Universidade de São Paulo
Instituto de Química

***Caracterização espectroscópica de blendas
condutoras de polianilina e a sua aplicação para
a proteção ativa contra a corrosão de metais***

José Eduardo Pereira da Silva

Tese de Doutorado

Prof.^a Dr.^a Susana I. Córdoba de Torresi

Orientadora

Prof.^a Dr.^a Márcia L. Arruda Temperini

Co-Orientadora

São Paulo

04 de junho de 2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005451

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Silva, José Eduardo Pereira da
S586c Caracterização espectroscópica de blendas condutoras de polianilina e a sua aplicação para a proteção ativa contra a corrosão de metais / José Eduardo Pereira da Silva. -- São Paulo, 2003.
158p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Torresi, Susana Inés Córdoba de
Co-orientador: Temperini, Márcia Laudelina Arruda

1. Espectroscopia vibracional 2. Eletroquímica I. T.
II. Torresi, Susana Inés Córdoba de, orientador III. Temperini, Márcia Laudelina Arruda, Co-orientador.

543.0858 CDD

**“Caracterização espectroscópica de
blendas condutoras de poli(anilina) e a
sua aplicação para a proteção ativa
contra a corrosão de metais”**

JOSÉ EDUARDO PEREIRA DA SILVA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Profa. Dra. SUSANA INÊS CORDOBA DE TORRESI
IQ USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
IQ – USP

Prof. Dr. OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR
IF – SC – USP

Profa. Dra. DEBORA GONÇALVES
IF – SC – USP

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI MATTOSO
EMBRAPA – São Carlos

SÃO PAULO
04 DE JUNHO 2003.

Dedico este trabalho aos meus pais, Ari e Magali, pelo exemplo de vida e dignidade; e aos meus tios, Luiz e Sueli, pela superação dos problemas que passaram com grande força.

Agradecimentos

À Prof.^a Dr.^a Susana I. Córdoba de Torresi pela sua orientação, amizade e confiança que depositou em mim ao longo desses anos.

À Prof.^a Dr.^a Márcia L. Arruda Temperini pela co-orientação e por ter me guiado quando precisava.

Ao Prof. Roberto Torresi pelas valiosas discussões na parte de proteção contra a corrosão.

Ao Prof. Oswaldo Sala pela convivência diária e por mostrar como se trabalha com empolgação.

Ao Laboratório de espectroscopia Molecular (LEM) pela acolhida e pela utilização do Renishaw Raman Imaging Microscope e do Bomem MB.

Ao Prof. Henrique Elsi Toma pela utilização do espectrofotômetro Guide Wave e do aparelho Shimadzu Infravermelho em modo microscópico. Em especial agradeço a Fauze Jacó Anaisse pela prontificação nestes experimentos.

Aos amigos do LEM e do Laboratório de Materiais Eletroativos pela paciência e ajuda quando sempre precisei.

Ao Pablo e Nora pela grande amizade e convivência que me enriquece todos os dias, e que nunca esquecerei.

Aos meus amigos Fernanda e Reinaldo que apesar de estarem tão longe (EUA), sempre me aconselham e sou grato. Agradeço a Fernanda também pela síntese e valiosas discussões do PPSA.

Aos demais amigos e funcionários do IQ-USP que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Fapesp pela bolsa de doutoramento concedida.

Resumo

Esta Tese apresenta a caracterização espectroscópica, eletroquímica e espectroeletroquímica de blendas condutoras de polianilina. Na primeira parte do trabalho foi realizada a caracterização dos materiais através das espectroscopias vibracionais Raman e infravermelho. Os resultados obtidos através da espectroscopia Raman ressonante indicaram que a conformação e a estrutura química do polímero condutor não sofrem mudanças dentro ou fora das matrizes isolantes. Além disso, demonstra-se que as diferenças de intensidade relativa entre as bandas em 574 e 607 cm^{-1} da polianilina dopada fornecem o grau da interação física entre os constituintes da blenda, sendo realizado também um estudo da relação entre a intensidade das bandas citadas e a condutividade das diferentes blendas obtidas. Na segunda parte do trabalho foi realizada a aplicação de blendas condutoras de polianilina para a proteção contra a corrosão do ferro e da liga de alumínio A2024. Os resultados obtidos mostraram a boa eficiência das blendas para esta finalidade, conforme comprovado pelas curvas de potencial de circuito aberto e a técnica de voltametria cíclica. Verificou-se que a proteção contra a corrosão depende diretamente da formação de um complexo passivante entre a blenda e o material metálico. Por outro lado, deve-se considerar a presença da barreira física causada pelas blendas, superior à existente quando se utiliza o polímero condutor puro, e que evita a penetração de ânions que promovem a degradação do material metálico.

Abstract

This work shows the spectroscopic, electrochemistry and spectroelectrochemistry characterization of conducting polyaniline blends. In the first part it was done the characterization of the materials by Raman and infrared vibrational spectroscopies. Using resonance Raman spectroscopy it can be observed that conducting polymer conformation and chemical structure does not changed inside or outside insulating matrices. It was also possible to check that the relative intensities of 574 and 607 cm^{-1} bands indicate the degree of physical interaction of polymers in the blends, moreover the relationship between intensity of mentioned bands and the conductivity was investigated. In second part it was studied the application of conducting blends for corrosion protection on iron and aluminum alloys A2024. Results obtained showed the good efficiency of these materials, proved by open circuit potential and cyclic voltammetry. It was observed that the protection depends on the formation passive of a film between the coating and the metallic material. On the other hand, the physical barrier of blends are better than pure conducting polymer and decreases the penetration of anions that promote the degradation of metallic materials.

Sumário

1- Objetivo.....	1
2- Introdução.....	2
2.1- Características gerais da polianilina (PANI).....	4
2.2- A solubilidade da PANI em meio orgânico- combinação dopante/solvente.....	6
2.3- Blendas Poliméricas.....	12
2.3.1- Miscibilidade e Compatibilidade.....	12
2.3.2- Preparação de Blendas Poliméricas.....	14
2.3.3- Preparação de Blendas Poliméricas Condutoras.....	15
2.3.4 - Blendas Poliméricas Condutoras de PANI Aspectos gerais.....	17
2.4- Caracterização Vibracional de Blendas Poliméricas.....	19
2.5- Estudos Espectroeletróquímicos de Polímeros Condutores.....	21
3- Parte Experimental.....	24
3.1- Síntese da PANI.....	24
3.2- Preparação das Blendas Condutoras de PANI.....	24
3.3- Instrumentação.....	27
4- Resultados e Discussão.....	30
4.1- Espectroscopia UV-VIS-infravermelho-próximo (NIR) das blendas de PANI.....	30

4.2- Caracterização de diferentes blendas de PANI através da espectroscopia Raman ressonante.....	32
4.3- Caracterização de diferentes blendas de PANI através da espectroscopia no infravermelho.....	54
4.4- Utilização de blendas condutoras de PANI contra corrosão do ferro e a liga de alumínio A2024.....	71
4.4.1- Introdução.....	71
4.4.2- Estudo sobre o uso de blendas de PANI como protetoras contra a corrosão do ferro.....	75
4.4.3- Estudo sobre o uso de blendas de PANI como protetoras contra a corrosão em ligas de alumínio A2024.....	100
4.4.4- A barreira física causada pelas blendas de PANI- Estudo através da espectroscopia Raman ressonante in-situ.....	105
4.5- Preparação e caracterização de blendas de polianilina com o Poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA).....	112
4.5.1- Introdução.....	112
4.5.2- Espectroscopia Raman ressonante ex-situ e microscopia óptica da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado.....	117
4.5.3- Voltametria cíclica da blenda PANI-CSA/PPSA e seu processo de dopagem.....	124
5- Conclusões.....	141
6- Referências Bibliográficas.....	144
7- Curriculum Vitae.....	156

Lista de Figuras

Figura 1- Reações de dopagem no poliacetileno.....	2
Figura 2- Estruturas de diferentes polímeros condutores.....	3
Figura 3- Processos de dopagem na PANI e as estruturas da esmeraldina no estado dopado.....	5
Figura 4- Estrutura geral dos poli(alquilenos fosfatos).....	9
Figura 5- Estrutura geral dos ésteres do ácido 5-sulfoisotálico.....	10
Figura 6- Forma esquemática da compatibilização de blendas.....	14
Figura 7- Esquema da célula eletroquímica para a obtenção dos espectros Raman em função do potencial aplicado (<i>in-situ</i>).....	28
Figura 8- Espectros UV-VIS-NIR da blenda PANI-CSA/PMMA preparada em <i>m</i> -cresol para diferentes proporções: (a) 1 %; (b) 5 %; (c) 10 % e (d) 20% de PANI-CSA.....	31
Figura 9- (a) Espectro Raman normal do PMMA puro; (b) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (1/99 % m/m) preparada em <i>m</i> -cresol e (c) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) preparada em <i>m</i> -cresol. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas. * bandas do <i>m</i> -cresol.....	34
Figura 10- Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) preparada em clorofórmio. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectro com a linha de base corrigida.....	36
Figura 11- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA preparada em <i>m</i> -cresol: (—) 20 % PANI-CSA e (---) 1 % PANI-CSA. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectro com a linha de base corrigida.....	37

Figura 12- (a) Espectro Raman normal do PS puro; (b) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PS (1/99 % m/m) preparada em <i>m</i> -cresol e (c) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PS (20/80 % m/m) preparada em <i>m</i> -cresol. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	39
Figura 13- (a) Espectro Raman normal do PS puro; (b) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PS (1/99 % m/m) preparada em <i>m</i> -cresol e (c) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PS (20/80 % m/m) preparada em <i>m</i> -cresol. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas. Faixa espectral entre 1080 e 1280 cm^{-1}	40
Figura 14- Espectros Raman ressonante <i>ex-situ</i> : (a) PANI-CSA pura; (b) Blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) e (c) Blenda PANI-CSA/PS (20/80 % m/m). $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	42
Figura 15- Micrografia óptica da blenda PANI-CSA/PMMA: (a) sem tratamento térmico e (b) depois do tratamento térmico de 100 °C por 4 horas.....	43
Figura 16- Espectros Raman ressonante <i>ex-situ</i> das blendas após tratamento térmico: (a) PANI-CSA/PMMA (1/99 % m/m) e (b) PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m). $\lambda_0 = 632,8$ nm.....	44
Figura 17- Espectros Raman ressonante <i>ex-situ</i> da blenda PANI-DBSA/EPDM (20/80 % m/m): (a) preparadas em clorofórmio e (b) preparada em xileno. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	45
Figura 18- Micrografias ópticas da blenda PANI-DBSA/EPDM: (a) e (b) preparadas em clorofórmio; (c) e (d) preparadas em xileno.....	47
Figura 19- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/HDPE: (a) 1 % de PANI-CSA e (b) 20 % de PANI-CSA. Filmes preparados por <i>casting</i> (droplet).....	48

Figura 20- Micrografia óptica da blenda PANI-CSA/HDPE: (a) 1 % de PANI-CSA e (b) 20 % de PANI-CSA. Filmes preparados por <i>dip coating</i>	49
Figura 21- Espectros Raman ressonante <i>ex-situ</i> da blenda PANI-CSA/HDPE: (a) 1% PANI-CSA e (b) 20 % de PANI-CSA. Filmes preparados por <i>casting</i> . $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	51
Figura 22- Espectros Raman ressonante <i>ex-situ</i> da blenda PANI-CSA/HDPE (a) 1% PANI-CSA e (b) 20 % de PANI-CSA. Filmes preparados por <i>dip coating</i> . $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	52
Figura 23- Histograma mostrando a relação da intensidade relativa das bandas 607/574 para as diferentes blendas e as respectivas condutividades desses materiais.....	53
Figura 24- Espectros infravermelhos: (a) PMMA puro, (b) PANI e (c) Blenda PANI/PMMA (20/80 % m/m).....	55
Figura 25- Espectros infravermelhos de subtração PANI/PMMA-(PMMA _x fc): (a) fc=1 e (b) fc=0,7189.....	56
Figura 26- Espectros infravermelhos em região reduzida (1665 a 1420 cm ⁻¹): (a) PANI e (b) PANI/PMMA-(PMMA _x fc).....	57
Figura 27- Espectros infravermelhos: (a) PS e (b) Blenda PANI/PS (20/80 % m/m).....	58
Figura 28- Espectros infravermelhos de subtração da blenda PANI/PS-(PS _x fc): (a) fc=1 e (b) fc=0,503.....	59
Figura 29- Espectros infravermelhos em região reduzida (1665 a 1420 cm ⁻¹): (a) PANI e (b) PANI/PS-(PS _x fc).....	60
Figura 30- Micrografias ópticas das blendas: (a) PANI/PMMA (20/80 % m/m) e (b) PANI/PS (20/80 % m/m).....	61

Figura 31- Espectro infravermelho da blenda PANI/PMMA (20/80 % m/m) obtido em modo microscópico.....	63
Figura 32- Espectros infravermelhos: (a) PANI-CSA pura, (b) subtração PANI-CSA/PMMA-(PMMAx _{fc}) e (c) PANI-CSA/PS-(PSx _{fc}).....	65
Figura 33- Espectros infravermelhos: (a) EPDM puro e (b) blenda PANI-DBSA/EPDM (20/80 % m/m).....	66
Figura 34- espectros infravermelhos: (a) PANI-DBSA tratada em xileno e (b) espectro de subtração da blenda PANI-DBSA/EPDM-EPDM.....	67
Figura 35- Espectros infravermelhos obtidos em modo de microscópio da blenda PANI-CSA/PMMA: (a) 20 %, (b) 50 % e (c) 80 % de polímero condutor.....	69
Figura 36- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PMMA: (a) 20 %, (b) 50 % e (c) 80 % de polímero condutor.....	70
Figura 37- Curvas de E_{ca} para o eletrodo de Fe sob diferentes condições, em solução 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ : (●) recoberto pela blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m), (▲) recoberto por PMMA puro e (—) sem cobertura.....	75
Figura 38- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) recobrindo um eletrodo de Fe: (a) antes do tratamento em solução corrosiva e (b) após tratamento na solução corrosiva 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	77
Figura 39- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m): (a) <i>in-situ</i> em -0,2 V sobre eletrodo de Au (b) após tratamento em solução corrosiva recobrindo um eletrodo de Fe. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	78
Figura 40- Esquema para o mecanismo de proteção contra a corrosão de Fe.....	79

Figura 41- Espectros Raman: (a) HCSA puro e (b) complexo Fe-CSA- Espectro com a linha de base corrigida. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$	80
Figura 42- Espectros infravermelhos: (a) HCSA puro, (b) filme passivante Fe-CSA formado sobre o eletrodo de ferro e (c) complexo Fe-CSA obtido quimicamente.....	82
Figura 43- Curvas de potencial de circuito aberto para eletrodos de Fe recobertos por blendas, em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$: (a) PANI-PPA/PMMA (20/80 % m/m) e (b) PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m). Posterior adição de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$	84
Figura 44- Curvas potenciodinâmicas de eletrodos de Fe em soluções ácidas: (a) $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCSA}$ e (b) $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HPPA}$	87
Figura 45- Curvas potenciodinâmicas de eletrodos de Fe em soluções corrosivas: (a) $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HPPA} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ e (b) $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCSA} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$	88
Figura 46- Curvas potenciodinâmicas de eletrodos de Fe recoberto pelas blendas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$: (a) PANI-PPA/PMMA (20/80 % m/m) e (b) PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m).....	89
Figura 47- Curvas potenciodinâmicas de eletrodos de Fe recoberto pelas blendas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$: (a) PANI-PPA/PMMA (20/80 % m/m) e B- PANI-CSA (ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m).....	89
Figura 48- Micrografias ópticas dos filmes passivantes obtidos por varredura anódica: (a) formado em solução 1 mol L^{-1} de HPPA e (b) formado em solução 1 mol L^{-1} de HCSA.....	90
Figura 49- Micrografias ópticas dos filmes passivantes obtidos por varredura anódica: (a) formado em solução 1 mol L^{-1} de HPPA + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ e (b) formado em solução 1 mol L^{-1} de HCSA + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$	91

Figura 50- Espectros Raman: (a) HPPA puro (b) complexo passivante Fe-PPA. $\lambda_0=632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	92
Figura 51- Curvas de potencial de circuito aberto para diferentes eletrodos metálicos recobertos pela blenda PANI-CSA/PMMA (20/80% m/m): (a) Fe em solução 1 mol L^{-1} de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, (b) Cu em solução 1 mol L^{-1} de HClO_4 (c) Pt em solução 1 mol L^{-1} de H_2SO_4	93
Figura 52- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) recobrindo o eletrodo de Fe, durante tratamento em solução corrosiva 1 mol L^{-1} $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl: (a) antes do tratamento, (b) 1 hora, (c) 2 horas, (d) 7 dias, (e) 17 dias e (f) 54 dias.....	96
Figura 53- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80%) recobrindo o eletrodo de Cu, durante tratamento em solução corrosiva 1 mol L^{-1} HClO_4 : (a) antes do tratamento, (b) 30 minutos, (c) 2 horas, (d) 7 dias, (e) 24 dias e (f) 54 dias.....	97
Figura 54- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80%) recobrindo o eletrodo de Pt, durante tratamento em solução corrosiva 1 mol L^{-1} H_2SO_4 : (a) antes do tratamento, (b) 1 hora, (c) 7 dias, (d) 25 dias e (e) 34 dias.....	98
Figura 55- Intensidade relativa das bandas $I_{\text{C-N}+\text{N}}/I_{\text{C-C}}$ para os espectros Raman ressonante em função do tempo de exposição, para a blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) recobrindo diferentes metais: (●) Fe, (▲) Cu e (■) Pt.....	99
Figura 56- Curvas de $E_{(\text{ca})}$ para o eletrodo formado pela liga de Al A2024 sob diferentes condições, em solução 10 mmol L^{-1} de H_2SO_4 : (●) recoberto pela blenda PANI-CSA/PMMA (5/95 % m/m), (▲) recoberto por PMMA puro e (—) sem cobertura.....	100

Figura 57- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (5/95 % m/m) recobrando um eletrodo formado pela liga de Al A2024: (a) antes do tratamento em solução corrosiva 10 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ por três dias e (b) após o tratamento na solução corrosiva. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	102
Figura 58- Espectros Raman <i>ex-situ</i> : (a) filme passivante (fissura na blenda), (b) fora da fissura na blenda, (c) composto formado entre o hidróxido de alumínio e HCSA, (d) HCSA puro e (e) PMMA puro. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.....	104
Figura 59- Espectros Raman ressonante <i>in-situ</i> da PANI-CSA pura obtidos em solução 1 mol L ⁻¹ de HCl sobre eletrodo de Au: (a) sem ligações cruzadas e (b) com ligações cruzadas. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.....	106
Figura 60- Espectros Raman ressonante <i>in-situ</i> da blenda PANI-CSA (sem ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m) obtidos em solução 1 mol L ⁻¹ de HCl sobre eletrodo de ouro: (a) -0,2 V, (b) +0,25 V, (c) +0,5 V e (d) +0,75V. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.....	108
Figura 61- Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1 mol L ⁻¹ de HCl sobre eletrodo de ouro: (—) PANI-CSA; (—) Blenda PANI-CSA/PMMA (20 /80 % m/m).....	109
Figura 62- Espectros Raman ressonante <i>in-situ</i> da blenda PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m) obtidos em solução 1 mol L ⁻¹ de HCl sobre eletrodo de ouro: (a) -0,2 V, (b) +0,25 V, (c) +0,5 V e (d) +0,75 V. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.....	111
Figura 63- Estruturas: (a) poli(sulfeto de fenileno) (PPS), (b) polianilina (PANI) e (c) poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA).....	113
Figura 64- Método de obtenção do PPSA.....	114
Figura 65- Estrutura do metil-(4-anilofenil)sulfeto.....	114

Figura 66- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (1/99 % m/m): (a) filme formado a partir de uma solução aquecida e (b) filme formado a partir de uma solução na temperatura ambiente.....	117
Figura 67- Espectros Raman ressonante <i>ex-situ</i> da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (1/99 % m/m): (a) regiões claras e (b) regiões escuras. $\lambda_0 = 632,8$ nm. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas. *picos plasma.....	118
Figura 68- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (20/80 % m/m): (a) filme formado a partir de uma solução aquecida e (b) filme formado a partir de uma solução na temperatura ambiente.....	119
Figura 69- Espectros Raman ressonante <i>ex-situ</i> da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (20/80 % m/m): (a) dentro da rede e (b) fora da rede. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas. *picos plasma.....	120
Figura 70- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (50/50 % m/m): (a) filme formado a partir de uma solução aquecida e (b) filme formado a partir de uma solução na temperatura ambiente.....	121
Figura 71- Espectros Raman ressonante <i>ex-situ</i> da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (50/50 % m/m): (a) regiões claras; (b) regiões escuras. $\lambda_0 = 632,8$ nm.....	122
Figura 72- Voltamogramas cíclicos do PPSA puro em solução 0,2 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ em acetonitrila. Eletrodo de referência: fio de Ag. 1 ^a varredura ----; 2 ^a varredura ---; 3 ^a varredura ---.....	126
Figura 73- Posicionamento dos ânions ClO ₄ ⁻ no PPSA proposta por Li e cols. [159].....	127
Figura 74- Voltamogramas cíclicos da blenda PANI-CSA/PPSA (1/99 % m/m) em solução 0,2 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ em acetonitrila. Eletrodo de referência: fio de Ag. 1 ^a varredura ----; 2 ^a varredura ---; 3 ^a varredura ---.....	130

Figura 75- Voltamogramas cíclicos da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m) em solução 0,2 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ em acetonitrila. Eletrodo de referência: fio de Ag. 1 ^a varredura ----; 2 ^a varredura ----; 3 ^a varredura ----.....	131
Figura 76- Voltamogramas cíclicos da blenda PANI-CSA/PPSA (50/50 % m/m) em solução 0,2 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ em acetonitrila. Eletrodo de referência: fio de Ag. 1 ^a varredura ----; 2 ^a varredura ----; 3 ^a varredura ----.....	132
Figura 77- Estrutura de ligações cruzadas entre as cadeias da polianilina proposta por Gènies e cols.[162].....	133
Figura 78- Voltamograma cíclico do crescimento da polianilina sobre um eletrodo de ouro recoberto por PPSA. Eletrodo de referência: ECS.....	134
Figura 79- Espectros de absorção UV-VIS-NIR <i>in-situ</i> em solução 0,2 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ em acetonitrila para diferentes potenciais: (a) PPSA e (b) blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 m% m/m). Eletrodo de referência: fio de Ag.....	135
Figura 80- Espectros Raman ressonante <i>in-situ</i> da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m) em solução 0,2 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ de acetonitrila para diferentes potenciais. λ_0 = 632,8 nm). Eletrodo de referência: fio de Ag.....	138
Figura 81- Espectros Raman ressonante <i>in-situ</i> da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m) em solução 1 mol L ⁻¹ HCl : (a) 1 ^a varredura, (b) 2 ^a varredura, (c) 3 ^a varredura e (d) 4 ^a varredura.....	140

Lista de Tabelas

Tabela 1- Preparação das diferentes blendas da polianilina.....	26
---	----

Abreviações

PANI- polianilina

BE- base esmeraldina

SE- sal de esmeraldina

NMP- N-metil pirrolidona.

