrado.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação, da biblioteca da Química e aos técnicos dos laboratórios do Instituto de Química da USP, por todo o auxílio prestado.

E a toda minha família.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
1. <u>Introdução</u>.....	1
1.1. Polímeros condutores.....	1
1.1.1. Poli(anilina).....	2
1.2. Proteção à corrosão metálica pela poli(anilina).....	5
1.3. Deposição eletroforética: definição e mecanismos.....	14
1.3.1. Revestimentos eletroforéticos protetores à corrosão.....	20
1.3.2. Deposição eletroforética de polímeros condutores.....	23
2. <u>Objetivos</u>.....	27
3. <u>Parte Experimental</u>.....	28
3.1. Reagentes, materiais e soluções.....	28
3.2. Eletrodos.....	29
3.3. Preparação da dispersão de PANI utilizada nos estudos de deposição eletroforética.....	32
3.4. Preparação da tinta cataforética à base de PANI.....	35
3.5. Soluções utilizadas nos testes eletroquímicos para análise de corrosão.....	37

3.6. Métodos experimentais	37
3.6.1. Medição da corrente galvânica	37
3.6.2. Medições eletroquímicas	41
3.6.3. Caracterização	42
4. <u>Resultados e Discussões</u>	44
4.1. Voltametria Linear	44
4.1.1. Curvas potenciodinâmicas em soluções ácidas	45
4.1.2. Curvas potenciodinâmicas em soluções neutras	51
4.2. Medições de potencial de circuito aberto	55
4.2.1. Soluções ácidas	57
4.2.2. Soluções neutras	59
4.3. Medição de corrente galvânica	61
4.3.1. Soluções ácidas	61
4.3.2. Soluções neutras	66
4.4. Deposição eletroforética de partículas de PANI	70
4.4.1. Caracterização da dispersão de PANI	70
4.4.1.1. Potencial zeta	70
4.4.1.2. Cinética de deposição eletroforética de partículas de PANI	72
4.4.2. Estudo da performance anticorrosiva de uma tinta cataforética à base de PANI	79
5. <u>Conclusões</u>	98
6. <u>Referências</u>	103
7. <u>Súmula Curricular</u>	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da fórmula geral da PANI.....	3
Figura 2: Esquema dos três estados de oxidação da Polianilina.....	4
Figura 3: Esquema da protonação da base esmeraldina com ácido clorídrico.....	4
Figura 4: Esquema dos três diferentes mecanismos pelo qual a PANI pode fornecer proteção à corrosão.....	12
Figura 5: Esquema de uma deposição eletroforética.....	14
Figura 6: Esquema da partícula central carregada cercada pela dupla camada e a evolução do potencial elétrico desde o potencial superficial, ψ_0 , passando pelo potencial zeta, ψ_ζ , até o valor zero, localizado no bulk da suspensão.....	17
Figura 7: Esquema do mecanismo de deposição eletroforética de distorção da liosfera e afinamento da dupla camada.....	19
Figura 8: Esquema da montagem do eletrodo auto-suportado de PANI.....	31
Figura 9: Suspensão de PANI dopada com ácido fórmico, dispersada em acetonitrila. (A): Suspensão de 50mgL^{-1} e (B): Suspensão de 25mgL^{-1}	34
Figura 10: Esquema da célula de EPD utilizada nos estudos de cinética de deposição eletroforética.....	34
Figura 11: Tinta cataforética de: (A) epóxi-uretano, (B) epóxi/PANI (5%) e (C) epóxi/PANI (15%).....	36
Figura 12: Esquema da célula de EPD utilizada na deposição da tinta cataforética à base de PANI.....	36

Figura 13: Esquema da ligação entre o potenciostato e a célula galvânica e do circuito eletrônico de um amperímetro de resistência zero. (WE = eletrodo de trabalho, CE = contra-eletrodo, RE = eletrodo de referência, Terra = eletrodo aterrado e ARZ = Amperímetro de resistência zero).....	39
Figura 14: (A): Esquema da ligação entre o potenciostato e o sistema Zn/Cu em HCl 0,1 molL ⁻¹ . (B) Resultado da medição da corrente galvânica do sistema Zn/Cu em HCl 0,1 molL ⁻¹	40
Figura 15: Curvas de polarização anódica dos eletrodos de Zn (■), Fe (□), Ni(●) e Cu (○) em (A) H ₂ SO ₄ 1,0 molL ⁻¹ , (B) HCl 0,6 molL ⁻¹ , (C) HCSA 0,9 molL ⁻¹ e (D) HPPN 0,1 molL ⁻¹ , $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$	45
Figura 16: Curvas de polarização anódica dos eletrodos de Zn (■), Fe (□), Ni(●) e Cu (○) em (A) NaCl 0,1 molL ⁻¹ , (B) HCSA 0,1 molL ⁻¹ (pH = 7) e (C) HPPN 0,1 molL ⁻¹ (pH = 7), $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$	53
Figura 17: Diagrama de fase da PANI como função do potencial redox e pH, onde I é a PANI leucoesmeraldina, II é a PANI sal esmeraldina, III é a PANI base esmeraldina e IV é a PANI pernigranilina.....	56
Figura 18: Medição de corrente galvânica do par PANI-metal em (A) HCl 0,6 molL ⁻¹ , (B) H ₂ SO ₄ molL ⁻¹ , (C) HCSA molL ⁻¹ e (D) HPPN molL ⁻¹ para os pares galvânicos PANI- Zn (■), PANI-Fe (□), PANI-Ni(●) e PANI-Cu (○).....	62
Figura 19: Valores de densidade de corrente (A) PANI-Zn, (B) PANI-Fe, (C) PANI-Ni, (D) PANI-Cu nas soluções ácidas estudadas.....	64
Figura 20: Medição de corrente galvânica do par PANI-metal em (A) NaCl, (B) HCSA 0,1 molL ⁻¹ pH = 7,0 com adição de NaCl 0,1 molL ⁻¹ e (C) HPPN 0,1 molL ⁻¹	

<i>pH = 7,0 com adição de NaCl 0,1 molL⁻¹, para os pares PANI-Zn (■), PANI-Fe (□), PANI-Ni(●) e PANI-Cu (○).....</i>	<i>67</i>
Figura 21: Valores de densidade de corrente dos pares (A) PANI-Zn, (B) PANI-Fe, (C) PANI-Ni e (D) PANI-Cu nas soluções neutras estudadas.....	<i>68</i>
Figura 22: esquema de estabilização da suspensão de PANI/AcF em Acetonitrila.....	<i>71</i>
Figura 23: Aparência de um filme de PANI depositado eletroforeticamente sobre um eletrodo de Pt.....	<i>72</i>
Figura 24: Voltamograma dos filmes de PANI eletroforeticamente depositados sobre o eletrodo de Pt à 8 V (▼), 10 V (Δ), 12 V (▲), 14 V (○), 16 V (●), 18 V (□) e 20 V (■) em HCl 1,0 molL ⁻¹ , $\nu = 5mVs^{-1}$	<i>73</i>
Figura 25: Voltamograma cíclico dos filmes de PANI depositado à (A) 200 Vcm ⁻¹ , (B) 160 Vcm ⁻¹ , (C) 100 Vcm ⁻¹ e (D) 80 Vcm ⁻¹ , com os seguintes tempos de deposição: 5 min (■), 10 min (□), 20 min (●), 30 min (○) e 60 min (▲), $\nu = 5mVs^{-1}$	<i>74</i>
Figura 26: Esquema da análise da quantidade de massa de PANI depositada em cada filme.....	<i>75</i>
Figura 27: Gráfico da carga de PANI vs tempo de posição, para depósitos feitos para os seguintes campos elétricos: 200Vcm ⁻¹ (■), 160 Vcm ⁻¹ (□), 100 Vcm ⁻¹ (●) e 80 Vcm ⁻¹ (○).....	<i>76</i>
Figura 28: Esquema da cinética de um processo de EPD, onde A é EPD à corrente e concentração constante, B é EPD à corrente constante e concentração	

variável, C é EPD à voltagem e concentração constante e D é EPD à voltagem constante e concentração variável.....	78
Figura 29: Aparência do substrato de ferro antes da deposição eletroforética.....	80
Figura 30: (A) Aparência do revestimento de tinta cataforética de epóxi, (B) aparência do revestimento de epóxi/PANI (5%) e (C) aparência do revestimento epóxi/PANI (15%) sobre o eletrodo de ferro.....	81
Figura 31: (A) Superfície do eletrodo de ferro sobre o filme de epóxi/PANI (5%) e (B) Superfície do eletrodo de ferro sobre o filme de epóxi/PANI (15%).....	82
Figura 32: Espectro Raman do filme de PANI 15%, $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$	83
Figura 33: Esquema da microcélula utilizada nos estudos de proteção contra à corrosão sobre o eletrodo de ferro.....	84
Figura 34: Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi/PANI (5%) sobre o ferro imediatamente após exposição ao meio (■), após 2 horas (□), após 24 horas (●), após 48 horas (○), após 96 horas (▲), após 144 horas (△) e após 168 horas (▼) em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ molL}^{-1}$	85
Figura 35: Circuito equivalente para os diagramas de Nyquist obtidos para tinta de PANI 5% sobre o ferro, onde R_s = Resistência da solução, C_c = Capacitância do Revestimento, C_{dc} = Capacitância da dupla-camada, R_c = Resistência do revestimento e R_{tc} = Resistência de transferência de carga.....	86
Figura 36: (A) Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi/PANI (15%) sobre o ferro imediatamente após exposição(■) e após 24 horas (□) em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ molL}^{-1}$. (B) Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi/PANI (15%)	

sobre o ferro após 48 horas (●), após 72 horas (○) após 120 horas (▲), após 144 horas (△) e após 168 horas (▼) em H_2SO_4 $1,0\text{ molL}^{-1}$	87
Figura 37: Circuito equivalente para os diagramas de Nyquist obtidos para a tinta de PANI 15% sobre o ferro.....	88
Figura 38: Esquema da dupla-camada responsável pelo comportamento capacitivo observado nos diagramas de Nyquist para o sistema ferro/epóxi-PANI 15%.....	89
Figura 39: (A) Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi-uretano sobre o ferro, imediatamente após exposição em H_2SO_4 $1,0\text{ molL}^{-1}$ (■). (B) Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi-uretano sobre o ferro após 24 horas (□), após 48 horas (●), após 72 horas (○), após 96 horas (▲), após 144 horas (△) e após 168 horas (▼) em H_2SO_4 $1,0\text{ molL}^{-1}$	90
Figura 40: Potencial de circuito aberto dos sistemas para os sistemas (■) ferro/epóxi-PANI 5%, (○) ferro/epóxi-PANI 15% e (△) ferro/epóxi em H_2SO_4 $1,0\text{ molL}^{-1}$	94
Figura 41: Imagens em microscópio óptico da superfície do eletrodo de ferro, em H_2SO_4 $1,0\text{ molL}^{-1}$, por 7 dias, após (A) a retirada do revestimento de epóxi-uretano, (B) a retirada do revestimento de epóxi-PANI 15% e (C) a retirada do revestimento de epóxi-PANI 5%.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista dos reagentes utilizados.....	28
Tabela 2: Lista da fórmula estrutura dos reagentes utilizados na polimerização oxidativa da PANI.....	30
Tabela 3: i_c e i_p para as seguintes soluções aquosas: H_2SO_4 1,0 molL ⁻¹ , HCSA 0,9 molL ⁻¹ e HPPN 0,1 molL ⁻¹	51
Tabela 4: Medidas de E_{ca} do eletrodo de PANI em soluções ácidas.....	57
Tabela 5: Medidas de E_{ca} dos eletrodos metálicos em soluções ácidas.....	58
Tabela 6: Medidas de E_{ca} do eletrodo de PANI em soluções neutras.....	60
Tabela 7: Medidas de E_{ca} dos eletrodos metálicos em soluções neutras.....	60
Tabela 8: Dados obtidos pela simulação feita a partir do circuito equivalente da figura 65 para o sistema ferro/epóxi-PANI15%	91
Tabela 9: Dados obtidos pela simulação feita a partir do circuito equivalente da figura 61 para o sistema ferro/PANI 5%.....	92
Tabela 10: Dados obtidos pela simulação feita a partir do circuito equivalente da figura 65 para o sistema ferro/epóxi.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBSA – ácido dodecilbenzenosulfônico

BE – base esmeraldina

C_c – capacitância do revestimento

C_{dc} – capacitância da dupla-camada

E_{ca} – potencial de circuito aberto

E_{corr} – potencial de corrosão

EIS– espectroscopia de impedância eletroquímica

E_{pa} – potencial passivo

EPD – deposição eletroforética

EtOH – etanol

HCSA – ácido canforsulfônico

HPPN – ácido fenilfosfônico

i_{corr} – corrente de corrosão

j_c – densidade de corrente crítica

j_{pa} – densidade de corrente passiva

LE – leucoesmeraldina

PA – poli(acetileno)

PANI – poli(anilina)

PANI/AcF – pani dopada com ácido fórmico

R_c – resistência do revestimento

R_s – resistência da solução

R_{tc} – resistência de transferência de carga

SCE – eletrodo de calomelanos saturado

SE – sal esmeraldina

[(SN)_x] – poli(nitrito de enxofre)

RESUMO

Almada, G. F., **Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores**, 2007, 119 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

As propriedades protetoras à corrosão dos polímeros condutores, especialmente da poli(anilina) (PANI), têm sido amplamente explorada. Entretanto, o mecanismo pelo qual esta proteção é efetuada ainda não foi completamente elucidado. Evidências mostram que a habilidade protetora à corrosão da PANI está ligada à formação de um par galvânico entre o polímero e o metal. Neste trabalho, foi feito um estudo sobre a formação de um par galvânico entre a PANI e diferentes substratos metálicos (zinco, ferro, níquel e cobre) em meios ácidos e neutros. Medidas de potencial de circuito aberto mostram que há a possibilidade de formação de um acoplamento galvânico e medidas de corrente galvânica mostram que há uma corrente galvânica fluindo entre todos os pares PANI-metal. Durante este trabalho, foi sintetizada uma suspensão à base de epóxi e PANI, a qual foi eletroforeticamente depositada sobre um eletrodo de ferro. Medidas de potencial de circuito aberto e impedância em uma solução aquosa de ácido sulfúrico mostraram que o revestimento à base de PANI protegeu o substrato metálico em questão através da formação de um par galvânico entre o metal e o polímero

Palavra chave: acoplamento galvânico, corrosão, deposição eletroforética, polianilina, polímeros condutores.

ABSTRACT

Almada, G. F., **Study of corrosion protection using conducting polymers**, 2007, 119 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The corrosion protection properties of conducting polymers, especially poly(aniline) (PANI) ones, have been widely exploited. However, the mechanism by which this protection is made has not been completely cleared yet. Evidences show the ability of PANI's corrosion protection is connected to the building of a galvanic couple between the polymer and the metal. In this work, a study about the building of a galvanic couple between PANI and distinct metallic substrates (zinc, iron, nickel and copper) in acid and neutral environment was done. Measurements of open circuit potential showed the possibility of the building of a galvanic coupling and measurements of galvanic current showed the flux of a galvanic current between all the couples PANI-metal. In the course of this work, a suspension based on epoxy and PANI was synthesized and electrophoretically deposited on a iron electrode. Measurements of open circuit potential and impedance in a aqueous sulfuric acid solution showed that the revestment based on PANI protected the metallic substrate by the building of a galvanic couple between the metal and the polymer.

Keywords: conducting polymers, polyaniline, galvanic coupling, corrosion, electrophoretic deposition.

1. Introdução

1.1. Polímeros Condutores

A pesquisa sobre polímeros condutores iniciou-se em 1973, quando foi observado que o polímero poli(nitrito de enxofre), [(SN)_x], se torna supercondutor a baixas temperaturas.^{1,2} Entretanto, a maior descoberta na área de polímeros condutores aconteceu em 1977, quando foi verificado que o poli(acetileno) (PA), um polímero orgânico isolante, se tornou condutor, após exposição a agentes oxidantes ou redutores, como I₂ ou AsF₅. Foi observado que a condutividade do PA aumentou de 10⁻⁹ Scm⁻¹ para 10⁵ Scm⁻¹.³ A exposição de filmes de PA a um agente oxidante X (ou agente redutor M) leva à formação de um complexo polimérico carregado positivamente (ou negativamente) e de um contra-íon, que é a forma reduzida X⁻ (ou a forma oxidada M⁺) do agente oxidante (ou redutor).⁴

Conseqüentemente, polímeros que podem se tornar condutores são aqueles que contêm ligações duplas conjugadas (ligações simples e duplas alternadas). Este sistema confere ao polímero a possibilidade de ser oxidado ou reduzido através de seus elétrons π , tornando-se um íon polimérico, sem, no entanto, destruir as ligações σ que são responsáveis em manter a estabilidade da macromolécula. Assim como nos filmes de PA, a passagem de um polímero do estado isolante para o estado condutor ocorre através da oxidação ou redução da cadeia polimérica. Estes processos são conhecidos como dopagem do tipo *p* ou *n*, respectivamente. Estes processos resultam na formação de cargas, positivas ou

negativas, deslocalizadas ao longo da cadeia polimérica, que são neutralizadas pela incorporação de ânions ou cátions, respectivamente.⁴

A principal qualidade dos polímeros condutores intrínsecos é a possibilidade de passar, de forma reversível, do estado reduzido (isolante) para o estado oxidado (condutor). Polímeros condutores são uma nova classe de ‘metais sintéticos’, pois combinam propriedades químicas e mecânicas de polímeros convencionais com propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas de metais. As propriedades elétricas dos polímeros condutores podem ser reversivelmente transformadas de isolantes para condutoras.⁵

Os polímeros condutores são utilizados nas mais diversas áreas, como, por exemplo, em baterias orgânicas recarregáveis, blindagem eletromagnética, dispositivos eletrônicos moleculares, células fotovoltaicas, litografia, transdutores para robótica, dispositivos microeletrônicos, proteção ativa contra corrosão, dispositivos eletrocromáticos, diodos emissores de luz, eletrodos para equipamentos eletrocardiográficos, recobrimento condutor para fibras têxteis, etc.⁷⁻¹⁰

1.1.1. Poli(anilina)

Dentre os polímeros condutores, a poli(anilina) (PANI) tem atraído especial interesse devido a sua estabilidade ambiental, condutividade elétrica controlável, facilidade de síntese e monômero de baixo custo. A PANI refere-se a uma classe de polímeros condutores, cuja forma base, ou não-condutora, está descrita na figura 1.

Figura 1: Esquema da fórmula geral da PANI

A fórmula é composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas (benzenóides) e oxidadas (quinóides), respectivamente. A PANI existe em três estados de oxidação bem definidos (Figura 2) : Pernigranilina ($y = 0$), Esmeraldina ($y = 0,5$) e Leucoesmeraldina ($y = 1$). Esses termos, Pernigranilina, Esmeraldina e Leucoesmeraldina, referem-se, respectivamente, à PANI no estado completamente oxidado, parcialmente oxidado e completamente reduzido. Essa denominação é dada tanto à forma base, como por exemplo, Base Esmeraldina (BE), ou à forma sal protonada, Sal Esmeraldina (SE).^{11, 12}

A forma condutora da PANI, SE, pode ser sintetizada por via química ou eletroquímica. A síntese eletroquímica pode ser feita, mantendo-se o potencial fixo com um valor entre 0,7 e 1,1 V (vs SCE), ou por voltametria cíclica, com o potencial sendo ciclado entre -0,2 e 0,8 - 1,1 V (vs SCE). Neste caso, o monômero de anilina é oxidado, formando um filme sobre a superfície do eletrodo de trabalho. A síntese química é feita através de polimerização oxidativa do monômero de anilina, resultando em PANI SE na forma de pó. A síntese da PANI é feita em meio ácido, em pH entre 0 e 1, pois em meios menos ácidos, há o aparecimento de fenilenoquinoniminas, que não são eletronicamente condutores.^{13,14}

Figura 2: Esquema dos três estados de oxidação da Polianilina.

