UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Blendas Condutoras a Base de Água para Proteção à
Corrosão**

Luciana de Oliveira Melo

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

São Paulo

2005

"Tudo coopera para o bem daqueles que amam a Deus"

Dedico este trabalho aos meus pais pela confiança que sempre depositaram e ao meu marido pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. **Roberto Manuel Torresi** por ter aberto as portas de trabalho no momento mais importante da minha carreira.

À Prof. **Susana** pelos conselhos em relação à parte burocrática do programa de pós-graduação e também pela amizade.

Ao amigo **Edu** com quem aprendi a preparar blendas de Poli(anilina).

Aos amigos do Grupo, **Fernanda, Gisela, Gislaine, Luiz Marcos, Márcio, Pablo, Papito, Ricardo, Tânia e Vinícius, Wendel**, pela convivência que contribuiu para meu crescimento pessoal.

À amiga **Elaine** que hoje não faz mais parte do grupo, mas deixou muitas saudades.

Ao Prof. Dra. **Ana Maria Carmona** pelas medidas de Potencial Zeta e Espalhamento de Luz.

À Prof. Dra. **Denise Petri** e à amiga **Alliny** pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. **Jivaldo** e à amiga **Nara** pelas medidas de Análise Térmica.

Ao Prof.Dr. **Mauro Bertotti** e aos alunos Thiago Paixão e Tiago Ferreira pelas imagens obtidas no microscópio óptico.

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) pelas medidas de Espectroscopia RAMAN e à amiga **Celly** pela realização das medidas.

Ao **Pessoal da secretária** da Pós-graduação pela atenção dispensada.

Ao **Serviço de biblioteca do campus**, pelas informações necessárias.

Ao **CNPq** pela bolsa concedida e apoio financeiro.

À todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos e Abreviaturas	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
1 - Introdução	1
1.1- Polímeros Condutores	1
1.2- PANI e Processabilidade	5
1.3- Aplicação da PANI na proteção contra corrosão	9
1.4- Mecanismo de proteção à corrosão por polímeros condutores	15
1.5- Tintas a base de água	20
1.5.1- Polimerização em emulsão	21
2- Objetivos	25
3- Parte Experimental	26
3.1- Preparação das blendas acrílicas condutoras	26
3.1.1- Suspensão de PANI em ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e Poli(ácidoacrílico)(PAAC)	26
3.1.2- Preparação da dispersão (Partículas Látex) de PMMA	27
3.2- Caracterizações	29
3.2.1- Potencial Zeta (ζ) e Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	29
Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	30
3.2.2- Análise térmica- Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	32
3.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica	33

3.2.4- Método da sonda de quatro pontas.....	34
3.2.5- Espectroscopia Raman	36
3.2.6- Voltametria Cíclica	37
3.2.7- Potencial a Circuito Aberto.....	37
3.2.8- Voltametria Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	38
4- Resultados e Discussão	39
4.1- Caracterização das dispersões	39
4.1.1- Potencial Zeta e Espalhamento de luz.....	39
4.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura	49
4.2- Caracterização dos filmes das blendas	52
4.2.1- Análise térmica.....	52
4.2.2- Condutividade e Espectroscopia RAMAN.....	60
4.2.3- Caracterização eletroquímica da blenda condutora.....	65
4.3- Avaliação da proteção à corrosão pelas blendas condutoras.....	66
4.3.1- Potencial a Circuito Aberto.....	67
4.3.2- Curvas de Polarização	77
4.3.3- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	84
4.3.4- Micrografias ópticas da superfícies dos eletrodos	92
5- Conclusões	105
6- Referências Bibliográficas	109
7- Curriculum vitae.....	119

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplos de polímeros condutores intrínsecos	2
Figura 2: Fórmula geral das poli(anilinas)	4
Figura 3: Ilustração das duas estruturas do sal esmeraldina e dos processos de dopagem.....	5
Figura 4: Esquema dos três diferentes mecanismos pelo qual polímeros condutores podem fornecer proteção à corrosão	16
Figura 5: Formação de filmes de partículas látex, (a) processo de coalescência (b) empacotamento ordenado das partículas no filme seco....	23
Figura 6: Esquema do sistema de quatro pontas	34
Figura 7: Distribuição Multimodal do tamanho das partículas de PMMA e blendas com diferentes percentagens de PANI.....	40
Figura 8: Diâmetro médio das partículas de PMMA e blendas com diferentes percentagens em massa de PANI	41
Figura 9: Potencial Zeta das partículas de PMMA e blendas com diferentes proporções de PANI	42
Figura 10: Esquema do modelo da dispersão aquosa de polianilina em DBSA.....	45
Figura 11: Esquema de uma partícula látex	48
Figura 12: Fotografia digital da (a) suspensão de PANI, (b) dispersão de PMMA, (c) blenda acrílica contendo 25% massa de PANI	48
Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura para as partículas de PANI	49
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura para partículas látex de PMMA.....	50

Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura para blendas com diferentes percentagens em massa de PANI (a) 3% (b) 8% (c) 16% (d) 25%	51
Figura 16: Curva de DSC e TG para um filme de PMMA puro	52
Figura 17: Curva de DSC e TG para PANI pura	53
Figura 18: Curvas de DSC e TG para filmes das blendas com diferentes proporções de PANI	54
Figura 19: Curvas de DSC e DrDSC para: (–) PMMA e (---) PANI	56
Figura 20: Fotografias de filmes das blendas acrílicas contendo (da esquerda para a direita) 3, 5 e 10% em massa de PANI.....	58
Figura 21: Condutividade dos filmes de blendas acrílicas com diferentes percentagens em massa de PANI	60
Figura 22: Espectro Raman ressonante da PANI pura e dos filmes das blendas com diferentes percentagens em massa da PANI. $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$	63
Figura 23: Voltamogramas cíclicos para blenda de PANI/PMMA (10/90% m/m) sobre eletrodo de ouro em solução eletrolítica de (a) H_2SO_4 1mol/L e (b) NaCl 0,1mol/L, $v=10\text{mVs}^{-1}$	65
Figura 24: Comportamento da polarização catódica e anódica de um material que exhibe comportamento anódico passivo. Onde: E_{pp} =potencial primário de passivação, E_{corr} =potencial de corrosão, E_{cp} =potencial crítico de passivação j_{cc} =corrente crítica de corrosão, j_{corr} =corrente de corrosão, j_p =corrente de passivação.....	68
Figura 25: Curvas de potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro após 30 dias de imersão em solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L: (•) recoberto pelo filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) (Δ) eletrodo sem recobrimento e (o) para eletrodo recoberto com o filme de PMMA.	69

Figura 26: Curvas de potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro após 30 dias de imersão em solução eletrolítica de NaCl 0,1mol/L: (•) recoberto pelo filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m), (Δ) eletrodo sem recobrimento e (o) para eletrodo recoberto com o filme de PMMA. 71

Figura 27: Curvas de potencial a circuito aberto para eletrodos de cobre após 30 dias de imersão em soluções eletrolíticas de (a) H₂SO₄ 1mol/L e (b) NaCl 0,1mol/L: (•) recoberto pelo filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m), (Δ) eletrodo sem recobrimento e (o) para eletrodo recoberto com o filme de PMMA..... 72

Figura 28: Curvas de potencial a circuito aberto para eletrodos de níquel após 30 dias de imersão em soluções eletrolíticas de (a) H₂SO₄ 1mol/L e (b) NaCl 0,1mol/L: (•) recoberto pelo filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m), (Δ) eletrodo sem recobrimento e (o) para eletrodo recoberto com o filme de PMMA. 74

Figura 29: Voltamograma cíclico da poli(anilina) sintetizada eletroquimicamente em meio aquoso de HCl, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 76

Figura 30: Curvas de polarização para eletrodos de ferro: (o) sem recobrimento e (•) recoberto pelo filme formado pela blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) após 15 dias em solução eletrolítica de H₂SO₄ 1mol/L, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ 77