HCSA- ácido canforsulfônico

HDBSA- ácido dodecilbenzeno sulfônico

IR- infravermelho

NIR- infravermelho-próximo

UV-VIS- ultravioleta-visível

CSA- ânion canforsulfonato

DBSA- ânion dodecilbenzeno sulfonato

DMSO- dimetil sulfóxido

HPPA- ácido fenilfosfônico

PMMA- poli(metacrilato de metila)

EPDM- terpolímero de etileno, propileno e etilideno norborneno

PVC- poli(cloreto de vinila)

PS- poliestireno

PE- polietileno

SEBS- copolímero tribloco de poli(estireno-etileno/butileno-estireno)

PVAC- poli(acetato de vinila)

THF- tetrahidrofurano

ITO- óxido de estanho dopado com índio

PPA- fenilfosfonato

DMF- dimetil formamida

HDPE- polietileno de alta densidade

E_{ca} - potencial de circuito aberto

PPS- poli(sulfeto de fenileno)

PPSA- poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina)

ν - estiramento vibracional

1- Objetivos

O objetivo da presente Tese de Doutorado é realizar a caracterização de blendas condutoras de polianilina através das espectroscopias vibracionais Raman e infravermelho, com o intuito de compreender as possíveis interações físicas ou químicas existentes entre os constituintes destes materiais, bem como estudar a relação entre as modificações espectrais e a homogeneidade dos sistemas. Além disso, pretende-se verificar a viabilidade da aplicação das blendas de polianilina para proteger materiais metálicos contra a corrosão e realizar estudos de caracterização espectroscópica e eletroquímica para elucidar os mecanismos de proteção envolvidos.

2- Introdução

Um polímero orgânico intrinsecamente condutor é aquele que possui as propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas de um metal; podendo manter também as propriedades mecânicas e processabilidade dos chamados polímeros convencionais [1,2]. As propriedades metálicas existentes são intrínsecas do material, que os diferencia dos polímeros condutores extrínsecos, que são meramente misturas físicas de um polímero não condutor com materiais condutores como as fibras metálicas ou o negro de fumo.

O primeiro polímero condutor intrínseco foi descoberto em 1977 [3,4]. Observou-se que a exposição do poliacetileno na forma isolante a agentes oxidantes ou redutores, como iodo ou sódio, provocou um drástico aumento na sua condutividade (de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para 10^2 a 10^3 S cm^{-1}) com a dopagem. O poliacetileno neutro isolante é convertido em um complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor). As reações que ocorrem no poliacetileno, também chamadas de reações de dopagem tipo *p* ou *n*, em analogia aos semicondutores clássicos, são mostradas na figura 1.

Figura 1- Reações de dopagem no poliacetileno

A instabilidade térmica e ambiental, além da insolubilidade e infusibilidade, do poliacetileno levou ao desenvolvimento de outros polímeros condutores, tais como a polianilina, polipirrol, politiofeno e poli(sulfeto de fenileno). A figura 2 mostra as estruturas de alguns polímeros condutores.

Figura 2- Estruturas de diferentes polímeros condutores

2.1- Características gerais da polianilina (PANI)

Dentre os vários polímeros condutores existentes, a polianilina (PANI) tem recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e altos níveis de condutividade [5-14]. Estas vantagens têm viabilizado várias aplicações tecnológicas, desenvolvidas inclusive industrialmente [15-18].

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

onde y e $1-y$ constituem as unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas. Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina (forma reduzida), esmeraldina (forma semi-oxidada), e pernigranilina (forma oxidada) quando y for igual a 1; 0,5 e 0, respectivamente.

No processo de dopagem ácida da PANI não ocorre mudança no número de elétrons da cadeia polimérica e conseqüentemente, no estado de oxidação do polímero, ao contrário do que ocorre com o poliacetileno. A polianilina sofre uma mudança de base esmeraldina (BE) para sal de esmeraldina (SE), através da protonação do polímero em solução aquosa ácida [5,12,19,20].

A figura 3 mostra o processo de dopagem e as possíveis formas da esmeraldina quando dopada. A condutividade da polianilina aumenta cerca de 10 ordens de grandeza ($\sigma = 1-5 \text{ S cm}^{-1}$ na pastilha prensada) [1,9] em relação ao polímero não dopado.

Figura 3- Processos de dopagem na PANI e as estruturas da esmeraldina no estado dopado.

A PANI, na forma de sal de esmeraldina, pode ser obtida como pó, através da polimerização química da anilina, utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes (KIO_3 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) em meio aquoso ácido (H_2SO_4 , HClO_4 , HCl). A combinação mais utilizada consiste na mistura de persulfato de amônio em solução aquosa de HCl [5,21-25].

A PANI pode ser também sintetizada eletroquimicamente na forma de filmes sobre eletrodos de diferentes materiais (Pt, Au, carbono vítreo, semicondutores ou vidros condutores) em vários meios ácidos [19,26-29], através

da oxidação eletroquímica da anilina, seja por imposição de um potencial, uma corrente ou por sucessivas varreduras de potenciais.

Existem vantagens e desvantagens na utilização de cada tipo de síntese. Na eletropolimerização, não se necessita de agentes oxidantes e a obtenção de filmes finos facilita a caracterização espectroscópica *in-situ*. No entanto, quando se necessita de uma maior quantidade de material, bem como de cadeias poliméricas com massas moleculares maiores, como ocorre em certas aplicações tecnológicas, o método químico é o mais recomendado.

2.2- A solubilidade da PANI em meio orgânico- combinação dopante/solvente

Uma grande limitação encontrada para a forma condutora da PANI (sal de esmeraldina) é a sua insolubilidade na maioria dos solventes, quando dopada com ácidos minerais como HCl, H₂SO₄, HClO₄, etc. Para estudos de caracterização e processamento, é necessário transformar o polímero para a forma de base esmeraldina (BE), onde a PANI é um pó azul escuro e solúvel em N-metil pirrolidona (NMP).

Uma maneira de resolver o problema da solubilidade da PANI em sua forma dopada tem sido a utilização de ácidos orgânicos funcionalizados ao invés dos ácidos minerais no processo de dopagem, obtendo-se assim, um polímero solúvel em vários solventes orgânicos. A possibilidade de solubilizar a PANI dopada é de relevante importância para o desenvolvimento de blendas condutoras por meio da mistura de soluções, como será discutido adiante.

Em 1992 foi mostrado por Cao e cols. [30] que a polianilina, depois da completa protonação por ácidos orgânicos funcionalizados, como os ácidos canforsulfônico (HCSA) ou dodecilbenzeno sulfônico (HDBSA), tornava-se solúvel em solventes como o *m*-cresol, xileno e ácido fórmico. Além do aumento na solubilidade da PANI na forma de pó, os filmes formados a partir destas soluções apresentaram um aumento na condutividade de até duas ordens de magnitude ($100\text{--}400 \text{ S cm}^{-1}$), quando comparado à condutividade de filmes de PANI dopados com HCl [31,32].

Posteriormente, MacDiarmid e Epstein [33] introduziram o conceito de dopagem secundária, que foi definido como o tratamento de um polímero já dopado, por um solvente, denominado de dopante secundário. Este processo provoca no polímero um aumento na sua condutividade de várias ordens de magnitude e mudanças no seu espectro eletrônico, na sua viscosidade e freqüentemente, no grau de cristalinidade.

Foi demonstrado que a magnitude da dopagem secundária dependia da escolha correta dos dopantes. Diversos autores [34-36], verificaram que a combinação polianilina/ácido canforsulfônico/clorofórmio apresentou uma condutividade de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, enquanto, a combinação polianilina/ácido canforsulfônico/*m*-cresol apresentou uma condutividade de 200 S cm^{-1} . A justificativa para este efeito é uma mudança na conformação da cadeia polimérica que passa de enovelada para estendida ao se utilizar um solvente fenólico. Esta explicação é baseada nos dados experimentais de aumento da viscosidade da solução polímero-dopante secundário e no aumento da cristalinidade observado através da difração de raios X. Outra característica apresentada pelo polímero

dopado secundariamente é a intensa absorção no infravermelho-próximo, atribuída à formação de portadores de carga livres deslocalizados, responsáveis pelo aumento na condutividade. Como será apontado mais adiante, a espectroscopia Raman ressonante mostra que também existem mudanças estruturais nas cadeias poliméricas da polianilina neste processo.

Os ácidos funcionalizados, representados por $R-SO_3H$ (onde R é um grupo orgânico polar ou apolar), atuam como surfactantes. Sua interação com o polímero ocorre pelo grupo $-SO_3H$ e com o solvente pelo grupo orgânico R. O fator chave para a interação do solvente com o grupo orgânico R do ácido funcionalizado é a polaridade das espécies. A polianilina dopada com o HDBSA, que possui o grupo $R = CH_3(CH_2)_{11}(C_6H_4)-$ com características apolares, tende a interagir fortemente com solventes também apolares ou menos polares como tolueno, xileno, clorofórmio, etc., contrariamente ao que ocorre quando o dopante é o HCSA, que não possui cadeia alquílica e a interação ocorre fortemente com solventes polares como o *m*-cresol [33].

Cao e cols. [37] classificaram os solventes que interagem com os ácidos orgânicos funcionalizados em dois grupos: o primeiro contendo solventes capazes de formar pontes de hidrogênio com o ácido ou o próprio polímero condutor e que inclui os crésois, fenóis, trifluoroetanol, dimetil sulfóxido (DMSO), NMP, ácido fórmico, entre outros; e o segundo grupo contendo solventes com uma menor ou nenhuma capacidade de formar pontes de hidrogênio, como o tolueno, xileno, decalina, clorobenzenos.

Outros agentes protonantes que possibilitaram a solubilização da PANI são os poli(alquilenos fosfatos) [38,39], cuja a estrutura é mostrada na figura 4.

Figura 4- Estrutura geral dos poli(alquilenos fosfatos)

A protonação da base esmeraldina em solução de NMP foi estudada utilizando poli(alquilenos fosfatos) com diferentes comprimentos de $(\text{CH}_2)_n$ ($n=5-8$). Foi observado, através da espectroscopia UV-VIS-NIR, que o melhor grau de protonação foi obtido para soluções contendo o poli(pentametileno fosfato) e gradualmente diminuía com o aumento das cadeias alquílicas. Uma explicação para este fenômeno está relacionada ao maior tamanho do dopante, que não conseguiria penetrar com facilidade na rede polimérica.

Uma tentativa de se observar as propriedades singulares da PANI dopada em ácidos funcionalizados ou ésteres poliméricos de ácidos fosfóricos e dissolvida com solventes fenólicos foi realizada a utilização de álcoois fluorados como solvente. Hopkins e cols. [40] descobriram que os álcoois fluorados possuíam caráter tão ácido quanto o *m*-cresol e que podiam dissolver a PANI tanto na forma protonada como desprotonada.

Bajer e cols. [41] realizaram um estudo espectroscópico da polianilina dopada com três agentes protonantes diferentes: ácido fenilfosfônico (HPPA), ácido canforsulfônico (HCSA) e poli(alquilenos fosfatos). Através da espectroscopia UV-VIS-NIR, os autores mostraram a influência do método e do tempo de protonação na condutividade do polímero condutor. Um maior grau de deslocalização eletrônica foi observado utilizando o ácido fenilfosfônico combinado com o hexafluoro-2-propanol. O uso dos poli(alquilenos fosfatos) quando combinados com um álcool fluorado também proporcionou certa deslocalização eletrônica, porém de menor magnitude do que a observada com outros dopantes.

Rannou e cols.[42] realizaram um estudo utilizando diferentes álcoois fluorados e uma variedade de dopantes. Várias combinações proporcionaram um aumento de portadores de carga na PANI, e como conseqüência, foram observados maiores níveis de condutividade.

Posteriormente, iniciou-se a utilização de ésteres do ácido 5-sulfoisoftálico como agente protonante [43,44], cuja estrutura é mostrada na figura 5.

Figura 5- Estrutura geral dos ésteres do ácido 5-sulfoisoftálico

A PANI protonada com os ésteres ácidos mostrou-se solúvel em diversos solventes como o hexafluoro-2-propanol, *m*-cresol e ácido dicloroacético. As amostras que se apresentaram mais condutoras ($\sim 85 \text{ S cm}^{-1}$) foram obtidas para o sistema PANI/ di(2-butoxietil) 5-sulfoisoftálico/ ácido dicloroacético [45].

A vantagem da utilização desta classe de dopante é que eles melhoram as propriedades mecânicas do polímero, devido às suas próprias propriedades plastificantes. Foi mostrado que os filmes preparados utilizando-se estes dopantes multifuncionais [45] (plastificante+agente protonante) podiam ser estirados até 28 % de seu tamanho original, fato não observado ao utilizar ácidos orgânicos funcionalizados.

2.3- Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas podem ser definidas de uma forma simples como a mistura de dois ou mais polímeros de natureza química diferente [46,47].

Sob o ponto de vista industrial, blendas poliméricas completam a deficiência em preço e desempenho de homopolímeros existentes, com um baixo investimento de capital. Outra grande vantagem das blendas poliméricas é o menor período de tempo necessário e esforços para a sua obtenção em comparação com a síntese e desenvolvimento de um novo polímero.

Sob o ponto de vista acadêmico, a pesquisa associada a blendas poliméricas é multidisciplinar, fazendo uso dos conhecimentos de química e física, o que inclui tópicos como a termodinâmica, as ciências das interfaces, a reologia, a morfologia, o processamento, entre outros.

2.3.1- Miscibilidade e Compatibilidade

Para descrever a homogeneidade e/ou heterogeneidade das blendas, ou seja, o grau de mistura dos polímeros constituintes destes materiais deve-se utilizar o conceito de miscibilidade [48].

O termo miscível é relacionado para descrever blendas que são homogêneas em um nível molecular. Estes materiais possuem uma única fase e uma única temperatura de transição vítrea. As blendas miscíveis possuem diferentes interações químicas específicas entre os homopolímeros, dentre as quais as mais comuns são as pontes de hidrogênio.

As blendas parcialmente miscíveis são materiais que mostram homogeneidade em algumas temperaturas e separação de fase para outras e podem se tornar miscíveis, desde que um dos constituintes esteja em baixas concentrações. Blendas parcialmente miscíveis possuem duas temperaturas de transição vítrea, cujos valores encontram-se entre as temperaturas vítreas dos polímeros isolados.

As blendas imiscíveis exibem fraca interação entre os polímeros e apresentam, desta forma, duas fases. As blendas imiscíveis mostram duas temperaturas de transição vítrea, similares a aquelas dos polímeros isolados.

O termo compatibilidade tem sido utilizado para designar blendas poliméricas mecanicamente processáveis que não exibem grande separação de fase e/ou oferecem propriedades desejáveis e de interesse comercial [47,48].

A compatibilidade entre os componentes das misturas poliméricas imiscíveis é de grande importância para o desempenho da blenda em aplicações tecnológicas. É freqüente tentar-se melhorar a resistência ao impacto de polímeros rígidos que já possuem uma série de características convenientes, exceto a fragilidade, por meio da dispersão no polímero com um componente macio, elástico e cujas partículas atuem como regiões de distribuição das tensões, através da divisão da força aplicada em forças menores, evitando, assim, que as fraturas se propagem, e aumentando a resistência ao impacto [49].

Outra maneira de melhorar as propriedades de blendas imiscíveis é aumentar a adesão interfacial entre os polímeros na mistura através da utilização de um agente compatibilizante, obtendo-se, assim, uma melhor afinidade química entre os componentes do material obtido, conforme mostrado na figura 6.

Figura 6- Forma esquemática da compatibilização de blendas

2.3.2- Preparação de Blendas Poliméricas

A preparação das blendas poliméricas é feita principalmente através de dois métodos: a- através da fusão e mistura dos constituintes em uma extrusora; b- utilizando um solvente ou uma mistura de solventes para solubilizar os polímeros, permitindo uma mistura íntima entre os constituintes.

No primeiro caso, a principal vantagem é a não utilização de solventes, o que diminui custos na compra e na posterior eliminação dos mesmos. Por outro lado, o controle inadequado da temperatura pode ocasionar a degradação dos materiais. No segundo caso, a maior vantagem é a possibilidade de preparação da blenda sem aquecimento, o que evita risco de degradação dos materiais, mas existe o problema ecológico, quanto à eliminação do solvente.

2.3.3- Preparação de Blendas Poliméricas Condutoras

As blendas poliméricas condutoras são preparadas combinando um polímero isolante ou copolímero com um polímero intrinsecamente condutor [50,51]. Os polímeros condutores mais comumente usados são: o polipirrol, o politiofeno, a polianilina e seus derivados. A seguir são descritos alguns métodos de preparação das blendas condutoras.

As blendas poliméricas condutoras podem ser preparadas eletroquimicamente através da imersão de um eletrodo recoberto por um polímero isolante em uma solução contendo o monômero do polímero condutor e o eletrólito suporte, sendo em seguida aplicado um potencial, corrente ou varreduras sucessivas de potencial para iniciar a polimerização [52-56]. Blendas eletropolimerizadas de PANI com PMMA obtidas por Karakisa e cols. [56] foram caracterizadas por diversas técnicas como voltametria cíclica, condutividade, espectroscopia de absorção no UV-VIS e microscopia eletrônica de varredura. Foi mostrado que o material obtido pode ser utilizado na detecção de amônia na faixa de concentração de 1 a 0,1 %. A principal desvantagem deste tipo de método é que a quantidade e a forma do material produzido é limitada pelo tamanho e a forma do eletrodo de trabalho.

Um método muito comum de preparação de blendas condutoras consiste na dissolução dos componentes que irão formar a blenda em um solvente ou uma mistura de solventes comuns e a posterior mistura das soluções obtidas [30,57-59]. Outra rota existente é a mistura do polímero condutor com o polímero isolante em um reator, eventualmente com o aumento da temperatura, o que oferece a vantagem da não utilização de solventes na preparação do material [60,61].

A obtenção de blendas condutoras também pode ser feita adicionando-se o monômero em uma solução contendo o polímero isolante e um agente oxidante, o que acarreta ao mesmo tempo a obtenção do polímero condutor e formação da blenda [62]. Filmes do material são obtidos evaporando-se o solvente utilizado como meio na polimerização.

A polimerização interfacial é outra forma de se preparar blendas condutoras. Com este método é necessário um sistema com duas fases: uma contendo a solução do polímero isolante e o monômero (fase orgânica) e a outra contendo um agente oxidante (fase aquosa). O monômero difunde-se para a interface, onde a polimerização oxidativa ocorre. Através deste método foram obtidas blendas de polipirrol com Nafion [63] ou poli(metacrilato de metila) [64].

Outra maneira de se preparar blendas condutoras é a introdução do oxidante em uma matriz polimérica isolante, que é posteriormente exposta a vapores do monômero. Usando este método foram preparadas blendas de polipirrol com celulose [65], com poli(etileno-tereftalato) [66] ou com Náilon [67]. Recentemente [68], esta mistura do oxidante com um polímero isolante foi feita mecanicamente, sendo obtidas blendas de polipirrol e EPDM, através da impregnação com CuCl_2 na matriz isolante.

2.3.4 - Blendas Poliméricas Condutoras de PANI- Aspectos gerais

Diversos trabalhos têm sido destinados a fabricação de blendas de polianilina utilizando uma série de polímeros chamados de convencionais ou industriais, como poli(metacrilato de metila) (PMMA) [30], poli(cloreto de vinila) (PVC) [69], poliestireno (PS) [70], polietileno (PE) [71], poli(cloropropeno) [72], SEBS [73] (um copolímero tribloco de poli(estireno-etileno/butileno-estireno)), acetato de celulose [74] e EPDM [75,76].

Blendas da PANI dopada com ácidos orgânicos funcionalizados e polímeros isolantes como o PMMA ou PE foram obtidas através da dissolução de ambos polímeros (isolante e condutor) em solventes como *m*-cresol, clorofórmio e xileno [30]. A escolha correta do solvente dependeu essencialmente do contra-íon que está incorporado na PANI como dopante. O mesmo procedimento foi feito também para se obter blendas da PANI dopada com o PS [59,60] ou acetato de celulose [61].

O principal problema da utilização do *m*-cresol na preparação de blendas de PANI é que grande quantidade de solvente permanece no material, fato que torna mais complicada a caracterização do material e muitas vezes, limita a sua aplicação prática devido a problemas ambientais decorrentes.

Hopkins e cols. [40] e Fraysse e cols. [74] propuseram, então, a utilização de álcoois fluorados, como o hexafluoro 2-propanol como novo solvente para a solubilização e processamento da PANI-CSA e blendas de PANI-CSA/acetato de celulose. Este solvente mostra a vantagem de sua fácil remoção para a formação de filmes.

O baixo limite de percolação e o contínuo aumento da condutividade em função da quantidade de material condutor são particularmente importantes. Como resultado desta combinação, blendas condutoras podem ser obtidas com níveis controlados de condutividade e com propriedades mecânicas da matriz polimérica isolante mantidas [77-80]. Os baixos valores do limite de percolação são particularmente importantes para assegurar a transparência das blendas condutoras da PANI, devido aos altos coeficientes de extinção observados para a PANI em sua forma dopada.

A utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão na caracterização de blendas de PANI-CSA/PMMA [79] indicou a existência de “pontes” conectando ilhas condutoras de polianilina dentro da matriz isolante. Estas pontes formam uma rede, que é mais ou menos densa, conforme a quantidade de polímero condutor na blenda. A presença desses caminhos condutores também foi proposta por Jousseume e cols. [59,81] para explicar as propriedades elétricas das blendas de PANI-CSA/poliestireno.

A estabilidade de blendas de polianilina com PMMA, acetato de celulose e poliestireno foi estudada em trabalhos prévios para verificar a função da temperatura e do tempo de exposição ao meio ambiente [82,83]. Para amostras expostas ao meio ambiente durante seis anos, observou-se um aumento da condutividade durante os primeiros dois anos e uma sucessiva diminuição de uma a duas ordens de magnitude após esse tempo. Os autores justificaram o aumento inicial da condutividade devido a migração das moléculas do dopante (não envolvidas inicialmente no processo de protonação) da matriz isolante para o polímero condutor.

2.4- Caracterização Vibracional de Blendas Poliméricas

Quando vibrações moleculares resultam em uma variação no momento de dipolo, como consequência de uma mudança na distribuição eletrônica nas ligações, é possível estimular transições entre os níveis de energia através da interação com a radiação eletromagnética de frequência apropriada que é absorvida ou emitida [84]. Na espectroscopia no infravermelho ocorrem estas transições desde que a variação no momento de dipolo possua a mesma frequência da radiação excitante.

A *espectroscopia vibracional no infravermelho* é vastamente utilizada na caracterização de blendas poliméricas e a interação entre os constituintes que formam a blenda tem sido explorada [85-89]. Dentre as interações que envolvem estes materiais, uma das que mais chamam a atenção é a ligação por pontes de hidrogênio. A presença deste tipo de interação pode afetar diversos modos vibracionais, como estiramentos -OH, C=O e -NH-, entre outros.

O espectro infravermelho de uma blenda imiscível mostra-se igual à soma dos espectros dos constituintes isolados. Entretanto, para uma blenda miscível devem haver diferenças entre o espectro do novo material obtido e a soma dos espectros dos polímeros isolados. Estas diferenças têm sua origem nas interações químicas existentes na blenda, podendo ser observadas através de deslocamentos, mudanças de intensidade e alargamento de bandas.

A dependência entre a miscibilidade e o solvente empregado na preparação de blendas do tipo poli(acetato de vinila) (PVAC)/PMMA foi também monitorada através da espectroscopia no infravermelho [90]. Observou-se que o clorofórmio favorece a miscibilidade da blenda e consideráveis diferenças são

mostradas entre o espectro infravermelho do PMMA isolado e o espectro da diferença entre PMMA/PVAC e PVAC, contrariamente ao que foi verificado quando utilizou-se tetrahidrofurano (THF) para a obtenção da blenda.

A *espectroscopia Raman* pode ser compreendida como a detecção da luz inelasticamente espalhada através de moléculas que interagem com uma radiação incidente monocromática [91,92]. Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria certa fração da radiação é espalhada elasticamente (Espalhamento Rayleigh) quando não se verifica mudança na frequência da mesma, entretanto, uma pequena fração da radiação interage inelasticamente e é espalhada com uma frequência diferente (Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes).

Recentemente, a técnica da microscopia Raman tem se apresentado como uma ferramenta eficaz na caracterização de blendas poliméricas. Ward e Mi [93] realizaram um estudo sobre a miscibilidade de blendas do tipo Fenoxi/PMMA. Uma forte dependência entre a miscibilidade e a forma de obtenção do material foi observada. Neste trabalho, a blenda mostrou-se imiscível quando se utilizou clorofórmio para solubilizar os constituintes poliméricos, fato justificado pela ausência de mudanças nos espectros Raman, que mostraram unicamente a proporção de cada polímero na blenda através da intensidade relativa das bandas de cada polímero. Quando a blenda foi obtida fundindo-se ambos os polímeros, verificaram-se modificações nos espectros Raman, como o deslocamento da banda atribuída ao estiramento C=O que é tipicamente uma indicação de interação química em blendas.

Na caracterização de blendas poliméricas condutoras por espectroscopia Raman, deve ser considerado o fato dos polímeros condutores apresentarem coloração, acarretando o chamado efeito Raman ressonante [94,95]. Este efeito ocorre quando a radiação excitante utilizada coincide ou está próxima a uma frequência própria de uma transição eletrônica do material em estudo. O espectro Raman ressonante é caracterizado principalmente pela intensificação seletiva das bandas. Este tipo de efeito é observado para a polianilina (verde na forma condutora), quando se utilizam radiações na região do visível.

Para a interpretação adequada dos espectros Raman de blendas poliméricas condutoras, deve-se considerar tanto a intensificação das bandas do polímero condutor devido ao efeito Raman ressonante, quanto da quantidade dos polímeros constituintes na blenda.

2.5- Estudos Espectroeletroquímicos de Polímeros Condutores

Desde a descoberta da natureza redox dos polímeros condutoras, várias técnicas têm sido utilizadas tanto para promover as reações de dopagem quanto para a caracterizar o polímero dopado.

Em estudos espectroeletroquímicos, as mudanças induzidas através de processos eletroquímicos são registradas e analisadas com técnicas espectroscópicas como UV-VIS-NIR, Raman, FTIR e EPR em combinação com técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica [96-102].

Os experimentos espectroeletroquímicos de UV-VIS-NIR são normalmente realizados no modo de transmissão utilizando eletrodos transparentes de ITO

(óxido de estanho dopado com índio). Por outro lado, a investigação através da espectroeletroquímica Raman pode ser feita depositando o polímero em praticamente qualquer tipo de eletrodo (platina, ITO, carbono vítreo, entre outros).

Uma das desvantagens da espectroscopia Raman nestes experimentos é que os polímeros condutores mostram, em alguns casos, fluorescência, entretanto, este problema pode ser resolvido utilizando uma radiação excitante em que ocorra o efeito Raman ressonante. Neste caso as bandas dos polímeros condutores passam a adquirir alta intensidade, sendo possível a análise dos espectros [103].

Os estudos espectroeletroquímicos através da espectroscopia no infravermelho são mais difíceis experimentalmente do que os realizados através da espectroscopia Raman. Estes experimentos são realizados no modo de reflexão, devido aos grandes problemas encontrados na preparação de um eletrodo de trabalho transparente na região do infravermelho. Outro problema é a aparecimento das bandas do eletrólito suporte e do solvente que interferem de uma forma considerável na interpretação dos resultados.

A resposta eletroativa da polianilina em meio aquoso ou não aquoso combinada com a existência de grupos cromóforos, nos diferentes estados de oxidação e protonação da PANI, faz deste polímero um excelente material para estudos espectroeletroquímicos. Como já é conhecido, o voltamograma cíclico da PANI em meio aquoso ácido mostra usualmente dois processos de oxi-redução. O primeiro é associado a interconversão entre as formas leucoesmeraldina-esmeraldina, e o segundo, indica a transição esmeraldina-vernigranilina. Em potenciais acima do segundo pico de oxidação (em torno de 750 mV vs ECS), a

polianilina sofre degradação por hidrólise. Esta degradação provoca o aparecimento de um processo eletroquímico intermediário no voltamograma que pode ser atribuído a uma série de eventos como: par quinona/hidroquinona ou à formação de oligômeros. Por outro lado, o mesmo polímero condutor pode ser polarizado acima do segundo pico de oxidação em solução não aquosa, sem que haja significativa decomposição [104].

3- Parte Experimental

3.1- Síntese da PANI

A PANI foi obtida através da oxidação química da anilina em solução aquosa de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando persulfato de sódio como agente oxidante. As concentrações de monômero e oxidante foram $0,54$ e $0,17 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

O polímero obtido foi desprotonado em solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NH_4OH . A PANI desdopada em forma de pó foi obtida após filtração e secagem a vácuo a 30°C durante 10 h. O material foi novamente protonado em uma solução aquosa $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCSA ou em soluções alcoólicas dos ácidos HDBSA e HPPA. A PANI dopada na forma de pó foi obtida após filtração e secagem a vácuo, similarmente ao que foi realizada para a obtenção do polímero na forma básica.

3.2- Preparação das Blendas Condutoras de PANI

As blendas de PANI-CSA/PMMA foram preparadas dissolvendo-se a polianilina dopada em *m*-cresol ou CHCl_3 e misturando-se com o poli(metacrilato de metila) (Aldrich) também dissolvido em *m*-cresol ou CHCl_3 , sob agitação constante até homogeneização do sistema. As blendas de PANI (desdopada)/PMMA foram obtidas de forma similar, entretanto, as soluções foram preparadas unicamente em *m*-cresol. As blendas de PANI-PPA/PMMA foram

preparadas utilizando-se hexafluoro 2-propanol como solvente, seguindo-se o mesmo método de preparação já utilizado para a obtenção das outras blendas.

Para a preparação das blendas de PANI-CSA/PS e PANI/PS, o procedimento diferiu um pouco, já que o poliestireno foi dissolvido em *m*-cresol a 100 °C, fato que não era necessário na obtenção das blendas condutoras com o PMMA.

As blendas de PANI-CSA/PE foram preparadas através da mistura de uma solução do polímero condutor em *m*-cresol com uma solução de polietileno (high density, Aldrich) em decalina e *m*-cresol, sob agitação constante a 100 °C. Foram obtidos filmes dessas soluções também por evaporação.

As blendas de PANI-DBSA/EPDM foram sintetizadas dissolvendo-se o polímero condutor e isolante em xileno e/ou clorofórmio, respectivamente. De maneira similar ao poliestireno, para se solubilizar o EPDM, também houve a necessidade de aquecimento em torno de 100 °C.

As blendas de PANI-CSA/PPSA (desdopado) foram obtidas misturando-se soluções da PANI-CSA em *m*-cresol e o PPSA em dimetil formamida (DMF) com o auxílio de aquecimento em torno de 100 °C. A proporção de *m*-cresol/DMF na solução foi de 1:5 v/v.

Em todos os casos foram preparadas soluções com diferentes proporções de polímero condutor e isolante para as blendas, sendo obtidos filmes em substratos de vidro por evaporação com o auxílio de uma lâmpada (~200 °C).

Com o intuito de facilitar a compreensão da preparação das blendas também é mostrada a seguir na tabela 1 como foram obtidos os diferentes materiais.

Parte Experimental

	PANI/PMMA						PANI/PS						PANI/EPDM						PANI/PE						PANI/PPSA					
Dopante utilizado para a polianilina	CSA		PPA		DBSA		CSA		PPA		DBSA		CSA		PPA		DBSA		CSA		PPA		DBSA		CSA		PPA		DBSA	
	X		X				X										X		X						X					
Solvente utilizado na preparação de cada blenda	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
	X	X	X				X						X		X				X		X				X					X
Método de preparação	Mistura das soluções do polímero condutor e do polímero isolante sem aquecimento.						Prévia dissolução do poliestireno no solvente com o auxílio de aquecimento a 100 °C e posterior mistura à temperatura ambiente com a solução do polímero condutor.						Prévia dissolução do EPDM no xileno ou clorofórmio com o auxílio de aquecimento a 100 °C e posterior mistura à temperatura ambiente com a solução do polímero condutor.						Mistura da solução de PANI-CSA em <i>m</i> -cresol com uma solução aquecida de polietileno em decalina e <i>m</i> -cresol a 100 °C.						Mistura da solução de PANI-CSA em <i>m</i> -cresol com uma solução de PPSA em DMF e <i>m</i> -cresol.					
Modo de secagem para a obtenção de filmes	Secagem com lâmpada ou utilizando estufa a vácuo (40-50 °C).						Secagem com lâmpada ou utilizando estufa a vácuo (40-50 °C).						Secagem com lâmpada.						Secagem com lâmpada.						Secagem com lâmpada.					

1- *m*-cresol, 2- clorofórmio, 3- hexafluoro 2-propanol, 4- xileno, 5- decalina, 6- dimetil-formamida

Tabela 1- Preparação das diferentes blendas da polianilina

3.3- Instrumentação

As blendas foram caracterizadas através da espectroscopia Raman *in-situ* e *ex-situ* utilizando um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000, contendo um microscópio metalúrgico com aumento de 80 vezes. A potência do laser era de aproximadamente 0,7 mW na amostra, evitando assim possível degradação do material. A radiação excitante foi na região do visível em 632,8 nm com um laser de He-Ne (Spectra Physics, mod. 127). As medidas foram realizadas com uma resolução espacial de 1 μm .

Os espectros infravermelhos foram obtidos com um espectrômetro FT-IR Bomem MB (em modo de transmissão), utilizando-se janelas de KRS-5 (formadas por sais de Tálcio) como substrato para os filmes formados. Os experimentos de microscopia IR foram realizados utilizando um espectrofotômetro Shimadzu FTIR (modelo 8300) acoplado a um microscópio AIM IR (modelo 8800) com aumento de 50 vezes. Os espectros de subtração e a correção da linha de base para os espectros Raman e infravermelho foram obtidos através do programa Grams/386 (Galactic Industries Co).

Os espectros Raman *in-situ* das blendas adsorvidas no eletrodo foram obtidos numa célula eletroquímica de Teflon, segundo o arranjo mostrado na figura 7.

Figura 7- Esquema da célula eletroquímica para a obtenção dos espectros Raman em função do potencial aplicado (*in-situ*).

O eletrodo de trabalho foi um cilindro de Au embutido em teflon com $0,1 \text{ cm}^2$ de área exposta. Para os experimentos feitos em solução aquosa 1 mol L^{-1} HCl, foi utilizado um fio de Pt como contra-eletródo e um eletrodo de referência Ag/AgCl (solução saturada de KCl), enquanto que para os experimentos feitos em solução de acetonitrila $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 utilizou-se como eletrodo de referência um fio de Ag.

O potencial foi fixado para cada espectro com um potenciostato-galvanostato EG&G PAR 362.

Os espectros eletrônicos no UV-VIS-NIR *in-situ* e *ex-situ* foram obtidos em dois tipos de aparelho. O primeiro foi um Guided Wave (modelo 260) utilizando como fonte de luz uma lâmpada de Tungstênio-Halogênio e detector de Silício e Germânio. O outro foi um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453. Para estes experimentos utilizou-se como eletrodo de trabalho o ITO.

A deposição das blendas foi feita evaporando-se a solução diretamente sobre o eletrodo de Au no caso da espectroscopia Raman e ITO para as medidas de espectroscopia UV-VIS.

Os experimentos eletroquímicos para o estudo de proteção contra corrosão foram realizados no potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da Ecochemie em uma célula com arranjo convencional usando um eletrodo de Fe ($0,1 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, contra eletrodo de Pt e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Foram utilizadas soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ com e sem $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ adicionado.

A velocidade de varredura em todos os experimentos eletroquímicos e espectroeletroquímicos foi de 10 mV s^{-1} .

A condutividade dos materiais foi medida através do método das quatro pontas em um aparelho da Jandel Universal Probe.

4- Resultados e Discussão

4.1- Espectroscopia UV-VIS-infravermelho próximo (NIR) das blendas de PANI

A figura 8 mostra os espectros de absorção UV-VIS-NIR das blendas de PANI-CSA/PMMA com 1, 5, 10 e 20 % do polímero condutor. Foi observado um progressivo aumento de uma cauda de absorção que parte da região do visível até o infravermelho-próximo, conforme se aumenta a quantidade de material condutor na blenda. A absorção existente é semelhante a que foi observada para a PANI-CSA pura quando tratada pelo *m*-cresol é atribuída na literatura à existência de portadores de carga deslocalizados nas cadeias do polímero condutor [33-35]. Foi postulado que as mudanças acarretadas na polianilina dopada pura ocorreram devido a mudanças na conformação das cadeias, de enoveladas para estendidas; sendo conjuntamente observado maior condutividade para o material [33-35].

A semelhança entre os espectros eletrônicos das blendas com o espectro do polímero condutor puro [105], indica que as cadeias poliméricas da polianilina dopada mantém uma conformação estendida, mesmo dentro da matriz isolante. Este pode ser um dos fatores que explica os consideráveis valores de condutividade obtidos para a blenda PANI-CSA/PMMA comparado ao polímero condutor puro [106-108]. O aparecimento de portadores de carga livre deslocalizados também foi observado nas blendas de PANI-CSA/PS preparadas em *m*-cresol.

Foi verificado que da mesma forma que a utilização de *m*-cresol mantém a conformação estendida da PANI-CSA dentro da matriz isolante, o uso de clorofórmio na obtenção de blendas com o PMMA, mantém a conformação enovelada do polímero condutor dentro da matriz, já que não foi observada a presença da cauda de absorção na região do infravermelho-próximo, similarmente ao que ocorre quando a PANI-CSA pura é tratada com clorofórmio [33,35,105]. Na literatura foi verificado que estes materiais mostraram menores níveis de condutividade, devido a menor quantidade de portadores de carga deslocalizados [33,35]

Figura 8- Espectros UV-VIS-NIR da blenda PANI-CSA/PMMA preparada em *m*-cresol para diferentes proporções: (a) 1 %; (b) 5 %; (c) 10 % e (d) 20% de PANI-CSA.

4.2- Caracterização de diferentes blendas de PANI através da espectroscopia Raman ressonante

As espectroscopias Raman e infravermelho são ferramentas eficientes na identificação de possíveis interações entre os polímeros constituintes das blendas. O espectro vibracional de uma blenda miscível deve ser diferente do espectro dos componentes originais somados, indicando interações químicas no novo material formado [90].

Fazendo o mapeamento através da microscopia Raman para as blendas de PANI-CSA/PMMA com 1 e 20 % de polímero condutor, foi observada grande similaridade entre os espectros em diversos pontos das amostras, o que é consistente com a homogeneidade verificada para estes materiais. Semelhante resultado foi obtido com o mapeamento da blenda PANI-CSA/PS com 1 e 20 % de polímero condutor.

As blendas de PANI-CSA/PMMA e PANI-CSA/PS com 1 % de polímero condutor mostraram um aspecto levemente verde, enquanto as blendas com 20 % de PANI possuem uma coloração verde escura. Para ambos os casos foi observada transparência, que tende a decrescer para blendas com maiores proporções de polímero condutor. A preparação de blendas com maiores quantidades de PANI-CSA implicou na obtenção de materiais menos homogêneos

A figura 9 mostra os espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) do PMMA puro e das blendas de PANI-CSA/PMMA com 1 e 20 % de polímero condutor. Constatou-se que o espectro Raman ressonante da blenda com 20 % de PANI-CSA (figura 9c) mostra-se essencialmente igual ao espectro do próprio polímero condutor puro

tratado em *m*-cresol [105,109,110], sendo observadas bandas características em 607, 1174, 1331 e 1598 cm^{-1} . O espectro Raman ressonante da blenda com 1 % de PANI-CSA (figura 9b), por outro lado, mostra também a existência de bandas do polímero isolante em 807, 964, 1446 e 1727 cm^{-1} , conforme é comprovado por comparação com o espectro do PMMA puro (figura 9a).

As bandas em 1174 e 1598 cm^{-1} pertencentes a modos vibracionais da PANI-CSA são atribuídas, respectivamente, a modos de deformação de ângulo C-H no plano e estiramento C-C de anéis benzênicos, respectivamente [111,112], enquanto a banda em 1331 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-N⁺⁺ e indica a existência de estruturas semiquinônicas [111,112]. A banda em 607 cm^{-1} corresponde a outro tipo de deformação no plano de anéis benzênicos relacionado ao modo 6b na notação de Wilson [111-114].

Os espectros Raman das blendas, mesmo com menores proporções de PANI-CSA, mostra a predominância das bandas do polímero condutor devido ao efeito Raman ressonante [102,103]. O efeito é acarretado, neste caso, através da utilização de uma radiação incidente ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) que está próxima de transições eletrônicas da polianilina na região do visível [33,34,103,104]. O PMMA não possui tal condição de ressonância com a radiação no vermelho ou qualquer outra na faixa do visível, já que o polímero não apresenta transições eletrônicas nesta faixa espectral.

Figura 9- (a) Espectro Raman normal do PMMA puro; (b) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (1/99 % m/m) preparada em *m*-cresol e (c) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) preparada em *m*-cresol. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.

* bandas do *m*-cresol.

Conforme a literatura [105], o uso da espectroscopia Raman ressonante e da espectroscopia paramagnética de elétrons (EPR) na caracterização da PANI-CSA pura tratada em clorofórmio e em *m*-cresol mostrou que não existem unicamente mudanças conformacionais na cadeia polimérica de enovelada para estendida, quando o polímero é tratado com solvente fenólico, mas que também ocorrem conversões de estruturas quinônicas para semiquinônicas nas cadeias da polianilina.

Os perfis dos espectros Raman ressonante das blendas PANI-CSA/PMMA preparadas em *m*-cresol são similares ao observado no espectro Raman ressonante do polímero condutor puro tratado no mesmo solvente fenólico [105,109,110], conforme é verificado pelas figuras 9b e 9c, e indicam um aumento na quantidade de estruturas semiquinônicas e uma conformação estendida das cadeias poliméricas da PANI-CSA também na blenda. O aumento na quantidade de estruturas semiquinônicas pode ser observado pela maior intensidade relativa das bandas ligadas a estas estruturas em 1331 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}^{+}$) e 1598 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$) e pelas menores intensidades das bandas que pertencem a estruturas quinônicas em 1480 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$) e 1580 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$).

Da mesma forma, o perfil do espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) preparada em clorofórmio é semelhante ao espectro da PANI-CSA tratada no mesmo solvente [105] e aponta para uma menor quantidade de estruturas semiquinônicas e uma conformação enovelada para as cadeias do polímero condutor na matriz isolante. A existência de uma maior quantidade de estruturas quinônicas pode ser observado pelas bandas em 1480

cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , conforme verificado pelo espectro da blenda preparada em clorofórmio (figura 10). As mesmas bandas apresentam pequena intensidade relativa no espectro da blenda preparada em *m*-cresol (figura 9c).

Figura 10- Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) preparada em clorofórmio. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$; espectro com a linha de base corrigida.