A PANI SE também pode ser facilmente obtida pela oxidação da leucoesmeraldina em meio ácido (dopagem redox) ou pela protonação da base esmeraldina com ácidos protônicos (dopagem por reação ácido base). O esquema de uma dopagem ácido-base da base esmeraldina por ácido clorídrico está mostrada na figura 3.

Figura 3: Esquema da protonação da base esmeraldina com ácido clorídrico.

Neste caso, o conceito de dopagem envolve a transição de um polímero orgânico isolante para um íon polimérico condutor. A dopagem é um processo reversível, pois não causa danos ao esqueleto polimérico. No processo de protonação da base, os nitrogênios imina podem ser totalmente ou parcialmente protonados, resultando em um radical cátion relativamente estável com orbitais p deslocalizados e ligações π conjugadas. O radical cátion é responsável pela condutividade elétrica, e sua carga é compensada pelo ânion do ácido protônico. Este radical cátion é o íon polimérico na forma sal (dopada e condutora). O grau de protonação do polímero na forma base depende de seu estado de oxidação e do pH da solução ácida dopante. A forma parcialmente protonada da PANI, SE, pode ser desdopada por uma solução aquosa de hidróxido de amônio, fornecendo PANI na forma Base Esmeraldina, semi-condutora.^{11,12}

1.2. Proteção à Corrosão Metálica pela Poli(anilina)

É necessário entender o processo corrosivo que afeta metais e ligas metálicas para, então, desenvolver materiais que inibem ou retardem o processo destrutivo da corrosão. Corrosão é o resultado de reações químicas, não desejadas, que ocorrem entre o metal, ou liga, e o ambiente, causando a deterioração da superfície e de propriedades estruturais. A corrosão abrange, pelo menos, um processo de oxidação (oxidação do metal) e um processo de redução (envolvendo oxigênio, hidrogênio e/ou água, dependendo das condições).¹⁵ Para manter um material com sua aparência e performance originais, é preciso proteger

a superfície exposta do ambiente corrosivo. Geralmente, isto é feito através de técnicas de modificação de superfície ou pela aplicação de um revestimento protetor e/ou resistente à corrosão.¹⁶

No presente momento, a estratégia mais comum de proteção à corrosão envolve a aplicação de um ou mais revestimentos orgânicos sobre o metal. Estes revestimentos agem reduzindo a taxa de corrosão ao dificultar ou impedir o acesso de componentes essenciais (O_2 , H_2O e H^+) à superfície metálica. Eventualmente, água, oxigênio e íons de ambiente penetram no revestimento e atingem o metal. Defeitos na cobertura aceleram esse processo. Um sistema de revestimento tipicamente utilizado é aquele em que um "*primer*" é aplicado sobre o metal, seguido de um "*topcoat*", o qual possui a barreira desejada. Os componentes ativos do "*primer*" variam, entretanto, os componentes mais comuns incluem metais pesados como o cromo, pois este possui um potencial de equilíbrio positivo em relação a metais, como o ferro e o alumínio, o que permite a anulação das reações catódicas, como a redução do O_2 , as quais levam o metal a sofrer reações anódicas. O desejo em se eliminar metais pesados de uma maneira geral, e o cromo em particular, desses sistemas de revestimentos anti-corrosivos, é um interesse tanto da área ambiental como da área de saúde.¹⁵

Polímeros condutores têm se mostrado como um revestimento anti-corrosivo alternativo em relação aos revestimentos de compostos de cromo VI (cromatos). Assim como os cromatos, os revestimentos à base de polímeros condutores possuem um potencial de equilíbrio positivo, além de oferecem excelente desempenho ambiental, sendo aprovados em vários testes toxicológicos exigidos pela comunidade europeia.^{15,17,18}

As primeiras pesquisas realizadas sobre proteção à corrosão utilizando polímeros condutores foram feitas por DeBerry,¹⁹ em 1985. De Berry descobriu que a PANI eletropolimerizada sobre aço inoxidável ferrítico, pré-passivado com uma camada de óxido formada pela primeira varredura de potencial durante a eletropolimerização, fornecia uma espécie de proteção anódica, reduzindo significativamente a taxa de corrosão do aço em soluções de ácido sulfúrico. A camada de PANI em contato com o aço estabilizou a camada passiva de óxido contra a dissolução. Embora a PANI estivesse depositada sobre a camada de óxido, houve transferência de elétrons entre a PANI e o metal, e essa transferência pode ter sido parcialmente responsável pela habilidade da PANI manter a passividade do aço inoxidável. Camadas de óxidos podem ser boas protetoras à corrosão, mesmo sendo muito finas (20 nm). Um metal pode permanecer no estado passivo e protegido da corrosão enquanto a camada de óxido passivadora permanecer intacta.

Até então, o mecanismo de proteção à corrosão efetuado pela PANI ainda não havia sido elucidado. Através de pesquisas realizadas por Wessling et al.,²⁰ envolvendo estudos sobre a deposição de dispersões de PANI (Versicon®) sobre metais como ferro, aço inoxidável, cobre e alumínio, dois fenômenos responsáveis pela proteção anticorrosiva da PANI foram descobertos: deslocamento no potencial de corrosão de 800 mV na direção mais nobre e passivação, através da formação de um óxido de ferro. Durante esses estudos, foi observado que a corrente de corrosão havia sido significativamente reduzida ou completamente eliminada e que a camada de óxido havia se formado entre o revestimento de

PANI e a superfície do metal. Lu et al.²¹ observou que filmes de PANI SE e PANI BE com defeito (descontinuidade) sobre aço também eram capazes de proteger o metal da corrosão. Medições eletroquímicas como medidas de potencial de circuito aberto e medições de corrente de corrosão indicaram um deslocamento em direção de potenciais mais positivos e uma redução da corrente de corrosão para filmes de PANI SE em solução diluída de ácido clorídrico e filmes de PANI EB em solução diluída de cloreto de sódio, o que mostra que o nível de proteção depende da forma da PANI e do ambiente corrosivo. Este grupo de trabalho examinou a superfície de um eletrodo de aço após a remoção da camada de PANI SE (Versicon®) por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS) e Espectroscopia Auger. Seus resultados mostraram a presença de uma multicamada de óxidos sobre a superfície metálica, consistindo, predominantemente, de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre a parte externa e Fe_3O_4 na parte interna.

Diversas pesquisas com relação à proteção anticorrosiva efetuada pela PANI foram realizadas, não somente em substratos de ferro e em ligas ferrosas. Racicot et al.²² reportou que revestimentos de um complexo molecular de PANI e um poliânion sobre uma liga de alumínio de alta resistência, AA7075, fornece elevada proteção à corrosão em testes de “*salt-spray*” em comparação com revestimentos de cromato, além de resultar em menos pites, quando imersos em solução de cloreto de sódio. Os autores atribuíram esse comportamento a uma reação interativa entre a PANI e o alumínio, já que o potencial de equilíbrio da PANI (0,3 V vs SCE) é suficientemente anódico para oxidar o alumínio (-0,7 V vs SCE). Brusic et al.²³ testou o uso de filmes de PANI depositados por “*spin coating*”

sobre substratos de cobre e prata utilizados em microeletrônica. Testes eletroquímicos realizados com esses substratos revestidos com PANI BE, tendo como eletrólito, uma gota de água, apresentaram reduzidas taxas de corrosão. Houve corrosão localizada em áreas que não foram completamente revestidas. Os autores atribuíram essa proteção anticorrosiva a um efeito de barreira exercido pela PANI BE.

A seqüência de reação responsável pela proteção à corrosão induzida pela PANI e pela formação da camada passiva de óxido de ferro foi descrita por Wessling et al.²⁴ Através de Espectrofotometria UV/vis, foi mostrado que PANI SE em contato com ferro na presença de 1 molL^{-1} de NaCl ou $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de ácido p-toluenosulfônico era rapidamente reduzida à PANI LE, enquanto o ferro se oxidava, formando uma camada passiva de óxido. A PANI LE foi reoxidada novamente à PANI SE em 24 horas. Essa reoxidação foi facilitada por borbulhamento de oxigênio no meio. Dessa forma, a PANI age como um mediador redox e como um metal nobre com relação ao ferro.

McAndrew et al.²⁵ publicou uma revisão sobre a proteção anticorrosiva metálica efetuada por revestimentos à base de polímeros condutores, em especial pela PANI. Neste artigo, foi postulado que a proteção à corrosão efetuada por um polímero condutor, tanto em substratos ferrosos como não-ferrosos, consiste em deslocar o potencial do substrato para um regime passivo, mantendo uma camada de óxido protetora sobre o mesmo. A redução do oxigênio sobre o polímero recupera a carga consumida pela dissolução do metal, tendendo a estabilizar o valor do potencial do metal na região passiva, reduzindo a velocidade da dissolução metálica. Assim, a PANI, em seus vários estados de oxidação, atua

como mediador da corrente anódica entre a camada passiva e a redução de oxigênio sobre o filme polimérico. A PANI faz com que a reação catódica (redução de oxigênio) ocorra sobre a sua superfície, ao invés de ocorrer na interface polímero/metál, o que levaria a um aumento local do pH (pela liberação dos íons OH^-) e um subsequente descolamento do revestimento. Em ambientes ácidos, a PANI na forma SE é reduzida, reversivelmente, à BL, e em ambientes básicos, a PANI na forma BE, é reduzida, reversivelmente, à BL.

Apesar da PANI apresentar excelentes propriedades anticorrosivas, não é uma tarefa fácil obter um filme à base de PANI sobre uma superfície metálica, pois a PANI é insolúvel em água, quebradiça, apresentando infusibilidade até mesmo após aquecimento na temperatura de decomposição. Esta difícil processabilidade pode ser contornada pela seleção de um agente protonante apropriado. Dopagem com ácidos protônicos funcionalizados facilitam a dissolução do polímero, em seu estado condutor, em solventes apolares ou em solventes orgânicos moderadamente polares, possibilitando a fabricação de poliblandas condutoras entre a PANI e polímeros solúveis nos mesmos solventes. Este processamento é possível, pois a dopagem é feita com ácidos protônicos funcionalizados ($\text{H}^+ \text{M}^- \text{R}$), onde os contra-íons ($\text{M}^- \text{R}$), contêm um grupo funcional R que é compatível líquidos orgânicos apolares ou moderadamente polares.^{26, 27}

A eficácia da proteção anticorrosiva da PANI dopada com ácidos orgânicos foi estudada por Kinlen et al.²⁸ Este grupo estudou revestimentos de PANI sobre aço carbono através da técnica “*Scanning reference electrode technique*”, fornecendo informações sobre o processo redox ocorrendo na camada polimérica. Medições foram realizadas com revestimentos com defeitos (descontinuidades) à

base de PANI, dopada com ácido sulfônico e ácido fosfônico. Foi observado, através destas medições, que as partes metálicas expostas pelos defeitos do filme de PANI apresentaram atividade anódica, enquanto que, sobre a superfície polimérica, foi observada atividade catódica, através da redução do oxigênio. Com o tempo, as partes metálicas expostas foram sendo passivadas e atividade galvânica foi diminuindo.

O acoplamento galvânico entre a PANI e substratos de zinco, ferro, níquel e cobre, foi mostrado por Torresi et al.²⁹ Foi observado, a partir de medições de curvas potenciodinâmicas, que o revestimento de PANI impediu a dissolução metálica, e estudos de espectroscopia Raman mostraram que os filmes de PANI sofreram redução, após imersão em meio corrosivo durante 12 dias, devido a uma reação redox com a superfície metálica. A camada passiva formada entre a superfície de um substrato de ferro e o revestimento de PANI foi caracterizada por Souza et al.,³⁰ como sendo um complexo insolúvel formado pelo cátion metálico, oriundo da oxidação do substrato, e pelo ânion dopante da PANI. Os resultados relativos ao acoplamento galvânico mostrados por Torresi et al.,²⁹ indicam que esse complexo insolúvel também deve ter se formado para os substratos de níquel, zinco e cobre. Silva et al.³¹ demonstrou que a proteção à corrosão metálica efetuada pela PANI depende da natureza química do contra-íon do polímero condutor. Medidas de espectroscopia Raman em substratos de zinco, ferro, níquel e cobre, revestidos com blendas acrílicas de PANI dopada com ácido fenilfosfônico, imersos em solução de ácido sulfúrico por 15 dias, mostraram que o estado redox da PANI permaneceu praticamente inalterado, enquanto que, espectros Raman desses mesmos substratos revestidos com blendas acrílicas de

PANI dopada com ácido canforsulfônico, mostraram uma sensível redução da camada de PANI e esta redução estava ligada com o poder redutor do metal. Seegmiller et al.³² demonstraram, através de estudos de “*Scanning Electrochemical Microscopy*” (SECM) sobre ligas de alumínio AA2024-T3 revestidas com blenda acrílica à base de PANI, que não havia produção de espécies reduzidas, como a geração de H_2 e OH^- , devido ao potencial de equilíbrio ser positivo.

De uma maneira geral, a PANI pode proteger os metais de três maneiras: através da formação de uma camada passiva de óxidos (A), através da formação de uma segunda camada protetora de sais metálicos insolúveis (B), ou através da repressão de reações indesejáveis que dariam origem à dissolução metálica (C). Os três mecanismos podem ser visualizados na figura 4.

Figura 4: Esquema dos três diferentes mecanismos pelo qual a PANI pode fornecer proteção à corrosão.³²

Os mecanismos pelo qual a PANI protege os diferentes metais e ligas metálicas dependem da natureza do metal. O primeiro mecanismo é bastante observado em metais como o ferro e ligas ferrosas. Neste mecanismo, a PANI equilibra o potencial do metal em sua região passiva, devido à formação de uma camada protetora de óxidos, a qual diminui a dissolução metálica. Em certos casos, o ânion dopante da PANI pode formar sais insolúveis com os íons do substrato metálico que sofreram corrosão. Essas camadas tanto podem ser formadas na interface polímero/metal como em regiões do metal expostas ao meio corrosivo. Em metais ativos, como o alumínio, os quais não formam camadas passivantes, a PANI equilibra o potencial do metal em uma faixa onde a dissolução metálica é reprimida. Para todos os casos demonstrados, a proteção à corrosão efetuada pela PANI está relacionada com a formação de um par galvânico entre o substrato metálico e o filme polimérico.³²

A principal vantagem em se utilizar polímeros condutores na proteção à corrosão metálica é a tolerância a defeitos estruturais, ou seja, descontinuidades no revestimento polimérico, tais como poros, fissuras, trincas etc. Como o polímero é um condutor eletrônico, o recobrimento favorece a passivação de áreas expostas do metal. O revestimento polimérico estabiliza o valor do potencial do metal na região de passivação da curva de polarização, devido à manutenção de uma camada de óxido passivante sob a superfície metálica. Existem, ainda, outras vantagens em se utilizar polímeros condutores em revestimentos anti-corrosivos, como o fato de possuírem baixa densidade, o que possibilita a aplicação na forma de spray, e o fato de possuírem estabilidade térmica e química, mesmo estando em blendas com polímeros convencionais.^{21,24,33,34}

1.3. Deposição Eletroforética: definição e mecanismos

A deposição eletroforética (EPD) (figura 5) é uma técnica antiga e muito utilizada na fabricação de materiais cerâmicos, pois combina resistência à alta temperatura e à fratura, tolerância a danos, a choque térmico e resistência à oxidação. Durante este processo, os eletrodos (ou substratos) estão imersos em uma suspensão, na qual as partículas estão carregadas e dispersas. Um campo elétrico de corrente contínua faz com que as partículas carregadas se movam e se depositem na superfície do eletrodo de carga oposta. EPD é uma combinação de dois processos: eletroforese e deposição. O primeiro processo é a eletroforese, onde as partículas carregadas são forçadas a se movimentar em direção a um eletrodo de carga oposta, devido à aplicação de um campo elétrico, e o segundo processo é a coagulação de partículas sobre o eletrodo. Geralmente, a EPD requer uma última etapa de aquecimento (sinterização), para densificar o depósito e reduzir a porosidade.³⁵⁻³⁷

Figura 5: Esquema de uma deposição eletroforética

A técnica EPD pode ser aplicada a qualquer sólido que esteja disponível na forma de um pó fino ($< 30 \mu\text{m}$) ou suspensão coloidal. Materiais de várias classes podem ser depositados eletroforeticamente, como, por exemplo, metais, polímeros, carbetos, óxidos, nitritos, vidros, etc.³⁷⁻³⁹ Através deste processo, podem ser obtidas tanto peças auto-suportadas como filmes ou revestimentos, podendo ser utilizada na fabricação de revestimentos anticorrosivos,⁴⁰ produção de materiais cerâmicos monolíticos e laminados,⁴¹ “*primer*” em automóveis,⁴² equipamentos de microeletrônica,⁴³ materiais biomédicos,⁴⁴ materiais luminescentes,⁴⁵ filmes de nanotubos de carbono,⁴⁶ supercondutores,⁴⁷ materiais piezoelétricos⁴⁸ e filmes espessos de sílica.⁴⁹

Entre os fatores que influenciam uma EPD, existem dois grupos de parâmetros que determinam as características do processo: aqueles relacionados com a suspensão e aqueles relacionados com o processo incluindo parâmetros físicos tais como natureza elétrica dos eletrodos, condições elétricas (relação voltagem/intensidade, tempo de deposição, etc.).⁵⁰

O primeiro passo para uma EPD bem sucedida é obter uma suspensão estável. É preciso haver algum mecanismo que impeça as partículas de entrarem em contato direto, onde as forças de atração London – Van der Waals as manteriam unidas. A suspensão precisa se manter estável, apenas, entre o fim do processo de dispersão (sonicação, agitação) e o fim do processo de deposição, podendo levar alguns minutos. A forma de estabilização das partículas pode ser através da densidade, onde o número de partículas na dispersão é bem pequeno e somente uma pequena fração de partícula entra em contato no bulk;

estabilização eletrostática, onde uma barreira impede as partículas de entrarem em contato; e estabilização estérica, onde polímeros carregados ou polieletrólitos adsorvem na interface sólido-solução e estabilizam a dispersão eletrostaticamente e por efeitos poliméricos.^{51,52}

As partículas precisam possuir cargas, para que possa haver movimento em resposta ao campo elétrico e, também, para garantir a estabilidade da suspensão. São quatro os mecanismos pelos quais uma partícula pode se tornar carregada: dissociação ou ionização de grupos superficiais da partícula, readsorção de íons determinantes de potencial, adsorção de surfactantes ionizados e substituição isomórfica. Em suspensões não aquosas, somente os mecanismos dissociação/ionização de grupos superficiais e adsorção de surfactantes iônicos são significantes. Partículas carregadas atraem íons de cargas opostas (contra-íons). Esta atmosfera de contra-íons juntamente com a partícula central, é chamada de *liosfera*. Sob a influência de um campo elétrico, os contra-íons e a partícula central se movem em direções opostas, entretanto, alguns contra-íons são atraídos pela partícula central, movendo-se junto com ela, dando origem a um plano de cisalhamento. O potencial resultante entre este plano e um ponto qualquer no bulk, é o potencial zeta. O esquema da *liosfera*, juntamente com a evolução do potencial elétrico é mostrado na figura 6.^{36,37,41}

Como as partículas para uma EPD estão carregadas, o solvente deve, por definição, suportar íons dissolvidos. Sobre a superfície do eletrodo, devem ocorrer reações químicas que irão inibir a criação de uma blindagem eletrostática, caso contrário, essa camada irá bloquear a carga do eletrodo, de tal forma que o campo elétrico no bulk da suspensão caia à zero.⁵¹

Figura 6: Esquema da partícula central carregada cercada pela dupla camada e a evolução do potencial elétrico desde o potencial superficial, ψ_0 , passando pelo potencial zeta, ψ_ζ , até o valor zero, localizado no bulk da suspensão.⁴¹

As partículas são levadas até o eletrodo por eletroforese, mas se não houver diferença entre a suspensão no bulk e a suspensão no eletrodo, partículas que são estáveis no bulk, permanecerão estáveis no eletrodo, não ocorrendo deposição. O mecanismo de depósito de uma EPD tem sido objeto de intensa pesquisa e, muito embora, mecanismos têm sido propostos para explicar os resultados experimentais, um completo entendimento ainda é deficiente. De acordo com Zhitomirsky et al.,⁵³ os mecanismos de deposição podem ser divididos em três categorias: a) acumulação de partículas, b) neutralização de carga ou eletrocoagulação, c) redução do potencial zeta, ou coagulação eletroquímica.⁵¹

A acumulação de partículas foi a primeira tentativa em se explicar o fenômeno EPD, relatada por Hamaker e Verwey.⁵⁴ Eles sugeriram que o fenômeno da EPD e o fenômeno da sedimentação são idênticos em sua natureza,

e que a função primária do campo elétrico na EPD é apenas mover as partículas em direção ao eletrodo e acumular. Partículas acumuladas próximas ao eletrodo se depositam devido à pressão exercida sobre elas pelas camadas externas.