Figura 31: Curvas de polarização para eletrodos de ferro: (o) sem recobrimento e (•) recoberto pelo filme formado pela blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) após 15 dias em solução eletrolítica de NaCl 0,1mol/L, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ 79

Figura 32: Curvas de polarização para eletrodos de cobre e níquel após imersão em soluções eletrolíticas de (a) e (c) H₂SO₄ 1mol/L e (b) e (d) NaCl 0,1mol/L: (o) sem recobrimento e (•) recoberto pelo filme formado pela blenda PANI/PMMA (10/90% m/m), após imersão de 15 dias nos meios corrosivos, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ 82

Figura 33: Diagramas de Nyquist obtidos no potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro recobertos com filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) após vários dias em (a) solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L, faixa de frequência de 10^5 a 0,2Hz, amplitude 10mV e (b) solução eletrolítica de NaCl 0,1 mol/L, faixa de frequência de 10^5 a 40, 25 e 6Hz, para 1, 7 e 15 dias de imersão respectivamente, amplitude 10mV. 85

Figura 34: Diagramas de Nyquist obtidos no potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro recobertos com filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) e (25/75% m/m) após vários dias de imersão em solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L. Para todos os diagramas a frequência inicial foi de 10^5 Hz e as frequências finais estão indicadas nas figuras, amplitude 10mV. 87

Figura 35: Diagramas de Nyquist obtidos no potencial a circuito aberto para eletrodos de cobre e níquel recobertos com filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) após vários dias em (a) e (c) solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L e (b) e (d) solução eletrolítica de NaCl 0,1 mol/L. Para todos os diagramas a frequência inicial foi de 10^5 Hz e as frequências finais estão indicadas nas figuras, amplitude 10mV 89

Figura 36: Diagramas de Nyquist obtidos no potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro, cobre e níquel recobertos com filme de PMMA após vários dias em (a), (c), (e) solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L e (b), (d), (f) solução eletrolítica de NaCl 0,1 mol/L. Para todos os diagramas a frequência inicial foi de 10^5 Hz e as frequências finais estão indicadas nas figuras, amplitude 10mV. 91

Figura 37: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de ferro, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L. 93

Figura 38: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de ferro, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de NaCl 0,1mol/L. 95

Figura 39: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de cobre, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de H₂SO₄ 1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de H₂SO₄ 1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de H₂SO₄ 1mol/L. 97

Figura 40: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de cobre, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de NaCl 0,1mol/L. 99

Figura 41: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de níquel, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de H₂SO₄ 1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de H₂SO₄ 1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de H₂SO₄ 1mol/L. 101

Figura 42: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de níquel, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de NaCl 0,1mol/L. 103

Lista de Tabelas

Tabela1: Fórmula estrutural e o número de moles de todos os componentes presentes na suspensão da PANI.....	27
Tabela 2: Fórmula estrutural e o número de moles de todos os componentes presentes na dispersão de PMMA	28
Tabela 3: Valores de E_{ca} para os sistemas estudados, após 30 dias de imersão em diferentes meios corrosivos.....	75
Tabela 4: Valores de densidade de corrente no potencial +0,2V apresentados pelos sistemas após 15 dias de imersão nos meios corrosivos	83

Lista de Símbolos e Abreviaturas

DBSA - Ácido dodecilbenzenosulfônico

DLS - Espalhamento dinâmico de luz

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

E_{ca} - Potencial a circuito aberto

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

PAAC – Poli(ácidoacrílico)

PANI – Poli(anilina)

PMMA- Poli(metilmetacrilato)

R_{TC} - Resistência de transferência de carga

T_g - Temperatura de transição vítrea

TG - Termogravimetria

v - Velocidade de varredura

ζ - Potencial Zeta

Resumo

A obtenção de blendas condutoras a base de água, ainda é pouco explorada e apresenta uma interessante alternativa ao uso de compostos poluentes como os cromatos na proteção à corrosão metálica. Os polímeros condutores apresentam propriedades anti-corrosivas e podem ser processados em meio aquoso, eliminando o uso de solventes orgânicos altamente tóxicos e agressivos para o meio ambiente. O presente trabalho consiste no estudo da proteção da corrosão metálica por revestimento de filmes de blendas contendo Poli(anilina) (PANI). As blendas foram obtidas à partir da mistura de uma suspensão aquosa de PANI com uma dispersão aquosa de Poli(metil metacrilato). O uso de técnicas como potencial zeta, espalhamento de luz dinâmico, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura permitiram a caracterização da mistura homogênea obtida. Medidas através do método da sonda de quatro pontas mostraram que as blendas apresentam condutividade mesmo com baixas quantidades de PANI e a técnica de espectroscopia Raman mostrou a presença da forma condutora deste polímero nos filmes das blendas. Técnicas como microscopia óptica, potencial a circuito aberto, voltametria linear e espectroscopia de impedância eletroquímica permitiram avaliar a proteção à corrosão de eletrodos metálicos de ferro, cobre e níquel recobertos com filmes das blendas de PANI em diferentes meios corrosivos. As blendas mostraram eficiência contra a corrosão e apresentam-se como um novo material não poluente para a proteção à corrosão metálica.

Abstract

The development of water-based conducting blends has not yet been very much explored and it presents itself as an interesting alternative to the use of polluting compounds such as chromates in the protection of metals from corrosion. The conducting polymers present anti-corrosion properties and can be processed in aqueous medium, eliminating the use of organic solvents, which are highly toxic and threatening to the environment. This thesis is based on the study of protection from metallic corrosion using poly(aniline) (PANI) coating blends. The blends have been obtained by mixing a PANI aqueous suspension with a poly(methyl metacrylate) aqueous dispersion. Techniques such as zeta potential, dynamic light scattering, thermal analysis and scanning electronic microscopy allowed the characterization of the homogeneous mixture obtained. Measurements carried out by the four-point probe method showed that the blends present conductivity even despite low PANI quantities. In addition, the Raman spectroscopy technique showed the presence of the conducting form of this polymer on the blend films. Techniques such as optical microscopy, open-circuit potential, linear voltammetry and impedance spectroscopy allowed the evaluation of the corrosion protection of the iron, copper, and nickel metallic electrodes coated with PANI blend films in different corrosives mediums. The blends showed efficiency against corrosion and they are therefore a new environmentally friendly material for metallic corrosion protection.

1 - Introdução

1.1- Polímeros Condutores

A visão de que polímeros são materiais isolantes e que não conduzem eletricidade foi modificada com a descoberta feita em 1977 por Heeger, MacDiarmid e Shirakawa^{1,2}. Segundo estes pesquisadores, a oxidação na presença de vapores de cloretos, brometos ou iodetos faziam com que filmes de poli(acetileno) apresentassem condutividade 10^9 vezes maior que sua forma original. Tratamentos com halogênios foram chamados de “dopagem” em analogia à dopagem dos semicondutores. A forma dopada do poli(acetileno) apresentou uma condutividade de 10^5 S/m a qual foi maior que qualquer polímero conhecido. Como comparação, a condutividade da prata e cobre é da ordem de 10^8 S/m .

Desde a sua descoberta, os polímeros intrinsecamente condutores têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa, tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas. Estes polímeros podem combinar o comportamento

elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos e esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados metais sintéticos³.

A propriedade chave de um polímero condutor é a presença de ligações duplas conjugadas. Na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são alternadas em simples e duplas. Todas as ligações simples contêm elétrons σ localizados os quais asseguram fortes ligações químicas entre os átomos de carbono da cadeia polimérica. Por outro lado, as ligações duplas, são ligações químicas mais fracas já que são formadas por elétrons π deslocalizados. A figura 1 apresenta alguns exemplos dos polímeros condutores intrínsecos:

Figura 1: Exemplos de polímeros condutores intrínsecos

É importante ressaltar, que somente a conjugação não é suficiente para fazer com que um polímero seja condutor é necessário também que este seja dopado. Neste caso, o polímero neutro isolante é convertido em um complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico o qual é neutralizado por um contra-íon (dopante). Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula³.