A figura 11 mostra os mesmos espectros da blenda de PANI-CSA/PMMA em uma faixa espectral menor ($500 \text{ a } 700 \text{ cm}^{-1}$), sendo observado o deslocamento da banda em 607 cm^{-1} para 602 cm^{-1} ao diminuir a porcentagem de material condutor na blenda de 20 para 1%. A origem do deslocamento pode estar relacionada a uma interação química específica entre a PANI-CSA e o PMMA. A natureza da interação seria do tipo indutiva [115], nesse caso, entre um par de elétrons π do benzeno na PANI-CSA e o par de elétrons isolado do oxigênio no grupo carbonila do PMMA. Interações de natureza similar foram encontradas em blendas miscíveis do poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO) com o poliestireno [116,117] e na blenda do poli(vinil metil éter) também com o poliestireno [115].

Figura 11- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA preparada em *m*-cresol: (—) 20 % PANI-CSA e (—) 1 % PANI-CSA. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectro com a linha de base corrigida.

O emprego da microscopia eletrônica de transmissão na caracterização de blendas PANI-CSA/PMMA [79] mostra, entretanto, que estes materiais não são totalmente miscíveis, sendo verificado que as blendas são formadas por regiões de PANI-CSA pura interligadas por pontes de PANI-CSA/PMMA intimamente misturadas e cercadas por regiões da matriz isolante pura. O deslocamento da banda observado no espectro Raman da blenda, desta forma, não pode estar indicando a miscibilidade do material em sua totalidade, mas apenas nas regiões onde a PANI-CSA e o PMMA encontram-se misturados.

Por outro lado, para a obtenção de espectros Raman nos caminhos condutores existem problemas de ordem experimental. A dificuldade para uma caracterização vibracional específica dessas regiões se deve à resolução espacial do aparelho ser de $1\mu\text{m}$, enquanto que as pontes condutoras possuem uma largura de 150 nm , o que impossibilita a distinção de espectros em regiões onde

só existe o polímero isolante ou o polímero condutor, de regiões onde a mistura íntima da PANI-CSA com o PMMA é preponderante.

A figura 12 mostra os espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PS com 1 e 20 % de polímero condutor. Similarmente ao que já havia sido observado, o espectro da blenda com 20 % de material condutor (figura 12c) não apresenta bandas do polímero isolante, sendo semelhante ao observado para a PANI-CSA pura, tratada em *m*-cresol [105,109,110]. O espectro da blenda com 1 % de PANI-CSA (figura 12b), por outro lado, mostra também bandas do PS em 620 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , conforme comprovado pelo espectro do polímero isolante puro (figura 12a).

O monitoramento de possíveis interações químicas para este tipo de blenda indicou resultados diferentes daqueles observados na blenda condutora com o PMMA. A banda em 607 cm^{-1} não sofre deslocamento com a diminuição da quantidade de PANI-CSA e aparece como um ombro no espectro da blenda com 1 % de polímero condutor (figura 12b) devido a presença da banda do PS em 625 cm^{-1} . Foram verificadas, entretanto, modificações no perfil de certas bandas no espectro da blenda com 1% de PANI-CSA na região entre 1080 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} . Estas bandas localizadas em 1154 , 1180 e 1196 cm^{-1} (figura 13b) sofrem mudanças de intensidade relativa em relação ao polímero isolante puro (figura 13a) e deslocamento de frequência em comparação ao espectros da blenda de PANI-CSA (figura 13c).

A origem da mudança no perfil das bandas discutidas não ficou inteiramente esclarecida, entretanto, uma possível explicação estaria relacionada a um efeito de empilhamento dos anéis benzênicos da polianilina e do

poli(estireno). O efeito de empilhamento foi primeiramente discutido por Ikkala e cols. [118,119], que observou o efeito entre a polianilina e o *m*-cresol.

Figura 12- (a) Espectro Raman normal do PS puro; (b) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PS (1/99 % m/m) preparada em *m*-cresol e (c) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PS (20/80 % m/m) preparada em *m*-cresol. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.

Figura 13- (a) Espectro Raman normal do PS puro; (b) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PS (1/99 % m/m) preparada em *m*-cresol e (c) Espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PS (20/80 % m/m) preparada em *m*-cresol. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas. Faixa espectral entre 1080 e 1280 cm⁻¹.

Através da análise das intensidades relativas das bandas em baixa frequência, nos espectros das blendas PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) e PANI-CSA/PS (20/80 % m/m), foram obtidos resultados que mostram mudanças comuns para ambos os materiais em relação ao espectro do polímero condutor puro. No espectro da PANI-CSA/*m*-cresol as intensidades relativas da bandas em 574 e 607 cm^{-1} são quase iguais, enquanto no espectro de ambas as blendas, a segunda banda apresenta uma intensidade relativa maior, como pode-se observar na figura 14. Estas mudanças não podem estar ligadas a interações químicas específicas, pois os polímeros isolantes não possuem grupos químicos comuns que pudessem interagir da mesma forma com a PANI-CSA.

Uma alternativa para explicar as modificações nos espectros das blendas, pode estar relacionada a uma diminuição de interação entre as cadeias do polímero condutor acarretada pela presença dos polímeros isolantes que se posicionam entre as cadeias da polianilina dopada. Este fato é consistente com a diminuição da banda em 574 cm^{-1} , que é atribuída a formação de estruturas do tipo fenazina produzida por ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas da polianilina [110].

Um resultado que corrobora a idéia da banda em 607 cm^{-1} estar relacionada a sítios condutores mais isolados foi apresentado no trabalho de caracterização por espectroscopia Raman de complexos de inclusão da PANI em sua forma dopada e β -ciclodextrina [120]. Foi observada uma intensa banda em 607 cm^{-1} nos espectros do complexo formado, justificada pela pequena interação entre as cadeias da polianilina, devido ao encapsulamento do polímero.

Figura 14- Espectros Raman ressonante *ex-situ*: (a) PANI-CSA pura; (b) Blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) e (c) Blenda PANI-CSA/PS (20/80 % m/m). $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.

Para verificar se as mudanças ocorridas nos espectros são realmente ligadas à formação de um novo material, as blendas de PANI-CSA/PMMA com 1 e 20 % de polímero condutor foram aquecidas a 100 °C por 4 horas. O objetivo foi provocar a separação dos componentes da blenda e desfazer o equilíbrio existente entre as fases.

Através das micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) (aumento de 50 vezes) (figura 15), observou-se que ocorre a separação da PANI-CSA da matriz isolante após o tratamento térmico, como se verifica pela presença de regiões escuras. Ao mesmo tempo podem ser observadas regiões onde não ocorreram mudanças significativas e não existe separação de fase.

Figura 15- Micrografia óptica da blenda PANI-CSA/PMMA: (a) sem tratamento térmico e (b) depois do tratamento térmico de 100 °C por 4 horas.

Os espectros Raman ressonante nas regiões escuras das blendas PANI-CSA/PMMA com 1 e 20 % de polímero condutor obtidos após o aquecimento (figura 16) confirmam a separação de fase. Nas regiões onde a polianilina dopada não está incorporada na matriz isolante, observou-se que as bandas em 574 e 607 cm^{-1} possuem novamente quase a mesma intensidade relativa, sendo este novo incremento na intensidade relativa da banda em 574 cm^{-1} consistente com a maior interação entre as cadeias de PANI-CSA, do que a interação polímero condutor/isolante.

Figura 16- Espectros Raman ressonante *ex-situ* das blendas após tratamento térmico: (a) PANI-CSA/PMMA (1/99 % m/m) e (b) PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m). $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$.

O resultado obtido indica que o aquecimento efetivamente causa a separação de fases na blenda e mostra a influência que o PMMA exerce quando está presente entre as cadeias poliméricas da PANI-CSA.

As figuras 17a e 17b mostram os espectros Raman ressonante das blends PANI-DBSA/EPDM (20/80 % m/m) preparadas em clorofórmio e xileno, respectivamente. Em ambos os casos foi observada uma banda com alta intensidade em 574 cm^{-1} e um ombro fraco em 607 cm^{-1} . O aumento da banda em 574 cm^{-1} indica a interação preferencial entre as cadeias da polianilina pela formação de ligações cruzadas e a fraca interação do polímero condutor com as cadeias poliméricas do EPDM.

Figura 17- Espectros Raman ressonante *ex-situ* da blenda PANI-DBSA/EPDM (20/80 % m/m): (a) preparadas em clorofórmio e (b) preparada em xileno. $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$; espectros com as linhas de base corrigidas.

Conforme observado pelas figuras 18b e 18d, as micrografias ópticas destas blendas mostram grande heterogeneidade e domínios bem definidos, onde predominantemente existe PANI-CSA (regiões escuras) ou EPDM (regiões claras), sendo concordantes com os resultados obtidos através da espectroscopia Raman ressonante. Verificaram-se, ainda, regiões mais homogêneas (figuras 18a e 18c).

Similares domínios não foram observados para as blendas homogêneas de PANI-CSA/PMMA e PANI-CSA/PS e onde os correspondentes espectros Raman ressonante, como já discutidos, apresentam uma menor intensidade relativa da banda em 574 cm^{-1} comparada com a banda em 607 cm^{-1} , de forma contrária ao que se verifica para as blendas heterogêneas de PANI-DBSA/EPDM. Conclui-se, então, que é possível fazer uma relação direta entre a intensidade relativa destas bandas e o grau de homogeneidade das diferentes blendas de polianilina dopada em estudo.

A microscopia Raman mostra-se também como uma ferramenta eficaz para diagnosticar se as blendas com a polianilina dopada terão boa condução, uma vez que se verifica uma relação direta da condutividade com o perfil de bandas nos espectros Raman ressonante dos materiais, e conseqüentemente, com a própria homogeneidade ou heterogeneidade das blendas. Foi obtido, por exemplo, um valor de condutividade da ordem de 10^{-1} S cm^{-1} para as blendas de PANI-CSA/PMMA e PANI-CSA/PS (20/80 % m/m), enquanto que para as blendas de PANI-DBSA/EPDM foram encontrados valores de condutividade da ordem de 10^{-5} S cm^{-1} .

Figura 18- Micrografias ópticas da blenda PANI-DBSA/EPDM (20/80 % m/m): (a) e (b) preparadas em clorofórmio; (c) e (d) preparadas em xileno.

O estudo das blendas de PANI-CSA/HDPE possibilitou a verificação clara do comportamento espectroscópico deste material em sua forma homogênea e heterogênea. Foi possível a obtenção destas blendas, com propriedades distintas, através de dois métodos de preparação dos filmes.

No primeiro método, transferiu-se a solução dos polímeros para um substrato de vidro por meio de uma pipeta Pasteur. As micrografias das figuras 19a e 19b mostram o tipo de blendas obtidas de polietileno nas proporções de 1 e 20 % de PANI-CSA. Observou-se que com 1 % de polímero condutor existe um certo grau de homogeneidade (figura 19a), sendo este fato bastante dependente do tempo de transferência da solução para o substrato de vidro.

Por outro lado, nas blendas com 20 % de polímero condutor (figura 19b), verificou-se claramente regiões com maior quantidade de PANI-CSA (partes escuras) e regiões onde predominantemente existe polietileno (partes claras). Os materiais obtidos apresentam grande opacidade, independentemente das proporções utilizadas para a preparação das blendas.

Figura 19- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/HDPE: (a) 1 % de PANI-CSA e (b) 20 % de PANI-CSA. Filmes preparados por *casting* (droplet).

O segundo método para a preparação de filmes das blendas de PANI-CSA/HDPE foi feito através do mergulho de substratos de vidro diretamente na mistura com os polímeros (*dip coating*). Os materiais obtidos mostram homogeneidade e maior transparência, independentemente da concentração de PANI-CSA na blenda era 1 ou 20 %. As micrografias ópticas dos materiais preparados por este método são mostradas na figura 20.

Figura 20- Micrografia óptica da blenda PANI-CSA/HDPE: (a) 1 % de PANI-CSA e (b) 20 % de PANI-CSA. Filmes preparados por *dip coating*.

O comportamento diferente entre os dois métodos de preparação da blenda pode ser explicado pela rápida cristalização do polietileno no primeiro método de preparação que impede a penetração da polianilina dopada em sua matriz. Esta cristalização é causada pelo decréscimo de temperatura quando a solução entra em contato com as paredes de vidro da pipeta Pasteur. No processo *dip coating*, entretanto, o polietileno permite uma melhor penetração da PANI-CSA em sua matriz, pois não existe o problema do gradiente de temperatura na transferência da solução para o substrato na preparação dos filmes.

A figura 21 apresenta os espectros Raman ressonante das blendas de PANI-CSA/HDPE com 1 e 20 % de polímero condutor, preparadas por *casting*. Observa-se que os perfis das bandas são concordantes com os resultados obtidos com a microscopia óptica, já que no espectro da blenda com 1 % de PANI-CSA (mais homogênea) (figura 21a) verifica-se o incremento da banda em

607 cm^{-1} de maneira semelhante ao que ocorre para as outras blendas homogêneas estudadas. Contrariamente, foi verificado para o espectro da blenda com 20 % de PANI-CSA (heterogênea) (figura 21b), que existe o incremento da banda em 574 cm^{-1} , similarmente ao que ocorre para as blendas de PANI-DBSA/EPDM.

Os espectros da blenda PANI-CSA/HDPE com 1 e 20 % de PANI-CSA, preparadas por dip coating (figura 22a e 22b) mostraram que a banda em 607 cm^{-1} é mais intensa do que a banda em 574 cm^{-1} para ambos os casos, de forma similar ao que havia sido verificado para as blendas de PANI-CSA/PMMA e PANI-CSA/PS. Este fato é plenamente consistente com as correspondentes micrografias ópticas destes materiais e indicam o maior grau de distribuição da PANI-CSA na matriz isolante, contrariamente ao que foi verificado no primeiro método de obtenção da blenda.

Como era esperado, para as blendas homogêneas da blenda PANI-CSA/HDPE (20/80 % m/m) foram encontrados maiores valores de condutividade, nesse caso da ordem de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. A condutividade obtida para as blendas heterogêneas da PANI-CSA/HDPE (20/80 % m/m) foi da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

Figura 21- Espectros Raman ressonante *ex-situ* da blenda PANI-CSA/HDPE: (a) 1% PANI-CSA e (b) 20 % de PANI-CSA. Filmes preparados por *casting*. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.

Figura 22- Espectros Raman ressonante *ex-situ* da blenda PANI-CSA/HDPE (a) 1% PANI-CSA e (b) 20 % de PANI-CSA. Filmes preparados por *dip coating*. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.

A figura 23 mostra a intensidade relativa das bandas I_{607}/I_{574} e a condutividade das diferentes blendas de polianilina. Blendas homogêneas mostraram valores superiores a 1,5 para esta relação e maiores valores de condutividade enquanto que para as blendas heterogêneas, as relações de intensidades das bandas mostraram valores iguais ou abaixo de 0,5 e menores valores de condutividade. Como já discutido, existe uma relação direta da condutividade com a relação das bandas I_{607}/I_{574} e é possível confirmar através da espectroscopia Raman se a blenda condutora de polianilina possuirá alta ou baixa condutividade através da análise das intensidades relativas das bandas propostas.

Figura 23- Histograma mostrando a relação da intensidade relativa das bandas 607/574 para as diferentes blendas com 20 % de polianilina e as respectivas condutividades desses materiais.

4.3- Caracterização de diferentes blendas de PANI através da espectroscopia no infravermelho

O estudo das blendas poliméricas, com a polianilina dopada, através da espectroscopia no infravermelho, leva a maiores dificuldades de interpretação pela a presença de bandas dos dopantes (ácidos sulfônicos) na mesma região onde se encontram as bandas dos polímeros condutores e isolantes. Desta forma, para uma melhor compreensão dos resultados, foram primeiramente obtidos os espectros das blendas de PMMA e PS utilizando a polianilina desdopada.

A figura 24 mostra os espectros infravermelhos do PMMA, da PANI (desdopada) e da blenda PANI/PMMA (20/80 % m/m). Pode-se observar que o espectro do PMMA puro (figura 24a) é bastante similar ao espectro da blenda (figura 24c). Esta semelhança é verificada principalmente na região entre 1100 e 1300 cm^{-1} , onde existem os modos vibracionais característicos do acoplamento entre as vibrações atribuídas aos estiramentos C-C-O e C-O no PMMA [121]. Além disso, a banda atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) em 1730 cm^{-1} é intensa, tanto no espectro do PMMA puro, quanto no espectro da blenda, e não se verifica qualquer deslocamento significativo da mesma.

A única mudança aparente no espectro destes materiais foi observada para a banda em 1493 cm^{-1} , onde se observou um aumento da intensidade relativa. Da mesma. Este fato está ligado à presença da PANI dentro da matriz polimérica, já que o polímero condutor possui uma banda intensa nesta mesma região (figura 24b) atribuída ao estiramento C-C de anéis quinônicos [122,123].

Figura 24- Espectros infravermelhos: (a) PMMA puro, (b) PANI e (c) Blenda PANI/PMMA (20/80 % m/m).

Um tipo de abordagem bastante utilizado para o estudo vibracional das blends através da espectroscopia no infravermelho é a obtenção dos espectros de subtração dos materiais [85,124]. A figura 25 mostra os espectros de subtração PANI/PMMA-(PMMAx_{fc}). O fator de correção, *fc*, serve para diminuir os problemas devido a diferenças de espessura no filme formado ou as concentrações das soluções.

Figura 25- Espectros infravermelhos de subtração PANI/PMMA-(PMMAx_{fc}): (a) *fc*=1 e (b) *fc*=0,7189.

Na figura 25a, onde o *fc* é igual a 1, observa-se tanto a presença de bandas negativas, atribuídas ao PMMA, como de bandas da PANI em 1498 e 1574 cm⁻¹. Para o espectro de subtração obtido com *fc* igual 0,7189 (figura 25b), verificou-se uma melhora do resultado obtido, já que é possível observar as bandas da PANI em 1151 cm⁻¹ e 1304 cm⁻¹ e a banda do PMMA atribuída à carbonila, que não aparece negativa.

Uma análise mais detalhada dos espectros foi obtida em uma menor faixa de frequência, sendo possível observar que certas bandas da PANI pura não são iguais as do mesmo polímero quando na matriz isolante.

A banda em 1493 cm^{-1} , que aparece no espectro da PANI pura (figura 26a), desloca-se para 1498 cm^{-1} no espectro de subtração das blendas (figura 26b). Além disso, o alargamento das bandas na região entre 1420 e 1665 cm^{-1} não foi observado no espectro de subtração. Estes resultados mostram que o espectro da blenda não é uma simples adição dos espectros dos dois componentes puros, mas que as mudanças verificadas correspondem a interações entre os polímeros na blenda.

Figura 26- Espectros infravermelhos em região reduzida (1665 a 1420 cm^{-1}): (a) PANI e (b) PANI/PMMA-(PMMAx_{fc}).

Similares estudos foram realizados para a blenda PANI/PS, conforme observado na figura 27. O espectro do PS puro na figura 27a mostra bandas características em 700, 758, 1450, 1493 e 1597 cm^{-1} ; enquanto o espectro da blenda (figura 27b) mostra uma superposição de modos vibracionais tanto da PANI, através das bandas em 1493, 1575 cm^{-1} , como na região entre 1140 e 1330 cm^{-1} , quanto do próprio PS.

Figura 27- Espectros infravermelhos: (a) PS e (b) Blenda PANI/PS (20/80 % m/m).

Os espectros infravermelhos de subtração PANI/PS-(PSx_{fc}) nas figuras 28a e 28b mostram a influência que o fator de correção exerce na diminuição de bandas negativas atribuídas ao PS e uma melhor qualidade dos espectros. Verifica-se, ainda, que o perfil do espectro de subtração correspondente a PANI dentro da matriz é bastante similar ao da PANI pura.

Figura 28- Espectros Infravermelhos de subtração da blenda PANI/PS-(PSx_{fc}):

(a) $fc=1$ e (b) $fc=0,503$.

A análise dos espectros de subtração da blenda PANI/PS, em uma faixa menor de frequência, mostra um deslocamento da banda em 1493 cm^{-1} para 1500 cm^{-1} , além de uma diminuição no alargamento de bandas na região entre 1420 e 1665 cm^{-1} comparado ao espectro da PANI pura (figuras 29a e 29b), similarmente ao que foi verificado para a blenda PANI/PMMA.

Figura 29- Espectros infravermelhos em região reduzida (1665 a 1420 cm^{-1}): (a) PANI e (b) PANI/PS-(PSx)fc.

Conclui-se, desta forma, que estas mudanças espectrais se devem às interações físicas, já que as modificações observadas nos modos vibracionais da PANI não dependem do tipo de matriz isolante utilizada. Fato semelhante já havia sido observado através da espectroscopia Raman ressonante, onde foi verificado o incremento de uma banda em 607 cm^{-1} nos espectros das blends homogêneas, independente do polímero isolante utilizado.

A micrografia da blenda PANI/PMMA (20/80 % m/m) (figura 30a) mostra regiões similares a ilhas, enquanto que a micrografia da blenda PANI/PS (20/80 % m/m) (figura 30b) não mostra tais ilhas, mas que também ocorre separação de fase, como se observa por pontos bem definidos de PANI.

Figura 30- Micrografias ópticas das blendas: (a) PANI/PMMA (20/80 % m/m) e (b) PANI/PS (20/80 % m/m).

Este último resultado indica que se existe algum tipo de interação física ou química entre os componentes das blendas PANI/PMMA e PANI/PS, ela ocorre em regiões mais localizadas, diferentemente do que se observa em blendas homogêneas. Isto ocorre devido à distribuição não uniforme do polímero condutor nestes materiais e é concordante com os resultados obtidos através da microscopia Raman, que mostram uma maior concentração de PANI em regiões com o formato de ilhas ou de pontos escuros. Estes fatos incentivaram o estudo destas blendas através da espectroscopia no infravermelho em modo microscópico.

O espectro no infravermelho em modo de microscópio nas regiões similares a ilhas, para a blenda PANI/PMMA (20/80 % m/m), mostrou que

efetivamente existe uma maior interação entre os polímeros nestes pontos do material. A figura 31 mostra que existem duas bandas localizadas em 1737 cm^{-1} e 1732 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos modos de estiramento C=O livre e C=O...H [125-128]. A presença da banda em 1732 cm^{-1} é consistente com a interação química do PMMA com a PANI, através das pontes de hidrogênio.