Foi sugerido por Grillon et al.⁵⁵ que as partículas sofrem neutralização de carga conforme atingem o eletrodo de depósito, tornando-se estáticas. Esse mecanismo explica o estágio inicial de suspensões muito diluídas, mas não é válido em certos casos como EPD com tempos de duração muito longos, inibição do processo de interação partícula-eletrodo (a introdução de uma membrana semi-permeável entre os eletrodos induz a deposição sobre a mesma) e para reações de depósito que alteram o pH nas proximidades do eletrodo.⁵⁶

O mecanismo de coagulação eletroquímica de partículas implica a redução de forças repulsivas entre as partículas. Esse mecanismo foi apresentado por Sarkar e Nicholson³⁶ e é baseado na teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek), que descreve as forças atuantes entre partículas carregadas interagindo em um meio líquido. De acordo com esses autores, existe uma força eletroforética (F_e) atuando sobre as partículas, que é o produto da velocidade eletroforética e da resistência viscosa. Essa F_e modifica a força total (F_t), que é a força total de interação entre duas partículas, formada apenas pela combinação dos efeitos da força de atração de Van der Waals e pela força de repulsão da dupla camada. A força modificada (F_m) é o somatório de F_e e F_t . Admitindo-se que, durante uma EPD, uma certa partícula A já tenha alcançado o eletrodo de depósito e que uma partícula B esteja se aproximando, se o campo elétrico aplicado for maior do que a força de repulsão entre essas duas partículas, a

partícula B coagula com a partícula A. Esse mecanismo pode ser melhor visualizado no esquema demonstrado na figura 7.

Figura 7: Esquema do mecanismo de deposição eletroforética de distorção da liosfera e afinamento da dupla camada.⁵⁶

Pelo esquema mostrado acima, um sistema partícula de óxido carregada positivamente/liosfera (por exemplo, $[(M-OH_2)^+-X^-]$) se move em direção ao catodo em uma célula de deposição eletroforética. A dinâmica dos fluidos e o campo elétrico aplicado distorcem a dupla camada, afinando-a na frente e tornando-a mais larga na parte de trás. Cátions que estão no líquido também se movem para o catodo. Os contra-íons que estão na parte de trás, tendem a reagir

com esses cátions que acompanham o sistema e que estão em grande concentração em seu redor. O ânion do sistema (X^- em $[(M-OH_2)^+-X^-]$) vem de uma reação de dissociação, como $YX \leftrightarrow Y^+ + X^-$. Longe da superfície da partícula central, contra-íons (X^-) da dupla camada são atraídos pela partícula central com menos fortemente e, por isso, reagem com os cátions (Y^+) que acompanham o sistema. O produto XY , por difusão, se movimenta para o bulk da suspensão. Como resultado dessa reação química, a dupla camada afina, tal que a próxima partícula, que também possui uma dupla camada distorcida e fina pelos mesmos motivos anteriores, pode se aproximar o suficiente, tal que, forças atrativas de Van der Waals dominam, resultando em coagulação/deposição sobre o eletrodo.

Esses mecanismos de deposição não são exclusivos, ou seja, dois mecanismos podem acontecer ao mesmo tempo. Além disso, existem efeitos secundários além da eletroforese e da deposição que ocorrem em sistemas reais.

1.3.1. Revestimentos eletroforéticos protetores à corrosão

A tecnologia de revestimento tem sido bastante pesquisada devido a sua aplicação em setores como construção civil, automotivo, aeronáutico, e aparelhos eletrônicos domésticos.⁵⁷ O setor automotivo tem contribuído em grande escala para se adequar a legislações de restrição ambiental no campo de tratamento de superfície e revestimentos anti-corrosivos, através da introdução do processo de pintura eletroforética de carcaças de automóveis, na década de 60. Este processo de revestimento é feito através da aplicação de um potencial

elétrico entre o catodo e o anodo, ambos imersos em um tanque de pintura. A função primária de uma tinta eletroforética é proteger o metal contra corrosão, ao fornecer uma barreira contínua e uniforme, livre de bolhas e de defeitos, contra os agentes corrosivos presentes no meio ambiente. Além da alta proteção à corrosão, o processo de pintura eletroforética ainda possui vantagens como baixo custo do processo e alto poder de penetração, o que possibilita a formação de revestimentos homogêneos sobre objetos com formas complexas, como juntas entre metais diferentes e de juntas soldadas.⁵⁷⁻⁶⁰

Na década de 70 a pintura eletroforética deixou de ser anaforética, onde o objeto revestido é o anodo, para ser cataforética, onde o objeto revestido é o catodo. A pintura cataforética possui uma melhor proteção corrosiva, porque, ao contrário da pintura anaforética, não há dissolução do substrato metálico e oxidação do polímero pelo oxigênio. Revestimentos cataforéticos são mais resistentes à corrosão filiforme, que é considerado um ataque cosmético, pois afeta apenas a superfície, não comprometendo a estrutura metálica, e são mais estáveis à variação de temperatura. A proteção anticorrosiva de quase todas as carcaças de automóveis inclui um primer cataforético.^{42,57,60}

No início dos anos 90, a composição das pinturas cataforéticas utilizadas eram à base de resinas epoxis modificadas contendo grupo amino. Através da protonação por ácidos orgânicos dos grupos amino, as resinas podiam ser dispersas em água. As reações de entrecruzamento entre as resinas eram feitas com isocianatos, reações de Mannich ou re-esterificação. A partir do início do século 21, a maior parte das tintas cataforéticas com proteção à corrosão

utilizadas como revestimentos automotivos são materiais à base de epóxi que são internamente ligados através de entrecruzamento com uretano.^{59, 61}

Tradicionalmente, a tinta utilizada em uma pintura cataforética (revestimentos orgânicos dispersos em água) consiste em uma resina básica e um pigmento. A resina é, inicialmente, insolúvel em água, e se torna solúvel após protonação com ácidos orgânicos fracos como fórmico ou acético, conforme reação 1:

Durante o processo, ocorre a eletrólise da água no catodo, dando origem aos íons hidroxilas ($\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$) e geração de H_2 . As partículas carregadas positivamente são atraídas para o catodo, conseqüentemente, aumentando o pH nas suas vizinhanças. Esse aumento de pH causa a coagulação da resina sobre o catodo, formando o revestimento cataforético, de acordo com a reação 2:

Este mecanismo ocorre como conseqüência da baixa solubilidade da base amina em comparação com o seu sal. Neste caso, a formação de OH^- é responsável pela eletrodeposição, sem a ocorrência de nenhuma outra reação colateral. Devido a seu mecanismo, a cataforese é um processo auto-limitante em termos de espessura. O estágio final do processo consiste em aquecimento à, mais ou menos, 170 ° C, para que seja feita a cura do polímero. Nesta etapa,

ocorre a densificação do depósito através da formação de ligações entre as cadeias poliméricas.

1.3.2. Deposição eletroforética de polímeros condutores

Dispositivos funcionais tais como “*light emitting devices*” (LED), dispositivos fotovoltaicos e transístores são fabricados a partir de semicondutores, metais, nanotubos de carbonos e, mais recentemente, polímeros condutores. Nanodispositivos à base de polímeros condutores têm como vantagem um baixo custo.

Procedimentos como “*spin coating*” e “*electrospinning*” surgiram como sendo técnicas bastante atrativas para a modelagem de polímeros condutores. A técnica “*spin coating*”, embora possua um baixo custo, consome grandes quantidades de soluções de polímero para se obter filmes de qualidade. A técnica “*electrospinning*” é um método capaz de extrair fibras através de soluções de polímeros e simultaneamente integrá-las em estruturas microfabricadas. Zhou et al.⁶⁴ demonstraram que, através desta técnica, nanofibras podem ser extraídas através de blendas PANI/óxido de polietileno, entretanto, o caráter isolante do óxido de polietileno fornece uma baixa condutividade ao material, em comparação com a condutividade da PANI pura. A técnica “*electrospinning*” não é muito prática, pois é necessário voltagens muito alta (4000 – 25000 V) para extrair um jato líquido polimérico a partir da solução de blenda de PANI.⁶²⁻⁶⁴

Recentemente, alguns métodos baseados em suspensão de polímeros, e não em solução de polímeros, têm sido desenvolvidos. Foi reportado por Tada et al.⁶² que, a dispersão de poli(3-octadeciltiofeno) em acetonitrila resulta em uma suspensão estável de onde podem ser obtidos filmes por EPD. A deposição eletroforética é um método rápido de se obter filmes com um molde pré-definido, pois a área a ser depositada pode ser especificada pela eletrificação das partes selecionadas do eletrodo, além de garantir um gasto mínimo de polímero condutor a ser utilizado, resultando em um processo industrial de baixo custo.⁶⁵

As propriedades condutoras da PANI são úteis tanto para aplicações em deposições eletroforéticas como para mecanismos anticorrosivos, por este motivo, a PANI pode ser utilizada como um aditivo de proteção à corrosão em suspensões de pinturas eletroforéticas. Por exemplo, Calvo et al.⁶⁶ revelaram um método para proteger uma superfície metálica sujeita à “*galling*” e à corrosão. O fenômeno “*galling*” é uma forma severa de desgaste adesivo, que acontece em superfícies metálicas que estão em contato e que são submetidas a altas pressões. Durante a aplicação da pressão, os filmes de óxido protetor se rompem e os pontos de interface metálica deslizam ou se “agarram”. A consequência cumulativa dessa ação de deslizar/agarrar é uma adesão crescente. No extremo, o desgaste adesivo leva ao travamento da peça e ao arrancamento do material. Uma forma de se controlar o fenômeno “*galling*” é a utilização de lubrificantes entre as superfícies. Nesta patente, é apresentada uma formulação de um compósito líquido à base de dissulfeto de molibdênio, que é comumente utilizado como lubrificante de superfície metálica, e polímero condutor. A preparação do compósito líquido inclui a polimerização química de anilina com persulfato de

sódio como oxidante na presença de ácido sulfúrico ou fosfórico. Quando a polimerização é completa, a PANI, que se encontra em seu estado de oxidação sal esmeraldina (forma dopada), é desdopada pela reação com hidróxido de amônio. Após a desdopagem com hidróxido de amônio, a solução é filtrada, e o pó azul escuro (PANI base esmeraldina) é secado em estufa a vácuo. Então, com agitação intensa, a PANI BE é lentamente dissolvida em n-metil pirrolidona. Lubrificantes sólidos são adicionados à solução polimérica com contínua agitação. A massa do lubrificante é ajustada na razão de 1:4 por peso em relação ao polímero. O filme seco pode ser aplicado por deposição física do compósito líquido ou por EPD. A análise da habilidade de proteção à corrosão do filme obtido foi feita através de testes “*ring-on-disk*” que consiste monitorar o torque aplicado na peça metálica com o tempo. Através da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura, a imagem obtida da superfície não tratada, mostra um severo “*galling*” após o referido teste, enquanto que as imagens obtidas de uma peça metálica fosfatizada e tratada com filme seco de PANI/dissulfeto de molibdênio mostram que não havia nenhum “*galling*” após várias horas de teste.

A deposição eletroforética de polímeros condutores visando a proteção à corrosão metálica ainda é pouco explorada na literatura. Shengguang et al.⁶⁷ relatou que uma blenda de resina epóxi/poliamida, que é uma resina cataforética, e PANI/Montmorilonita, fornece resistência à corrosão metálica. A performance de resistência à corrosão dos filmes foi estudada por espectroscopia de impedância eletroquímica. Plots de Nyquist mostraram que os revestimentos de blenda epoxy/polianilina têm melhor propriedade protetora após imersos em uma solução de NaCl 3,5 w% por 10 dias. Racicot et al.⁶⁸ relatou o uso de um complexo

molecular PANI e Poli(ácido acrílico) como aditivo em um primer de epóxi à base de água sobre ligas de alumínio através de EPD. Foram obtidos revestimentos uniformes, de 0,8 milímetros de espessura sobre ligas AA-7075, AA-2024 e AA-6061. Como testes de corrosão foram feitos “*salt-spray*” e imersão em água do mar. Foi observado que os polímeros condutores são efetivos em inibir a corrosão mesmo com pequenas quantidades de polímero condutor como aditivo ao primer de epóxi.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é mostrar a eficiência da proteção anti-corrosiva da PANI, através de evidências diretas de um acoplamento galvânico entre o polímero e o metal a ser protegido. A constituição de um par galvânico entre a PANI e diferentes metais (Zn, Fe, Ni e Cu) foi avaliada para estabelecer a natureza do acoplamento e sua dependência dos estados de oxidação da PANI.

Para demonstrar a efetividade deste acoplamento e a conseqüente proteção à corrosão, foi sintetizada uma tinta cataforética à base de PANI e epóxi, a qual foi eletroforeticamente depositada sobre o ferro, e a performance anticorrosiva desta tinta, foi monitorada, em solução agressiva, com relação ao tempo.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes, Materiais e Soluções

Os reagentes listados a seguir (tabela 1), foram utilizados conforme recebidos, com exceção do monômero de anilina, que foi destilado para que fossem removidas impurezas oxidadas.

Tabela 1: Lista dos reagentes utilizados

Nome do Composto	Fórmula Molecular	Teor	Procedência
Anilina	$C_6H_5NH_2$	99,5 %	Aldrich
Acetonitrila	CH_3CN	99 %	Synth
Ácido Canforsulfônico	$C_{10}H_{16}O_4S$	98 %	Aldrich
Ácido Clorídrico	HCl	37 %	Quimex
Ácido Dodecilbenzenosulfônico	$C_{18}H_{30}O_3S$	97%	Tokyo Kasei P.A.
Ácido Fenilfosfônico	$C_6H_7O_3P$	98 %	Aldrich
Ácido Fórmico	CH_2O_2	85 %	Synth
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98 %	Synth
Álcool Etílico	C_2H_5OH	99,5 %	F. Maia
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	28 – 30 %	Synth
Resina Acrílica	-	-	Arotec
Persulfato de Potássio	$K_2S_2O_8$	99 %	Merck
Primer Catiônico de Epóxi-Uretano (Cormax V)	-	-	DuPont ⁶⁹

Todas as soluções eletrolíticas foram preparadas com água ultra pura obtida a partir de um sistema de purificação Elga System UHQ.

3.2. Eletrodos

Para os estudos sobre acoplamento galvânico entre a PANI e os eletrodos metálicos de zinco, ferro, níquel e cobre, foi utilizado um eletrodo auto-suportado de PANI. Primeiramente, foi obtida uma suspensão de PANI (SE), por meio de polimerização oxidativa, conforme procedimento descrito a seguir: 30 ml de DBSA foi adicionada à 2000 ml de $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de uma solução aquosa de anilina, sob agitação constante, por, aproximadamente, 1 hora, até que se formasse uma suspensão homogênea; em seguida, o sistema foi levado à 0° C e então, foi adicionado, gota à gota, 200 ml de $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de uma solução aquosa de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Foi obtida uma suspensão de coloração verde de $\text{pH} = 3,0$ após doze horas de reação.

A fórmula estrutural dos reagentes utilizados na polimerização da PANI está descrita na tabela 2.

A suspensão de PANI foi filtrada a vácuo e lavada. O resíduo da filtração foi colocado em um cadinho de porcelana e secado em uma estufa à 60° C por 24 horas e, depois, secado em uma estufa a vácuo, por 24 horas, à 60° C . O resíduo da filtração da PANI, após seco na estufa, apresentava-se na forma de pó. Esse pó de PANI foi misturado a uma Resina Acrílica na proporção 65% / 35% em massa de PANI/Resina. Como forma para o eletrodo, foi utilizado um pequeno

cilindro de teflon, com 10 mm de diâmetro, 5 mm de espessura e com um orifício de 3 mm, localizado no meio da forma. O pó de PANI/Resina foi colocado neste orifício e o contato elétrico foi feito através de um fio de platina. A prensagem foi feita a frio, até que toda a forma estivesse saturada com o pó, e a última prensagem fosse feita à quente. (A prensa foi aquecida sem o eletrodo, por 10 minutos. Após o aquecimento, a prensa alcançou a temperatura de 70 ° C). O esquema da montagem do eletrodo auto-suportado de PANI está mostrado na figura 8.

Tabela 2: Lista da fórmula estrutura dos reagentes utilizados na polimerização oxidativa da PANI.

Nome do Composto	Anilina	Ácido Dodecilbenzenosulfônico	Persulfato de Potássio
Fórmula Estrutural

Os eletrodos metálicos utilizados nos estudos de acoplamento galvânico foram zinco, ferro, níquel e cobre. Esses substratos apresentam procedência da Goodfellow Cambridge Limited, com 99,99 % de pureza e área igual à 0,75 cm², 0,20 cm², 0,03 cm² e 0,20 cm², respectivamente. As medições de voltametria linear e potencial de circuito aberto (E_{ca}) foram feitas utilizando-se como contra-eletrodo e eletrodo de referência, os seguintes materiais:

Figura 8: Esquema da montagem do eletrodo auto-suportado de PANI

- Contra-eletrodo: eletrodo circular de platina, procedência Goodfellow Cambridge Limited, com 99,95% de pureza e área igual à $1,2 \text{ cm}^2$,
- Eletrodo de referência: eletrodo de calomelanos saturado em KCl (SCE) confeccionado no Laboratório de Materiais Eletroativos, do IQUSP.

Os eletrodos utilizados no estudo sobre deposição eletroforética de partículas de PANI foram:

Eletrodos de Trabalho:

- Chapa de ferro, procedência Goodfellow Cambridge Limited e área $3,8 \text{ cm}^2$,
- Disco de platina, procedência Goodfellow Cambridge Limited, com 99,95% de pureza e área $7,0 \text{ cm}^2$.

Contra-Eletrodo:

- Chapa de platina, com procedência Goodfellow Cambridge Limited, com 99,95% de pureza e área 1cm^2 .

Os eletrodos utilizados nos estudos de proteção à corrosão efetuada pela tinta eletroforética à base de PANI foram:

- Eletrodo de referência: eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl), confeccionado no Laboratório de Materiais Eletroativos, do IQUSP.
- Contra-eletrodo: fio de platina de área $0,1\text{ cm}^2$ confeccionado no Laboratório de Materiais Eletroativos, do IQUSP.