Para viabilizar aplicações tecnológicas, além da condutividade, é importante que um polímero condutor apresente estabilidade térmica e ambiental, processabilidade (solubilidade e fusibilidade). O primeiro polímero condutor estudado, o poli(acetileno), apresentava valores de condutividade próximos a dos metais, entretanto, apresentava instabilidade ao ar e difícil obtenção. Com o passar dos anos, intenso estudo foi dedicado à busca de novos polímeros condutores com melhores características em relação à processabilidade.

Entre os polímeros condutores, a poli(anilina) (PANI) tem se destacado devido à estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização (química ou eletroquímica) e dopagem, além do baixo custo apresentado pelo monômero³.

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

Figura 2: Fórmula geral das poli(anilinas)

A fórmula é composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas (benzenóides) e oxidadas (quinóides), respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são comumente designados pelos termos leucoesmeraldina ($y=1$) (forma reduzida), esmeraldina ($y=0,5$) (forma semi-oxidada), e pernigranilina ($y=0$) (forma oxidada)^{3,4}.

A esmeraldina sal que é a forma condutora da PANI, pode ser obtida tanto pela oxidação da leucoesmeraldina em meio ácido (dopagem por reação redox), ou pela protonação da base esmeraldina com ácidos protônicos (dopagem por reação ácido base). No processo de protonação da base, os nitrogênios imina destas espécies podem ficar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada e condutora). O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado, e do pH da solução dopante.

A figura 3 apresenta os processos de dopagem bem como as possíveis formas do sal esmeraldina:

Figura 3: Ilustração das duas estruturas do sal esmeraldina e dos processos de dopagem

1.2- PANI e Processabilidade

Apesar dos polímeros condutores apresentarem potenciais aplicações como em baterias recarregáveis, tintas para proteção anticorrosiva, sensores, dispositivos eletrônicos, eletrocromicos, liberação controlada de drogas, entre outros, um grande problema encontrado na aplicação destes materiais é a pobre processabilidade apresentada por estes^{5,6}. A busca da PANI com boas propriedades mecânicas e processabilidade tem sido extensa, e dependendo da aplicabilidade desejada faz-se necessário a escolha ou desenvolvimento de um método adequado, já que este pode influenciar nas propriedades do material obtido⁷.

Como exemplo, em 1992, foi mostrado por Cao et al.⁸ que a PANI na forma base depois de completa protonação ou dopagem por ácidos orgânicos funcionalizados como: ácido canforsulfônico (HCSA) ou ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) tornava-se solúvel em solventes como o *m*-cresol, xileno,

clorofórmio, dentre outros. Esses ácidos permitiram a preparação de blendas de PANI com polímeros convencionais e o processamento da PANI na forma de filmes com boa resistência mecânica sem prejuízo da condutividade elétrica^{9,10}. Desde então, a dopagem da PANI com ácidos orgânicos funcionalizados tem sido utilizada para melhorar a processabilidade do polímero^{5,6}. Como exemplo, Torresi et al.¹¹, Silva et al.¹², Seegmiller et al.¹³ e Souza et al.¹⁴ prepararam blendas de PANI dopadas com ácido canforsulfônico na presença de m-cresol. A dopagem com o ácido funcionalizado tornou a PANI solúvel no mesmo solvente que o polímero isolante poli(metil metacrilato) (PMMA), utilizado para fornecer propriedades mecânicas para as blendas. Estas foram depositadas por evaporação do solvente em substratos metálicos, formando filmes de PANI capazes de proteger os metais contra a corrosão em diferentes meios corrosivos.

Diferentes métodos de obtenção de PANI processável têm sido propostos. Como exemplo, Laska et al.¹⁵ e Luzuny et al.¹⁶ investigaram uma PANI dopada com ácido diéster fosfórico o qual agiu como dopante e plastificante, permitindo o processamento térmico da PANI de maneira similar ao PVC plastificado.

Medeiros et al.¹⁷ preparam partículas *core-shell* de PANI e (PMMA). Primeiramente foi preparado PMMA por polimerização em emulsão, obtendo partículas látex. Logo após, a anilina foi adicionada a esta dispersão obtendo partículas de PMMA recobertas com PANI. Medidas de potencial zeta e infravermelho indicaram a ocorrência de PANI na superfície das partículas de PMMA. Segundo os autores, a PANI parece destruir a regularidade destas partículas, mas não afeta as propriedades do bulk. Este método de preparação

tem sido bastante utilizado, quando se deseja que as propriedades reológicas de um fluido sejam drasticamente alteradas após aplicação de um campo elétrico¹⁸⁻²⁰. Devido à rápida resposta, estes materiais apresentam potenciais aplicações como materiais inteligentes²¹⁻²³.

Outro método utilizado para preparação da PANI processável é através da interpenetração de redes poliméricas. Geralmente, os polímeros convencionais são polimerizados na presença de agentes intercruzantes e é esperado que PANI por apresentar cadeia linear, se acomode entre estas cadeias intercruzadas. Lira et al.²⁴ eletropolimerizaram a PANI dentro de uma matriz de hidrogel de poliacrilamida com poros de diferentes tamanhos. A eletroatividade do material foi dada pela PANI presente dentro dos poros da matriz isolante. Como as cadeias de PANI cresceram dentro destes poros, estas mantiveram o hidrogel inchado possibilitando a aplicação deste novo material, como um dispositivo eletroquímico de liberação controlada de drogas, devido aos espaços vazios disponíveis dentro do compósito que permitem armazenar estas moléculas. Ma et al.²⁵ polimerizaram anilina dentro de uma matriz polimérica de poli(vinilacetato) intercruzado com etileno glicol dimetacrilato (EGDM). O produto obtido foi sólido apresentando altos valores de condutividade e excelentes propriedades mecânicas. Procedimento similar foi realizado por Jeevananda et al.²⁶ os quais prepararam PANI dentro de uma matriz polimérica de poli (vinil álcool) intercruzada com formaldeído. Gangopadhyay et al.²⁷ adicionaram PANI dopada com (HCSA) durante a polimerização in situ de poliuretana e PMMA intercruzados. Foi observado que a PANI contribuiu não somente com a condutividade, como melhorou a resistência à tensão do material.

Haba et al.⁶ descreveu um novo método de obtenção de PANI dopada com DBSA utilizando somente água como solvente. Segundo os autores o ácido orgânico utilizado funcionou não somente como dopante, mas também como surfactante, possibilitando a obtenção de uma dispersão coloidal aquosa de partículas de PANI. Um ano depois, foi mostrado que esta dispersão aquosa formava blendas com partículas látex de PMMA e poli(estireno) preparados por polimerização em emulsão^{5,28}.

A obtenção de PANI processável em meio aquoso pode também se dar através da polimerização da anilina na presença de polímeros solúveis. Esta técnica resulta em uma dispersão coloidal de partículas de PANI estabilizada estericamente, ou seja, os polímeros solúveis são responsáveis pela diminuição da interação entre as cadeias do polímero condutor⁷.

Uma grande quantidade de polímeros solúveis em água tem sido utilizada no intuito de obter dispersões coloidais aquosas de polímeros condutores, tais como: poli(ácido acrílico)^{29,30}, poli(ácido estireno sulfônico)²⁹⁻³¹, poli(álcool vinílico)^{27,32}, poli(oxietileno)³³, poli(vinil pirrolidona)³⁴, poli(vinil metil éter)³⁵, entre outros. Estes polímeros hidrossolúveis se comportam como dopantes e são incorporados eficientemente na matriz condutora durante a síntese do polímero condutor de interesse.