Um fato que deve ser ressaltado foi a impossibilidade de se obter os mesmos resultados através da espectroscopia no infravermelho em modo normal (sem o microscópio), já que não é possível a aquisição dos espectros em regiões limitadas. O uso da microscopia na região no infravermelho, por outro lado possibilita a obtenção de espectros com uma resolução espacial de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ e a aquisição de espectros em regiões delimitadas. O espectro infravermelho da blenda PANI/PMMA (20/80 % m/m) obtido em modo normal não mostra o aparecimento de duas bandas na região do modo de estiramento da carbonila, devido a menor resolução espacial da técnica. Vale destacar, ainda, que o restante das bandas obtidas nos espectros infravermelhos com o uso do microscópio para a blenda PANI/PMMA (20/80 % m/m) mostram perfil similar ao do espectro obtido sem o uso do microscópio (figura 24c).

Figura 31- Espectro infravermelho da blenda PANI/PMMA (20/80 % m/m) obtido em modo microscópico.

Os espectros infravermelhos da blenda PANI/PS (20/80m % m/m) obtidos em modo de microscópio não mostram diferenças significativas em relação aos espectros obtidos para a mesma blenda em modo normal (figura 27b).

Apesar da potencialidade da microscopia no infravermelho, não foi possível a obtenção dos espectros do PMMA e PS puros e utilizar a subtração de espectros para a análise das blendas obtidas. A dificuldade na aquisição de espectros satisfatórios pode ser atribuída a uma série de fatores, tais como a luminosidade obtida pelo aparelho por meio da espectroscopia em modo de microscópio, a espessura inadequada dos filmes e a utilização de substratos de vidro ao invés de substratos metálicos.

A figura 32 mostra o espectro infravermelho da PANI-CSA tratada em *m*-cresol e os espectros de subtração PANI-CSA/PMMA-PMMA e PANI-CSA/PS-PS. Como já mencionado, os resultados obtidos através da espectroscopia no infravermelho para as blendas com a polianilina dopada mostraram maiores dificuldades para a interpretação.

A banda em 1310 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento C-N da PANI-CSA (figura 32a), foi observada no espectro de subtração da blenda PANI-CSA/PS (figura 32c), não sendo verificado, desta forma, um deslocamento em relação à posição da mesma no espectro do polímero condutor puro. A banda da PANI-CSA em 1506 cm^{-1} aparece no espectro de subtração da blenda com PMMA de forma, mas não foi observada no espectro de subtração da blenda com o PS, devido a presença de bandas do polímero isolante na mesma região. Um resultado mais interessante foi verificado para o comportamento da banda em 1562 cm^{-1} da PANI-CSA (estiramento C=C de anéis benzênicos), onde se observa um deslocamento da mesma banda de 11 cm^{-1} e 20 cm^{-1} , para os espectros de subtração da blenda com o PMMA e PS, respectivamente (figuras 32b e 32c).

Figura 32- Espectros infravermelhos: (a) PANI-CSA pura, (b) subtração PANI-CSA/PMMA-(PMMAx_{fc}) e (c) PANI-CSA/PS-(PSx_{fc}).

As blendas heterogêneas com a polianilina dopada, como é o caso da blenda PANI-DBSA/EPDM (20/80% m/m), indicaram outro comportamento. Os espectros do EPDM puro e da blenda formada (figura 33a e 33b) são muito semelhantes, observando-se unicamente bandas do EPDM e do dopante no espectro do material formado. A figura 34 mostra, por outro lado, que a banda em 1564 cm^{-1} no espectro de subtração da blenda não sofreu deslocamento em relação à observada no espectro da PANI-DBSA pura tratada em xileno, contrariamente ao que foi verificado para o comportamento da mesma banda em sistemas homogêneos, como nas blendas de polianilina dopada com o PMMA e o PS.

Figura 33- Espectros infravermelhos: (a) EPDM puro e (b) blenda PANI-DBSA/EPDM (20/80 % m/m).

Figura 34- Espectros infravermelhos: (a) PANI-DBSA tratada em xileno e (b) espectro de subtração da blenda PANI-DBSA/EPDM-EPDM.

Conclui-se que o comportamento das bandas em relação à homogeneidade, conforme os espectros de subtração das blendas com o polímero condutor dopado e desdopado, indica deslocamentos maiores de bandas para os sistemas mais homogêneos, onde existe maior interação entre os constituintes da blenda, contrariamente ao que ocorre para os sistemas heterogêneos, que mostram os espectros com menores modificações ou estas são inexistentes.

O uso da microscopia no infravermelho fornece resultados quanto a interação química existente entre a PANI-CSA e o PMMA não observados através da microscopia Raman.

A figura 35 mostra os espectros infravermelhos obtidos em modo microscópico para as blendas PANI-CSA/PMMA com 20, 50 e 75 % de polímero condutor no material. Observa-se que existe o deslocamento da banda atribuída ao estiramento C=O do PMMA de 1744 para 1750 cm^{-1} , com o incremento da quantidade de polímero condutor na blenda. O aumento de PANI-CSA na blenda acarreta uma separação gradual de fases entre os polímeros no material, conforme pode ser confirmado pelas micrografias ópticas através da figura 36. O deslocamento para maiores frequências está ligado a uma diminuição na quantidade de ligações de hidrogênio entre os nitrogênios amina da PANI-CSA e o grupo carbonila do PMMA, devido a separação de fase existente entre os polímeros.

Os resultados obtidos indicam que efetivamente existe a interação química entre a PANI-CSA e o PMMA, e que a mesma ocorre com maior intensidade para a blenda mais homogênea (20 % de polímero condutor). A menor frequência para a banda da carbonila (mais pontes de hidrogênio), neste caso, é consistente com uma maior interação química entre os polímeros constituintes da blenda. Contrariamente, nas blendas heterogêneas, a banda C=O (menos pontes de hidrogênio) é deslocada para maiores frequências, devido ao aumento de aglomerados de PANI-CSA e menor interação com o PMMA.

Figura 35- Espectros infravermelhos obtidos em modo microscópico para a blenda PANI-CSA/PMMA: (a) 20 %, (b) 50 % e (c) 80 % de polímero condutor.

Figura 36- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PMMA: (a) 20 %, (b) 50 % e (c) 80 % de polímero condutor.

4.4- Utilização de blendas condutoras de PANI contra corrosão do ferro e da liga de alumínio A2024

4.4.1- Introdução

A corrosão pode ser definida como o efeito de reações não desejadas na superfície dos metais. Estas reações causam a deterioração da superfície e propriedades estruturais do metal. No caso do ferro, por exemplo, uma quantidade substancial do material produzido é utilizada na reposição de estruturas deterioradas.

Existem várias formas de proteger os metais e minimizar os efeitos de processos corrosivos [129]. São elas:

A pintura de uma peça metálica com resinas poliméricas têm a finalidade de desfavorecer a formação de pares galvânicos responsáveis pelo processo corrosivo. O filme orgânico deve tornar a superfície do metal impermeável à umidade, garantindo ao sistema metal/meio corrosivo um alto efeito resistivo e que reduza o valor da densidade de corrente a níveis desprezíveis.

A passivação é um fenômeno de bloqueio dos processos de corrosão como consequência de mudanças na superfície dos metais. Quando o aço é colocado em presença de ácido nítrico concentrado, observa-se inicialmente uma alta taxa de desprendimento de hidrogênio que, após um certo tempo, começa a diminuir até parar completamente. Se esta mesma peça é, em seguida, colocada em outro tipo de ácido (por exemplo: HCl), ela permanecerá estável, pois ocorreu a formação de uma camada sobre a superfície do aço, denominada de camada passivante.

O mesmo fenômeno pode ser obtido eletroquimicamente através da varredura anódica do aço em meio neutro. Acompanhando o perfil potencial-corrente, pode-se verificar uma região onde a dissolução do metal é mínima e uma baixa corrente é encontrada, consistente com a formação da camada passiva, que é formada basicamente por óxidos.

Os *inibidores de corrosão* são substâncias inorgânicas ou orgânicas que, quando adicionadas a uma solução eletrolítica, provocam uma acentuada diminuição dos processos de corrosão. A eficiência destes compostos é fortemente dependente da sua adsorção na superfície metálica, que levam a uma diminuição no valor da corrente de corrosão.

Os principais inibidores anódicos são os cromatos, carbonatos, silicatos e boratos. Dentre estes, destaca-se o uso dos cromatos, por sua eficiência aliada a aplicação em diferentes metais. Os cromatos solúveis são, sob várias condições, os mais efetivos inibidores anódicos de corrosão para o Fe, aço, Zn, Al, Cu, latão, Pb e diversas ligas [130-132].

Revestimentos de cromato são produzidos sobre vários metais por tratamento químico ou eletroquímico com misturas de cromo hexavalente (ou cromo VI). O uso destes compostos foi bastante difundido devido ao seu baixo custo, facilidade de aplicação e controle, além da grande eficiência na proteção contra a corrosão, porém, o grande problema encontrado na aplicação destes materiais é o seu caráter altamente tóxico e poluente.

Nos últimos anos, os polímeros condutores têm se destacado como materiais anticorrosivos e ecologicamente corretos em comparação aos cromatos [133-138].

Os primeiros trabalhos na literatura que utilizaram polímeros condutores para a proteção contra a corrosão foram realizado por Mengoli e cols [139] e De Berry [140], com a polianilina depositada eletroquimicamente sobre aço em meio fortemente ácido.

Desde então, uma série de trabalhos foram publicados sobre a proteção contra a corrosão do aço carbono [141,142], aço inoxidável [143], Fe [136,144], Cu [145], Ti [146] e Al [147,148] com polímeros intrinsecamente condutores.

Segundo proposto [142,146], o polímero condutor estabiliza o potencial do metal na região de passivação, mantendo uma camada protetora de óxidos e hidróxidos sobre o material metálico e diminui assim a velocidade de dissolução do metal. Para a formação do filme protetor é necessário que ocorra uma redução no estado de oxidação do polímero condutor, conforme a equação 1. Posteriormente, o oxigênio do ar repõe a carga do filme polimérico e regenera o estado de oxidação do mesmo, o que faz com o polímero condutor atue novamente na proteção do metal contra o meio corrosivo, segundo a equação 2.

Redução do polímero condutor (PC)/oxidação do metal- Formação da camada passivante.

Oxidação do polímero condutor pelo oxigênio- Regeneração do estado de oxidação do polímero condutor.

O polímero condutor (por exemplo: PANI), atua como mediador da corrente anódica entre a camada passivante e a redução de oxigênio no filme do polímero condutor.

Para os diferentes substratos metálicos recobertos pela PANI ou outro polímero condutor, observar-se considerável queda de corrente do sistema e o deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais positivos no caso de se ter uma cobertura eficiente.

Tallman e cols. [147], por exemplo, utilizaram a PANI proveniente da Monsanto Co. para proteger diferentes ligas de Al. Através da técnica de impedância, foi verificada uma considerável diminuição do arco capacitivo em altas frequências com o tempo de imersão das ligas na solução corrosiva (sulfato de amônio + cloreto de sódio). Este resultado está ligado a uma queda de corrente proveniente de um progressivo aumento da camada passivante formada por óxidos metálicos.

Kinlen e cols. [135,137] verificaram que o dopante da PANI é outro fator chave no mecanismo de proteção contra a corrosão. Através de varreduras de polarização, foi sugerida a formação de diferentes complexos Fe^{+2} /dopantes insolúveis em água, que também constituem a camada passiva. Foi verificado que a utilização de ácidos fosfônicos como dopante da PANI no lugar de ácidos sulfônicos, levou resultados mais significativos, pela menor solubilidade do complexo formado em água.

4.4.2- Estudo sobre o uso de blendas de PANI como protetoras contra a corrosão do ferro

A figura 37 mostra as curvas de potencial de circuito (E_{ca}) como função do tempo para eletrodos de Fe em solução $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ recoberto com um filme de PMMA puro e recoberto com uma blenda de PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m). Para comparação é também mostrada a curva de potencial para o eletrodo de Fe sem nenhum recobrimento, cujo potencial de corrosão está em torno de $-0,56 \text{ V}$.

Figura 37- Curvas de E_{ca} para o eletrodo de Fe sob diferentes condições, em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$: (●) recoberto pela blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m), (▲) recoberto por PMMA puro e (—) sem cobertura.

O efeito protetor da blenda condutora pode ser visto através da estabilização do potencial em torno de $-0,38 \text{ V}$ por 40 dias, mesmo após a adição de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. Este valor de potencial é 180 mV mais positivo do que o valor tido para o eletrodo de ferro sem nenhum tipo de proteção. Similar efeito protetor não foi observado para o eletrodo recoberto apenas pelo polímero

isolante, fato aponta para a importância da presença do polímero condutor, no caso PANI-CSA, na composição da blenda.

Para fazer um monitoramento das mudanças estruturais que ocorrem na PANI dentro da matriz isolante durante os experimentos de E_{ca} , foram obtidos os espectros Raman das blends de PANI-CSA/PMMA protegendo o eletrodo de Fe contra a corrosão (figura 38).

Antes do tratamento na solução ácida (figura 38a) a relação das intensidades relativas para as bandas correspondentes aos modos vibracionais de estiramento $C-N^{+}$ (1333 cm^{-1}) para estruturas semiquinônicas e $C-C$ (1600 cm^{-1}) para estruturas benzênicas $I_{C-N^{+}}/I_{C-C}$ é igual a 1 no espectro da blenda. Após a exposição da blenda à solução corrosiva (figura 38b), por 30 dias, a relação de intensidade entre as bandas diminuiu para 0,7, o que indica um decréscimo de 30 % na quantidade de unidades semiquinônicas [149].

O resultado obtido corresponde a redução da PANI-CSA na blenda e a conseqüente saída de ânions CSA^{-} da cadeia polimérica da polianilina, o que é consistente com a variação do potencial de circuito aberto observado para o eletrodo recoberto pela blenda após o tratamento com a solução corrosiva.

Verificou-se que o espectro Raman ressonante *in-situ* da blenda PANI-CSA/PMMA em $-0,2\text{ V}$ obtido sobre um eletrodo de Au é similar ao observado no mesmo material quando tratado em solução corrosiva por vários 30 dias (figura 39), o que confirma a redução do polímero condutor na blenda no processo de proteção contra a corrosão do Fe.

Figura 38- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) recobrindo um eletrodo de Fe: (a) antes do tratamento em solução corrosiva e (b) após tratamento na solução corrosiva 1 mol L⁻¹ H₂SO₄. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.

Figura 39- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m): (a) *in-situ* em $-0,2$ V sobre eletrodo de Au (b) após tratamento em solução corrosiva recobrindo um eletrodo de Fe. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.

Foi observado, ainda, que se formou um filme de cor branca logo abaixo da camada formada pela blenda no eletrodo de ferro. Este fato é consistente com a redução do polímero condutor com a respectiva oxidação do Fe^{+2} para Fe^{+3} , formando um complexo passivante insolúvel em água e mostrando a chamada proteção ativa [135,137]. A figura 40 mostra de forma esquemática o mecanismo de proteção do ferro com o envolvimento do contra íon da PANI na formação do filme passivante.

L- leucoesmeraldina; A^- - contra íon (dopante); E- esmeraldina

Figura 40- Esquema para o mecanismo de proteção contra a corrosão de ferro.

As figuras 41a e 41b mostram os espectros Raman do HCSA puro e do complexo formado. Constata-se que o espectro do complexo é bem diferente do espectro observado para o HCSA puro, o que indica a formação de um novo material com características particulares.

Figura 41- Espectros Raman: (a) HCSA puro e (b) complexo Fe-CSA- Espectro com a linha de base corrigida. $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Observa-se que a banda atribuída ao estiramento SO_3 sofre deslocamento de frequência de 1050 cm^{-1} no ácido puro para 1017 cm^{-1} no novo material, o que é consistente com a coordenação dos grupos sulfonato com o ferro. Outra mudança significativa é o desaparecimento da banda atribuída a carbonila (estiramento $\text{C}=\text{O}$ em 1737 cm^{-1}) no filme formado, o que aponta também para a participação deste grupo na formação do complexo. Estes resultados foram

confirmados através dos dados obtidos pela espectroscopia no infravermelho, que serão mostrados mais adiante. Verificou-se, ainda, no espectro Raman do complexo, a presença de bandas em frequências menores (417 , 490 e 612 cm^{-1}) atribuídas a modos vibracionais Fe-O do composto Fe_2O_3 .

Para um melhor entendimento da natureza química do complexo Fe-CSA, uma série de reações foram testadas. Nenhum produto foi obtido, por exemplo, pela reação de sais e hidróxidos de Fe^{+3} com o ácido canforsulfônico, o que chamou bastante a atenção, pois o espectro Raman do complexo sugere a presença de óxidos de ferro trivalente. Por outro lado, a reação entre $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (cor verde) e o HCSA indicou a oxidação de Fe^{+2} para Fe^{+3} através da formação de um precipitado marrom avermelhado. O precipitado foi posteriormente lavado para a remoção de impurezas e caracterizado através das espectroscopias no infravermelho e Raman.

Através da espectroscopia Raman não foi possível a obtenção de resultados satisfatórios devido a grande fluorescência do material. Através da espectroscopia no infravermelho, entretanto, foi possível verificar que, tanto no espectro do complexo formado no eletrodo (figura 42b), quanto no espectro obtido entre a mistura do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ com o HCSA (figura 42c), ocorre a diminuição de intensidade da banda atribuída ao modo de estiramento carbonila em 1735 cm^{-1} em relação à intensidade da mesma banda no HCSA puro (figura 42a). Estes resultados confirmam a participação direta do grupo carbonila na formação do complexo passivante. Outro dado que comprova a formação de complexos Fe-CSA é o deslocamento da banda em 1050 cm^{-1} (estiramento SO_3) no espectro do

HCSA puro para menores valores de frequências nos espectros infravermelhos dos materiais obtidos.

Figura 42- Espectros infravermelhos: (a) HCSA puro, (b) filme passivante Fe-CSA formado sobre o eletrodo de Fe e (c) complexo Fe-CSA obtido quimicamente.

Com o objetivo de estudar outras blendas que poderiam apresentar propriedades superiores para a proteção contra corrosão, foram obtidos os valores de E_{ca} das blendas PANI-PPA/PMMA e PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA recobrimdo eletrodos de Fe e tratadas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.

A utilização da blenda PANI-PPA/PMMA (20/80 % m/m), onde o polímero condutor é dopado com o ácido fenilfosfônico em substituição ao ácido canforsulfônico, deveu-se a possibilidade dos ânions fosfonato formarem uma camada passiva mais efetiva do que os ânions canforsulfonato [135,137]. Este fato aumentaria o desempenho da blenda PANI-PPA/PMMA em relação à blenda de PANI-CSA/PMMA no que diz respeito à proteção contra corrosão.

A figura 43 mostra as curvas E_{ca} para as blendas PANI-PPA/PMMA (20/80% m/m) e PANI-CSA (com ligações cruzadas) (20/80 % m/m) recobrimdo eletrodos de Fe em solução 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 , com a adição de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl após 40 dias de experimento.

Figura 43- Curvas de potencial de circuito aberto para eletrodos de Fe recobertos por blendas em uma solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$: (a) PANI-PPA/PMMA (20/80 % m/m) e (b) PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m). Posterior adição de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.

A curva obtida para a blenda PANI-PPA/PMMA (20/80 % m/m) (figura 43a) mostra que inicialmente ocorre um incremento do potencial de +0,17 para +0,3 V, seguindo-se uma estabilização até 8^o dia. Após esse período ocorre uma diminuição progressiva do potencial até 33^o dia do tratamento na solução corrosiva, quando inicia-se uma nova estabilização do potencial em +0,1 V. A adição de 0,1 mol.L⁻¹ NaCl acarreta outra diminuição de potencial de +0,10 V para +0,02 V, mas o potencial rapidamente retorna ao valor obtido antes da adição dos ânions cloreto.

Este resultado mostra que o E_{ca} da blenda PANI-PPA/PMMA protegendo o eletrodo de Fe é aproximadamente 400 mV maior do que aquele quando se utilizou a blenda PANI-CSA/PMMA. Este resultado comprova a alta capacidade dos ânions fosfonato de formarem sais insolúveis com cátions ferro e conseqüentemente, serem mais eficientes na proteção do eletrodo contra corrosão.

A utilização da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m), onde o polímero condutor possui ligações cruzadas em maior quantidade, aumenta a barreira física e dificulta o ataque de soluções corrosivas. A comprovação de que polímero possui estas características de reticulação foi obtida através a análise termogravimétrica (TGA) e a espectroscopia Raman [110].

A curva de potencial de circuito aberto para a blenda PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA (figura 43b) mostra que inicialmente ocorre uma queda considerável de potencial de +0,38 V para -0,1 V. Posteriormente, verifica-se que existe um aumento progressivo do potencial ao longo do tempo até 37^o dia de tratamento na solução corrosiva (1 mol L⁻¹ de H₂SO₄) até atingir um valor de

+0,3V. Este valor é bastante superior daquele observado quando foi utilizada a PANI-CSA sem a presença de ligações cruzadas na preparação da blenda. A adição de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl na solução corrosiva, conforme indicado, causa uma diminuição do potencial devido ao poder de penetração dos ânions cloreto. Apesar disso, o potencial atingido de 0,15 V mostra ainda a eficiência do material.

Para compreender a influência dos ânions dopantes presentes na PANI dopada nos processos de corrosão, foram obtidos de forma eletroquímica os complexos passivantes, através da varredura de potenciais na direção anódica do eletrodo de Fe em soluções com o ácido canforsulfônico ou o ácido fenilfosfônico.

Na curva potenciodinâmica obtida com o ácido fosfônico (figura 44a), observa-se que ocorre um alargamento da região passivante, bem como uma diminuição do potencial de passivação de +0,3 V para 0 V, comprovando que o complexo formado Fe-PPA possui um caráter mais protetor contra corrosão, do que o complexo formado por Fe-CSA, cuja curva potenciodinâmica está mostrada na figura 44b.

Figura 44- Curvas potenciodinâmicas de eletrodos de Fe em soluções ácidas:
(a) 1 mol L⁻¹ HCSA e (b) 1 mol L⁻¹ HPPA.