3.3. Preparação da dispersão de PANI utilizada nos estudos de deposição eletroforética

A dispersão de PANI utilizada nos estudos de cinética de deposição eletroforética e na avaliação de potencial zeta foi feita conforme a literatura⁶³. PANI foi obtida, a partir de polimerização oxidativa, conforme procedimento experimental descrito a seguir: uma solução aquosa ácida ($\text{HCl } 1,0\text{ molL}^{-1}$) do agente oxidante $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi lentamente adicionada à solução de anilina dissolvida em meio aquoso de $\text{HCl } 1,0\text{ molL}^{-1}$. As concentrações de monômero e agente oxidante foram iguais a $0,54\text{ molL}^{-1}$ e $0,17\text{ molL}^{-1}$. A PANI SE foi desprotonada utilizando-se solução aquosa de $\text{NH}_4\text{OH } 0,1\text{ molL}^{-1}$, à temperatura ambiente e sob agitação constante, durante 4 horas, resultando na suspensão de PANI BE (base esmeraldina). A suspensão de PANI BE foi filtrada e secada à temperatura de 50°C por 24 horas e a vácuo, à temperatura de 50°C por 24 horas, obtendo-se um pó

azul escuro com brilho metálico. Foi preparada uma solução de PANI, dissolvendo-se o pó de PANI BE em Ácido Fórmico (1 mg / 1 ml). O ácido fórmico além de solubilizar a PANI na forma BE, convertendo-a na forma condutora, PANI SE.

Para o estudo da mobilidade eletroforética, foi adicionado 250 μ l da solução PANI/ácido fórmico em 10 ml de acetonitrila, resultando em uma suspensão de 25mgL⁻¹ de PANI em acetonitrila. De acordo com a literatura, a acetonitrila não dissolve a PANI, mas é miscível com ácido fórmico, conseqüentemente, as gotículas de ácido fórmico contendo PANI encolhem e se dissipam no meio, fornecendo uma suspensão coloidal de PANI estável. Para o estudo da cinética de deposição eletroforética, foi adicionado 500 μ l da solução PANI/ácido fórmico em 10 ml de acetonitrila, resultando em uma suspensão de 50mgL⁻¹ de PANI em acetonitrila. A figura 9 mostra a suspensão de PANI/ácido fórmico em acetonitrila.

O processo EPD foi realizado à voltagem constante, em uma célula simples. O eletrodo de trabalho e o contra eletrodo utilizados foram, respectivamente, eletrodo circular de Pt e eletrodo de chapa de Pt. A distância de separação entre os eletrodos foi de 1 mm. A figura 10 mostra o esquema da célula utilizada na EPD.

Figura 9: Suspensão de PANI dopada com ácido fórmico, dispersada em acetonitrila. (A): Suspensão de 50mgL^{-1} e (B): Suspensão de 25mgL^{-1} .

Figura 10: Esquema da célula de EPD utilizada nos estudos de cinética de deposição eletroforética

3.4. Preparação da tinta cataforética à base de PANI

Foi preparada uma dispersão de partículas positivas de PANI. De início, foi preparado pó de PANI BE, conforme procedimento descrito no item 3.3. Em seguida, o pó polimérico final foi novamente dopado com uma solução $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de HPPN em EtOH, sob agitação constante durante 8 horas e sob sonicação durante 3 horas. As quantidades utilizadas de PANI BE e de solução de HPPN foram ajustadas de modo a fornecer uma dispersão de partículas positivas de PANI. A verificação do sinal das partículas foi feita por experimentos de eletroforese através da diluição de 100 microlitros da dispersão de PANI em 10 ml de acetonitrila, em uma célula onde o anodo e o catodo eram, respectivamente, eletrodos de platina e de ferro. O objetivo de se conseguir um depósito sobre o catodo foi atingido com uma dispersão cuja proporção era de 3 mg de PANI EB e 1 ml de solução alcóolica de HPPN.

Foi obtida duas tintas cataforéticas à base de PANI, utilizando-se proporções distintas da dispersão de partículas positivas de PANI dopada com ácido fosfônico (PANI/HPPN). Primeiramente, a tinta cataforética epóxi-uretano foi diluída em água deionizada, utilizando-se 2 ml de tinta em 10 ml de água deionizada. As tintas foram confeccionadas, adicionando-se 5% e 15% de PANI/HPPN, em relação à quantidade em volume de tinta epóxi-uretano, sob agitação mecânica constante. As tintas possuíam uma aparência esverdeada e $\text{pH} = 2,1$ (figura 11), o que comprova que a PANI estava na forma condutora, sal esmeraldina.

Figura 11: Tinta cataforética de: (A) epóxi-uretano, (B) epóxi/PANI (5%) e (C) epóxi/PANI (15%)

A tinta cataforética à base de PANI e a tinta cataforética de epóxi-uretano foram aplicadas em uma chapa de ferro, com área superficial de 1 cm^2 , à 40 V, com tempo de deposição de 2 minutos, sob agitação mecânica. O processo EPD foi realizado em uma célula simples, onde o contra-eletródo utilizado foi eletródo de chapa de Pt. A distância de separação entre os eletrodos foi de 3 cm. A figura 12 mostra o esquema da célula utilizada na EPD. A amostra foi curada à 160° C por 1 hora.

Figura 12: Esquema da célula de EPD utilizada na deposição da tinta cataforética à base de PANI

3.5. Soluções utilizadas nos testes eletroquímicos para análise de corrosão

Foram utilizadas soluções ácidas e neutras nos testes eletroquímicos realizados para analisar o acoplamento galvânico entre a PANI e os diferentes metais. As soluções ácidas utilizadas foram H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH} = 0,2$), HCl $0,6 \text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH} = 0,2$), HCSA $0,9 \text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH} = 0,2$), HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH} = 1,6$) e as soluções neutras utilizadas foram NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, HCSA $0,1 \text{ molL}^{-1}$ $\text{pH} = 7,0$ ajustado com NaOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e com adição de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$ $\text{pH} = 7,0$ ajustado com NaOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e com adição de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Nos estudos de cinética de deposição eletroforética da dispersão de partículas positivas de PANI, foi utilizada, como meio eletrolítico, uma solução de $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de HCl , para a avaliação da eletroatividade do filme de PANI.

Nos estudos sobre a performance anticorrosiva da tinta cataforética à base de PANI, foi utilizado uma solução de $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 .

3.6. Métodos experimentais

3.6.1. Medição da corrente galvânica

Neste tipo de medida, o par galvânico é imerso em um determinado meio corrosivo e o contato elétrico entre os dois componentes do par é feito através de um fio externo. Desta forma, os elétrons, liberados na corrosão do componente anódico e que são utilizados nas reações que ocorrem no componente catódico,

são forçados a fluir por esse fio. A corrente que passa pelo fio externo é a corrente galvânica ou corrente de corrosão (i_{corr}). Essa corrente é medida por um amperímetro de resistência zero. A medida do sentido e da magnitude desta corrente fornece informações sobre qual é o componente anódico do par e sobre a intensidade da corrente de corrosão galvânica.⁷¹

O equipamento utilizado nas medições de corrente galvânica foi o potenciostato Model 362 Scanning Potentiostat da Princeton Applied Research. Para que este potenciostato funcionasse, de forma adequada, como um amperímetro de resistência zero, o botão da célula foi posicionado na posição OFF, os eletrodos referentes ao par galvânico foram conectados ao eletrodo de trabalho e ao eletrodo aterrado. A figura 13 mostra como deve ser o esquema de ligação entre o potenciostato e a célula galvânica e a configuração eletrônica de um potenciostato funcionando como um amperímetro de resistência zero.

Figura 13: Esquema da ligação entre o potenciostato e a célula galvânica e do circuito eletrônico de um amperímetro de resistência zero. (WE = eletrodo de trabalho, CE = contra-eletrodo, RE = eletrodo de referência, Terra = eletrodo aterrado e ARZ = Amperímetro de resistência zero).

Para que fosse observada a relação entre o sentido da corrente e qual eletrodo funcionaria como anodo, foi realizada uma medição de corrente galvânica no sistema Zn/Cu em HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$. O anodo é o eletrodo com o potencial mais eletronegativo, que neste caso é o zinco, enquanto que o catodo é o eletrodo com o potencial mais eletropositivo, que neste caso é o cobre. A figura 14 mostra como foram feitas as conexões entre o potenciostato e o sistema em questão, e o resultado dessa medição.

Pode ser observado que, para uma corrente positiva, o anodo (eletrodo de zinco), estava conectado ao eletrodo de trabalho e o catodo estava conectado ao eletrodo aterrado.

Para todas as medições de corrente galvânica realizadas neste trabalho, o eletrodo metálico foi conectado ao eletrodo de trabalho e o eletrodo auto-suportado de PANI foi conectado ao eletrodo aterrado. Para essas medições, foram utilizadas as soluções citadas no item 3.5 e como eletrodos, foram utilizados os seguintes pares galvânicos: Zn-PANI, Fe-PANI, Ni-PANI e Cu-PANI.

O objetivo do estudo da corrente galvânica entre os pares metal-PANI foi prever as tendências gerais de se formar células galvânicas, a magnitude da corrente que fluía entre os pares e a provável direção das reações que estariam ocorrendo no meio.

Figura 14: (A): Esquema da ligação entre o potenciostato e o sistema Zn/Cu em $\text{HCl } 0,1 \text{ molL}^{-1}$. (B) Resultado da medição da corrente galvânica do sistema Zn/Cu em $\text{HCl } 0,1 \text{ molL}^{-1}$.

3.6.2. Medições eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram:

- Medição de potencial a circuito aberto (E_{ca}): o objetivo desta técnica foi determinar o potencial apresentado pelos eletrodos metálicos e pelo eletrodo de PANI nos eletrólitos de interesse, verificando a tendência desses eletrodos à corrosão e avaliar os valores de E_{ca} com relação ao tempo apresentados pelas tintas cataforéticas depositadas sobre um substrato de ferro imerso em solução agressiva. Foram utilizados, nesta medição, como eletrodos de trabalho, os eletrodos de PANI, zinco, ferro, níquel e cobre e como eletrodo de referência, SCE. As soluções utilizadas foram citadas no item 3.5. As medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo foram obtidas utilizando-se um potenciostato Modelo 362 Scanning Potentiostat.
- Voltametria linear: esta técnica foi utilizada com o objetivo de caracterizar o comportamento dos metais estudados em potenciais diferentes do potencial de corrosão, em meios ácido e neutro, e comparar parâmetros de corrosão. As curvas de polarização foram obtidas por voltametria linear para os eletrodos de zinco, ferro, níquel e cobre. O eletrodo de referência utilizado foi SCE e o contra-eletrodo utilizado foi o eletrodo circular de platina. As soluções utilizadas foram citadas no item 3.5. As medidas foram feitas utilizando-se um potenciostato Modelo 362 Scanning Potentiostat.
- Voltametria Cíclica: a técnica voltametria cíclica foi utilizada com o objetivo de se verificar a eletroatividade dos filmes à base de PANI e, também, para

analisar a quantidade de massa de PANI depositada nos estudos de cinética de deposição eletroforética. Para essas medições, foram utilizados os eletrodos SCE, eletrodo de folha de Pt e eletrodo circular de Pt como, respectivamente, eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho. As medidas de voltametria cíclica foram obtidas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Eco Chemie-Autolab PGSTAT30.

- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS): esta técnica foi utilizada com o objetivo de se investigar a performance protetora à corrosão da tinta cataforética à base de PANI em soluções agressivas. Gráficos de Nyquist foram registrados após certos períodos de tempo em H_2SO_4 1 molL^{-1} , a vários potenciais de circuito aberto. As medições foram obtidas na janela de frequência de 0,01 à 10000 Hz, utilizando uma amplitude de 10 mV, utilizando-se potenciostato/galvanostato Eco Chemie-Autolab PGSTAT30.

3.6.3. Caracterização

As técnicas listadas a seguir foram utilizadas para caracterizar a dispersão de partículas de PANI e a tinta cataforética à base de PANI:

- Microeletroforese: o objetivo da utilização desta técnica foi verificar a carga das partículas da dispersão de PANI utilizada nos estudos de cinética de deposição eletroforética, através do valor do potencial zeta calculado a partir dos resultados de mobilidade eletroforética. As medidas de mobilidade eletroforética foram obtidas utilizando-se um instrumento Rank Bros. Mark II, equipado com uma célula cilíndrica de 2 mm de diâmetro. As

medidas foram feitas na Faculdade de Ciências Químicas, da Universidade Nacional de Córdoba, em Córdoba, Argentina.

- Espectroscopia Raman: a técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para verificar a presença das bandas características do sal esmeraldina da tinta cataforética à base de PANI. As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas utilizando-se um instrumento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000 com um microscópio metalúrgico Olympus, um detector CCD e um laser He-Ne ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$, Spectra Physics mod. 127) como radiação incidente. As medidas foram feitas no Laboratório de Espectroscopia Molecular – Hans Stammreich, do Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- Microscopia Óptica: a aparência morfológica do filme de tinta cataforética à base de PANI e da interface eletrodo de trabalho/filme de tinta cataforética à base de PANI após 7 dias de imersão em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ molL}^{-1}$ foi observada por meio de um microscópio modelo Olympus BX51M.

4. Resultados e Discussões

4.1. Voltametria Linear

Este método permitiu avaliar a influência dos meios aquosos ácidos e neutros nos metais estudados. O meio ácido constituiu-se de dois ácidos inorgânicos (H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e HCl $0,6 \text{ molL}^{-1}$, de $\text{pH} = 0,2$) e dois ácidos orgânicos (HCSA $0,9 \text{ molL}^{-1}$, de $\text{pH} = 0,2$ e HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$, de $\text{pH} = 1,6$), e o meio neutro constituiu-se de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e dos ácidos HCSA e HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$, com pH ajustado para o valor $7,0$ através da adição de NaOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$, com adição de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

A técnica Voltametria Linear permite obter curvas potenciodinâmicas através da varredura de potencial, feita em uma única direção, iniciando-se a partir do potencial de corrosão inicial (E_{corr}), que é o potencial de circuito aberto apresentado pelo substrato metálico sem aplicação de um potencial externo, e parando em um valor de potencial determinado. Através das curvas de polarização, é possível obter dados com relação ao comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão.

4.1.1. Curvas potenciodinâmicas em soluções ácidas

A figura 15 mostra a curva potenciodinâmica de polarização anódica para os eletrodos de Zn, Fe, Ni e Cu em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$, HCl $0,6 \text{ molL}^{-1}$ e HCSA $0,9 \text{ molL}^{-1}$, todos de $\text{pH} = 0,2$, e HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$, de $\text{pH} = 1,6$.

Figura 15: Curvas de polarização anódica dos eletrodos de Zn (■), Fe (□), Ni(●) e Cu (○) em (A) H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$, (B) HCl $0,6 \text{ molL}^{-1}$, (C) HCSA $0,9 \text{ molL}^{-1}$ e (D) HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

Para o eletrodo de ferro (□) em H_2SO_4 , a taxa de dissolução anódica aumenta até atingir uma densidade de corrente crítica ($j_c = 0,45 \text{ Acm}^{-2}$), que é a densidade de corrente de dissolução máxima. A partir deste ponto máximo, inicia-se uma região de densidade de corrente limitada por difusão. Provavelmente, nesta região, a vizinhança da superfície do eletrodo deve ficar supersaturada com FeSO_4 , e a migração do íon dissolvido Fe^{2+} para longe da superfície do eletrodo não deve ser rápida o suficiente, pois alguns cristais deste sal devem se depositar na superfície do eletrodo, retardando a taxa de dissolução do ferro.⁷⁰⁻⁷²

O mesmo comportamento eletroquímico apresentado pelo eletrodo de ferro em H_2SO_4 é observado para o eletrodo de cobre (○) e níquel (●). Para ambos os eletrodos, há um pico de corrente seguido de uma região onde a densidade de corrente é limitada pela difusão. Provavelmente, isto ocorre devido a uma interação entre os íons metálicos (M^{2+}) provenientes da dissolução do eletrodo com o ânion SO_4^{2-} , resultando no sal (MSO_4) na superfície do eletrodo, o qual dificulta a migração dos íons M^{2+} para longe da superfície do eletrodo, ocasionando um decréscimo na densidade de corrente.

Pode ser observado que o eletrodo de zinco (■) não apresentou região de densidade de corrente limitada por difusão na solução de H_2SO_4 , apenas se dissolveu continuamente conforme o potencial atingia valores mais positivos.

O fenômeno da passividade está ausente na presença de soluções com altas concentrações de Cl^- . Este fato pode ser observado pelas curvas potenciodinâmicas da figura 15 B. Esta ausência de passividade é devido a ânions de ácidos fortes mais comuns formarem complexos de fraca interação com metais.

Em cinética de eletrodo, mesmo uma fraca complexação pode ser de grande importância, pois, freqüentemente, o íon complexo reage com mais facilidade do que o íon metálico livre. Este é o caso dos eletrodos metálicos complexados com íons cloreto.⁷²

Em relação ao eletrodo de zinco (■), se existir uma alta concentração de cloreto, o íon Cl^- forma um complexo com o cátion Zn^{2+} , aumentando a taxa de dissolução do zinco metálico. Nesta concentração de cloreto ($0,6 \text{ molL}^{-1}$), a maior parte dos cátions Zn^{2+} se apresenta na forma ZnCl^+ . O sal ZnCl_2 também pode existir, porém em menor quantidade. Outros complexos também pode ter sido formados, como ZnCl_3^- e ZnCl_4^{2-} .⁷²

Quanto ao eletrodo de ferro (□), foi proposto um mecanismo para a dissolução por íons Cl^- em duas etapas. A primeira etapa é uma quimissorção eletroquímica reversível do cloreto (reação 3):

seguida de uma adsorção química de prótons, a qual é a etapa determinante (reação 4):

Após a formação do complexo $\text{Fe}(\text{ClH}^+)_{\text{ads}}$, a dissolução como FeCl^+ é proposta para interpretar o efeito de aceleração do H^+ sobre a taxa de dissolução.^{72, 77}

No caso do eletrodo de níquel (●), a corrente aumenta até um valor máximo. Neste ponto, a superfície do metal está saturada de Ni^{2+} e há a formação de NiCl_2 . A alta solubilidade deste sal resulta em um aumento da taxa de dissolução do eletrodo de níquel, retardando a sua passivação.^{72, 76, 77}

A curva de polarização do eletrodo de cobre (□) apresentou dois picos, indicando, que a reação de dissolução anódica pode ser representada por uma sequência de duas etapas. O primeiro pico apareceu em 0,02 V, devido à formação de um filme de CuCl poroso, e o segundo em 0,2 V, devido à adsorção de íons Cl^- no filme e a sua posterior dissolução como o complexo CuCl_2^- . Após o segundo pico, a corrente diminuiu, voltando a aumentar, atingindo um valor máximo em 0,6 V e aumentando suavemente até 1,5 V. Este aumento deve Ter sido ocasionado pela formação de Cu^{2+} .^{72,78,79}

A figura 15 C mostra as curvas potenciodinâmicas para os eletrodos metálicos em ácido canforsulfônico. Ácido sulfônico e surfactantes a base do ânion sulfonato são conhecidos por sua ação inibidora à corrosão em metais como alumínio e aço. A eficiência da proteção à corrosão apresentada por estes inibidores é atribuída ao átomo de enxofre presente no grupo funcional destes compostos, tornando o grupo eletroativo e, desta forma, interagindo em uma maior extensão com a superfície metálica. Quando a concentração destes inibidores atinge a concentração micelar crítica, uma monocamada é formada na superfície metálica e a eficiência da proteção à corrosão se torna máxima, neste caso. Não há informações descrevendo o comportamento eletroquímico de alguns metais, como, por exemplo, o cobre, durante a dissolução anódica em ácido canforsulfônico, por isso não há dados sobre o mecanismo de dissolução ou a composição do filme passivador.⁸⁰⁻⁸²

Para a solução de HCSA $0,9 \text{ mol L}^{-1}$, pode ser observado que apenas os metais ferro (□) e níquel (●) apresentam comportamento ativo-passivo, com densidade de corrente passiva (j_{pa}) em torno de $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, e potenciais de

passivação em torno de $-0,07$ e $0,12$ V, respectivamente. Para estes metais, após o pico de corrente, foi observada uma região de corrente estacionária, cujo valor independia da variação do potencial. Essa dissolução mínima observada, provavelmente, era o resultado da transformação do sal insolúvel em um óxido metálico hidratado.