Utilizando polímeros solúveis, Liu et al.²⁹ prepararam suspensões coloidais de PANI. A obtenção do polímero condutor estabilizado em água, foi baseada na polimerização química da PANI na presença do poli(ácido acrílico) e do poli(ácido estireno sulfônico). Foi observado que o polímero condutor resultante possuía cadeias estendidas na forma de fibras mais longas, quando se utilizou o poli(ácido acrílico) como estabilizante. Por outro lado, quando se

utilizou o poli(ácido estireno sulfônico), o polímero condutor mostrou cadeias mais enoveladas, observadas por sua morfologia mais globular. Estes fatos indicam a dependência da morfologia das partículas do polímero condutor com o poliácido utilizado.

Uma outra maneira de se obter filmes de polímeros condutores sobre substratos metálicos é utilizar a técnica de automontagem, baseada na formação de filmes ultrafinos através da deposição alternada de polycations (polímero condutor) e poliânions (poliácido)^{36,37}. Dentre as várias vantagens desta técnica, estão a facilidade da síntese, o controle da espessura e o uso da água como solvente. Esta técnica é de grande importância no campo da eletrônica e na produção de sensores, pois permite a fabricação de filmes ultrafinos com arquiteturas adequadas e com alto grau de organização. Verificou-se recentemente também a possibilidade da aplicação destes filmes como materiais contra a corrosão do alumínio e o aço inoxidável^{38,39}.

1.3- Aplicação da PANI na proteção contra corrosão

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Esse fenômeno assume uma importância na vida moderna, já que todas as instalações metálicas representam investimentos vultosos que exigem durabilidade e resistência à corrosão que justifiquem os valores investidos e evitem acidentes com danos materiais incalculáveis ou danos pessoais irreparáveis⁴⁰.

Todos os metais estão sujeitos ao ataque corrosivo, se o meio for suficientemente agressivo. Como exemplo, tem-se o ouro e a platina os quais são praticamente inatacáveis nos meios comuns, mas não são resistentes, por exemplo, à ação da mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico, a água régia. O aço inoxidável AISI 304, embora sendo bastante resistente a vários meios corrosivos, sofre corrosão localizada em presença do íon cloreto. O alumínio, embora possa resistir aos ácidos oxidantes como o nítrico, não resiste ao ácido clorídrico e às soluções aquosas de bases fortes como, por exemplo, hidróxido de sódio. O titânio sofre corrosão em ácido fluorídrico, embora seja resistente a outros meios ácidos.

Pelos exemplos citados, verifica-se que materiais considerados bastante resistentes à corrosão podem ser facilmente corroídos quando em contato com um meio corrosivo específico. Deste modo, para se afirmar a possibilidade do emprego do material, deve-se fazer um estudo do conjunto: material metálico, meio corrosivo e condições operacionais. Nenhum desenvolvimento tecnológico, por mais simples que seja, dispensa o estudo teórico dos seus fenômenos⁴⁰.

Os métodos práticos, adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos podem ser classificados da seguinte forma⁴⁰:

Métodos baseados na modificação do processo:

- projeto da estrutura;
- condições da superfície;
- proteção catódica.

Métodos baseados na modificação do metal:

- aumento da pureza;
- adição de elementos;
- tratamento térmico

Métodos baseados nos revestimentos protetores:

- revestimentos com produtos da reação - tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica (anodização, fosfatização);
- revestimentos orgânicos - tintas, resinas, polímeros, etc;
- revestimentos inorgânicos – esmaltes, cimentos;
- revestimentos metálicos;
- protetores temporários.

Métodos baseados na modificação do meio corrosivo:

- desaeração da água ou solução neutra;
- purificação ou diminuição da umidade do ar;
- adição de inibidores de corrosão, etc.

Entre os métodos citados, o uso dos chamados inibidores de corrosão tem-se apresentado como um dos melhores métodos para a proteção contra a corrosão. A eficiência destas substâncias que podem ser inorgânicas ou orgânicas é fortemente dependente da adsorção na superfície metálica e deve possibilitar reações, cujo resultado final seja uma diminuição no valor da densidade de corrente do sistema. Quanto ao comportamento os inibidores podem ser oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção⁴⁰.

Entre os inibidores, os anódicos têm apresentado excelentes propriedades anti-corrosivas. Estes são utilizados para reprimir reações

anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado proporcionando a formação de um filme aderente e extremamente insolúvel, na superfície do metal.

Substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos são inibidores anódicos, porque reagem com os íons metálicos produzidos no anodo, formando produtos insolúveis que têm ação protetora. Esses produtos são quase sempre hidróxidos.

Entre os mais empregados inibidores anódicos de corrosão estão os cromatos, compostos de cromo (VI), devido à eficiente proteção aliada a aplicabilidade para diferentes metais. Os cromatos solúveis são, sob várias condições, os mais efetivos inibidores de corrosão para ferro, aço, zinco, alumínio, cobre, latão, chumbo e diversas ligas. Mesmo relativamente pequenas concentrações de cromato, presentes em tintas protetoras, águas ou soluções salinas corrosivas ocasionam substancial redução da taxa de corrosão.

A teoria mais aceita da ação inibidora do cromato para o ferro, está associada a formação de um filme protetor constituído por $(\gamma)\text{Fe}_2\text{O}_3$ e Cr_2O_3 . O cromato também pode servir como um agente para reparar discontinuidades presentes durante o primeiro estágio de formação do óxido⁴⁰. Para o alumínio, quando uma solução contendo íons cromatos é colocada em contato com este substrato, uma camada de óxidos e hidróxidos de Cr(III) é formada sobre a superfície metálica, apresentando excelente propriedades anti- corrosivas¹³.

Os cromatos tiveram seu uso bastante difundido devido ao seu custo relativamente baixo, facilidade de aplicação, proteção e controle eficiente

contra corrosão. Atualmente, entretanto, devido à poluição ocasionada por despejos industriais contendo cromatos, tem sido desenvolvida a aplicação, como exemplo, em sistemas de resfriamento, de molibdato e de inibidores orgânicos, constituídos principalmente de ésteres de fosfatos ou de polifosfatos, etc. Em alguns casos, devido à eficiência do cromato, combinam-se pequenas quantidades desse com os inibidores orgânicos ou com polifosfatos. É importante ressaltar que, além de poluentes, os compostos de cromo (VI) apresentam caráter cancerígeno⁴⁰.

Devido aos grandes prejuízos causados ao meio ambiente, novas leis de proteção ambiental têm sido criadas para evitar danos ainda maiores. Diante deste cenário, grandes esforços têm sido feitos pelas indústrias e centros de pesquisa, na busca por materiais menos poluentes. Por duas décadas, os polímeros condutores e seus derivados têm sido investigados para a proteção à corrosão metálica na expectativa de substituir os materiais contendo cromo⁴¹⁻⁴⁵. Com este panorama, estes materiais têm se destacado como materiais anticorrosivos e ecologicamente corretos⁴⁶⁻⁵¹. É mencionado na literatura que estes materiais oferecem excelente desempenho ambiental, sendo aprovados em vários testes toxicológicos exigidos pela comunidade europeia além de diminuir o custo efetivo para prevenir ou combater a corrosão^{52,53}.

Os primeiros trabalhos na literatura que usaram polímeros condutores para a proteção contra a corrosão foram realizados por Mengoli et al.⁵⁴, onde foi utilizada a PANI depositada eletroquimicamente sobre aço em meio fortemente ácido. Desde então, uma série de trabalhos foram publicados sobre a proteção contra a corrosão do aço doce^{55,56}, aço inoxidável⁵⁷, ferro^{49,58},

cobre⁵⁹, titânio⁶⁰ e alumínio⁶¹⁻⁶³, utilizando-se polímeros intrinsecamente condutores.