As curvas obtidas quando as soluções ácidas também continham ânions cloreto (0,1 mol L⁻¹ NaCl) (figura 45) conduziram a resultados semelhantes quanto à eficiência dos ânions fosfonato na formação de filmes passivantes. Observa-se, nesses casos, que no início as curvas mostram uma pequena dissolução, comparada com a observada para o metal sem proteção em NaCl [150]. Posteriormente ocorre a estabilização da densidade de corrente, cujo valor é consideravelmente menor para o eletrodo em solução com ácido fenilfosfônico, o que indica menor corrosão do metal.

Figura 45- Curvas potenciodinâmicas de eletrodos de Fe em soluções corrosivas: (a) 1 mol L⁻¹ HPPA + 0,1 mol L⁻¹ NaCl e (b) 1 mol L⁻¹ HCSA + 0,1 mol L⁻¹ NaCl.

A figura 46 mostra as curvas potenciodinâmicas das blendas PANI-PPA/PMMA e PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA recobrimdo eletrodos de Fe em solução 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Observa-se que a corrente de dissolução é muito pequena para ambos os casos, com já havia sido observado anteriormente para a PANI-CSA/PMMA [149]. A adição de ânions cloreto na solução com H₂SO₄ conduz a resultados semelhantes (figura 47) mostrando que mesmo na presença de ânions mais agressivos, as blendas são muito eficientes na proteção do Fe.

Figura 46- Curvas potenciodinâmicas de eletrodos de Fe recoberto pelas blendas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$: (a) PANI-PPA/PMMA (20/80 % m/m) e (b) PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m).

Figura 47- Curvas potenciodinâmicas de eletrodos de Fe recoberto pelas blendas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$: (a) PANI-PPA/PMMA (20/80 % m/m) e b- PANI-CSA (ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m).

Os complexos metálicos Fe-CSA e Fe-PPA, formados através da oxidação do ferro em meio ácido, foram posteriormente caracterizados por microscopia óptica e espectroscopia Raman.

A figura 48a apresenta a micrografia do complexo Fe-PPA, identificado por pontos escuros bem definidos e compactados, enquanto, a figura 48b mostra que o complexo Fe-CSA é caracterizado por uma morfologia menos compacta e mais distribuída pelo eletrodo, conforme observado pelas regiões mais escuras.

As figuras 49a e 49b mostram as micrografias dos filmes passivantes formados em experimentos onde houve a adição de NaCl. Estes filmes apresentam-se mais espessos, devido a uma maior dissolução do ferro e conseqüentemente maior formação dos complexos metálicos e de óxido de ferro.

Figura 48- Micrografias ópticas dos filmes passivantes obtidos por varredura anódica: (a) formado em solução 1 mol L^{-1} de HPPA e (b) formado em solução 1 mol L^{-1} de HCSA.

Figura 49- Micrografias ópticas dos filmes passivantes obtidos por varredura anódica: (a) formado em solução 1 mol L⁻¹ de HPPA + 0,1 mol L⁻¹ NaCl e (b) formado em solução 1 mol L⁻¹ de HCSA + 0,1 mol L⁻¹ NaCl.

Comparando-se os espectros Raman do ácido fenilfosfônico e do filme passivante Fe-PPA através da figura 50, observou-se que no filme formado ocorre o alargamento e a mudança nas intensidades relativas das bandas em 949 e 1029 cm⁻¹. Além disso, pode ser verificado o incremento da banda em 1140 cm⁻¹ em relação a banda em 1163 cm⁻¹ no novo material. Estas mudanças provam a formação de um novo composto durante a oxidação do eletrodo de ferro em meio ácido e não simplesmente a uma deposição do ácido livre sobre o metal.

Figura 50- Espectros Raman: (a) HPPA puro (b) complexo passivante Fe-PPA.

$\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.

A figura 51 mostra as curvas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo para três eletrodos metálicos (Fe, Cu e Pt) recobertos pela blenda PANI-CSA/PMMA (20/80% m/m) e tratados em soluções corrosivas.

Figura 51- Curvas de potencial de circuito aberto para diferentes eletrodos metálicos recobertos pela blenda PANI-CSA/PMMA (20/80% m/m): (a) Fe em solução 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ NaCl, (b) Cu em solução 1 mol L⁻¹ de HClO₄ (c) Pt em solução 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

A figura 51a, correspondente ao potencial de circuito aberto de um eletrodo de ferro recoberto pela blenda em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl , mostra que em poucas horas houve uma queda brusca do potencial de $+0,5 \text{ V}$ (referente ao sal de esmeraldina) para $-0,38 \text{ V}$, seguida de uma posterior estabilização, como já discutido. O potencial de $-0,38 \text{ V}$ está 180 mV acima do potencial de corrosão do Fe e mostra o caráter protetor da blenda condutora para este metal. Com a redução da polianilina, os ânions CSA^- são liberados e reagem com os cátions ferro formando um filme passivante, que constitui a chamada proteção ativa, pois a formação do filme inicia-se unicamente quando o eletrodo é atacado.

O eletrodo de Cu recoberto pela blenda em solução 1 mol L^{-1} de HClO_4 (figura 51b) mostrou comportamento diferente do que o verificado para o eletrodo de ferro. Foi observado que ocorre uma diminuição do E_{ca} menos brusca com o tempo, sendo verificado após 50 dias um valor de potencial igual a $0,10 \text{ V}$. Este valor de potencial, maior do que o observado para o eletrodo de ferro no mesmo tempo de tratamento em solução corrosiva, indica que a oxidação do cobre ocorre com maior dificuldade, devido a maior nobreza deste metal em comparação do ferro. Verificou-se, ainda, a formação de um filme passivante.

A figura 51c mostra que inicialmente o E_{ca} do eletrodo de Pt recoberto pela blenda em solução 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 , sofre um aumento de potencial de $+0,32 \text{ V}$ para $+0,4 \text{ V}$ (correspondente a esmeraldina). Após oito dias de tratamento, o potencial retorna ao valor inicial do experimento, não se verificando qualquer decréscimo de potencial significativo, como foi apontado para o Cu e o Fe. Como consequência, não existe a formação do filme passivante, pois não ocorre a

oxidação do eletrodo, bem a como redução da polianilina na blenda. Este fato é atribuído a nobreza superior da platina, em relação aos outros dois metais.

Durante a obtenção das curvas de potencial de circuito aberto foram obtidos espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 632,8$ nm) em diferentes tempos do tratamento em solução corrosiva para os diferentes metais recobertos pela blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m).

A figura 52 mostra os espectros Raman ressonante em diferentes tempos para o eletrodo de Fe recoberto pela blenda. Observa-se que em apenas 2 horas, a relação de intensidade das bandas I_{C-N+}/I_{C-C} já se modifica de 0,95 para 0,68, indicando a rápida redução da PANI-CSA na blenda, o que é concordante com a curva de E_{ca} obtida para o eletrodo recoberto pela blenda. Por outro lado, os espectros Raman da blenda recobrindo o eletrodo de Cu (figura 53), mostram que mudanças semelhantes nos espectros ocorreram unicamente após oito dias de tratamento em solução corrosiva. Este fato é consistente com o menor grau de oxidação do eletrodo devido a maior nobreza do cobre em relação ao Fe; o que causa uma maior dificuldade para a redução da polianilina na blenda.

A figura 54 apresenta os espectros Raman ressonante da blenda recobrindo o eletrodo de Pt em diferentes tempos. Nesse caso, não foram observadas modificações significativas nos espectros; fato concordante com a curva de E_{ca} obtida para este sistema que, como já discutido, indica que não ocorre a redução da PANI-CSA, bem como a não formação do filme passivante.

Figura 52- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) recobrindo o eletrodo de Fe durante o tratamento em solução corrosiva 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0,1 mol.L⁻¹ NaCl: (a) antes do tratamento, (b) 1 hora, (c) 2 horas, (d) 7 dias, (e) 17 dias e (f) 54 dias.

Figura 53- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80%) recobrindo o eletrodo de Cu, durante tratamento em solução corrosiva 1 mol L⁻¹ HClO₄: (a) antes do tratamento, (b) 30 minutos, (c) 2 horas, (d) 7 dias, (e) 24 dias e (f) 54 dias.

Figura 54- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80%) recobrindo o eletrodo de Pt, durante tratamento em solução corrosiva 1 mol L⁻¹ H₂SO₄: (a) antes do tratamento, (b) 1 hora, (c) 7 dias, (d) 25 dias e (e) 34 dias.

Os diferentes comportamentos para os eletrodos de Fe, Cu e Pt recobertos pelas blendas de PANI-CSA/PMMA, podem ser vistos claramente através da figura 55, onde é mostrada a relação das intensidades I_{C-N+}/I_{C-C} em função do tempo nos espectros Raman ressonante dos materiais. Observa-se que esta relação sofre uma considerável diminuição para as blendas que recobriam eletrodos de Fe e Cu, fato que indica um aumento na quantidade de estruturas benzênicas e é consistente com a redução da PANI-CSA na blenda. Por outro lado, não se verificam mudanças significativas na intensidade relativa das bandas para a blenda recobrindo o eletrodo de Pt, o que aponta para a inexistência de mudanças no estado de oxidação do polímero condutor.

Figura 55- Intensidade relativa das bandas I_{C-N+}/I_{C-C} para os espectros Raman ressonante em função do tempo de exposição, para a blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) recobrindo diferentes metais: (●) Fe, (▲) Cu e (■) Pt.

4.4.3- Estudo sobre o uso das blendas de PANI como protetoras contra a corrosão em ligas de alumínio A2024

A figura 56 mostra a curva de potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo para a blenda PANI-CSA/PMMA (5/95 % m/m) recobrindo um eletrodo formado pela liga de Al A2024 em uma solução 10 mmol.L⁻¹ de H₂SO₄. Conforme observado, existe uma estabilização do potencial em torno de -0,15 V, que é um valor consideravelmente maior do que o correspondente ao potencial de corrosão da liga, em torno de -0,76 V. O mesmo eletrodo, quando recoberto unicamente com o polímero isolante, não mostra um efeito protetor, fato que aponta para a importância da PANI-CSA na blenda para a proteção efetiva do material contra a corrosão.

Figura 56- Curvas de $E_{(ca)}$ para o eletrodo formado pela liga de Al A2024 sob diferentes condições, em uma solução 10 mmol L⁻¹ de H₂SO₄ : (●) recoberto pela blenda PANI-CSA/PMMA (5/95 % m/m), (▲) recoberto por PMMA puro e (—) sem cobertura.

Foi verificado que um dos fatores para a eficiência da blenda PANI-CSA/PMMA na proteção do Fe era devido a formação de um complexo insolúvel em água, formado entre os cátions metálicos e os íons canforsulfonato [149], concomitantemente com a redução da polianilina na blenda. Utilizou-se a espectroscopia Raman para se verificar, então, o comportamento da mesma blenda sobre um eletrodo formado pela liga de Al A2024.

A figura 57 mostra os espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (5/95 % m/m) sobre um eletrodo de uma pela liga de Al A2024, antes e depois do tratamento em solução corrosiva 10 mmol L⁻¹ de H₂SO₄ por três dias.

Inicialmente as bandas em 1336 cm⁻¹ (estiramento C-N⁺) e 1600 cm⁻¹ (estiramento C-C) (figura 57a) possuem quase a mesma intensidade relativa $I_{1336}/I_{1600} = 0,92$, entretanto, após o tratamento com a solução ácida (figura 57b), a banda em 1600 cm⁻¹ sofre um incremento de intensidade relativa e a relação I_{1336}/I_{1600} decresce para 0,7, o que indica o aumento de estruturas benzênicas nas cadeias de polianilina e a conversão esmeraldina-leucoesmeraldina (redução do polímero condutor).

Figura 57- Espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PMMA (5/95 % m/m) recobrindo um eletrodo formado pela liga de Al A2024: (a) antes do tratamento em solução corrosiva 10 mmol L⁻¹ de H₂SO₄ por três dias e (b) após o tratamento na solução corrosiva. $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.

A redução da polianilina na blenda quando esta recobre eletrodos de ligas de Al, implica também na formação de uma camada passivante e esperava-se obter informações a respeito de sua constituição. Foi observado que o espectro da camada passiva exibe um grande fundo de fluorescência na região entre 200 e 1700 cm^{-1} , não permitindo qualquer tipo de análise nesta faixa espectral. Por outro lado, na região característica dos modos de estiramento C-H, foi possível a obtenção de informações do filme formado. A figura 58a mostra o espectro Raman da camada passiva na região entre 2700 e 3090 cm^{-1} através de uma fissura formada na blenda e a figura 58b mostra o espectro da blenda recobrindo o mesmo eletrodo com a liga de alumínio. Para um melhor entendimento dos resultados são mostrados, ainda, os espectros de um sal formado entre o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e HCSA (figura 58c), do HCSA puro (figura 58d) e do PMMA puro (figura 58e)

Observou-se claramente o incremento das bandas em 2889, 2936 e 3028 cm^{-1} e um decréscimo da banda em 2920 cm^{-1} no espectro do filme passivante em relação ao espectro do HCSA puro, que comprova a formação de um novo material durante o processo de proteção da liga de alumínio. O espectro Raman ressonante da blenda fora da fissura (figura 58b) mostra uma larga banda entre 2936 e 2954 cm^{-1} , que corresponde a uma somatória dos modos vibracionais do HCSA, do PMMA e do próprio filme passivante, enquanto, as bandas em 2889 e 3028 cm^{-1} possuem perfis semelhantes ao dos verificados para o espectro na fissura do material (figura 58a) comprovando, assim, a formação da camada passiva em todas as regiões da amostra.

Através da mistura entre o HCSA puro com $\text{Al}(\text{OH})_3$ foi observada a formação de um pó branco, cujo espectro Raman é mostrado na figura 58c. Verifica-se a presença de bandas em 2930, 2889 e 3028 cm^{-1} , que indicam similaridade deste espectro com o observado para o filme passivante.

Figura 58- Espectros Raman *ex-situ*: (a) filme passivante (fissura na blenda), (b) fora da fissura na blenda, (c) composto formado entre o hidróxido de alumínio e HCSA, (d) HCSA puro e (e) PMMA puro. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$; espectros com as linhas de base corrigidas.

4.4.4- A barreira física causada pelas blendas de PANI- Estudo através da Espectroscopia Raman ressonante *in-situ*

A espectroscopia Raman ressonante *in-situ* em blendas condutoras pode ser utilizada a fim de se obter a relação entre as mudanças de estado de oxidação destes materiais com suas potencialidades na proteção contra corrosão. Para a análise dos resultados obtidos deve ser levado em conta o efeito da barreira física causada por cada polímero constituinte da blenda. No caso da polianilina, deve-se considerar que o polímero condutor pode possuir uma maior ou menor quantidade de ligações cruzadas [110,151]. Por outro lado, leva-se também em consideração que os polímeros isolantes, exibem normalmente menor permeabilidade comparado com os polímeros condutores puros.

Os espectros Raman ressonante *in-situ* da PANI-CSA em +0,25 V e +0,75 V (figura 59a) mostraram que o aumento do potencial aplicado acarreta modificações nas intensidades relativas das bandas em 1336 cm^{-1} (estiramento $\text{C-N}^{+\bullet}$) e 1480 cm^{-1} (estiramento C=N). No espectro do polímero em +0,25 V, verifica-se que a banda em 1336 cm^{-1} possui maior intensidade relativa do que a observada para a banda em 1480 cm^{-1} . Com o aumento do potencial para +0,75 V, as intensidades das bandas são invertidas e indicam o aumento de espécies oxidadas (unidades quinônicas) na PANI-CSA [151]. Este resultado é consistente com a oxidação efetiva do polímero e pode ser observado mais claramente através da relação entre as intensidades relativas das bandas $I_{\text{C-N}^{+\bullet}}/I_{\text{C=N}}$, cujo valor é 2,76 no espectro em +0,25 V e diminui drasticamente para 0,46 no espectro em +0,75 V. Os espectros Raman ressonante *in-situ* da PANI-CSA com ligações cruzadas (Figura 59b) mostram resultados diferentes, pois a relação de

intensidades das bandas $I_{\text{C-N}^+}/I_{\text{C=N}}$ é modificada de forma menos drástica, sendo obtidos valores de 1,93 e 1,58, respectivamente para os espectros em +0,25 V e +0,75 V. A justificativa para a menor mudança na intensidade do espectro é atribuída ao aumento da barreira física, que diminui a transferência de íons no sistema e dificulta o processo de oxidação do polímero condutor [151]. A presença de ligações cruzadas é confirmada pela presença da banda em 574 cm^{-1} .

Figura 59- Espectros Raman ressonante *in-situ* da PANI-CSA pura obtidos em solução 1 mol L^{-1} de HCl sobre eletrodo de Au: (a) sem ligações cruzadas e (b) com ligações cruzadas. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.

Os espectros Raman ressonante *in-situ* da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) na figura 60 mostram que também não existe completa oxidação do polímero condutor neste material, mesmo com a utilização da polianilina na blenda sem ligações cruzadas. Observa-se que a banda em 1336 cm^{-1} possui intensidade relativa maior do que a banda em 1480 cm^{-1} no potencial de +0,75 V, fato que indica a ocorrência de um processo de oxidação menos efetivo do que o verificado para a PANI-CSA pura e sem a presença de ligações cruzadas (figura 59a).

Verifica-se, desta forma, a influência direta do polímero isolante na blenda, que dificulta processos de mudanças no estado de oxidação do polímero condutor. Em geral, as blendas que mostram um grau menos efetivo de mudanças nos estados de oxidação, têm se apresentado como melhores materiais protetores contra a corrosão, como é o caso da blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) em relação a PANI-CSA pura.

Figura 60- Espectros Raman ressonante *in-situ* da blenda PANI-CSA (sem ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m) obtidos em solução 1 mol L⁻¹ de HCl sobre eletrodo de Au: (a) -0,2 V, (b) +0,25 V, (c) +0,5 V e (d) +0,75V. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.

Através da técnica de voltametria cíclica verifica-se que o pico de oxidação esmeraldina-pernigranilina para a PANI-CSA na blenda desloca-se para um potencial mais anódico (+0,80 V) comparado ao observado para o polímero condutor livre (+0,75 V) (figura 61), o que é consistente com os resultados obtidos pela espectroscopia Raman ressonante *in-situ* e indica a necessidade de maiores potenciais para a ocorrência de uma oxidação mais efetiva da polianilina na blenda, devido a maior dificuldade de penetração de íons na blenda.

Figura 61- Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1 mol L⁻¹ de HCl sobre eletrodo de Au: (—) PANI-CSA; (—) Blenda PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m).

Nos espectros Raman ressonante *in-situ* da blenda PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m) (figura 62) foi observado um efeito de barreira mais pronunciado, pois existe tanto a influência do polímero isolante quanto do próprio polímero condutor no processo de oxidação. Verificou-se que a banda em 1336 cm^{-1} possui uma intensidade relativa consideravelmente maior do que a banda em 1480 cm^{-1} , mesmo com o aumento do potencial, o que indica uma maior dificuldade para a oxidação do polímero condutor na blenda. A influência do aumento da barreira física, causada pela formação das ligações cruzadas da PANI-CSA na blenda com o PMMA, foi apresentada de forma direta utilizando este material na proteção contra a corrosão do Fe.

Figura 62- Espectros Raman ressonante *in-situ* da blenda PANI-CSA (com ligações cruzadas)/PMMA (20/80 % m/m) obtidos em solução 1 mol L⁻¹ de HCl sobre eletrodo de Au: (a) -0,2 V, (b) +0,25 V, (c) +0,5 V e (d) +0,75 V. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.

4.5- Preparação e caracterização de blendas de polianilina com o Poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA)

4.5.1- Introdução

Nesta introdução são mostrados alguns aspectos relatados na literatura sobre o poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA) e as diferenças que este polímero possui em relação ao poli(sulfeto de fenileno) (PPS) e a polianilina (PANI).

O poli(sulfeto de fenileno) (PPS) - figura 63a e a polianilina (PANI) - figura 63b são polímeros contendo heteroátomos com propriedades particulares. O PPS é conhecido por sua boa estabilidade química e térmica [152], enquanto que a PANI se destaca por suas propriedades elétricas, eletrônicas e ópticas [1]. As propriedades existentes no PPS permitem sua aplicação na indústria como plásticos de engenharia [153], por outro lado, a PANI destaca-se como material promissor na fabricação de baterias, blindagem eletromagnéticas e inibição contra a corrosão [15,16].

Um novo material com unidades intercaladas de sulfeto de fenileno na PANI poderia mostrar as propriedades tanto do PPS, quanto da PANI e gerar novas pesquisas no campo dos polímeros condutores. O poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA) - figura 63c, foi sintetizado pela primeira vez em 1993 [154] e desde então, tem sido estudado devido às suas propriedades tais como estabilidade e condutividade elétrica.

Figura 63- Estruturas: (a) poli(sulfeto de fenileno) (PPS), (b) polianilina (PANI) e (c) poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA).

Para a obtenção do PPSA, o monômero deve ser previamente obtido, e dois métodos têm sido propostos com esta finalidade, conforme é observado através da figura 64. O primeiro método, com baixo rendimento, é obtido através da reação de acoplamento entre a anilina e o 4- bromo (metilsulfunil)benzeno catalisada por Cu (I) [155]. No segundo método utiliza-se a acetanilida no lugar da anilina, o que resultou em um aumento de rendimento da reação [156].

O monômero obtido é polimerizado na presença de ácidos fortes tais como o ácido perclórico, ácido trifluormetanosulfônico, ácido sulfúrico ou ácido metanosulfônico, originando o polímero precursor. Por outro lado, ácidos fracos, como o ácido acético, não levam a qualquer reação. O PPSA é então obtido

através da desmetilação do polímero precursor através de refluxo prolongado com piridina.

Figura 64- Método de obtenção do PPSA

Wang e cols. [157] propuseram uma nova rota sintética para o PPSA que envolve a policondensação do metil-(4-anilino-fenil)sulfeto (figura 65) na presença de SbCl₅ a -60 °C e a obtenção do polímero precursor com o hexacloroeto de antimônio como contra-íon.