Para a curva de polarização do eletrodo de cobre ($\square$), é observado que a dissolução anódica deste metal ocorre em duas etapas. O primeiro pico aparece em $0,4$ V e o segundo em $0,6$ V. Entre $0,6$ V e $0,8$ V, há uma região de oscilação de corrente. Oscilações de correntes são, geralmente, associadas com polarização anódica e a instabilidade dos filmes anódicos formados. No caso do cobre ($\square$), oscilações de correntes foram observadas por Nobe *et al.*⁸³ para eletrodos rotativos em soluções de ácido clorídrico com concentrações muito baixas. Para explicar o comportamento oscilatório, foi proposto um mecanismo baseado na formação-dissolução de um filme muito espesso de CuCl na superfície do eletrodo. Quando a reação de formação do filme é mais rápida do que a dissolução, a espessura do filme aumenta e quando a reação de dissolução é mais rápida que a de formação, a espessura do filme diminui, ocasionando a oscilação de corrente.

Tanto para o eletrodo de cobre ($\square$), como para o eletrodo de zinco ($\blacksquare$), após o pico de corrente, foi observada uma região de redução de densidade de corrente. Nesta região, a corrente é limitada pela difusão das espécies metálicas oxidadas da superfície para o âmago da solução.

A figura 15 D mostra as curvas potenciodinâmicas para os eletrodos metálicos em ácido fenilfosfônico. Para a solução de HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$, os

eletrodos de ferro (■), níquel (●) apresentaram comportamento ativo-passivo, com densidade de corrente de passivação em torno de 10^{-4}Acm^{-2} . Nesta região, o eletrodo está protegido, sofrendo apenas uma dissolução mínima. Esta significativa inibição da taxa de corrosão, provavelmente, é proveniente de sais insolúveis formados entre os cátions metálicos e o ânion fenilfosfonato, que se depositam na superfície do eletrodo metálico.

Já os eletrodos de cobre (□) e zinco (□) apresentaram, após o pico de densidade de corrente crítica, uma região onde a corrente apresentou um valor estacionário devido ao processo difusional.

Para as soluções de HCSA e HPPN, foram observadas, para todos os metais, j_c muito menores do que as soluções de H_2SO_4 e HCl . Embora tenha sido observado reduzidas densidades de correntes para todos os metais nas curvas potenciodinâmicas obtidas para as soluções de HCSA e HPPN, somente os eletrodos de ferro (□) e níquel (●) apresentaram comportamento ativo-passivo nessas soluções.

A tabela 3 mostra, para os metais Zn (■), Fe (□), Ni (●) e Cu (○), os valores de j_c (densidade de corrente crítica) e j_{pa} (densidade de corrente passiva), obtidos durante as curvas de polarização potenciodinâmicas, nas soluções aquosas ácidas estudadas.

Tabela 3: i_c e i_p para as seguintes soluções aquosas: H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$, HCSA $0,9 \text{ molL}^{-1}$ e HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Metal	H ₂ SO ₄		HCSA		HPPN	
	j_c/Acm^{-2}	j_{pa}/Acm^{-2}	j_c/Acm^{-2}	j_{pa}/Acm^{-2}	j_c/Acm^{-2}	j_{pa}/Acm^{-2}
Zn	1	-	10^{-1}	-	10^{-2}	-
Fe	1	-	10^{-1}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-4}
Ni	10^{-2}	-	10^{-2}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}
Cu	1	-	10^{-1}	-	10^{-2}	-

Através da tabela 3, pode ser claramente observado o decréscimo do valor de j_c para todos os metais, e o aparecimento de j_{pa} para os eletrodos de ferro e níquel nas curvas potenciodinâmicas em soluções aquosas de HCSA e HPPN. Este fato evidencia que estas soluções não são tão agressivas a esses metais como as soluções de H_2SO_4 e HCl, além mostrar o forte caráter passivante dos produtos de corrosão formados durante as curvas potenciodinâmicas dos eletrodos de ferro e níquel nessas soluções.

4.1.2. Curvas potenciodinâmicas em soluções neutras

A figura 16 mostra as curvas potenciodinâmicas para os eletrodos de Zn, Fe, Ni e Cu em NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, em HCSA $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH = 7,0 com adição de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e em HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH = 7,0 com adição de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Devido às características complexantes do íon Cl^- , que impedem a passivação de metais como zinco, ferro e níquel, e que foram comentadas durante a discussão sobre os experimentos realizados em HCl $0,6 \text{ molL}^{-1}$, pode-se

observar o mesmo comportamento destes eletrodos em NaCl 0,1 molL⁻¹ (figura 16 A) . Não são observados picos de corrente crítica nem a região de passividade para os eletrodos de zinco(■), ferro (□) e níquel (●). Somente o eletrodo de cobre (○) apresentou um pico de densidade de corrente crítica, em, aproximadamente, 1,1 V.

As figuras 16 B e C mostram o comportamento dos eletrodos metálicos em soluções de HCSA e HPPN, ambas com pH = 7,0 e com adição de íons cloreto. A presença destes íons, além de acelerarem a taxa de dissolução metálica e impedir a passivação de metais, também podem resultar na quebra da camada passiva e na iniciação da corrosão por pite. São três os principais mecanismos de corrosão por pite:

- mecanismo de penetração, que envolve a transferência de ânions através do filme de óxido para a superfície metálica;
- mecanismo de quebra do filme passivo, que requer a quebra do filme, dando direto acesso dos ânions ao metal desprotegido; e
- mecanismo de adsorção, que começa com a adsorção de ânions agressivos na superfície do óxido, o qual aumenta cataliticamente a transferência de cátions metálicos do óxido para o eletrólito, levando ao afinamento e a possível remoção total da camada passiva e ao início de uma intensa e localizada dissolução.^{70,88}

Figura 16: Curvas de polarização anódica dos eletrodos de Zn (■), Fe (□), Ni(●) e Cu (○) em (A) NaCl $0,1 molL^{-1}$, (B) HCSA $0,1 molL^{-1}$ (pH = 7) e (C) HPPN $0,1 molL^{-1}$ (pH = 7), $v = 10 mVs^{-1}$.

A figura 16 B mostra o comportamento dos eletrodos metálicos em uma solução de ácido canforsulfônico pH = 7,0 com adição de cloreto de sódio. As curvas de dissolução para esta solução são curvas típicas de soluções que contém íons cloreto, ou seja, não há região de passividade para nenhum eletrodo. Os valores de densidade de corrente observados foram, praticamente, os mesmos observados para a solução de NaCl 0,1 molL⁻¹.

Este fato sugere que a camada passiva formada por sais de cátions metálicos e pelo ânion canforsulfonato não foi suficiente para proteger o ataque dos íons cloreto.

Na solução de HPPN 0,1 molL⁻¹ pH = 7,0, mostrada na figura 16 C, foi observado para os eletrodos de ferro (□) e níquel (●) uma curva típica de ocorrência de pites instáveis, ou seja, com oscilação de corrente crescente. Em relação aos eletrodos de cobre (○) e zinco (■), a curva de dissolução anódica seguiu o mesmo padrão de comportamento apresentados por estes eletrodos nas outras soluções que possuíam íons cloreto, ou seja, não havia nenhuma região de passividade e a densidade de corrente aumentava continuamente. Foi observado o aparecimento de uma pequena quantidade de um precipitado viscoso branco sobre o eletrodo de cobre (○) e ferro (□) e uma grande quantidade deste mesmo precipitado sobre o eletrodo de zinco (■). Foram observadas, também, pequenas cavidades na superfície destes eletrodos evidenciando a ocorrência de corrosão por pite. O precipitado observado, provavelmente, deve ser o resultado da interação entre o ânion fenil fosfonato e o cátion metálico proveniente da

dissolução anódica, resultando em um sal que forneceu uma camada protetora a estes metais. Este sal demonstrou ser um bom agente passivador, pois a corrosão por pite é um tipo de ataque localizado que só ocorre em superfícies metálicas altamente passivadas. As densidades de corrente apresentadas por todos os eletrodos foram menores em quase uma ordem de grandeza se compararmos com as soluções de ácido canforsulfônico pH = 7,0 com adição de íons cloreto. Estas observações somente confirmam o caráter passivante do ânion fenil fosfonato, pois suas propriedades protetoras são mantidas mesmo em soluções que contém íons agressivos como os íons cloreto.⁸⁸

4.2. Medições a Potencial de Circuito Aberto

O estudo de Potencial a Circuito Aberto (E_{ca}) permitiu conhecer os valores de potencial de corrosão dos metais estudados, bem como do eletrodo auto-suportado de PANI, nas soluções ácidas e neutras em questão, após os mesmos terem alcançado a estabilidade com o tempo.

Cushman et al.⁸⁹ estabeleceram um diagrama do potencial redox da PANI em função do pH da solução eletrolítica. O diagrama está mostrado na figura 17, juntamente com as reações envolvidas entre cada domínio.

Figura 17: Diagrama de fase da PANI como função do potencial redox e pH, onde I é a PANI leucoesmeraldina, II é a PANI sal esmeraldina, III é a PANI base esmeraldina e IV é a PANI pernigranilina.⁸⁹

No diagrama de fase da PANI, pode ser observada a faixa de pH para a qual a PANI encontra-se na forma SE, bem como seu respectivo potencial de circuito aberto. Nas soluções ácidas, a PANI está na forma dopada, condutora, pois tanto as unidades reduzidas (amina) e oxidadas (iminas) se tornam protonadas na presença de ácidos. Entretanto, o aumento de pH causa uma redução das atividades eletroquímicas da PANI. A desprotonação total para um filme de PANI eletrossintetizado em H_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ocorre por volta do pH 3-4,

conforme o relato de Diaz et al.⁹⁰ Zhu et al.⁹¹ citaram que, em soluções neutras, ocorre a desprotonação da PANI com a expulsão do H^+ .

O potencial de circuito aberto é o potencial do metal no meio de interesse, podendo também ser designado como potencial de corrosão. Este potencial é um potencial misto, já que as reações catódicas e anódicas são processos diferentes. As medições de potenciais de circuito aberto avaliam se um sistema apresenta ou não tendência a sofrer corrosão. Quanto mais positivos forem estes valores, menor é esta tendência do sistema.^{92,93}

4.2.1. Soluções Ácidas

O potencial de circuito aberto (E_{ca}) foi medido, após ter sido atingido a estabilidade com o tempo, para o eletrodo de PANI em todas as soluções ácidas citadas anteriormente. Os valores encontrados estão mostrados na tabela 4:

Tabela 4: Medidas de E_{ca} do eletrodo de PANI em soluções ácidas.

Eletrodo	H ₂ SO ₄ 1,0 molL ⁻¹	HCl 0,6 molL ⁻¹	HCSA 0,9 molL ⁻¹	HPPN 0,1 molL ⁻¹
PANI	0,36 V	0,36V	0,37 V	0,30 V

De acordo com a literatura⁹⁴, o potencial característico do estado de oxidação sal esmeraldina é 0,43 V (vs SCE) em HCl 0,1 molL⁻¹. Neste ponto, a PANI atinge a máxima condutividade. Mattoso⁹⁴ mostrou que, em um voltamograma cíclico característico da PANI em HCl 0,1 molL⁻¹, o primeiro pico anódico, localizado por volta de 0,2 V, está relacionado com a conversão do

estado de oxidação LE para o estado de oxidação ES. A variação de cor em função do potencial mostra que o estado de oxidação esmeraldina é alcançado por volta de 0,30 V. Portanto, o E_{ca} observado pela PANI em todas as soluções ácidas indica que a PANI apresentava-se na forma condutora sal esmeraldina.

Através do diagrama de fases estabelecido por Cushman et al.⁸⁹, a faixa de potencial redox da PANI para uma solução aquosa de pH ~ 0,2 (H_2SO_4 1,0 molL⁻¹, HCl 0,6 molL⁻¹ e HCSA 0,9 molL⁻¹) é, aproximadamente, entre 0,2 – 0,55 V (vs Ag/AgCl) e para uma solução aquosa de pH ~ 1,6 (HPPN 1,0 molL⁻¹) é, aproximadamente, entre 0,25 – 0,4 V (vs Ag/AgCl), portanto, todos os valores de E_{ca} encontrados para o eletrodo auto-suportado de PANI mostram que a PANI realmente encontrava-se em sua forma SE, condutora.

Os valores das medições de E_{ca} dos eletrodos metálicos para as soluções ácidas estão mostrados na tabela 5. Os valores de E_{ca} foram registrados após a estabilidade ter sido alcançada.

Tabela 5: Medidas de E_{ca} dos eletrodos metálicos em soluções ácidas.

Metais	H_2SO_4 1,0 molL ⁻¹	HCl 0,6 molL ⁻¹	HCSA 0,9 molL ⁻¹	HPPN 0,1 molL ⁻¹
Zn	-0,94 V	-1,00 V	-0,86 V	-0,92 V
Fe	-0,50 V	-0,50 V	-0,47 V	-0,46 V
Ni	-0,23 V	-0,25 V	-0,18 V	-0,10 V
Cu	0,05 V	0,14 V	0,02 V	0,01 V

A comparação sobre a facilidade de dissolução de metais em uma determinada solução eletrolítica é feita entre os seus potenciais de equilíbrio. Se o

potencial de corrosão de um certo metal for mais negativo o potencial de corrosão de um outro metal, o primeiro terá mais facilidade de sofrer dissolução que o segundo. Pelos valores obtidos pelas medições de potencial de circuito aberto, pode ser feita uma série galvânica. A PANI, apesar de ser um polímero, possui características metálicas, isto é, possui elétrons livres em uma banda de condução, podendo, então, ser incluída na série. Portanto, de acordo com a facilidade com a qual os materiais se dissolvem, em todas as soluções ácidas apresentadas, a série cresce na seguinte direção: PANI < Cu < Ni < Fe < Zn.⁹³

Pela diferença de potencial entre a PANI e os metais, é possível estabelecer uma série sobre a facilidade da ocorrência do par galvânico, pois quanto maior for a diferença entre os potenciais, maior será a força eletromotriz para a ocorrência do acoplamento galvânico. A facilidade da ocorrência do par galvânico cresce na seguinte direção: PANI-Cu < PANI-Ni < PANI-Fe < PANI-Zn.^{93,95}

4.2.2. Soluções Neutras

O pH do meio eletrolítico é determinante no tipo de espécie de PANI obtida. Em meios neutros, a PANI apresenta-se desprotonada e, portanto, isolante. O E_{ca} medido para o eletrodo de PANI em soluções neutras está mostrado na tabela 6. O E_{ca} foi medido após a estabilidade do potencial ter sido atingida com relação ao tempo de imersão do eletrodo nas soluções aquosas.

O valor de E_{ca} observado para soluções neutras foi em torno de 0,24 V, o qual é 0,10 V menor do que o valor de E_{ca} encontrado para as soluções ácidas.

Este fato acontece porque neste meio, ocorre a expulsão do H^+ e a conseqüente desprotonação do polímero. Dependendo do pH da solução, as formas base da PANI podem estar mais ou menos protonadas.⁹⁶

Tabela 6: Medidas de E_{ca} do eletrodo de PANI em soluções neutras.

Eletrodo	NaCl 0,1 molL ⁻¹	HCSA 0,1 molL ⁻¹ pH	HPPN 0,1 molL ⁻¹ pH =
		= 7,0 + Cl ⁻	7,0 + Cl ⁻
PANI	0,24 V	0,26 V	0,23 V

Os valores de medições de potencial de circuito aberto dos metais estão mostrados na tabela 7.

Tabela 7: Medidas de E_{ca} dos eletrodos metálicos em soluções neutras.

Metais	NaCl 0,1 molL ⁻¹	HCSA 0,1 molL ⁻¹ pH	HPPN 0,1 molL ⁻¹ pH =
		= 7,0 + Cl ⁻	7,0 + Cl ⁻
Zn	-1,00 V	-0,95 V	-0,98 V
Fe	-0,66 V	-0,51 V	-0,68 V
Ni	-0,26 V	-0,20 V	-0,27 V
Cu	-0,06 V	-0,06 V	-0,12 V

A mesma série galvânica feita entre a PANI e os metais para as soluções ácidas, pode ser repetida para as soluções neutras, ou seja, a facilidade com a qual os materiais se dissolvem cresce na seguinte direção: PANI < Cu < Ni < Fe < Zn e a facilidade da ocorrência do acoplamento galvânico cresce da seguinte forma: PANI-Cu < PANI-Ni < PANI-Fe < PANI-Zn.

4.3. Medição de corrente galvânica

Polímeros condutores protegem metais da corrosão ao estabilizar um filme de óxido passivo sobre o metal. Para este mecanismo eletroquímico operar, o potencial redox do polímero deve estar dentro da janela de potencial de região passiva do metal no meio corrosivo de interesse. Para manter o potencial passivo sobre o metal, o polímero é lentamente reduzido. A reoxidação do polímero é feita pela redução do O_2 sobre o polímero, o qual compensa a corrente anódica e coloca o potencial do par na região passiva.

As medições de corrente galvânica entre os pares PANI-metal foram feitas com o objetivo de verificar se havia a formação de par galvânico nos diversos meios corrosivos, inclusive, em meios neutros, onde a PANI perde a eletroatividade.

4.3.1. Soluções ácidas

Nas soluções ácidas, o E_{ca} da PANI é mais nobre que o E_{ca} dos substratos metálicos em questão, por isso, em um par galvânico, a PANI age como catodo e os metais agem como anodo. A figura 18 mostra as medições de corrente galvânica entre o par galvânico PANI-metal nas soluções ácidas.

Figura 18: Medição de corrente galvânica do par PANI-metal em (A) HCl 0,6 molL⁻¹, (B) H₂SO₄ molL⁻¹, (C) HCSA molL⁻¹ e (D) HPPN molL⁻¹ para os pares galvânicos PANI- Zn (■), PANI-Fe (□), PANI-Ni(●) e PANI-Cu (○).

A facilidade da formação do par galvânico PANI-metal é dada pela magnitude da corrente galvânica. Neste caso, a formação do par galvânico é feita na ordem: PANI-Cu (○) < PANI-Ni (●) < PANI-Fe (□) < PANI-Zn (■), assim como foi previsto nas medições de potencial de circuito aberto.

Foram observados para os pares PANI-Cu (○) e PANI-Ni (●) densidades de corrente galvânica de $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para as soluções de HCl (A) e H_2SO_4 (B), respectivamente, e $1,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a solução de HCSA (C) e $3,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a solução de HPPN (D). Para o par PANI-Fe (□), foram observadas densidades de corrente galvânica por volta de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ nas soluções de HCl (A) e HCSA (C), $12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para a solução de H_2SO_4 (B) e $2,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para a solução de HPPN (D). Para o par PANI-Zn (■), a menor densidade de corrente galvânica observada foi para a solução de HCl (A), $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, e a maior densidade de corrente galvânica foi observada na solução de H_2SO_4 (B), $18 \text{ mA}/\text{cm}^2$, e para as soluções de HCSA (C) e HPPN (D), as densidades de corrente galvânica observadas foram, respectivamente, $2,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e $5,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

A figura 19 mostra os gráficos das medições de corrente galvânica de cada par nas soluções ácidas estudadas.

Figura 19: Valores de densidade de corrente dos pares (A) PANI-Zn, (B) PANI-Fe, (C) PANI-Ni, (D) PANI-Cu nas soluções ácidas estudadas.