Apesar da PANI apresentar excelentes propriedades anti-corrosivas, a formação de filmes sobre superfícies metálicas não é tarefa fácil, já que a PANI é quebradiça, insolúvel em água, apresentando infusibilidade até mesmo após aquecimento na temperatura de decomposição⁶⁴.

Sob o ponto de vista da processabilidade, a obtenção eletroquímica de filmes com a finalidade de proteger metais contra a corrosão, tem sido amplamente utilizada^{49,65-71}. A PANI, por exemplo, pode ser sintetizada eletroquimicamente na forma de filmes uniformes e aderentes sobre eletrodos de diferentes metais em vários meios ácidos⁷²⁻⁷⁶. Neste método não é necessário a presença de agentes oxidantes e possibilita ainda a caracterização espectroscópica *in-situ*.

Entretanto, o método de eletropolimerização mostra-se inviável para a aplicação em grandes superfícies metálicas como barcos, pontes, tubos metálicos, tanques para armazenagem, plataformas marinhas, automóveis, entre outras⁷⁷. Outro problema encontrado, é que metais suscetíveis à corrosão muitas vezes são oxidados ou dissolvidos no potencial de eletropolimerização da PANI⁶⁴. Neste sentido, métodos que permitam que o polímero condutor, seja aplicado na forma de pintura sobre substratos metálicos, têm despertado maior interesse⁷⁷⁻⁸⁰.

Existem vários trabalhos na literatura mostrando a eficiência contra a corrosão utilizando PANI na forma de filmes¹¹⁻¹⁴. No entanto, rotas que permitem a obtenção de polímeros condutores dispersos em meio aquoso e

sua posterior deposição química em substratos metálicos, ainda é pouco explorada.

Aqui serão citados alguns trabalhos recentes que utilizam blendas de PANI na forma de dispersões para a proteção à corrosão.

Abu et al.⁶⁴ verificaram que o recobrimento sobre ferro de uma dispersão aquosa de PANI-poliestireno obtida pelo método *core-shell* possibilitou a formação de filmes homogêneos. Foi observada uma diminuição da corrente de corrosão e o potencial de circuito aberto do sistema foi mantido em valores positivos.

Rout et al.⁸¹ adicionaram PANI condutora na forma de pó como pigmento anti-corrosivo em uma resina alquídica. Alguns compostos foram adicionados para manter a estabilidade da dispersão à qual foi utilizada para recobrir painéis de aço. As amostras apresentaram uma taxa de corrosão menor quando comparada ao aço sem nenhum recobrimento. Procedimento similar foi realizado por Samui et al.⁸², os quais obtiveram dispersões de PANI dopada com dioctil fosfato em diferentes resinas. Foi observado que o sistema PANI-resina epóxi e PANI-poliuretana apresentaram um tempo de proteção à corrosão mais prolongado quando comparado à resina (estireno-butadieno-estireno). As resinas epóxi e poliuretana são mais polares, portanto apresentam uma melhor interação com a PANI dopada com dioctil fosfato.

1.4- Mecanismo de proteção à corrosão por polímeros condutores

De uma maneira geral, os polímeros condutores podem proteger os metais de três maneiras: formação de uma camada passiva de óxidos, através

da formação de sais insolúveis ou através da repressão de reações indesejáveis prevenindo a dissolução metálica. Os três mecanismos descritos na literatura podem ser observados na figura 4:

Figura 4: Esquema dos três diferentes mecanismos pelo qual polímeros condutores podem fornecer proteção à corrosão¹³

Podem ser observados na figura 4, os diferentes mecanismos propostos para a proteção metálica por polímeros condutores. Os mecanismos para diferentes metais e ligas são dependentes da natureza dos substratos metálicos¹³. Para todos os casos mostrados no esquema, a proteção metálica por polímeros condutores está relacionada à formação de um par galvânico entre o substrato metálico e o polímero condutor.

Para o ferro e ligas ricas em ferro como o aço inoxidável, é geralmente aceito que uma importante função dos polímeros condutores é equilibrar o metal em um potencial em sua região passiva¹³. A passivação é um fenômeno

de bloqueio dos processos de corrosão que ocorre como consequência de mudanças na superfície dos metais, como exemplo, formação de óxidos⁸³. Como originalmente sugerido por DeBerry⁴¹ o polímero condutor estabiliza o potencial do metal na região de passivação, devido à formação de uma camada protetora de óxidos, as quais diminuem a dissolução do mesmo. Esta camada passivante pode ser formada até mesmo em regiões das superfícies metálicas, expostas aos meios corrosivos, como representado na figura 4A.

Em alguns casos, o ânion do dopante da PANI condutora pode formar sais insolúveis com íons do substrato metálico que sofreram corrosão, protegendo os metais até mesmo em regiões do substrato expostas ao meio corrosivo, Figura 4B.

Kinlen et al.⁸⁴ analisaram o mecanismo de proteção à corrosão de blendas de Poli(vinilbutiral) (PVB) e PANI dopada com ácidos fosfônicos e sulfônicos sobre aço. Foram feitos pequenos furos na superfície do eletrodo recoberto com a blenda e utilizando a técnica “*Scanning Reference Electrode Technique*” mapeou-se microscopicamente a atividade eletroquímica das áreas expostas do metal. Foi observado que as áreas expostas ao meio (água de torneira) apresentaram caráter fortemente anódicos enquanto a PANI apresentou caráter catódico.

Para comparação foi feito o mesmo experimento para eletrodos de aço recoberto com uma resina epóxi. Foi observado que algumas áreas expostas apresentaram caráter anódico (oxidação do ferro) e outras catódico (redução do oxigênio) e suas atividades relativas não mudaram mesmo após 8 horas de imersão. O oposto foi observado para o eletrodo recoberto com a blenda o qual apresentou forte decréscimo da atividade galvânica mesmo após 8 horas de

imersão. Sendo assim, a PANI controlou eletroquimicamente as áreas expostas do metal dirigindo o potencial do sistema para a região passiva.

Embora não tenham caracterizado a camada passivante formada na interface meta/ polímero, os autores acreditaram que a PANI agiu levando o potencial do sistema para valores mais positivos devido à formação de um complexo ferro/dopante na interface cobertura/ aço. Os autores se basearam no modelo proposto por To et al.⁸⁵ o qual mostrou por espectroscopia de infravermelho que um filme passivante é formado por um recobrimento de PANI sobre o aço. Foi demonstrado que íons fosfatos e íons ferro formaram um sal metálico insolúvel capaz de impedir a dissolução metálica. Wessling et al.⁵¹ também observaram a formação de complexos passivantes na interface dos metais Cu, Al e Zn com revestimento de PANI.

Souza et al.¹⁴ observaram um comportamento semelhante ao analisar eletrodos de ferro recoberto com uma blenda acrílica de PANI dopada com ácido canforsulfônico (HCSA). Foi observado por espectroscopia Raman a formação de um filme passivante na interface revestimento e substrato metálico. O mecanismo para a formação deste filme foi atribuído à formação de um par galvânico entre o substrato metálico e a PANI. A oxidação do ferro e a redução da polianilina na forma sal esmeraldina à base leucoesmeraldina permitiu a liberação do ânion do dopante, havendo a formação de um composto do tipo Fe-CSA o qual passivou o substrato metálico evitando ou minimizando a corrosão metálica. Foi observada a presença deste filme passivante até mesmos em regiões metálicas expostas ao meio corrosivo.

Para metais ativos, como alumínio, os quais não formam camadas passivantes com o ânion do dopante do polímero condutor, tem sido postulado

que o par galvânico entre o polímero condutor e o metal podem equilibrar o potencial do metal em uma faixa onde sua reatividade é reprimida¹³. Tallman et al.⁶¹ mostraram através de medidas de impedância que eletrodos de uma liga de alumínio recobertos por filmes de PANI apresentaram um aumento substancial da resistência de transferência de cargas (R_{TC}) com o tempo. Foi observado também, um potencial de circuito aberto¹⁷ mais positivo que a liga sem nenhum recobrimento. Segundo os autores, a PANI ajudou a equilibrar o potencial do sistema em valores positivos devido à formação de um par galvânico entre a liga e o filme de PANI. O aumento na R_{TC} foi atribuído ao crescimento de uma camada de um filme de óxido isolante.