Figura 65- Estrutura do metil-(4-anilofenil)sulfeto

O PPSA apresenta uma estrutura bem definida com ligações exclusivamente do tipo- 1,4 entre todas as unidades fenilênicas. Diferentemente da polianilina, o PPSA é solúvel em solventes orgânicos como a ciclohexanona, THF, DMSO, DMF e NMP, fato explicado pela baixa cristalinidade

e menor quantidade de ligações de hidrogênio no PPSA, se comparado com a PANI.

Os filmes formados a partir deste novo material mostraram-se estáveis em atmosfera de argônio e no escuro, entretanto, quando expostos à luz e ao oxigênio ocorre a decomposição do material. Observaram-se, nesse caso, mudanças de coloração nos filmes, o que foi explicado devido a oxidação dos grupos amino [156].

Para avaliar as propriedades mecânicas dos filmes de PPSA, verificou-se o módulo de elasticidade do novo material comparando-se com a PANI e o PPS puros. Os resultados mostraram que o PPSA é mais flexível e pode ser mais estendido do que os homopolímeros puros, fato também atribuído à baixa cristalinidade do PPSA.

Outra característica importante é a estabilidade térmica do novo material, pois o PPSA não mostra qualquer sinal de degradação até 360 °C [156], temperatura comparável à observada para o PPS puro [158].

Ao mesmo tempo em que a baixa cristalinidade do PPSA aumenta as propriedades mecânicas e processabilidade do novo material, este é um fator que diminui a condutividade do polímero. Utilizaram-se os pentacloreto de bromo, iodo e antimônio, além do tricloreto de ferro (III) como dopantes. O uso de bromo degrada o polímero, enquanto a utilização do iodo mostrou que a condutividade obtida pelo PPSA é muito baixa. Os melhores resultados foram obtidos com os filmes dopados com SbCl_5 e FeCl_3 , observando-se condutividades de $0,2 \text{ S cm}^{-1}$ e $1,4 \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente.

Outra forma de dopagem utilizada para o PPSA é a eletroquímica em uma solução de HClO_4 com acetonitrila [159,160]. Foi possível a identificação dos diferentes potenciais de oxidação associados com a anilina e o sulfeto de fenileno atribuídos a transição polaron-bipolaron [160].

A síntese de blendas de polianilina com o poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) poderia oferecer boas propriedades mecânicas devido a presença do PPSA; ao mesmo tempo que o material obtido seria constituído por dois polímeros condutores e eletroativos, diferentemente das outras blendas sintetizadas e caracterizadas neste Tese.

4.5.2- Espectroscopia Raman ressonante ex-situ e microscopia óptica da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado.

A figura 66a mostra a micrografia de um filme da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (1/99 % m/m) preparado a partir de uma solução aquecida ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). A figura 66b mostra a micrografia de um filme proveniente de uma solução previamente resfriada até a temperatura ambiente. Foi observado que ambos os filmes apresentam separação de fase e que existe uma aglomeração maior das regiões claras no material preparado a partir da solução resfriada.

Figura 66- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (1/99 % m/m): (a) filme formado a partir de uma solução aquecida e (b) filme formado a partir de uma solução na temperatura ambiente.

Através da espectroscopia Raman ressonante, realizou-se uma análise qualitativa das diferentes fases. O espectro das diferentes regiões na blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (1/99 % m/m), preparadas a partir da solução aquecida, não mostram bandas da PANI-CSA (figura 67a). Foram observadas unicamente bandas

que correspondem ao PPSA puro em 1600 e 1094 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos C-C de unidades benzênicas e C-S [161]. Verificou-se que os espectros são bastante semelhantes em todas as regiões da amostra, entretanto, deve-se ressaltar que houve uma maior dificuldade na obtenção de espectros com boa relação sinal-ruído nas regiões escuras (figura 67b), atribuída a uma menor quantidade de material nestes pontos e refletida através da baixa relação sinal/ruído.

Figura 67- Espectros Raman ressonante *ex-situ* da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (1/99 % m/m): (a) regiões claras e (b) regiões escuras. $\lambda_0 = 632,8$ nm. (*picos plasma); espectros com as linhas de base corrigidas.

As micrografias das blendas PANI-CSA/PPSA desdopado (20/80 % m/m) preparadas a partir da solução aquecida ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e na temperatura ambiente mostram uma morfologia diferente daquela observada para as blendas com 1 % de PANI-CSA (figuras 68a e 68b). Verificou-se que a blenda apresenta uma espécie de rede interconectada, que é mais aglomerada quando se utilizam soluções na temperatura ambiente para a preparação dos filmes.

Figura 68- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (20/80 % m/m): (a) filme formado a partir de uma solução aquecida e (b) filme formado a partir de uma solução na temperatura ambiente.

Com a utilização da espectroscopia Raman ressonante, foi possível determinar efetivamente a distribuição da PANI-CSA e do PPSA dentro e fora da rede formada. A figura 69a mostra o espectro Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (20/80 % m/m) dentro da rede. Pode-se verificar claramente a presença tanto das bandas da PANI-CSA em 1179 e 1336 cm^{-1} , quanto da banda do PPSA em 1094 cm^{-1} . A presença de uma maior intensidade relativa da banda em

1600 cm^{-1} , comparada a do mesmo modo vibracional observada normalmente no espectro de filmes de PANI-CSA (preparados a partir de soluções com DMF), não indica qualquer reação entre os polímeros constituintes. Na realidade, ocorre uma simples somatória de intensidade das bandas do PPSA e da PANI-CSA que se localizam na mesma região.

Na figura 69b observa-se que o espectro fora da rede apresenta uma diminuição da intensidade relativa da banda em 1094 cm^{-1} e da banda em 1600 cm^{-1} , fato que indica uma menor quantidade de PPSA nestas regiões da amostra.

Figura 69- Espectros Raman ressonante *ex-situ* da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (20/80 % m/m): (a) dentro da rede e (b) fora da rede. $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$. (*picos plasma). $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$; espectros com as linhas de base corrigidas.

As micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (50/50 % m/m) mostram outro tipo de morfologia (figuras 70a e 70b). A matriz torna-se mais compacta e não se observam estruturas como redes interconectadas, como foi o caso das blendas com 20 % de PANI-CSA. A micrografia da blenda, onde se utilizou uma solução aquecida ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) para a formação do filme (figura 70a), mostra duas regiões distintas: uma escura, que indica claramente o aumento da PANI-CSA na matriz e uma outra mais clara. A micrografia da blenda, onde os filmes foram preparados a partir de soluções na temperatura ambiente, por outro lado, mostra a maior heterogeneidade do material (figura 70b) e são observadas três regiões distintas: a primeira, mais escura; a segunda, mais clara, e a terceira, clara e com uma superfície aparentemente mais lisa.

Figura 70- Micrografias ópticas da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (50/50 % m/m): (a) filme formado a partir de uma solução aquecida e (b) filme formado a partir de uma solução na temperatura ambiente.

As figuras 71a e 71b mostram os espectros Raman ressonante da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (50/50 % m/m). A banda em 1094 cm^{-1} do PPSA nas regiões escuras possui uma intensidade relativa menor do que a observada anteriormente (figura 69a), fato consistente com uma maior proporção da PANI-CSA na matriz polimérica, que contribui para o aumento de sinal do polímero condutor em relação ao PPSA desdopado.

Figura 71- Espectros Raman ressonante *ex-situ* da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (50/50 % m/m): (a) regiões claras; (b) regiões escuras.

As blendas mostraram-se transparentes, fato que possibilitou a caracterização através da espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR dos materiais (mostrada mais adiante). Além disso, foi possível formar filmes auto-sustentados em diferentes substratos, como o vidro. Outra característica interessante da blenda foi a sua maior estabilidade ao ar do que o PPSA puro.

Estes materiais, entretanto, não apresentaram alta condutividade. As blendas com 1 % de PANI-CSA são praticamente isolantes; com 20 % de PANI-CSA mostraram condutividade da ordem de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, enquanto as blendas com 50 % indicaram uma condutividade da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

A baixa condutividade destas blendas é consistente com a heterogeneidade dos materiais. Existe uma distribuição desigual da PANI-CSA na matriz de PPSA, que acarreta um grau de mistura inferior, comparado a polianilina dopada em outras matrizes como o PMMA, PS e PE, conforme já discutido anteriormente.

4.5.3- Voltametria cíclica da blenda PANI-CSA/PPSA e seu processo de dopagem.

Após o estudo das blendas PANI-CSA com o PPSA desdopado através da espectroscopia Raman e microscopia óptica, consideramos que seria interessante conhecer o comportamento da mesma blenda na qual o PPSA estivesse dopado.

Os maiores níveis de condutividade registrados na literatura para o PPSA dopado eletroquimicamente foram da ordem de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ [159,160]. A maior vantagem deste método é o controle do nível de dopagem do material, fazendo com que o PPSA e a própria blenda PANI-CSA/PPSA sejam materiais promissores em sensores químicos. Na dopagem do PPSA feita eletroquimicamente por voltametria cíclica, em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 com acetonitrila, o polímero passa por processos de oxidação e os íons ClO_4^- penetram na matriz polimérica para manter o balanço de carga. Um enfoque neste tipo de processo é conhecer o comportamento das unidades fenilenoamina e sulfeto de fenileno durante o processo de oxidação do PPSA na blenda.

A caracterização da blenda PANI-CSA/PPSA (dopado eletroquimicamente) foi feita através da própria voltametria cíclica, espectroscopia eletrônica UV-VIS-NIR *in-situ* e espectroscopia Raman ressonante *in-situ*. Para uma interpretação mais adequada, os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos para o PPSA puro.

A figura 72 apresenta os voltamogramas cíclicos do PPSA puro, obtidos progressivamente em diversas janelas de potenciais. Este tipo de procedimento serve para assegurar um processo de dopagem mais efetivo, principalmente em casos cuja espessura do filme é maior.

Os voltamogramas do PPSA até +0,8 V não mostram mudanças significativas com o número de ciclos (figura 72a). Os voltamogramas obtidos até um potencial de final +1,0 V indicam um incremento de corrente, porém, não foram observadas outras mudanças com o número de ciclos (figura 72b).

O aumento do potencial até +1,2 V (figura 72c) mostra na primeira varredura outro crescimento da corrente e a definição de um pico em +0,9 V. Na segunda e terceira varreduras, entretanto, verifica-se o contínuo decréscimo no valor da corrente e a formação de outro pico em +0,6 V. Conforme é conhecido da literatura [159-161], a queda progressiva da corrente, indica uma menor disponibilidade e acesso aos sítios de nitrogênio e enxofre, para subseqüentes processos de oxi-redução do PPSA.

Os voltamogramas ampliando-se a janela do potencial para valores de potenciais finais de +1,4 V, +1,6 V e +1,8 V (figuras 72 d-f) mostram uma tendência de maior reversibilidade, fato baseado na maior simetria entre os picos catódicos e anódicos e na quantidade de carga envolvida em ambos os processos, além disso, verifica-se uma gradativa queda da corrente. Este comportamento pode ser explicado de acordo com a forma com que os ânions ClO_4^- estão sendo posicionados dentro da matriz do PPSA.

Figura 72- Voltamogramas cíclicos do PPSA puro em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em acetonitrila. Eletrodo de referência: fio de Ag.

1ª varredura -----; 2ª varredura -----; 3ª varredura -----.

Segundo a literatura [159,160] os ânions ClO_4^- podem estar ligados aos sítios de nitrogênio e/ou enxofre e simultaneamente fazer pontes de hidrogênio com os grupos N-H de uma cadeia vizinha (figura 73). Ao mesmo tempo estes ânions também podem estar ligados eletrostaticamente com a cadeia, sem a presença de ligações de hidrogênio, sendo facilitada a sua entrada e saída da matriz polimérica quando o material sofre processos de oxi-redução; o que justifica a reversibilidade encontrada.

Figura 73- Posicionamento dos ânions ClO_4^- no PPSA proposta por Li e cols. [159].

Com o aumento do número de ciclos da janela de potencial de $-0,2$ V a $+1,8$ V, entretanto, ocorre um aumento gradativo no número das pontes de hidrogênio com os ânions ClO_4^- , conforme observado através da espectroscopia no infravermelho [159,160], fazendo com que a matriz se transforme em uma rede interconectada e que cada vez existam menos sítios disponíveis para os processos de oxidação, justificando a gradual queda da corrente.

A figura 74 apresenta os voltamogramas cíclicos da blenda PANI-CSA/PPSA (1/99 % m/m) para diversas janelas de potenciais. As figuras 74a e 74b mostram que até $+1,0$ V ocorrem algumas modificações nos voltamogramas com o número de varreduras, como uma gradativa melhora na resolução do pico relativo ao PPSA em $+0,73$ V (figura 74b). Pode-se observar a presença da polianilina dopada através dos picos relacionados com a transição leucoesmeraldina-esmeraldina em $+0,10$ V e $+0,036$ V (figura 74a). Estes picos foram deslocados para $+0,26$ V e $+0,17$ V com o aumento da faixa de potencial (figura 74e).

Quando a janela de potencial é estendida até $+1,2$ V (figura 74c), verifica-se que na primeira varredura ocorre um grande aumento na corrente, com um pico observado em $+1,15$ V e outro com uma corrente muito menor em $+0,73$ V. Os ciclos subseqüentes, por outro lado, mostram uma queda brusca da corrente, inclusive com o aumento da janela de potencial (figuras 74 d-f). Este comportamento indica a completa oxidação do PPSA na blenda.

Na figura 75 são mostrados os voltamogramas cíclicos da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m). Na faixa de potencial entre $-0,2$ V a $+0,8$ V, não foram observadas mudanças significativas após três varreduras (figura 75a). Com o

aumento da janela de potencial até +1,0 V (figura 75b), observa-se uma melhor definição do pico em +0,87 V após a terceira varredura.

De forma similar ao que havia ocorrido na blenda de PPSA com 1% de PANI-CSA, na blenda com 20% de polímero condutor também ocorre a oxidação dos sítios de nitrogênio e enxofre do PPSA em +1,2 V (figura 75c), fato observado pelo aumento brusco da corrente e correspondente decréscimo da mesma nas varreduras subseqüentes. Verifica-se que picos em +0,30 V e +1,2 V de oxidação da PANI-CSA aparecem quando a faixa de potencial é estendida para +1,4 V (figura 75d). Os mesmos picos, entretanto, desaparecem nos ciclos subseqüentes, independentemente do aumento no valor do potencial final (figuras 75 e 75f). Estes resultados são consistentes com a formação de uma rede que impede o fluxo de ânions ClO_4^- (semelhante ao PPSA puro) e que também dificulta o processo de oxi-redução da polianilina, conforme observado pelo desaparecimento de seus picos com o progressivo aumento no número de ciclos.

Figura 74- Voltamogramas cíclicos da blenda PANI-CSA/PPSA (1/99 % m/m) em solução 0,2 mol L⁻¹ de LiClO₄ em acetonitrila. Eletrodo de referência: fio de Ag.

1^a varredura -----; 2^a varredura ---; 3^a varredura ---.

Figura 75- Voltamogramas cíclicos da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m) em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em acetonitrila. Eletrodo de referência: fio de Ag.

1ª varredura -----; 2ª varredura -----; 3ª varredura -----.

Os resultados obtidos para a blenda PANI-CSA/PPSA (50/50 % m/m) são diferentes do que os verificados para as outras blendas de PPSA. Os voltamogramas obtidos até +1,0 V são similares do que aos observados para a blenda com 20 % de PANI-CSA (figuras 76a e 76b), porém, quando a janela é estendida para +1,2 V (figura 76c), o aumento da corrente relacionado à dopagem é menor do que o observado para outras blendas, como o PPSA, além disso, a queda da corrente nos ciclos subseqüentes não é tão significativa (figuras 76 d-f).

Figura 76- Voltamogramas cíclicos da blenda PANI-CSA/PPSA (50/50 % m/m) em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em acetonitrila. Eletrodo de referência: fio de Ag.

1ª varredura -----; 2ª varredura -----; 3ª varredura -----.

Os diferentes resultados obtidos na oxidação da blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (50/50 % m/m) podem ser explicados por dois fatores: 1- O incremento da PANI-CSA na blenda influencia a entrada ou saída de ClO_4^- devido ao volume relativamente grande do ácido funcionalizado que serve, nesse caso, como barreira física; 2- O efeito da formação de ligações cruzadas entre os polímeros constituintes da blenda, que leva a uma diminuição na quantidade de sítios N-H disponíveis para a oclusão do dopante. As ligações formadas (tipo fenazina) seriam similares a proposta por Gènies e cols. [162] (figura 77).

Figura 77- Estrutura de ligações cruzadas entre as cadeias da polianilina proposta por Gènies e cols.[162].

Foi possível constatar claramente a existência dessas estruturas no crescimento da polianilina, sobre um eletrodo de ouro recoberto por uma blenda PANI-CSA/PPSA desdopado (20/80 % m/m), por meio da voltametria cíclica (figura 78). Como se pode verificar, existe o crescimento de um pico em +0,54 V, que não é observado no crescimento da polianilina diretamente sobre o eletrodo sem recobrimento, na mesma faixa de potencial [19,26]. Este fato é atribuído a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de PANI e PPSA, através da formação de estruturas semelhantes a fenazina [162].

Figura 78- Voltamograma cíclico do crescimento da polianilina sobre um eletrodo de ouro recoberto por PPSA. Eletrodo de referência: ECS.

As figuras 79a e 79b mostram os espectros UV-VIS-NIR *in-situ* do PPSA puro e da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m). Verifica-se que no espectro do PPSA puro existe o aparecimento e crescimento progressivo das bandas em 400 e 900 nm com o aumento do potencial. Estas transições estão ligadas ao aparecimento de níveis eletrônicos entre a banda de valência e a banda de condução, concordante com o processo de dopagem do polímero [161]. Similares resultados foram obtidos para a blenda, porém, deve existir outra contribuição na absorbância da banda em 900 nm no espectro UV-VIS-NIR deste material, atribuída ao processo de oxidação da PANI-CSA [163] dentro da matriz do PPSA.

Figura 79- Espectros de absorção UV-VIS-NIR *in-situ* em solução 0,2 mol L⁻¹ de LiClO₄ em acetonitrila para diferentes potenciais: (a) PPSA e (b) blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 m% m/m). Eletrodo de referência: fio de Ag.

Para monitorar mais detalhadamente as mudanças estruturais nas cadeias da PANI-CSA e do PPSA durante os processos de oxidação da blenda PANI-CSA/PPSA utilizou-se a espectroscopia Raman ressonante.

A figura 80 apresenta os espectros Raman ressonante *in-situ* de um filme da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m), sobre um eletrodo de ouro em solução 0,2 mol L⁻¹ LiClO₄ de acetonitrila. O espectro da blenda no meio orgânico, sem aplicação do potencial, mostra claramente as bandas do PPSA no estado desdopado em 1094 cm⁻¹ e em 1600 cm⁻¹, bem como as bandas da polianilina dopada em 1178 cm⁻¹ e 1327-1365 cm⁻¹, atribuídas, respectivamente, a deformação de ângulo C-H (benzeno) e estiramento C-N⁺⁺ (unidade semiquinônicas).

Os espectros da blenda entre -0,2 V e +0,2 V não indicam diferenças significativas, comparado ao espectro observado para o material sem a aplicação do potencial.

Para os espectros Raman ressonante *in-situ* em +0,5 V, +0,75 V e +0,8 V, entretanto, observam-se mudanças significativas. Verifica-se uma grande intensificação da banda em 590 cm⁻¹, cuja tentativa de atribuição seria para uma deformação do anel benzênico fora do plano no PPSA e que poderia estar ligada a um efeito de mudança conformacional do polímero. Ao mesmo tempo observa-se, um aumento da banda em 1354 cm⁻¹, que é também característica da oxidação do PPSA [161].

Com o aumento do potencial de oxidação até +1,6 V, verifica-se que o PPSA sofre oxidação completa. Observa-se a presença das bandas em 590 (deformação de ângulo C-S), 1177 (deformação C-H de anéis benzênicos), 1577 cm^{-1} (estiramento C=C de anéis quinônicos), além das bandas em 1227 e 1354 cm^{-1} . Concomitantemente, ocorre a diminuição dos modos em 1094 cm^{-1} (deslocado para 1083 cm^{-1}) e 1600 cm^{-1} , ligadas a forma desdopada do PPSA. Pode-se verificar também a diminuição da banda em 1327 cm^{-1} (deslocada para 1310 cm^{-1}) e o incremento da banda em 1470 cm^{-1} , fatos que caracterizam a transição sal de esmeraldina – pernigranilina na polianilina.

Figura 80- Espectros Raman ressonante *in-situ* da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m) em solução 0,2 mol L⁻¹ de LiClO₄ de acetonitrila para diferentes potenciais. $\lambda_0 = 632,8$ nm.). Eletrodo de referência: fio de Ag.

A figura 81 mostra os espectros Raman ressonante *in-situ* da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m) sobre eletrodo de ouro, em solução aquosa 1 mol L⁻¹ de HCl.

É possível também observar o processo de dopagem do PPSA na blenda em meio aquoso, pois existe um progressivo aumento da banda em 590 cm⁻¹, como aumento de potencial, similarmente ao que ocorre em meio orgânico. Os espectros Raman ressonante obtidos até a quarta varredura na mesma faixa de potencial, mostram uma gradual perda da reversibilidade no processo de oxirredução (figura 81a-d), já que se verifica uma tendência de crescimento da banda em 590 cm⁻¹ mesmo em potenciais cada vez menores; indicando efetivamente a dopagem do PPSA por ânions Cl⁻, mesmo utilizando uma faixa menor de potencial, comparada a feita em meio orgânico.

Figura 81- Espectros Raman ressonante *in-situ* da blenda PANI-CSA/PPSA (20/80 % m/m) em solução 1 mol L⁻¹ HCl : (a) 1^a varredura, (b) 2^a varredura, (c) 3^a varredura e (d) 4^a varredura.

5- Conclusões

A caracterização das diferentes blendas da polianilina através da microscopia Raman permitiu verificar uma relação direta do grau de homogeneidade dos materiais estudados com o perfil de suas bandas. Os espectros Raman ressonante das blendas homogêneas mostraram que a banda em 607 cm^{-1} possui maior intensidade relativa do que a banda em 574 cm^{-1} , contrariamente ao que foi observado para os espectros das blendas heterogêneas, onde a banda em 574 cm^{-1} mostrou maior intensidade relativa, o que é consistente com a maior interação entre as cadeias de polianilina do que a existente entre polímero condutor/polímero isolante.