Em todos os pares PANI-metal, para todas as soluções ácidas, foi observada a evolução de uma corrente galvânica, entretanto, para promover a passividade de um metal, é necessário uma grande quantidade de corrente, para produzir suficiente cátion metálico para formar um filme passivo sobre a superfície. Nas medições em questão, a corrente galvânica dos pares PANI-Fe e PANI-Zn na solução de HCl apresentou um valor muito pequeno, sugerindo que o catodo (PANI) não possui densidade de corrente catódica suficiente para produzir e manter um filme passivo sobre esses metais nesta solução.

Nestas soluções ácidas, as reações redox observadas são a oxidação do metal ($M \rightarrow M^{n+} + ne$) e a redução da PANI. De acordo com o mecanismo estudado por Neudeck et al.⁹⁹, durante a polarização catódica da PANI em uma solução ácida, a qual equivale a um acoplamento onde o polímero funciona como catodo, a PANI protonada captura um elétron e, simultaneamente, libera uma contra-íon, conforme o processo descrito a seguir (reação 5):

Onde P representa o segmento oxidado da cadeia de PANI, $A^{-} \cdot H^{+} \cdot P \cdot H^{+} \cdot A^{-}$ representa o estado protonado da PANI, A^{-} é o contra-íon, e $A^{-} \cdot H^{+} \cdot P-H$ corresponde a um estado parcial reduzido ou uma desprotonação parcial da PANI.

4.3.2. Soluções Neutras

Nas soluções ácidas, o valor de E_{ca} da PANI é por volta de 0,25 V. Este valor é mais nobre do que os valores de E_{ca} dos substratos metálicos apresentados em qualquer uma das soluções neutras estudadas. Por isso, em um par galvânico, nestas condições, a PANI age como catodo e os metais agem como anodo. Como o pH do meio eletrolítico determina o grau de oxidação da PANI, em soluções neutras a PANI perde eletroatividade devido à desprotonação pela expulsão do H^+ , fazendo com que o polímero exista na forma base esmeraldina.

A figura 20 mostra as medições de corrente galvânica entre o par galvânico PANI-metal nas soluções neutras.

Para estas soluções neutras, a formação do par galvânico também segue a mesma ordem mostrada para as soluções ácidas, confirmando a previsão feita pelas medições de potencial de circuito aberto.

Foram observados para os pares PANI-Cu (○) e PANI-Ni (●) densidades de corrente galvânica de $2,0 \mu A/cm^2$ e $20 \mu A/cm^2$ para todas as soluções neutras, respectivamente. Para o par PANI-Fe (□), foi observada uma densidade de corrente galvânica de $9,2 \mu A/cm^2$ para a solução de HPPN pH = 7,0 (C) e $0,1 mA/cm^2$ para as soluções de HCSA pH = 7,0 (B) e NaCl (A). Para o par PANI-Zn (■), foi observado $0,3 mA/cm^2$ para as soluções de HPPN pH = 7,0 (C) e NaCl (A) e $2,6 mA/cm^2$ para a solução de HCSA pH = 7,0 (B).

Figura 20: Medição de corrente galvânica do par PANI-metal em (A) NaCl, (B) HCSA $0,1 \text{ molL}^{-1}$ $\text{pH} = 7,0$ com adição de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e (C) HPPN $0,1 \text{ molL}^{-1}$ $\text{pH} = 7,0$ com adição de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, para os pares PANI-Zn (■), PANI-Fe (□), PANI-Ni(●) e PANI-Cu (○).

Os gráficos da figura 21 mostram as medições de corrente galvânica de cada par nas soluções neutras estudadas. Assim como nas soluções ácidas, estas figuras auxiliam em uma comparação sobre o comportamento dos metais, acoplados à PANI, imersos nestas soluções.

Figura 21: Valores de densidade de corrente dos pares (A) PANi-Zn, (B) PANi-Fe, (C) PANi-Ni e (D) PANi-Cu nas soluções neutras estudadas.

Pode ser observado que, para todas as soluções neutras, houve a formação de par galvânico entre os metais e a PANI. Como a PANI na forma BE é má condutora, suas propriedades protetoras à corrosão têm sido atribuídas a um efeito barreira a íons, oxigênio e água^{23,100,101}, porém, a evolução de uma corrente galvânica sugere que a PANI, em soluções neutras, tem capacidade de trocar elétrons com materiais condutores.

Pode ser observado que a corrente galvânica para o par PANI-Zn (■) em NaCl (A) é da mesma ordem que a corrente galvânica observada em HPPN (C), o que não era esperado, pois a solução de NaCl (A) é muito mais agressiva que a solução de HPPN (C) devido aos íons Cl^- , os quais formam complexos com os íons metálicos, impedindo a passivação. Este fato sugere que a formação e a manutenção de uma camada passiva sobre a superfície de um substrato de Zn pela PANI em soluções de NaCl (A) não será efetiva, pois é preciso uma grande quantidade inicial de corrente galvânica para que haja a produção suficiente de cátion metálico para formar um filme passivo.

Nestas soluções ácidas, as reações redox observadas são a oxidação do metal ($\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}$) e a redução da PANI à forma LE, que, na presença de oxigênio e em meio neutro, é oxidada à PANI na sua forma esmeraldina base (EB).¹⁰²

4.4. Deposição eletroforética de partículas de PANI

4.4.1. Caracterização da dispersão de PANI

4.4.1.1. Potencial Zeta

A partir das medições realizadas através da técnica de microeletroforese, foi obtido um valor de mobilidade eletroforética (μ_e) igual à $4,5 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$, o que resulta em um potencial zeta igual à 53 mV, calculado pela equação de Smoluchowski (equação 6):

$$\zeta = \frac{\mu_e \eta}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (6)$$

onde

ζ : potencial zeta,

η : viscosidade do meio,

ϵ_0 : permissividade do vácuo,

ϵ : constante dielétrica do meio.

Durante o cálculo do potencial zeta, os valores utilizados para a viscosidade do meio (η) e a constante dielétrica do meio (ϵ) foram valores obtidos a partir da literatura para acetonitrila.

Pode ser observado que o valor do potencial zeta para a suspensão de PANI dopada com ácido acético (PANI/AcF) em acetonitrila é positivo, o que significa que a superfície das partículas está carregada positivamente. Esses

valores são maiores do que $|25|$ mV, o que mostra que o sistema é estável, devido à repulsão eletrostática, confirmando o mecanismo de estabilização da suspensão mostrado na literatura⁶³, o qual está demonstrado na figura 22.

Figura 22: esquema de estabilização da suspensão de PANI/AcF em Acetonitrila⁶³

De acordo com a literatura, a PANI BE é solúvel em ácido fórmico, o qual separa as cadeias do polímero, protonando os sítios amina, convertendo a PANI BE em PANI SE, sua forma condutora. A acetonitrila não dissolve a PANI SE, mas é miscível com ácido fórmico. Conseqüentemente, as gotas de ácido fórmico irão se encolher e se dispersar na acetonitrila. Conforme as gotículas de ácido fórmico encolhem, a PANI que está contida dentro delas é comprimida na forma de partículas esféricas. A PANI SE, por sua vez, irá se dissociar em íons na acetonitrila. Isso resulta em colóides de PANI SE carregados positivamente. Como não há nenhuma sedimentação após o preparo da suspensão, supõe-se que a PANI SE está suficientemente dissociada na acetonitrila, promovendo uma suspensão com forças repulsivas de intensidade adequada para manter a estabilidade.⁶³

4.4.1.2. Cinética de deposição eletroforética de partículas de PANI

O filme de PANI/AcF sobre o eletrodo de Pt possuía a aparência verde escura e possuía algumas rachaduras. A cor verde indica que o filme de PANI estava na forma condutora, SE. A figura 23 mostra a aparência do filme de 50 mgL⁻¹ de PANI sobre um eletrodo de Pt.

Figura 23: Aparência de um filme de PANI depositado eletroforeticamente sobre um eletrodo de Pt

Para verificar a eletroatividade do filme de PANI/AcF, foram feitos vários depósitos sobre o eletrodo de Pt, em diferentes voltagens (8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20V) em um tempo de 20 minutos de deposição. Para cada filme, foi feito um voltamograma cíclico em HCl 1,0 molL⁻¹. Os voltamogramas dos filmes de PANI estão mostrados na figura 24.

Pode ser observado que o voltamograma cíclico dos filmes de PANI/AcF em HCl 1,0 molL⁻¹ apresenta par de processo redox entre -0,2 e 0,4 V, o qual se refere à conversão do estado reduzido da PANI sal esmeraldina para o estado oxidado da PANI sal esmeraldina.

Figura 24: Voltamograma dos filmes de PANI eletroforeticamente depositados sobre o eletrodo de Pt à 8 V ($\blacktriangledown$), 10 V (Δ), 12 V ($\blacktriangle$), 14 V ($\circ$), 16 V ($\bullet$), 18 V ($\square$) e 20 V ($\blacksquare$) em HCl $1,0 \text{ molL}^{-1}$, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

É importante considerar a taxa com a qual um depósito é formado durante uma EPD, pois assim, a espessura da camada depositada pode ser controlada.³⁶ No estudo sobre cinética de deposição eletroforética de partículas de PANI, o depósito foi feito a partir de uma suspensão de 50 mgL^{-1} de PANI/AcF em diferentes voltagens (8, 10, 16 e 20 V) e em diferentes tempos de deposição (5 min, 10 min, 20 min, 30 min e 60 min). Para cada filme depositado sobre o eletrodo de Pt, foi feito um voltamograma cíclico, em HCl $1,0 \text{ molL}^{-1}$, cujos resultados estão mostrados na figura 25.

Figura 25: Voltamograma cíclico dos filmes de PANI depositado à (A) 200 Vcm^{-1} , (B) 160 Vcm^{-1} , (C) 100 Vcm^{-1} e (D) 80 Vcm^{-1} , com os seguintes tempos de deposição: 5 min (■), 10 min (□), 20 min (●), 30 min (○) e 60 min (▲), $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

A análise da quantidade de massa de PANI depositada, para cada voltamograma cíclico, foi feita conforme o esquema demonstrado na figura 26.

Figura 26: Esquema da análise da quantidade de massa de PANI depositada em cada filme

De acordo com o esquema da figura 26, a análise da quantidade de massa de PANI de cada depósito foi feita obtendo-se o valor da carga de PANI encontrada em cada voltamograma cíclico, a qual é proporcional à massa, através da integração do valor da densidade de corrente versus o tempo (área). A integração $\int j dt$ fornece a carga de PANI encontrada em cada voltamograma cíclico, pois :

$$[\text{Área}] = [\int j dt] = (\text{Ampère/cm}^2) \cdot (\text{s}) = \text{Coulomb/cm}^2$$

A figura 27 mostra o gráfico correspondente à carga de PANI, a qual é proporcional à massa de PANI depositada em cada filme, com relação ao tempo de deposição.

As curvas da figura 27 foram calculadas a partir da equação da cinética de deposição eletroforética sob as condições de voltagem e concentração constantes. Sob estas condições, o potencial entre os eletrodos é mantido constante e a taxa de deposição decresce com o tempo.

Figura 27: Gráfico da carga de PANI vs tempo de posição, para depósitos feitos para os seguintes campos elétricos: 200Vcm^{-1} (■), 160Vcm^{-1} (□), 100Vcm^{-1} (●) e 80Vcm^{-1} (○).

As curvas utilizadas foram calculadas conforme procedimento descrito a seguir.

As equações 7 e 8 referem-se à cinética de deposição eletroforética sob voltagem e concentração constantes:

$$R'w^2(t) + Lw(t) - k'w_0V_{ap}t = 0 \quad (7)$$

$$R' = \frac{(R_f - 1)}{rs} \quad (8)$$

onde

R_r : razão entre a resistividade do depósito e a resistividade da suspensão,

L : distância entre os eletrodos,

K' : parâmetro cinético, $k' = Sf\mu_e/V$ (S = área depositada, f = fator de eficiência,

V = volume da suspensão),

w_0 = massa inicial de sólidos em suspensão,

V_{ap} = campo elétrico aplicado e

$w(t)$ = massa depositada em função do tempo.³⁶

A relação entre a massa depositada em função do tempo e a carga de PANI em cada voltamograma é dada pela equação 9.

$$Q = nF = \frac{mF}{W} \quad (9)$$

onde

n = número de elétrons,

F = constante de Faraday,

m = massa e

W = massa molar.

Logo, a equação final utilizada para o cálculo da curva que melhor se reproduziu nos pontos encontrados é a equação 10:

$$R'\alpha^2 q^2(t) + L\alpha q(t) - k'q_0 V_{ap} t = 0 \quad (10)$$

onde

α = mol/F, e

q_0 = carga inicial.

A figura 28 mostra os gráficos esquemáticos da massa do depósito em função do tempo de deposição.¹⁰³

Figura 28: Esquema da cinética de um processo de EPD, onde A é EPD à corrente e concentração constante, B é EPD à corrente constante e concentração variável, C é EPD à voltagem e concentração constante e D é EPD à voltagem constante e concentração variável.¹⁰³

Na figura 28, as condições de EPD à voltagem e concentração constantes está representada pela curva C. Neste caso, a relação entre a massa depositada e o tempo de deposição não segue a equação de uma reta, mas sim de uma curva, pois o depósito possui uma resistência elétrica maior que a resistência elétrica da suspensão. Conseqüentemente, conforme o depósito cresce com o tempo de deposição, a força motriz elétrica disponível, ou seja, a voltagem por unidade de comprimento da suspensão, decresce com o tempo. Isso resulta em um decréscimo da velocidade das partículas, reduzindo, assim, o rendimento e a taxa de deposição das partículas com o tempo.

4.4.2. Estudo da performance anticorrosiva de uma tinta cataforética à base de PANI

A avaliação da performance anticorrosiva de uma tinta cataforética à base de PANI foi feita a partir de testes em uma tinta anticorrosiva à base de PANI/epóxi-uretano, confeccionada conforme o item 3.4, a qual foi eletroforeticamente depositada sobre um eletrodo de ferro.

Filmes depositados eletroforeticamente sobre substratos de ferro a partir de uma suspensão composta, somente, por partículas de PANI, conforme descrito no item 3.3, não forneceram uma boa proteção à corrosão, pois apresentaram muitas rachaduras, o que facilitava a penetração do eletrólito e o conseqüente descolamento da tinta. Por esta razão, foi sintetizada uma suspensão de PANI/Epóxi-uretano, onde a PANI foi dopada a partir de uma solução de HPPN (item 3.4), cujo revestimento obtido por EPD apresentou-se homogêneo, sem nenhum defeito visível.

A figura 29 mostra a aparência da superfície do eletrodo de ferro antes da deposição eletroforética, onde pode ser observado a rugosidade do substrato devido ao tratamento com lixa abrasiva.

Figura 29: Aparência do substrato de ferro antes da deposição eletroforética

Pode ser observado pela figura 30 A, a homogeneidade do filme obtido a partir da tinta de epóxi, sobre o eletrodo de ferro. Os filmes formados pelas tintas epóxi/PANI (figura 30 B e C) apresentaram aglomerados de PANI, com tamanho médio em torno de 30 micrômetros.

Durante o depósito, o eletrodo de ferro permanece imerso em uma suspensão aquosa de epóxi e PANI durante 2 minutos. Entretanto, através de micrografias obtidas da superfície dos eletrodos de ferro sob os revestimentos de epóxi/PANI 5 e 15 % (figura 31 A e B), pode ser observado que não há sinais de corrosão metálica, a qual poderia ter acontecido pela ação da água durante a deposição eletroforética. As figuras mostram apenas a rugosidade do substrato, consequência do tratamento do eletrodo com lixa abrasiva, antes da deposição.

Figura 30: (A) Aparência do revestimento de tinta cataforética de epóxi, (B) aparência do revestimento de epóxi/PANI (5%) e (C) aparência do revestimento epóxi/PANI (15%) sobre o eletrodo de ferro.

Figura 31: (A) Superfície do eletrodo de ferro sobre o filme de epóxi/PANI (5%) e (B) Superfície do eletrodo de ferro sobre o filme de epóxi/PANI (15%)

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas para verificar a presença de PANI nos filmes depositados eletroforicamente. A figura 32 apresenta o espectro Raman do filme de epóxi/PANI (15%) sobre o eletrodo de ferro, antes da imersão no meio corrosivo. Não foi possível obter um espectro Raman do filme de epóxi/PANI (5%) com excitação de 632,8 nm devido a um acentuado fundo de fluorescência.

Figura 32: Espectro Raman do filme de PANI 15%, $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$

O espectro mostrado na figura 32 corresponde à PANI na forma Base Esmeraldina (BE), desprotonada, onde as bandas em 1166 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} , 1466 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} são atribuídas às ligações do tipo $\beta\text{C-H}$, $\nu\text{C-N}$, $\nu\text{C=N}$ e $\nu\text{C-C}$, respectivamente⁹⁸. Embora a tinta tenha sido confeccionada com PANI na forma condutora, durante a eletrocoagulação da tinta epóxi, ocorre a eletrólise da água sobre o catodo, dando origem a íons hidroxilas e, assim, ocasionando um aumento local de pH. O aumento de pH causa a desprotonação da PANI, fazendo com que o filme sobre o eletrodo seja à base de PANI BE. É importante ressaltar

que, durante os testes de avaliação de proteção à corrosão, foi utilizado, como meio eletrolítico, H_2SO_4 1 molL^{-1} , cujo valor de pH é baixo o suficiente para protonar novamente os revestimentos de epóxi/PANI.

As técnicas espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e medições de potencial de circuito aberto foram utilizadas para estudar a habilidade anti-corrosiva dos revestimentos de epóxi/PANI com relação ao ferro e compará-los com os revestimentos de epóxi. Foi utilizado, nestas técnicas, uma célula circular, de 0,5 cm de diâmetro, conforme o esquema mostrado na figura 33.

Figura 33: Esquema da microcélula utilizada nos estudos de proteção contra à corrosão sobre o eletrodo de ferro.

A figura 34 mostra os diagramas de Nyquist para o revestimento de epóxi/PANI 5% sobre o eletrodo de ferro obtidos no potencial de circuito aberto.

Figura 34: Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi/PANI (5%) sobre o ferro imediatamente após exposição ao meio (■), após 2 horas (□), após 24 horas (●), após 48 horas (○), após 96 horas (▲), após 144 horas (△) e após 168 horas (▼) em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$.

A figura 34 mostra dois semicírculos a altas e médias frequências, os quais se tornam mais evidentes após 48 horas de exposição em H_2SO_4 . Estes dois semicírculos podem ser atribuídos a reações de transferência de carga nas interfaces metal/polímero e polímero/eletrólito, respectivamente. Este tipo de comportamento, geralmente, é analisado pelo circuito equivalente mostrado na figura 35.¹⁰⁴

Figura 35: Circuito equivalente para os diagramas de Nyquist obtidos para tinta de PANI 5% sobre o ferro, onde R_s = Resistência da solução, C_c = Capacitância do Revestimento, C_{dc} = Capacitância da dupla-camada, R_c = Resistência do revestimento e R_{tc} = Resistência de transferência de carga.¹⁰⁴

O primeiro semicírculo (em altas frequências) está relacionado com a resistência de transferência de carga (R_{tc}) para processos ocorrendo na base dos poros do revestimento. C_{dc} é a capacitância da dupla-camada, a qual é formada devido à separação de carga na interface metal/eletrólito. O segundo semicírculo (em médias e baixas frequências) é atribuído à soma das resistências do filme polimérico e da camada de óxido poroso. C_c é a capacitância fabricada a partir da troca iônica para compensação de carga na interface polímero/eletrólito e da difusão de íons através dos poros do revestimento na interface metal/polímero.^{100,105}

A figura 36 mostram os diagramas de Nyquist para o revestimento de epóxi/PANI (15%) sobre o eletrodo de ferro, obtidos no potencial de circuito aberto.