Cinco anos depois, Seegmiller et al.¹³ propôs um segundo mecanismo para estes sistemas (figura 4C), onde Ox representam espécies tais como: íons H^+ , H_2O , e O_2 e Red representam as espécies: H_2 e OH^- . Sendo assim, além da formação da camada de óxidos (figura 4A), foi proposta a repressão da evolução de H_2 bem como da redução do O_2 dissolvido. A repressão é ocasionada, devido à formação do par galvânico entre o metal e a PANI. Como mencionado, a formação deste par redox permite o equilíbrio do E_{ca} do sistema em valores positivos. Como a redução do O_2 , por exemplo, requer potenciais negativos, consequentemente, a reação é reprimida. Sendo assim, há inibição da formação de íons OH^- , prevenindo a dissolução do filme do óxido de caráter anfótero e protetor, evitando danos, até mesmo em regiões da superfície metálica expostas ao meio corrosivo.

1.5- Tintas a base de água

Recobrimentos orgânicos, particularmente tintas, constituem um dos mais empregados métodos de prevenção à corrosão de metais. Entre as razões para este fato, está o baixo custo, a fácil aplicação e funcionalidade estética⁸⁶. Como resultado, é estimado que aproximadamente 90% de todas as superfícies metálicas sejam protegidas com tintas⁸⁷.

Tradicionalmente as tintas frequentemente utilizadas são aquelas que utilizam compostos orgânicos voláteis como solventes. No entanto, o emprego deste tipo de substância apresenta sérias desvantagens com respeito ao meio ambiente e saúde. Quando em julho de 1966 foi decretada pela “*Los Angeles Air Pollution Control District*” a lei 66, regulamentação que controlava a emissão de compostos orgânicos voláteis no ar surgiu a necessidade de se criarem revestimentos com menor teor destes solventes. Sendo assim, desde o final da década de 60 intensas pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de tintas nas quais os solventes orgânicos fossem reduzidos ou até mesmo eliminados⁸⁸.

Entre as alternativas encontradas, as tintas hidrossolúveis, que utilizam apenas água como solvente têm apresentado grande destaque⁸⁶. É válido lembrar, que em paralelo a esta busca, novas alternativas têm sido desenvolvidas com respeito à substituição de pigmentos contendo metais pesados, tais como chumbo e cromo por pigmentos menos tóxicos ao meio ambiente⁸⁶.

Atualmente as tintas a base de água são utilizados em uma variedade de indústrias, como: a automotiva, acabamento de metais, construção e arquitetura, entre outras⁸⁹⁻⁹³.

Desde a descoberta destes produtos, seguiu-se contínuo desenvolvimento nesta área, otimizado por novos sistemas de obtenção de resinas⁸⁸. As resinas ou as possíveis combinações entre resinas representam o componente chave em qualquer tinta, governando propriedades como dureza, flexibilidade, resistência a abrasão, resistência a álcalis e adesão. As tintas a base de água apresentam basicamente os mesmos componentes das tintas convencionais: pigmentos, aditivos, solventes e resinas. A diferença na formulação está no fato que as tintas hidrossolúveis são produzidas com resinas sintéticas modificadas com a finalidade de permitir a utilização de água como solvente⁸⁸.

Nas indústrias de tintas, o processo de polimerização em emulsão tem permitido a obtenção de resinas na forma de dispersões poliméricas aquosas substituindo os solventes orgânicos na fabricação das tintas⁹⁴.

1.5.1- Polimerização em emulsão

O processo de polimerização em emulsão é caracterizado por um sistema, no qual os monômeros se encontram dispersos em uma fase contínua pela adição de um surfactante e são polimerizados por radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador hidrossolúvel. Nos sistemas em emulsão, a polimerização ocorre nas micelas do surfactante e o produto final é uma dispersão coloidal de partículas de polímeros, chamada látex. Estas

partículas poliméricas apresentam formato esférico, com diâmetro variando entre 20 e 500nm, dispersas no meio aquoso⁹⁵.

Além do aspecto ambiental, a obtenção de resinas por polimerização em emulsão flexibiliza a escolha dos monômeros (estireno, butadieno, metil metacrilato, etc.)⁹⁵. Uma das grandes vantagens deste processo é a possibilidade de sintetizar tanto látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, distribuição de tamanho de partículas, propriedades de formação de filme) como polímeros com diferentes propriedades (composição, microestrutura, distribuição da massa molar, grau de cristalinidade, entre outros). A polimerização em emulsão, quando comparada a outros métodos de polimerização, apresenta algumas vantagens⁹⁶:

- O produto final da reação é um líquido;
- O problema de transferência de calor durante a reação é mínimo devido à utilização de água como fase contínua.

A formação de filmes é importante na tecnologia de tintas a base de água, porque ela determinará as características finais destes filmes e da aplicação do mesmo. A formação da película ocorre através da coalescência das partículas de látex dispersas em água, que é um fenômeno puramente físico, e depende de alguns fatores, como por exemplo, a temperatura mínima de formação do filme. Esta por sua vez, depende da temperatura de transição vítrea do polímero, da presença de plastificantes, agentes coalescentes, etc⁸⁸.

Como mostra a figura 5, a formação do filme sobre um substrato ocorrem em várias etapas⁹⁷⁻¹⁰¹:

Figura 5: Formação de filmes de partículas látex, (a) processo de coalescência (b) empacotamento ordenado das partículas no filme seco

De uma maneira geral, ocorre a evaporação da água, depois as partículas adsorvem sobre o substrato e por último elas coalescem. Com a evaporação da água (etapa 1), as partículas látex tendem se aproximar (etapa 2), ocorre então a evaporação da água que está presente entre os interstícios das partículas agrupadas (etapa 3); na etapa 4 acontece a interdifusão e perda da identidade das partículas, com o início da formação do filme. A formação e homogeneidade completa do filme ocorrem na etapa 5. Neste ponto, o filme seco apresenta um empacotamento ordenado das partículas látex, onde o material adquire suas propriedades finais de resistência e durabilidade.

Quando boa parte da água deixou o sistema, a emulsão passa a ter uma estrutura de gel, onde a mobilidade das partículas fica bem reduzida. Devido à ação de forças capilares e de tensão superficial, inicia-se o processo de coalescência representado pelas etapas 2, 3 e 4. Este processo é de essencial

importância para formação do filme, já que, a aproximação e interdifusão das partículas são irreversíveis. Consequentemente, o sistema não pode ser solubilizado ou disperso com uma nova adição de água. Este fato é fundamental para que o filme formado tenha boas propriedades de revestimento e proteção^{88,91,99}.

2- Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar a proteção à corrosão metálica por filmes de blendas condutoras não poluentes. Com este propósito, as blendas de PANI foram obtidas em meio aquoso, eliminando totalmente a presença de solventes orgânicos, prejudiciais ao meio ambiente. É proposto também, que as blendas tornem-se uma alternativa, por exemplo, ao uso dos cromatos. Estes compostos protegem os substratos metálicos de maneira eficaz, mas são altamente tóxicos e poluentes.

Verificar a longevidade da ação protetora, bem como investigar e caracterizar o mecanismo de proteção pelo polímero condutor, considerando diferentes metais também foram objetivos deste trabalho.

3- Parte Experimental

3.1- Preparação das blendas acrílicas condutoras

Neste trabalho, as blendas foram obtidas a partir de uma suspensão aquosa de PANI e uma dispersão de poli(metil metacrilato) (PMMA) obtida por polimerização em emulsão. A seguir estão descritas as preparações realizadas.