A microscopia Raman apresentou-se também como uma ferramenta eficaz para confirmar se a blenda com a polianilina dopada será boa condutora ou não, devido a uma relação direta da condutividade com o perfil de bandas nos espectros Raman das blendas e consequentemente com a própria homogeneidade ou heterogeneidade dos materiais obtidos. Foi verificado que as blendas homogêneas mostram maiores níveis de condutividade.

A espectroscopia Raman mostrou, ainda, que a conformação e a estrutura química da polianilina são similares tanto dentro da matriz polimérica isolante quanto fora da matriz, indicando que as características do polímero condutor na blenda não são modificadas.

Por outro lado, através da espectroscopia no infravermelho em modo microscópico, foi possível identificar interações químicas em blendas como PANI-CSA/PMMA através de mudanças na região dos modos vibracionais pertencentes

a carbonila ($1700\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$), que são consistentes com a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias da polianilina e o grupo C=O do PMMA. Este resultado mostra a importância da complementaridade entre as técnicas de espectroscopia vibracional, pois não é possível monitorar tais interações químicas através da microscopia Raman.

Foi mostrado que a utilização de blendas da PANI-CSA/PMMA (20/80 % m/m) preparadas em *m*-cresol para a proteção contra a corrosão do ferro é bastante eficiente. O valor obtido para o potencial de circuito aberto do eletrodo de ferro em solução ácida e recoberto pela blenda foi 180 mV maior do que o valor do potencial de corrosão do ferro sem nenhuma proteção, o que veio a comprovar a grande eficiência da blenda de PANI-CSA com um polímero acrílico para evitar a degradação do metal. A utilização das espectroscopias Raman ressonante e infravermelho forneceu informações sobre a formação da camada passivante e as transformações ocorridas na blenda durante a exposição do material à solução corrosiva. Foi possível verificar claramente a redução da polianilina na blenda e que existe concomitantemente a formação de um complexo passivante Fe-CSA. Outras blendas, como PANI-PPA/PMMA e PANI-CSA (com ligações cruzadas), mostraram resultados bastante satisfatórios na proteção contra a corrosão. A eficiência da utilização das blendas de PANI-CSA/PMMA foi também verificada para a proteção contra a corrosão da liga de alumínio A2024. Foi possível caracterizar o filme passivante constituído de cátions Al^{+3} e de ânions CSA^- .

Foram obtidos filmes das blendas de PANI-CSA/PPSA em diferentes proporções, através de mistura das soluções PANI-CSA/*m*-cresol e PPSA/DMF. O material obtido apresentou condutividade de até $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ e transparência a luz visível. Foi possível destacar filmes da blenda a partir de substratos de vidro. A caracterização das blendas PANI-CSA/PPSA (dopado e desdopado) foi realizada através das espectroscopias Raman *ex-situ* e *in-situ*, microscopia óptica e voltametria cíclica. Verificou-se nesses casos a influência da polianilina no processo de oxidação do PPSA. A blenda obtida não mostrou sinais de degradação em água, como ocorre para o PPSA puro.

6- Referências Bibliográficas

- 1- T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Vols. 1 e 2, Nova Iorque, 1986.
- 2- A. G. MacDiarmid, *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, 1993, pg. 544.
- 3- H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang e A. J. Heeger, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*, (1977) 578.
- 4- C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau e A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098.
- 5- J. C. Chiang e A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13 (1986) 193.
- 6- L. H. C. Mattoso, *Química Nova*, 19 (1996) 388.
- 7- A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter e A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 18 (1987) 285.
- 8- J. L. Bredas, C. Quattrocchi, J. Libert, A. G. MacDiarmid, J. M. Ginder e A. J. Epstein, *Phys Rev. B*, 44 (1991) 6002.
- 9- D. C. Trivedi in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa, ed., J. Wiley, 1997, vol. 2, capítulo 2, pg. 505.
- 10- E. M. Genies e A. A. Syed e C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181.
- 11- E. M. Genies e C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 127.
- 12- M. Angelopoulos, G. E. Astúrias, S. P. Erner, A. Ray, E. M. Sherr, A. G. MacDiarmid, *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, 160 (1988) 151.

- 13- M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 21 (1987) 21.
- 14- E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis, *Synth. Met.*, 36 (1990) 139.
- 15- R. A. Zoppi e M. A. Paoli, *Química Nova*, 16 (6) (1993) 560.
- 16- S. Roth e W. Graupner, *Synth. Met.*, 55 (1993) 3623.
- 17- B. Wessling, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1313.
- 18- G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri e A.J. Heeger, *Nature*, 357 (1992) 477.
- 19- A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88 (1989) 317.
- 20- W. S. Huang, B. D. Humphrey e A. G. MacDiarmid, *J. Chem Soc. Trans.*, 82 (1986) 2385.
- 21- S. Stafström, J. L. Bredas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, H. S. Huang e A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987) 1464.
- 22- Y. Cao, P. Smith e A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 32 (1989) 263.
- 23- I. Sapurina, A. Riede e J. Stejskal, *Synth. Met.*, 123 (2001) 503
- 24- A. A. Athawale, M. V. Kulkarni e V. V. Chabukswar, *Mat. Chem. and Phys.* 73 (2002) 106.
- 25- P. N. Adams e A. P. Monkman, *Synth. Met.*, 87 (1997) 165.
- 26- M. C. Bernard, V. T. Bich, S. Córdoba de Torresi e A. Hugot Le Goff, *Synth. Met.*, 84 (1997) 785.
- 27- A. Hugot Le Goff e M.C. Bernard, *Synth. Met.*, 60 (1993) 115.

- 28- K. R. Prasas e M. Munichandraiah, *Synt. Met.*, 123 (2001) 459.
- 29- N. M. Martyak, P. McAndrew, J. E. McCaske e J. Dijon, *Prog. Org. Coat.* 45 (2002) 23.
- 30- Y. Cao, P. Smith e A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 48 (1992) 91.
- 31 A. M. Kenwright, W. J. Feast, P. Adams, A. J. Milton, A. P. Monkman e B. J. Say, *Synth. Met.*, 55 (1993) 666.
- 32- A. Ray, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Synth. Met.*, E 51 (1989) 29.
- 33- A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 65 (1994) 103.
- 34- A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69 (1995) 85.
- 35- Y. Xia, J. M. Wiesinger e A. G. MacDiarmid, *Chem. Mater.*, (1995) 246.
- 36- J. K. Avlyanov, Y. Min, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 72 (1995) 65.
- 37- Y. Cao, J. Qiu e P. Smith, *Synth. Met.*, 69 (1995) 187.
- 38- I. K-Bajer, *Macromolecules*, 28 (1995) 610.
- 39- A. Pron, J. E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska e M. Zagórska, *Synth. Met.*, 55 (1993) 3520.
- 40- A. R. Hopkins, P. G. Rasussen e R. A. Basheer, *Macromolecules*, 29 (1996) 7838.
- 41- I. K-Bajer, I. Wielgus, A. Pron e P. Rannou, *Macromolecules*, 30 (1997) 7091.
- 42- P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron e M. Nechtschein, *Macromolecules*, 31 (1998) 3007.
- 43- I. K-Bajer, M. Zagórska, A. Bany e L. Lukasik, *Synth. Met.*, 101 (1999) 713.

- 44- I. K-Bajer, M. Zagorska, J. Niziol, A. Pron e W. Luzny, *Synth. Met.*, 114 (2000) 125.
- 45- P. Rannou, B. Dufour, J. P. Travers e A. Pron., *Synth. Met.*, 119 (2001) 441.
- 46- S. Y. Kienzle, *Engineered Material Handbook*, Engineering Plastics, ASM International, 1988, vol. 2, capítulo 4, pg. 485.
- 47- J. G. Bonner e P. S Hope in *Polymer Blends and Alloys*, M. J. Folkes e P. S. Hope, ed., Blackie Academic and Professional, 1993, capítulo 3, pg. 46.
- 48- S. Rostami in *Multicomponent polymer systems*, I. S. Miles e S. Rostami ed., Longman, 1992, capítulo 3, pg. 63.
- 49- E. B. Mano in *Polímeros como Materiais de Engenharia*, Edgard Blücher, 1991, capítulo 2, pg. 119.
- 50- M. A. de Paoli in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa, ed., J. Wiley, 1997, capítulo 18, vol. 2, pg. 773.
- 51- L. H. C. Mattoso, L. F. Malmonge, G. L. Mantovani e A. G. MacDiarmid, *Current trends in Polymer Science*, 3 (1998) 99.
- 52- M. -A. de Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz e J. Bargon, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 1984, 1015.
- 53- Q. Pei e X. Bi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38 (1989) 1819.
- 54- Y. H. Park e C. R. Park, *Synth. Met.*, *Synth. Met.*, 118 (2001) 187.
- 55- W. A. Gazzoti Jr., G. Casalbore-Miceli, S. Mitzakoff, A. Geri, M. C. Gallazi e M.-A. de Paoli, *Eletrochim.. Acta*, 44 (1999) 1965.
- 56- M. Karakisla, M. Saçak e U. Akbulut, *J. Appl. Polym Sci.*, 59 (1996) 1347.

- 57- J. P. Yang, P. Rannou, J. Planès, A. Pron, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 93 (1998) 169.
- 58- O. T. Ikkala, J. Laakkso, K. Väkipartab, H. Ruohonen, H. Järvinen, T. Taka, P. Passiniemi, J. -E. Österholm, Y. Cao, A. Andreatta, P. Smith e A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 69 (1995) 97.
- 59- V. Jousseume, M. Morsli, A. Bonnet, O. Tesson e S. Lefrant, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67 (1998) 1205.
- 60- Y. Roichman, G. I. Titelman, M. S. Silverstein, A. Siegman e M. Markis, *Synth. Metals*, 98 (1999) 201.
- 61- A. Pron, Y. Nicolau, F. Genoud e M. Nechtschein, *J. Appl. Polym. Sc.*, 63 (1997) 971.
- 62- L. Sun, H. Liu, R. Clark e S. C. Yang, *Synth. Met.*, 84 (1997) 67.
- 63- T. Iyoda, A. Ohtani, K. Honda e T. Shimidzu, *Macromolecules*, 23 (1990) 1971.
- 64- M. Morita, I. Hashida e M. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36 (1988) 1639.
- 65- B. Bocchi, G. P. Gardini e S. Rapi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 (1987) 1283.
- 66- C. Li e Z. Song, *Synth. Met.*, 41 (1991) 1013.
- 67- Y. Chen, R. Qian, G. Li e Y. Li, *Polym. Commun.*, 32 (1991) 189.
- 68- R. A. Zoppi, M. I. Felisberti e M. A. de Paoli, *J. Polym. Sci: Polym. Chem.*, 32 (1994).
- 69- C. K. Subramaniam, A. B. Kaiser, P. W. Gilberd e B. Wessling, *J. Polym. Sci: Polym. Phys.*, 31 (1993) 1425.
- 70- Y. Cao, P. Smith e A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 55-57 (1993) 3514.
- 71- A. Andreatta e P. Smith, *Synth. Met.*, 55 (1993) 1017.

- 72- M. S. Pinho, M. M. Gorelova, M. Dezzoti, B. G. Soares e A. J. Epstein, *J. Polym. Sci.*, 70 (1998) 1543.
- 73- G. L. Mantovani, A. G. MacDiarmid e L. H. C. Mattoso, *Synth. Met.*, 84 (1997) 73.
- 74- J. Fraysse, T. Olinga, J. Planès, A. Pron e M. Nechtshein, *Synth. Met.*, 101 (1999) 722.
- 75- R. Faez e M. A. de Paoli, *Eur. Polym. J.*, 37 (2001) 1139..
- 76- R. Faez, R. H. Schuster e M. A. de Paoli, *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 2459.
- 77- A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 55 (1993) 3471.
- 78- L. F. Malmonge e L. H. C. Mattoso, *Polymer*, 36 (1995) 245.
- 79- C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith e A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 53 (1993) 293.
- 80- M. Reghu, C. O. Yoon, C. Y. Yang, D. Moses, P. Smith e A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 13931.
- 81- V. Jousseume, V. Bonnet, M. Morsli e L. Cattin, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 6 (1999) 7.
- 82- J. Niziol e J. Laska, *Synth. Met.*, 101 (1999) 720.
- 83- V. Jousseume, M. Morsli, A. Bonnet e S. Lefrant, *Synth. Met.*, 101 (1999) 813.
- 84- N. B. Colthup, L. H. Daly e S. E. Wiberley in *Introduction to infrared and Raman frequencies of Organic Compound*, Academic Press, 1990.
- 85- J. K. Koenig in *Spectroscopy of Polymers*, ed., Elsevier, 1999, capítulo 3, pg. 113.
- 86- J. Z. Yi e S. H. Goh, *Polymer*, 44 (2003) 1973.

- 87- J. Jang e J. Won, *Polymer*, 39 (1998) 4335.
- 88- S. W. Kuo e F. C. Chang, *Macromolecules*, 34 (2001) 5224.
- 89- S. W. Kuo e F. C. Chang, *Macromolecules*, 34 (2001) 4089.
- 90- M. Song e F. Long, *Eur. Polym. J.*, 27 (1991) 983.
- 91- O. Sala in *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, capítulo 2, pg. 37, editora UNESP, 1995.
- 92- O. Sala, D. Bassi, P. S. Santos, Y. Hase, R. I. M. G. Forneris, M. L. A. Temperini e Y. Kawano in *Espectroscopia Molecular- Princípios e Aplicações*, Universidade de São Paulo, 1984.
- 93- Y. Ward e Y. Mi, *Polymer*, 40 (1999) 2465.
- 94- D. N. Batchelder e D. Bloor in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, R. J. Clark e R. E. Hester, Ed., J. Wiley, 1985, vol. 11, capítulo 4.
- 95- M. Gussoni, C. Castiglioni e G. Zerbi in *Spectroscopy of Advanced Materials*, R. J. H. Clark e R. E. Hester, Ed., J. Wiley, 1991, vol. 19, capítulo 5.
- 96- E. M. Genies e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 67.
- 97- M. C. Bernard, S. Córdoba-Torresi e A. Hugot-le Goff, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 25 (225) 1993.
- 98- K. Koziel, M. Lapkowski e S. Lefrant, *Synth. Met.*, 69 (1995) 137.
- 99- H. Kuzmany e N. S. Sariciftci, *Synth. Met.*, 18 (1987) 353.
- 100- N. S. Sariciftci e H. Kuzmany, *Synth. Met.*, 21 (1987) 157.

- 101- Z. Ping, G. E. Nauer, H. Neugebauer e J. Theiner, *J. Electroanal. Chem.*, 420 (1997) 301.
- 102- S. Quillard, k. Berrada, G. Louarn, S. Lefrant, M. Lapkowski e A. Pron, *New J. Chem.*, 19 (1995) 365.
- 103- M. Zagorska, A. Pron e S. Lefrant in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa, ed., J. Wiley, 1997, vol. 3, capítulo 4, pg. 195.
- 104 M. Lapkowski, K. Berrada, S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant e A. Pron, *Macromolecules*, 28 (1995) 1233.
- 105 J. E. Pereira da Silva, M. L. A. Temperini e S. I. Córdoba de Torresi, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 1887.
- 106- C. K. Subramaniam, A. B. Kaiser, P. W. Gilbert, C. J. Liu e B. Wessling, *Solid State Commun.*, 97 (1996) 235.
- 107- A. B. Kaiser, C. J. Liu, P. W. Gilbert, B. Chapman, N. Chapman, N. T. Kemp, B. Wessling, A. C Patridge, W. T. Smith e J. S. Shapiro, *Synth. Met.*, 84 (1997) 699.
- 108- C. K. Subramaniam, A. B. Kaiser, P. W. Gilbert e B. Wessling, *J. Polym. Sci. Parte B: Polym. Phys.*, 31 (1993) 1425.
- 109- J. E. Pereira da Silva, S. I. Córdoba de Torresi e M. L. A. Temperini, *Synth. Met.*, 135-136 (2003) 133.
- 110- J. E. Pereira da Silva, D. L. A. de Faria, S. I. Córdoba de Torresi e M. L. A. Temperini, *Macromolecules*, 33 (2000) 3077.

- 111- G. Louarn, M. Lapkowski, S. Quillard, A. Pron, J. P. Buisson e S. Lefrant, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 6998.
- 112- M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, M. I. Boyer, J. P. Buisson e S. Lefrant, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1029.
- 113- F. R. Dollish, W. G. Fateley e F. F. Bentley in *Characterization Raman Frequencies of Organic Compound*, J. Wiley, 1974, pg. 165.
- 114- G. Varsányi in *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, 1969.
- 115- D. Garcia, *J. Polym. Sci.: Polym. Sci.*, 22 (1984) 107.
- 116- S. T. Wellinghoff, J. L. Keonig e E. Baer, *J. Polym Sci: Polym Phys.*, 15 (1977) 1913.A.
- 117- Maconnachie, R. P. Kambour, D. M. White, S. Rostami e D. J. Walsh, *Macromolecules*, 17 (1984) 2645.
- 118- O. T. Ikkala, L. O. Pietila, L. Ahlopalo, H. Osterholm e P. J. Passiniemi, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 9855.
- 119- O.T. Ikkala, L. O. Pietila, P. J. Passiniemi, T. Vikki, H. Osterholm, L. Ahlopalo e J. E. Osterholm, *Synth. Met.*, 84 (1997) 55.
- 120- G. M. do Nascimento, *Relatório FAPESP- proc. 00/01932-4*, 2000-2001.
- 121- Y. Grohens, R. E. Prud'home e J. Schultz, *Macromolecules*, 31 (1998) 2545.
- 122- B. Das, S. Kar, S. Chakraborty, D. Chakraborty e S. Gangopadhyay, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (1998) 841.
- 123- L. Ding, X. Wang e R. V. Gregory, *Synth. Met.*, 104 (1999) 73.

- 124- P. R. Griffiths e J. A. de Haseth in *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, J. Wiley, 1986, capítulo 13, pg. 426.
- 125 D. Li e J. Brisson, *Polymer*, 39 (1998) 793.
- 126- J. Dong e Y. Ozaki, *Macromolecules*, 30 (1997) 286.
- 127- S. H. Goh, H. S. O. Chan e C. H. Ong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68 (1998) 1839.
- 128- J. Jang e K. Sim, *Polymer*, 38 (1997) 4043.
- 129- E. A. Ticiannelli e E. R. Gonzalez, *Eletroquímica- Principio e Aplicações*, Edusp, 1998, pg. 154.
- 130- G. S. Frankel e R. L. McCreery, *The Electrochem. Soc. Interface*, 10 (2001) 34.
- 131- A. Kolics, A. S. Besing e A. Wieckowski, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B196.
- 132- M. Kendig e S. Jeanjaquet, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2001) B196.
- 133- B. Wessling, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1313.
- 134- J. R. Santos Jr., L. H. C. Mattoso e A. J. Motheo, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 309.
- 135- P. J. Kinlen, V. Menon e Y. Ding, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 3690.
- 136- M. C. Bernard, A. Hugot-LeGoff e S. Joiret, *Synth. Met.*, 102 (1999) 1383.
- 137- P. J. Kinlen, Y. Ding e D. C. Silverman, *Corrosion*, 58 (2002) 490.
- 138- B. Wessling e J. Posdorfer, *Synth. Met.*, 102 (1999) 1400.
- 139- G. Mengoli, M. Munari, P. Bianco, M. Musiani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26 (1981) 4.247.
- 140- D. W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1022.

- 141- G. Troch-Nagels, R. Winand, A. Weymeersch e L. Renard, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 756.
- 142- W. Lu, R. L. Elsenbaumer e B. Wessling, *Synth. Met.*, 71 (1995) 2163.
- 143- S. Ren e D. Barkey, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1021.
- 144- M. Fahlman, S. Jasty e A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1323.
- 145- V. Brusic, M. Angelopoulos e T. Graham, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 436.
- 146- Z. Deng, W. H. Smyrl, H. S. White, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1992) 1021.
- 147- D. E. Tallman, Y. Pae e G. P. Bierwagen, *Corrosion*, 56 (2000) 401.
- 148- R. Racicot, R. Brown e S. C. Yang, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1263.
- 149- S. de Souza, J. E. Pereira da Silva, S. I. Córdoba de Torresi, M. L. A. Temperini e R. M. Torresi, *Electrochemical And Solid State Letters*, 4 (2001) 27.
- 150- M. Pagitsas e D. Sazou, *J. Electroanal. Chem.*, 471 (1999) 132.
- 151- J. E. Pereira da Silva, M. L. A. Temperini e S. I. Córdoba de Torresi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 11 (2000) 91.
- 152- L. Freund e W. Heitz, *Makromol. Chem.*, 191 (1990) 815.
- 153- G. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36 (1981) 231.
- 154- Y. A. Kucherenko, V. F. Ivanov e A. V. Vannikov, *Russ J. Electrochem.*, 29 (1993) 992.
- 155- L. X. Wang, T. S. Guth, E. Havinga e K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35 (1996) 1495.

- 156- J. Leuninger, C. Wang, T. S. Guth, V. Enkelmann, T. Pakula e K. Müllen, *Macromolecules*, 31 (1998) 1720.
- 157- L. X. Wang, X. B. Jing, F.S. Wang, J. P. Zhang, R. S. Wang, T. S. Guth e K. Müllen, *Synth. Met.*, 101 (1999) 320.
- 158- H. W. Hill e D. G. Brady, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (1985).
- 159- G. Li, M. Josowicz e J. Janata, *J. Phys. Chem. B.*, 105 (2001) 2191.
- 160- G. Li, M. Josowicz e J. Janata, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) E215.
- 161- F. F. C. Bazito, "Estudo Espectroeletroquímico de um copolímero alternado de PANI e PPS: PPSA-poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina), Tese de Doutorado, Instituto de Química-USP, 2002.
- 162- E. M. Genies e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 189.
- 163- W. S. Huang e A. G. MacDiarmid, *Polymer*, 34 (1993) 1833.