Figura 36: (A) Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi/PANI (15%) sobre o ferro imediatamente após exposição (■) e após 24 horas (□) em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$. (B) Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi/PANI (15%) sobre o ferro após 48 horas (●), após 72 horas (○) após 120 horas (▲), após 144 horas (△) e após 168 horas (▼) em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$.

Pode ser observado, através dos diagramas de Nyquist mostrados na figura 36, que há apenas uma única região de resposta eletroquímica, representada apenas pela por um único arco capacitivo. O circuito equivalente para este processo está representado na figura 37, onde R_c representa a resistência do filme, e C_c é a capacitância atribuída à interface eletrólito/polímero. Tanguy et al.¹⁰⁶ atribuiu este comportamento capacitivo à interface dentro da camada polimérica onde os contra-íons estão em contato com o polímero. Neste caso, a capacitância resulta da dupla-camada formada pela acumulação na superfície da cadeia polimérica de contra-íons que estão presos apenas superficialmente dentro da camada polimérica. Os contra-íons que estão profundamente presos nas cadeias poliméricas representam os íons necessários para passar o polímero da sua forma isolante para o seu estado condutor e eles não contribuem para a capacitância. A figura 38 mostra o esquema da formação da dupla-camada responsável pelo comportamento capacitivo observado nos diagramas de Nyquist.

Figura 37: Circuito equivalente para os diagramas de Nyquist obtidos para a tinta de PANI 15% sobre o ferro.

Figura 38: Esquema da dupla-camada responsável pelo comportamento capacitivo observado nos diagramas de Nyquist para o sistema ferro/epóxi-PANI 15%.

A figura 39 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para o revestimento de epóxi-uretano sobre o ferro, no potencial de circuito aberto.

Os diagramas de Nyquist para o ferro revestido com epóxi-uretano apresentam dois arcos capacitivos, um menor à alta frequência e um maior à baixa frequência. Os arcos se tornam mais definidos quanto maior for o tempo de exposição ao eletrólito. A maior parte dos metais recobertos com revestimentos orgânicos imersos em uma solução eletrolítica de resistência R_s , não apresentam um comportamento ideal de um dielétrico, fornecendo um espectro de impedância caracterizado por um arco capacitivo. Esse desvio é o resultado do desenvolvimento de caminhos com condutividade iônica. Esses espectros podem ser descritos pelo circuito equivalente mostrado anteriormente na figura 35.^{107, 108}

Figura 39: (A) Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi-uretano sobre o ferro, imediatamente após exposição em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$ (■). (B) Diagrama de Nyquist para o revestimento de epóxi-uretano sobre o ferro após 24 horas (□), após 48 horas (●), após 72 horas (○), após 96 horas (▲), após 144 horas (△) e após 168 horas (▼) em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$.

Os parâmetros para os sistemas ferro/epóxi-PANI 15% estão mostrados na tabela 8:

Tabela 8: Dados obtidos pela simulação feita a partir do circuito equivalente da figura 65 para o sistema ferro/epóxi-PANI15%

Tempo/horas	$R_s/k\Omega cm^2$	$R_c/k\Omega cm^2$	$C_c/\mu F cm^{-2}$
0	101,6	26400	$108,45 \times 10^{-6}$
24	140,8	2174	$79,4 \times 10^{-6}$
48	46,9	1,7	1017×10^{-3}
72	43,0	1,1	2,125
120	31,8	0,7	25,85
144	31,9	0,4	47,35
168	40,5	1,0	$40,9 \times 10^{-3}$

Pode ser observado, na tabela 8, que há uma redução do valor de R_c com o tempo. Esta redução pode ter acontecido devido à penetração do eletrólito através de defeitos no revestimento. A partir do último dia, R_c começou a aumentar. Ao mesmo tempo, houve uma redução considerável de C_c entre o penúltimo e o último dia de teste. Esse aumento de R_c ocorreu devido à passivação do metal pela PANI presente no sistema. Durante a passivação, a PANI sofre redução, passando da forma sal esmeraldina, condutora, para a forma leucoesmeraldina, isolante, aumentando, assim, a resistividade do sistema. Esta camada passivante foi observada por Souza et al.³⁰, onde sais insolúveis são formados através da reação dos íons metálicos do ferro, que sofreram oxidação, e os contra-íon liberados durante a redução da PANI.

Após o término das medições de EIS para o sistema ferro/epóxi-PANI 15%, o filme foi retirado e foi observado que a superfície do ferro estava coberta por um óxido cinza escuro. Nesse caso, o ânion SO_4^{2-} (dopante da PANI durante a imersão em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$), liberado pela redução da PANI na forma sal esmeraldina, condutora, para leucoesmeraldina, isolante, e o íon metálico, proveniente da oxidação do ferro, podem ter sido os responsáveis pela provável formação do filme passivante, provando que houve a formação de um acoplamento galvânico entre a tinta à base de PANI e o metal a ser protegido.

Os parâmetros para os sistemas ferro/epóxi-PANI 5% e ferro/epóxi estão mostrados nas tabelas 9 e 10:

Tabela 9: Dados obtidos pela simulação feita a partir do circuito equivalente da figura 61 para o sistema ferro/PANI 5%

Tempo/horas	$R_s/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$R_o/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$R_{tc}/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	C_o/nFcm^{-2}	C_{dc}/nFcm^{-2}
0	0,4	53	19,9	$1485,5 \times 10^{-3}$	15,4
2	6,9	364,4	120,8	350×10^{-3}	50,4
24	7,8	86,6	77,6	$564,5 \times 10^{-3}$	535,5
48	8,8	69	58,1	853×10^{-3}	862
96	6,9	11,4	31,4	2,865	460,5
144	6,1	11,9	24,5	3,085	1387
168	6,0	13,2	21,2	2,765	1,9

Tabela 10: Dados obtidos pela simulação feita a partir do circuito equivalente da figura 65 para o sistema ferro/epóxi

Tempo/horas	$R_s/k\Omega\text{cm}^2$	$R_c/k\Omega\text{cm}^2$	$R_{tc}/k\Omega\text{cm}^2$	$C_c/nF\text{cm}^{-2}$	$C_{dc}/\mu F\text{cm}^{-2}$
0	3,7	358,4	289	$589,5 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$
24	5,5	14,2	25,4	5,0	1,7
48	3,3	5,7	9,2	38,6	3
72	3,4	4,8	7,8	19,3	3
96	3,5	4,7	7,3	18,0	4,4
144	1,2	6,8	6,1	23,3	7,6
168	1,8	5,1	5,9	26,4	4,3

Pode ser observado, através das tabelas 10 e 11, valores de R_{tc} muito maiores para o sistema ferro/epóxi-PANI 5% do que o sistema ferro/epóxi. Este aumento está relacionado com a taxa de transferência de carga entre o metal e a solução. As reações de transferência de carga ocorrem na interface metal/polímero. Conseqüentemente, os altos valores de R_{tc} são atribuídos à formação de uma camada passiva sobre a superfície metálica. Para o sistema ferro/epóxi-PANI 5%, há, inicialmente, um aumento no valor de R_{tc} (entre 0 e 2 horas de imersão), porém, este valor decresce com o tempo.

Para ambos os sistemas, houve um decréscimo em R_c com o tempo. Este decréscimo é devido à entrada de água pelos microporos do polímero. Comparando-se o sistema ferro/epóxi-PANI 5% com o sistema ferro/epóxi-PANI 15% e ferro/epóxi, após de um dia de imersão no eletrólito, os valores de R_c são

maiores em uma ordem de magnitude, o que significa que estes dois últimos são sistemas mais porosos do que o sistema ferro/epóxi-PANI 5%.¹⁰⁹

As medições de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas no potencial de circuito aberto, após o sistema ter atingido a estabilidade. A figura 40 mostra o gráfico com a evolução do potencial de circuito aberto com relação ao tempo, para os sistemas ferro/epóxi-PANI 5 e 15% e ferro/epóxi.

Figura 40: Potencial de circuito aberto dos sistemas para os sistemas (■) ferro/epóxi-PANI 5%, (○) ferro/epóxi-PANI 15% e (△) ferro/epóxi em H₂SO₄ 1,0 molL⁻¹.

Pode ser observado na figura 40, que o eletrodo de ferro recoberto com tinta cataforética de epóxi apresentou um valor de E_{ca} em torno de $-0,6$, após 1 dia de imersão. Este valor está na região ativa do ferro, como pode ser observado na figura 15 A, que mostra a curva potenciodinâmica do eletrodo de ferro em ácido sulfúrico. Este fato mostra que somente o revestimento de epóxi não é suficiente para proteger o eletrodo de ferro da corrosão. O valor do E_{ca} para o eletrodo de ferro recoberto com PANI 5% e 15% ficou estabilizado em torno de $-0,58$ e $-0,46$ V, respectivamente. Este valor ainda continua na região ativa do sistema, porém, através dos resultados de impedância, há evidências de que o revestimento de epóxi/PANI é menos poroso que o revestimento de epóxi, além de permitir a formação de uma camada passiva entre o revestimento e o metal. Resultados que serão mostrados a seguir, sobre a avaliação visual da superfície do eletrodo de ferro após imersão em ácido sulfúrico, através de micrografias, mostram que os revestimentos de epóxi/PANI fornecem maior proteção à corrosão do que o revestimento de epóxi.

Este valor de E_{ca} pode estar ligado à formação de um par galvânico entre o metal e a PANI. Neste caso, ocorre a oxidação do metal, e a redução da PANI do estado sal esmeraldina para leucoesmeraldina.

Após 7 dias de imersão em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$, foram feitas imagens, por microscopia óptica, da superfície do eletrodo de ferro após a retirada dos revestimentos de epóxi e epóxi-PANI utilizados nos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A figura 41 mostra as imagens da superfície do eletrodo de ferro imerso em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$ por 7 dias, após a retirada do recobrimento de epóxi-uretano.

Figura 41: Imagens em microscópio óptico da superfície do eletrodo de ferro, em H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$, por 7 dias, após (A) a retirada do revestimento de epóxi-uretano, (B) a retirada do revestimento de epóxi-PANI 15% e (C) a retirada do revestimento de epóxi-PANI 5%.

Pode ser observado, na figura 41 A, que o eletrodo de ferro revestido apenas com a tinta cataforética à base de epóxi-uretano, apresentou fortes sinais

de corrosão após imersão em meio corrosivo, com vários pontos de ferrugem (hematita, Fe_2O_3).

Através das figura 41 B e C, pode ser observado que os eletrodos de ferro recobertos com as tintas cataforéticas à base de PANI apresentou poucos sinais de corrosão, ao se comparar com o eletrodo de ferro revestido com a tinta à base de epóxi-uretano, após imersão em meio agressivo por 7 dias. O eletrodo revestido com a tinta epóxi/PANI 5% foi o substrato que, visualmente, apresentou menos sinais de corrosão sobre sua superfície.

Após a retirada do filme de epóxi/PANI 15%, o eletrodo de ferro apresentou sobre sua superfície um óxido cinza escuro, sendo identificado pela literatura²¹ como $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, enquanto que, após a retirada do filme de epóxi/PANI 5%, não foi observado nenhum tipo de óxido sobre a superfície do eletrodo de ferro, apenas alguns sinais de leve corrosão.

5. Conclusões

Durante o estudo sobre a formação de um par galvânico entre a PANI e o metal, foi observado, através de medidas de potencial de circuito aberto, que pode haver a formação de um acoplamento galvânico entre a PANI e o metal, pois a PANI possui um potencial de circuito aberto mais positivo que os metais estudados (zinco, ferro, níquel e cobre), tanto em soluções neutras como ácida. Foi mostrado que, em um par galvânico, a PANI se reduziria e o metal se oxidaria.

As medidas de potencial de circuito aberto mostraram que, havendo a formação de um par galvânico entre a PANI e os metais utilizados, a facilidade de formação deste par se cresceria de acordo com a seguinte ordem: PANI-Cu < PANI-Ni < PANI-Fe < PANI-Zn.

As medidas de corrente galvânica entre o eletrodo auto-suportado de PANI e os eletrodos metálicos mostraram que havia uma corrente fluindo entre os pares PANI-metal e que a magnitude dessa corrente dependia do meio em questão.

Para os eletrodos de zinco e ferro (que são os mais ativos dentre os metais estudados), foi observado um baixo valor de corrente galvânica para a solução agressiva de HCl. Este mesmo comportamento apresentado pelos pares PANI-Zn e PANI-Fe em HCl foi observado para o par PANI-Zn em NaCl, ou seja, foi observado um baixo valor de corrente galvânica para este par em NaCl, quando esta deveria ser maior, já que a solução de NaCl é agressiva para o zinco, conforme mostrado pelas curvas potenciodinâmicas. Estes resultados mostram que a proteção à corrosão do zinco e ferro em HCl e do zinco em NaCl fornecida pela PANI seria insuficiente, já que a PANI demonstrou não possuir densidade de

corrente catódica o suficiente para produzir e manter um filme passivo sobre os eletrodos de zinco e ferro nas soluções em questão.

Durante as medições de corrente galvânica dos pares PANI/metál em soluções ácidas, a magnitude das correntes observadas foram maiores para as soluções de H_2SO_4 e menores para as soluções de HCSA e HPPN. Este fato ocorreu pois as soluções aquosas de HCSA e HPPN são menos agressivas a estes metais do que a solução aquosa de H_2SO_4 , conforme foi observado no estudo das curvas potenciodinâmicas dos metais nas soluções ácidas, onde foi verificado, em praticamente todos os metais, valores menores de j_c e j_p , E_{pa} mais positivo e uma janela de região passiva mais ampla. Durante as medições de corrente galvânica dos pares PANI/metál em soluções neutras, as correntes observadas estabilizaram-se em torno do mesmo valor, para todos os pares, com exceção do par PANI-Zn e PANI-Fe para a solução de HPPN. Este baixo valor de corrente galvânica pode ter ocorrido pois a solução neutra de HPPN é menos agressiva que as soluções neutras de NaCl e HCSA, então, é necessário apenas uma pequena corrente galvânica para criar e manter uma camada passiva sobre estes metais.

Para provar a capacidade da proteção à corrosão metálica efetuada pela PANI, foram obtidos filmes de PANI por EPD sobre um eletrodo de ferro. Durante os estudos de EPD, foi demonstrado que é possível fazer uma suspensão estável de partículas positivas de PANI dopada com ácido fórmico (PANI/AcF), de tal forma que, durante a eletroforese, possa ser formado um filme sobre um eletrodo metálico, sob as condições de voltagem e concentração constantes, sem que o

mesmo sofra dissolução anódica, o que aconteceria caso a suspensão fosse formada por partículas de carga negativa.

O filme de PANI/AcF obtido por EPD apresentou-se contínuo sobre a superfície do eletrodo de ferro, sendo que todas as ranhuras do eletrodo, provenientes do tratamento com lixa abrasiva, foram revestidas pelo filme, devido ao alto poder de penetração próprio da técnica de deposição eletroforética. Entretanto, a forma como foi sintetizada a suspensão teve que ser modificada, pois o filme obtido a partir desta suspensão possuía muitas rachaduras, o que facilitava a penetração do eletrólito, favorecendo a corrosão.

Com relação ao estudo sobre proteção à corrosão metálica efetuada pela PANI, foi sintetizada uma nova tinta cataforética a partir de uma suspensão de partículas positivas de PANI (dopada com solução alcóolica de HPPN) e de uma tinta cataforética de epóxi-uretano utilizada em indústrias automotivas para a proteção à corrosão. Esta nova tinta, além de fornecer um filme contínuo sobre o eletrodo de ferro, por EPD, revestindo por igual toda a superfície do eletrodo, não possuía defeitos nem rachaduras, devido às propriedades mecânicas da tinta de epóxi-uretano.

A função primária de uma tinta eletroforética é proteger o metal da corrosão ao fornecer uma barreira uniforme contra os agentes corrosivos presentes no meio ambiente. Entretanto, uma tinta cataforética que contém como aditivo um polímero condutor, como a PANI, além de aumentar as propriedades protetoras à corrosão, ainda fornece uma proteção extra quando este filme possui defeitos em sua superfície.

Foi observado, durante os estudos de espectroscopia Raman que os revestimentos de epóxi/PANI depositados sobre o eletrodo de ferro, que a PANI apresentava-se na forma base esmeraldina, desprotonada, mesmo a suspensão tendo sido sintetizada com a PANI na forma sal esmeraldina. Entretanto, durante os estudos de proteção à corrosão, o contato do revestimento com a solução ácida de H_2SO_4 , faz com que a PANI seja novamente protonada, voltando à forma sal esmeraldina.

Durante o estudo sobre proteção à corrosão, foi observado que o revestimento de epóxi/PANI 5% e 15% forneceram melhor proteção à corrosão ao ferro do que o revestimento de epóxi-uretano, o qual já é conhecido por suas propriedades protetoras à corrosão e é bastante utilizado em vários setores industriais, principalmente, no setor automotivo.

As medições de EIS mostraram que o revestimento de epóxi/PANI 5% é menos poroso que o revestimento de epóxi-uretano, além de possuir R_{tc} maior em uma ordem de magnitude do que o revestimento de epóxi-uretano. Altos valores de R_{tc} são atribuído à formação de uma camada passiva. As medições de EIS também mostraram que o revestimento de epóxi/PANI 15% apresentou um aumento no valor de R_c no último dia de medição, o que pode ter sido causado pela formação de uma camada passiva entre o metal e o revestimento.

Os valores de E_{ca} encontrados, após a estabilização com o tempo, do eletrodos revestidos com PANI em H_2SO_4 , sugerem a formação de um par galvânico entre o metal e o polímero. Embora o valor de E_{ca} encontrado para ambos os sistemas, ferro/epóxi-PANI 5 e 15%, esteja na parte ativa do eletrodo,

este valor pode ser proveniente da formação de um acoplamento galvânico onde o metal sofreu oxidação e a PANI, redução, passando da PANI sal esmeraldina para leucoesmeraldina.

As micrografias ópticas mostraram aparência da superfície dos eletrodos de ferro sobre os revestimentos estudados. A superfície do ferro sobre o revestimento de epóxi/PANI 5% apresentou leves sinais de corrosão; já a superfície do eletrodo de ferro sobre o revestimento de epóxi/PANI 15% apresentou um óxido escuro sobre sua superfície e alguns sinais de corrosão; e a superfície do eletrodo de ferro sobre o revestimento de epóxi-uretano apresentou forte corrosão. Isso demonstra a capacidade da proteção da corrosão da PANI. Entretanto, ao ser utilizada em grandes quantidades, a PANI pode prejudicar o revestimento por não possuir as propriedades mecânicas necessárias de uma tinta, assim como foi observado nas medições de EIS do revestimento de epóxi/PANI 15%, pelo valor de R_C que, durante as primeiras vinte e quatro horas, se mostra maior do que o R_{tc} do sistema ferro/epóxi-PANI 5% e ferro/epóxi, e, após isto, decresce de tal forma que se torna menor do que o valor de R_{tc} do revestimento de epóxi.

Foi concluído, neste trabalho, que há a formação de um par galvânico entre o metal e a PANI, tanto em meio ácido como em meio neutro, e que este par galvânico é o responsável pelas propriedades anticorrosivas da PANI. Porém, para que uma tinta à base de PANI seja eficiente, tem que ser levado em conta a quantidade de PANI a ser utilizada, para que não se perca as propriedades mecânicas da tinta, o que pode resultar em um filme com defeitos, que seja facilmente atacado pelo meio, prejudicando, assim, a performance anticorrosiva.