3.1.1- Suspensão de PANI em ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e Poli(ácidoacrílico)(PAAC)

A anilina (Aldrich) recém destilada (0,5g) e o Poli(ácidoacrílico) (PAAC) (solução 25% em água, Across organics) (1,5g) foram misturados em 100mL de água deionizada ficando sob agitação por aproximadamente duas horas. Foi adicionado 1,75g de DBSA (Tóquio Kasei) e a mistura ficou sob agitação por uma hora. Logo após, a mistura foi levada a 0°C e então foi adicionado 1,65g de persulfato de potássio (Merck). Foi obtida uma suspensão de coloração

verde de pH=3, após 12 horas de reação.

A tabela 1 reúne os componentes da suspensão obtida:

Tabela1: Fórmula estrutural e o número de moles de todos os componentes presentes na suspensão da PANI

	Anilina	DBSA	Persulfato	PAAC
Fórmula Estrutural
Número de moles	0,005	0,005	0,005	0,00002

3.1.2- Preparação da dispersão (Partículas Látex) de PMMA

A preparação das partículas látex seguiu o procedimento proposto por Haba et al⁵:

Primeiramente, o monômero (metil metacrilato (MMA)) (Aldrich) (11,3g) foi adicionado em 80mL de água deionizada juntamente com 0,02g de persulfato de potássio (Merck). Uma mistura de surfactantes (lauril sulfato de sódio (SDS)) (Mallinckrodt chemical) (0,11g) e triton® X-100 ((sigma) (1,9g)) foi dissolvida em 20mL de água juntamente com 0,08g de persulfato de potássio. Esta mistura foi adicionada ao monômero dissolvido e o sistema foi levado à 70°C e atmosfera de nitrogênio por 6 horas, obtendo-se uma dispersão esbranquiçada de pH=3,4.

A tabela 2 reúne os componentes da dispersão obtida:

Tabela 2: Fórmula estrutural e o número de moles de todos os componentes presentes na dispersão de PMMA

	MMA	SDS	Persulfato	Triton® X-100
Fórmula Estrutural	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2\text{ONa}$	$\text{KO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OK}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ <p style="text-align: right;">n=9-10</p>
Número de moles	0,11	0,0004	0,0004	0,002

As blendas foram obtidas após mistura de diferentes percentagens em massa da suspensão de PANI e a dispersão de PMMA.

Para que fosse possível a obtenção de filmes, adicionou-se o plastificante dimetilftalato (Aldrich) na proporção 3:1 em massa de PMMA e plastificante, respectivamente. Após adição do plastificante na dispersão de PMMA, a mistura foi levada à temperatura de 60⁰C por 10 minutos.

Os filmes foram depositados por evaporação do solvente sobre eletrodos de ferro, cobre e níquel. Os sistemas passaram por um tratamento térmico de 80⁰C por 15 minutos para cada camada e um tratamento térmico final de 100⁰C por 1 hora e meia. Os filmes apresentaram uma espessura de 10µm, a qual foi medida utilizando-se um micrômetro.

Os substratos metálicos utilizados apresentam procedência da Goodfellow Cambridge Limited, apresentando 0,2 cm² de área e 99,99 % de pureza.

3.2- Caracterizações

3.2.1- Potencial Zeta (ζ) e Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Potencial Zeta (ζ)

Medidas de potencial zeta são muito utilizadas nas indústrias de tintas para verificar a estabilidade das mesmas. A obtenção do potencial zeta está relacionada ao fenômeno eletrocinético de eletroforese. Eletroforese é o nome dado ao fenômeno de movimentação de partículas carregadas, juntamente com sua dupla camada elétrica em relação a uma fase líquida estacionária, quando um campo elétrico é aplicado¹⁰².

O potencial zeta pode ser estimado utilizando a técnica de microeletroforese, que é o fenômeno de movimentação de partículas coloidais em um líquido. As amostras líquidas são colocadas em uma cela eletroquímica contendo dois eletrodos de ouro. Quando o campo elétrico é aplicado, as partículas carregadas movem-se no sentido oposto às suas cargas. Como a velocidade de migração das partículas (V) é medida e o campo aplicado (E) é conhecido, a mobilidade eletroforética (μ_e), pode então ser calculada pela equação (1) a seguir¹⁰²:

$$V = \mu_e E \quad (1)$$

A partir do valor de μ_e é possível calcular o valor do potencial zeta, utilizando a equação de Smoluchowski (2)¹⁰²:

$$\zeta = \frac{\mu_e \eta}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (2)$$

Onde:

ζ = potencial zeta;

η = viscosidade do meio;

ϵ_0 = permissividade do vácuo;

ϵ = constante dielétrica da água.

Valores de potencial zeta negativos indicam que a superfície das partículas é carregada negativamente e vice versa. Valores mais negativos ou mais positivos que 25mV implicam que a dispersão apresenta estabilidade. A afirmação somente é verdadeira se a estabilidade do sistema for somente devido à repulsão eletrostática¹⁰².

Essa técnica foi utilizada neste trabalho com a finalidade de observar as cargas das partículas nas dispersões.

Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) foi utilizada para verificar o tamanho de partícula (diâmetro principal) bem como a distribuição do tamanho das partículas nas dispersões.

O DLS, algumas vezes designado espalhamento de luz quase-elástico, resulta do efeito Doppler. Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma partícula em solução, essa passa a atuar como uma fonte secundária de emissão de radiação. Como as partículas movem-se em relação ao detector, a

freqüência da radiação emitida pelas mesmas desloca-se para valores maiores ou menores dependendo da velocidade e direção (efeito doppler)¹⁰³.

O movimento das moléculas em solução causam flutuações de concentração em um dado volume da solução em função do tempo. No espalhamento de luz dinâmico (DLS), a intensidade de espalhamento (em curtos intervalos de tempo) é registrada em função do tempo, e flutuações nessa intensidade de espalhamento são observadas como consequência das flutuações de concentração no volume de espalhamento¹⁰⁴.

A técnica de DLS permite a rápida obtenção do coeficiente de difusão de macromoléculas em solução a partir da análise da distribuição de freqüência das flutuações na intensidade de luz espalhada em uma dada direção, isto é, detecção da intensidade de luz espalhada a um ângulo fixo. Estas flutuações ocorrem em torno de um valor médio e originam-se das variações no índice de refração dentro do volume de espalhamento, devido ao movimento browniano das partículas. O experimento de DLS consiste em obter a flutuação do sinal de intensidade de luz espalhada com o tempo, realizar o cálculo da correlação desses valores e obter, por transformada de Fourier, o espectro de freqüências da flutuação¹⁰⁴.

A preparação das amostras para análise de potencial zeta e espalhamento de luz foi a mesma. Todas as amostras foram dialisadas em água deionizada durante uma semana. Foram utilizados 30µL da suspensão da PANI pura, da dispersão de PMMA bem como das blendas contendo diferentes percentagens em massa de PANI. Todas as amostras foram diluídas em 10mL de uma solução de KCl 0,001 mol/L.

O tamanho de partícula (diâmetro principal), a distribuição do tamanho bem como os valores de potencial zeta foram determinados utilizando o aparelho ZetaPlus zeta potencial analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, NY) equipado com laser de 677nm e espalhamento de luz dinâmico a 90° para medir tamanho de partículas. Os valores de potencial zeta foram obtidos a partir da mobilidade eletroforética e equação de Smoluchowski.

Laboratório de Membranas, Colóides e Superfícies. Docente responsável: Prof. Dra. Ana Maria Carmona Ribeiro - IQ-USP.

3.2.2- Análise térmica- Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas de TG e DSC foram realizadas com o intuito de verificar a estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea dos filmes das blendas. As amostras de PANI pura, PMMA puro e diferentes blendas acrílicas com diferentes percentagens em massa de PANI foram previamente secas à 60°C por uma hora.