6. Referências

- [1] Greene, R.L., Street, G.B., Suter, L.J., *Superconductivity in polysulfur nitride (SN)_x*, Physical Review Letters, 34, 577–579, 1975.
- [2] Walatka, V. V., Labes, M. M., Perlstein, J. H., *Poly(sulfide nitride) a one-dimensional chain with a metallic ground state*, Physical Review Letters, 31 (18), 1139-1142, 1973.
- [3] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, J. A., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 16, 578-580, 1977.
- [4] Scrosati, B., *Electrochemical properties of conducting polymers*, Progress in Solid State Chemistry, 18, 1-77, 1988.
- [5] Anand, J., Palaniappan, S., Sathyanarayana, D. N., *Conducting polyanilines blends and composites*, Progress in Polymer Science, 23 (6), 993-1018, 1998.
- [6] Oyama, N., Tatsuma, T., Sato, T., Sotomura, T., *Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density*, Nature, 373 (6515), 598-600, 1995.
- [7] Garnier, F., Hajlaoui, R., Yassar, A., Sroovastava, *All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques*, Science, 265 (5179), 1864-1866, 1994.
- [8] Wessling, B., Posdorfer, J., *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results*, Electrochimica Acta, 44 (12), 2139-2147, 1999.

- [9] Mastragostino, M., Arbizzani, C., Bongini, A., Barbarella, G., Zambianchi, M., *Polymer-based electrochromic devices. I. Poly(3-methylthiophenes)*, *Electrochimica Acta*, 38 (1), 135-140, 1993.
- [10] Streger-Smith, J. D., Tiptin, A. L., Marcy, H. O., Warren, L. F., Pyo, M., Sotzing, G., Reynolds, J. R., *Solid state electrochromic devices based upon electroactive polymers*, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 71, 711-712, 1994.
- [11] Kang, E. T., Neoh, K. G., Tan, K. L., *Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states*, *Progress in Polymer Science*, 23 (2), 277-324, 1998.
- [12] MacDiarmid, A., *"Synthetic Metals": A novel role for organic polymers (nobel lecture)*, *Angewandte Chemie, International Edition*, 40 (14), 2581-2590, 2001.
- [13] Kitani, A., Kaya, M., Yano, J., Yoshikawa, K., Sasaki, K., *"Polyaniline": formation reaction and structure*, *Synthetic Metals*, 18, 341-346, 1987.
- [14] Lux, F., *Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings*, *Polymer*, 35 (14) 2915-2936, 1994.
- [15] Tallman, D. E., Spinks, G., Dominis, A., Wallace, G. G., *Electroactive conducting polymers for corrosion control part 1: general introduction and a review of nonferrous metals*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6 (2), 73-84, 2002.
- [16] Brooman, E. W., *Modifying organic coatings to provide corrosion resistance – part I: background and general principles*, *Metal Finishing*, 100 (1), 48-52, 2002.
- [17] D. C. Trivedi, e H. S. N., *Handbook of organic conductive molecules and polymer*, J. Wiley, 1997; Vol. 2.

- [18] Roth, S., Graupner, W., *Conductive polymers: evaluation of industrial applications*, Synthetic Metals, 57 (1), 3623-3631, 1993.
- [19] DeBerry, D. W., *Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating*, Journal of the Electrochemical Society,
- [20] Wessling, B., *Effective corrosion protection with the organic metal polyaniline: basic principles and recent progress*, ACS Symposium Series, 2003.
- [21] Lu, W. K., Elsenbaumer, R. L., Wessling, B., *Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline*, Synthetic Metals 71 (1-3), 2163-2166, 1995.
- [22] Racicot, R., Brown, R., Yang, S. C., *Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline*, Synthetic Metals, 85, 1263-1264, 1997.
- [23] Brusic, V., Angelopoulos, M., Graham, T., *Use of polyaniline and its derivatives in corrosion protection of copper and silver*, Journal of the Electrochemical Society, 144 (2), 436-442, 1997.
- [24] Wessling, B., *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results*, Materials and Corrosion, 47 (8), 439-445, 1996.
- [25] McAndrew, T. P., *Corrosion prevention with electrically conductive polymers*, Trends in Polymer Science, 5 (1), 7-11, 1997.
- [26] Abu, Y. M., Aoki, K., *Corrosion protection by polyaniline-coated latex microspheres*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 583 (1), 133-139, 2005.
- [27] Yang, C. Y., Cao, Y., Smith, P., Heeger, A. J., *Morphology of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(methyl methacrylate)*, Synthetic Metals, 53, 293-301, 1993.

- [28] Kinlen, P. J., Menon, V., Ding, Y., *A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique*, Journal of The Electrochemical Society, 146 (10), 3690-3695, 1999.
- [29] Torresi, R. M., Souza, S., Silva, J. E. P., Torresi, S. I. C., *Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism*, Electrochimica Acta 50, 2213-2218, 2005.
- [30] Souza, S., Silva, J. E. P., Torresi, S. I. C., Temperini, M. L. A., Torresi, R. M., *Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection*, Electrochemical and Solid-State Letters, 4 (8), B27-B30, 2001.
- [31] Silva, J. E. P., Torresi, S. I. C., Torresi, R. M., *Polyaniline/poly(methyl methacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals*, Progress in Organic Coatings, 58, 33-39, 2007
- [32] Seegmiller, J. C., Silva, J. E. P., Buttry, D. A., Torresi, S. I. C., Torresi, R. M., *Mechanism of action of corrosion protection coating for AA2024-T3 based on Poly(aniline)-Poly(methylmethacrylate) blend*, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2), B45-B53, 2005.
- [33] Det Norske Veritas, *New Developments in Corrosion Protection*, Technical Report
- [34] Fahlman, M., Jasty, S., Epstein, A. J., *Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study*, Synthetic Metals, 85 (1-3), 1323-1326, 1997.
- [35] Chen, C.-Y., Chen, S.-Y., Liu, D.-M., *Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes*, Acta Materialia, 47 (9), 2717-2726, 1999.

- [36] Sarkar, P., Nicholson, P. S., *Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 79 (8), 1987-2002, 1996.
- [37] Stoll, E., Mahr, P., Krüger, H-G., Kern, H., Boccaccini, A. R., *Progress in the electrophoretic deposition technique to infiltrate oxide fibre mats for fabrication of ceramic matrix composites*, Proceedings of the 2nd International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and applications, Trans Tech Publications LTD.
- [38] Kaup, F., Warnke, H., *U. S. Patent 4 466871*, 1984.
- [39] Ferrari, B., Castro, Y., Gallardo, J., Moreno, R., Durán, A., *Spanish Patent P 200 008 525*, 2000.
- [40] Castro, Y., Durán, A., Moreno, R., Ferrari, B., *Thick sol-gel coatings produced by electrophoretic deposition*, Advanced Materials, 14 (7), 505-508, 2002.
- [41] Van der Biest, O. O., Vandeperre, L. J., *Electrophoretic deposition of materials*, Annual Review of Materials Science, 29, 327-352, 1999.
- [42] Hope, P., *The role of particle filtration in industrial scale epd processes*, Proceedings of the 2nd International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and applications, Trans Tech Publications LTD.
- [43] Zarbov, M., Brandon, D., Thon, A., Cohen, N., *Engineering tolerances & performance in applied EPD*, Proceedings of the 2nd International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and applications, Trans Tech Publications LTD.
- [44] Wei, M., Ruys, A. J., Milthorpe, B. K., Sorrell, C. C., Evans, J. H., *Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on metal substrate: a nano-*

particulate dual coating approach, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 21, 39-48, 2001.

[45] Yum, J.-H., Seo, S.-Y., Lee, S., Sung, Y.-E., *$Y_3Al_5O_{12}:Ce_{0.05}$ phosphor coating on gallium nitride for white light emitting diodes*, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2), H47-H52, 2003.

[46] Du, C., Heldbrant, D., Pan, N., *Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition*, Materials Letters, 57, 434-438, 2002.

[47] Yau, J. K. F., Sorrell, C. C., *High- J_c $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2CuO_{10+x}$ tapes fabricated by electrophoretic deposition*, Physic C: Superconductivity, 282-287, 2563-2564, 1997.

[48] Tasses, J. V., Randall, C. A., *Electrophoretic deposition and sintering of thin/thick PZT film*, Journal of the European Ceramic Society, 19 (6-7), 955-958, 1999.

[49] Hasegawa, K., Kunugi, S., Tatsumisago, M., Minami, T., *Preparation of thick films by electrophoretic deposition using modified silica particles derived by sol-gel method*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 15, 243-249, 1999.

[50] Besra, L., Liu, M., *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)*, Progress in Materials Science, 52, 1-61, 2007.

[51] Van Tassel, J. J., Randall, C. A., *Mechanisms of electrophoretic deposition*, Proceedings of the 2nd International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and applications, Trans Tech Publications LTD.

[52] Everett, D. H., Basic principles of colloid science, Royal Society of Chemistry, Londres, 1988.

- [53] Zhitomirsky, I., *Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects*, Advances in colloid and interface science, 97, 279-317, 2002.
- [54] Hamaker, H. C., Verwey, E. J. W., *The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena*, Transactions of the Faraday Society, 36, 180-185, 1940.
- [55] Grillon, F., Fayeulle, D., Jeandin, M., *Quantitative image analysis of electrophoretic coatings*, Journal of Materials Science Letters, 11(5), 272-275, 1992.
- [56] Fukada, Y., Nagarajan, N., Mekky, W., Bao, Y., Kim. H.-S., *Electrophoretic deposition – mechanisms, myths and materials*, Journal of Materials Science, 39, 787-801, 2004.
- [57] <http://www.grorud.com>, acessado em 26 de junho de 2007.
- [58] <http://www.alu-info.dk/Html/alulib/modul/A00344.htm>, acessado em 26 de junho de 2007.
- [59] Almeida, E., Alves, I., Brites, C., Fedrizzi, L., *Cataphoretic and autophoretic automotive primers, a comparative study*, Progress in Organic Coatings, 46, 8-20, 2003.
- [60] Ulberg, Z. R., Sidorenko, A. I., *Colloid-chemical modification of film-forming paint materials*, Progress in Organic Coatings, 23, 115-154, 1993.
- [61] Haack, L. P., Holubka, J. W., *Influence of coating formulation variables and processing on the adhesion of melamine-crosslinked polyester primer to urethane-*

crosslinked epoxy electrocoat, Journal of Coatings Technology, 72 (905), 61-65, 2000.

[62] Tada, K., Onoda, M., *Electrophoretic deposition through colloidal suspension: A way to obtain nanostructured conjugated polymer film*, Synthetic Metals, 152, 341-344, 2005.

[63] Li, G., Martinez, C., Semancik, S., *Controlled electrophoretic patterning for polyaniline from a colloidal suspension*, Journal of the American Chemical Society, 127 (13), 4903-4909, 2005.

[64] Zhou, Y., Freitag, M., Hone, J., Staii, C., Johnson Jr, A. T., MacDiarmid, A. G., *Fabrication and electrical characterization of polyaniline-based nanofibers with diameter below 30 nm*, Applied Physics Letters, 83 (18), 3800-3802, 2003.

[65] Cohen, N., Thon, A., Zarbov, M., *Method for impregnation of conductive polymer into porous solid electrolyte capacitor anodes*, World Intellectual Property Organization, nr. 026364.

[66] Calvo, E. J., Bossi, M. L., Bronstein, L. A., Barbero, C. A., Trevani, L. N., Perez, T. E., Castro, P., *Method of using intrinsically conductive polymers with inherent lubricating properties, and a composition having an intrinsically conductive polymer, for protecting metal surfaces from galling and corrosion*, United States Patent nr. 20050176592.

[67] Shengguang, Q., Qinglin, C., Biye, R., Chaoyang, W., Xinxing, L., Zhen, T., *Corrosion protective performance of polyaniline/epoxy resin composite cathodic electrophoretic coating*, Tuliao Gongye, 36(7), 4-7, 10, 2006.

- [68] Yang, S. C., Brown, R., Racicot, R., Lin, Y., McClarnon, F., *Electroactive polymer for corrosion inhibition of aluminum alloys*, Polymer Preprints, 41 (2), 1776-1777, 2000.
- [69] http://www2.dupont.com/Powder/en_US/products/specialty/cormax.html
- [70] Bockris, J. M., *Comprehensive treatise of electrochemistry – vol.4*, Plenum Press, Nova York, 1980.
- [71] Song, G., Cao, C-N, Chen, S-H, *A study on transition of iron from active into passive state*, Corrosion Science 47 (2005) 323-339.
- [72] Bard, A. J., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker, Nova York, 1974
- [73] Moreira, A. H., Benedetti, A. V., Cabot, P. L., Sumodjo, P. T. A., *Electrochemical behaviour of copper electrode in concentrated sulfuric acid solutions*, Electrochimica Acta 38 (1993) 981-987.
- [74] Melendres, C. A., Tani, B. S., *Evidence for the presence of sulfate in the passive film on nickel in concentrated sulfuric acid solution*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 133, n. 5 1059-1060 (1987).
- [75] MacDougall, B., *Short Communication*, Corrosion Science, Vol. 28 n. 2 (1988) 211-216.
- [76] Ammar, I. A., Darwish, S., *Effect of halogens on passivity of nickel-I. Chloride ions*, Electrochimica Acta, 13 (1968) 781-796.
- [77] McCafferty, E., Hackerman, N., *Kinetics of iron corrosion in concentrated acidic chloride solutions*, Journal of the Electrochemical Society, 119 (1972) 999-1008.

- [78] Barcia, O. E., Mattos, O. R., Pebere, N., Tribollet, B., *Mass-transport study for the electrodisolution of copper in 1 M hydrochloric acid solution by impedance*, Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993) 2825-2832.
- [79] Crundwell, F. K., *The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions*, Electrochimica Acta, 37 (1992) 2707-2714.
- [80] Al-Rawashdeh, N. A. F., Maayta, A. K., *Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds*, Corrosion Science, 46 (2004) 1129-1140.
- [81] Saleh, R. M., Shams El Din, A. M., *Efficiency of organic acids and their anions in retarding the dissolution of aluminium*, Corrosion Science, 12, 689-697, 1972
- [82] Tadros, A. B., Abd-El-Nabey, B. A., *Inhibition of the acid corrosion of steel by 4-amino-3-hydrazino-5-thio-1,2,4-triazoles*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 246, 433-439, 1988.
- [83] Lee, H. P., Nobe, K., *Film formation and current oscillations in the electrodisolution of Cu in acidic chloride media*, Journal of the Electrochemical Society, 132 (5) (1985), 1031-1037.
- [84] Gunasekaran, G., Natarajan, R., Muralidharan, V. S., Palaniswamy, N., Apparao, B. V., *Inhibition by phosphonic acids – an overview*, Anti-Corrosion Methods and Materials, 44 (4) (1997) 248-259.
- [85] Rajendran, S., Apparao, B. V., Palaniswamy, N., *Corrosion inhibition by phenyl phosphonate and Zn^{+2}* , Anti-Corrosion Methods and Materials, 45 (3) (1998) 158-161.

- [86] Rajendran, S., Apparao, B. V., Palaniswamy, N., *Mechanism of inhibition of corrosion of mild steel by polyacrylamide, phenyl phosphonate and Zn^{+2}* , Anti-Corrosion Methods and Materials, 46 (2) (1999) 111-116.
- [87] Silva, J. E. P., Torresi, S. I. C., Torresi, R. M., *Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions*, Corrosion Science, 47 (2005) 811-822.
- [88] Marcus, P., Oudar, J., *Corrosion mechanisms in theory and practice*, Marcel Dekker, Nova York, 1995.
- [89] Huang, W. S., Humphrey, B. D., MacDiarmid, A. G., *Polyaniline, a novel conducting polymer – morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 82, 2385, 1986.
- [90] Diaz, A. F., Logan, J. A., *Electroactive polyaniline films*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 111, 111-114, 1980.
- [91] Zhu, H., Zhong, L., Xiao, S., Gan, F., *Accelerating effect and mechanism of passivation of polyaniline on ferrous metals*, Electrochimica Acta, 49, 5161-5166, 2004.
- [92] Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., *Electrochemistry: Principles, Methods and Application*, Oxford University Press Inc., Nova York, 1994.
- [93] Wolyneć, S., *Técnicas eletroquímicas em corrosão*, Edusp, São Paulo, 2003.
- [94] Mattoso, L. H. C., *Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades*, Química Nova, 19 (4) (1996) 388-399.
- [95] Perez, N., *Electrochemistry and corrosion science*, Ed. Kluwer Academic Publisher, Boston, 2004.

- [96] Araújo, W. S., Margarit, I. C. P., Ferreira, M., Mattos, O. R., Lima Neto, P., *Undoped polyaniline anticorrosive properties*, *Electrochimica Acta*, 46, 1307-1312, 2007.
- [97] Mattoso, L. H. C., *Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades*, *Química Nova*, 19 (4) (1996) 388-399.
- [98] Quillard, S., Louarn, G., Lefrant, S., MacDiarmid, A. G., *Vibrational analysis of polyaniline – a comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases*, *Physical Review*, 17, B50, 1994.
- [99] Neudeck, A. Pets, A., Dunsch, L., *The redox mechanism of polyaniline studied by simultaneous ESR-UV-vis spectroelectrochemistry*, *Synthetic Metals*, 107, 143-158, 1999.
- [100] Li, P., Tan, T. C., Lee, J. Y., *Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings*, *Synthetic Metals*, 88, 237-242, 1997.
- [101] Schauer, T., Joos, A., Dulog, L., Eisenbach, C. D., *Protection of iron against corrosion with polyaniline primers*, *Progress in Organic Coatings*, 33, 20-27, 1998.
- [102] Beard, B. C., Spellane, P., *XPS evidence of redox chemistry between cold rolled steel and polyaniline*, *Chemistry of Materials*, 9, 1949-1953, 1997.
- [103] Sarkar, P., De, D., Rho, H., *Synthesis and microstructural manipulation of ceramics by electrophoretic deposition*, *Journal of Materials Science*, 39, 819-823, 2004.
- [104] Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., Venkatachari, G., Trivedi, D. C., *Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating*, *Progress in Organic Coating*, 53, 297-301, 2005.

- [105] Özyilmaz, A. T., Erbil, M., Yazici, B., *Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy*, Progress in Organic Coatings, 51, 47-54, 2004.
- [106] Tanguy, J., Mermilliod, N., Hoclet, M., *Capacitive charge and noncapacitive charge in conducting polymer electrodes*, Journal of the Electrochemical Society, 134 (4), 795-802, 1987.
- [107] Rammelt, U., Reinhard, G., *Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals*, Progress in Organic Coatings, 21, 205-226, 1992.
- [108] Stankovic-Miskovic, V. B., *The mechanism of cathodic electrodeposition of epoxy coatings and the corrosion behaviour of the electrodeposited coatings*, Journal of the Serbian Chemical Society, 67 (5) 305-324, 2002.
- [109] Stankovic-Miskovic, V. B., Drazic, D. M., Teodorovic, M. J., *Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel*, Corrosion Science, 37 (2), 241-252, 1995.

7. Súmula Curricular

DADOS PESSOAIS

Gisela Ferraz Almada

Data do Nascimento: 17 de Setembro de 1977

Local: Rio de Janeiro, RJ – Brasil

EDUCAÇÃO

Graduação: Instituto Militar de Engenharia – IME – Rio de Janeiro
Engenharia Química
(1997-2001)

Pós-Graduação: Universidade de São Paulo – Instituto de Química
Mestrado em Química – Área: Físico-química (2005-2007)

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Fevereiro 2007 – Julho 2007	Estágio no Programa de Apoio ao Ensino (PAE), junto à disciplina: QFL 3200 – Princípios de Análise Química – IQ/USP
Fevereiro 2004 –	Gerente de Qualidade Empresa: 21º Depósito de Suprimento – Exército Brasileiro, São Paulo, SP - Brasil
Fevereiro 2002 – Fevereiro 2004	Chefe de Oficina de Fosfatização Empresa: Arsenal de Guerra de São Paulo – Exército Brasileiro, Barueri, SP - Brasil

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

- **Almada, G.F.**, Torresi, R.M., “*Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores*”, XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil. Abril de 2007.