As medidas de TG foram realizadas no equipamento Shimadzu TGA-50 a uma taxa de aquecimento de 10°C/ min em fluxo de 100mL/min de nitrogênio. A massa das amostras foi de aproximadamente 6mg.

As medidas de DSC foram realizadas no equipamento Shimadzu DSC-50. Para as medidas utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/ min em fluxo de 100mL/min de nitrogênio e a massa das amostras foram de aproximadamente 6mg. Mesmo realizando duas corridas para eliminar a

história térmica das amostras, o procedimento não permitiu a obtenção da temperatura de transição vítrea. Sendo assim, após vários testes, a taxa de aquecimento foi alterada para 20⁰C/ min em fluxo de nitrogênio e a massa das amostras para aproximadamente 10mg.

Laboratório de Análise Térmica (IQ-USP) e Laboratório de Corrosão (IPEN).

3.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica

A microscopia eletrônica de varredura permitiu a aquisição de imagens das partículas de PANI, PMMA bem como das blendas acrílicas com diferentes percentagens em massa de PANI. As amostras das blendas foram depositadas sobre substratos metálicos contendo uma fina camada de ouro e deixadas à temperatura ambiente para evaporação da água. As amostras de PANI e PMMA puro passaram por tratamento térmico de 60⁰C por uma hora.

As medidas foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução (FEG-SEM JSM 6330F) no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS-Campinas).

A microscopia óptica permitiu imagens da superfície dos eletrodos metálicos (ferro, cobre e níquel) antes e após alguns dias imersos em solução de H₂SO₄ 1mol/L e NaCl 0,1mol/L. Estes eletrodos foram recobertos com filmes das blendas PANI/PMMA bem como por filmes de PMMA e deixados por vários dias nas soluções corrosivas citadas anteriormente. Foram feitas imagens das superfícies destes eletrodos após a retirada destes filmes.

Para os eletrodos de ferro e cobre foi utilizado um microscópio Olympus BX51M com aquisição digital através de uma câmera CCD-Micropublisher 3.3RTV da Q-IMAGE.

Para os eletrodos de níquel foi utilizado um microscópio High Resolution CCD-IRIS modelo SSC-C370 da SONY com aumento de até 1000x e interface para um microcomputador. (Laboratório de Métodos Eletroanalíticos e Sensores Eletroquímicos-IQ-USP).

3.2.4- Método da sonda de quatro pontas

O método da sonda de quatro pontas é o mais extensivamente utilizado para se obter a condutividade elétrica de filmes, lâminas e superfícies. Este método consiste em medir os valores de corrente e voltagem, em eletrodos independentes, a partir dos quais se pode obter a resistividade em função da geometria da amostra¹⁰⁵.

O sistema utilizado para as medidas está esquematizado na figura 6:

Figura 6: Esquema do sistema de quatro pontas¹⁰⁵

Como pode ser observado na figura 6, o sistema utilizado para as medidas é constituído por um sensor formado por quatro eletrodos verticais, cujas pontas estão em um mesmo plano, orientadas colinearmente e regularmente espaçadas. Dois eletrodos são acoplados a uma fonte de corrente e os outros dois a um voltímetro. Usualmente, os eletrodos externos servem como injetores de corrente, enquanto a diferença de potencial gerada é medida nos eletrodos internos. Entretanto, é possível a utilização de outras disposições geométricas, bem como a injeção de corrente através dos eletrodos internos¹⁰⁵.

A medida é realizada, quando o sensor entra em contato com a superfície da amostra. Utilizam-se molas controladoras da pressão, para garantir a qualidade desse contato entre as quatro pontas e a amostra. Esse sistema minimiza os erros da medida, devido à baixa resistência de contato entre os eletrodos e a amostra.

De uma forma geral, o método da sonda de quatro pontas baseia-se na aplicação de uma corrente constante entre dois eletrodos e na medida da tensão entre os outros dois. De posse desses valores é possível obter através de equações adequadas a resistividade e consequentemente a condutividade das amostras. Neste trabalho, a condutividade foi obtida à partir da equação (3) a seguir¹⁰⁵:

$$R = \frac{\pi e}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (3)$$

Onde:

R= resistividade;

$\pi/\ln 2$ = fator de correção;

e= espessura;

V= potencial;

I= corrente.

Esta equação foi utilizada, porque é a mais adequada quando a espessura das amostras são menores que o espaçamento entre os eletrodos. As espessuras dos filmes foram de 40 μ m enquanto o espaçamento entre os eletrodos eram de 1mm.

O método foi utilizado para obtenção da condutividade dos filmes formados pelas blendas. Os filmes das blendas com diferentes percentagens em massa de PANI foram depositados por evaporação sobre um substrato de vidro contendo 4 caminhos de ouro. O sistema foi levado à temperatura de 100 $^{\circ}$ C por uma hora e meia antes das medidas.

Foi utilizado o aparelho Jandel Universal Probe.

3.2.5- Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para verificar a presença das bandas características do sal esmeraldina.

As amostras de PANI pura, e diferentes blendas acrílicas com diferentes percentagens em massa de PANI foram previamente secas à 100 $^{\circ}$ C por 1 hora e meia. Foi utilizado um Espectrômetro FT-Raman Bruker FRS100/S utilizando

laser Nd:YAG (Coherent COMPASS 1064-500N) com divisor de feixe de quartzo e detector InGaAs. Foi utilizada uma radiação excitante em 1064 nm. (Laboratório de Espectroscopia Molecular- IQ-USP).

3.2.6- Voltametria Cíclica

Os experimentos eletroquímicos através da técnica de voltametria cíclica foram realizados com o intuito de verificar a eletroatividade das blendas. Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica com arranjo convencional, utilizando como eletrodo de trabalho, eletrodos de ouro recobertos com filmes da blenda de PANI/PMMA (10/90% m/m), contra eletrodo de platina e como referência, eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os experimentos foram realizados a 25°C em soluções eletrolíticas de H₂SO₄ 1mol/L e NaCl 0,1mol/L, à uma velocidade de varredura de 10mVs⁻¹.

Para estas medidas foi utilizado um potenciostato/ galvanostato Eco Chemie-Autolab PGSTAT30.

3.2.7- Potencial a Circuito Aberto

As medidas de potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão foram realizadas em soluções eletrolíticas de H₂SO₄ 1mol/L e NaCl 0,1mol/L. Foram utilizados como eletrodos de trabalho Fe, Cu, Ni sem e com revestimento polimérico e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

Os valores de potencial a circuito aberto foram obtidos utilizando-se um multímetro digital Goldstar DM-332.

3.2.8- Voltametria Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos através das técnicas de voltametria linear e espectroscopia de impedância foram realizados em uma célula eletroquímica com arranjo convencional, utilizando como eletrodo de trabalho, eletrodos de ferro, cobre e níquel, contra eletrodo de platina e como referência, eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os experimentos foram realizados a 25°C em soluções eletrolíticas de H₂SO₄ 1mol/L e NaCl 0,1mol/L. Para estas medidas foi utilizado o potenciostato/ galvanostato Eco Chemie-Autolab PGSTAT30.

Pela técnica de voltametria linear foi possível a obtenção das curvas de polarização, as quais forneceram a variação da corrente do eletrodo de trabalho em função do potencial aplicado. Estas curvas foram obtidas a partir de potenciais menores (mais negativos) que os de circuito aberto variando em direção a potenciais mais positivos a uma velocidade de varredura de 10mVs⁻¹.

A espectroscopia de impedância foi utilizada para eletrodos recobertos com filmes das blendas e de PMMA com o intuito de verificar a impedância dos sistemas durante vários dias imersos em solução de H₂SO₄ 1mol/L e NaCl 0,1mol/L. Para as medidas foi aplicado o potencial de circuito aberto, uma faixa de frequência de 10⁵ Hz a 1mHz com amplitude de 10mV.

4- Resultados e Discussão

4.1- Caracterização das dispersões

4.1.1- Potencial Zeta e Espalhamento de luz

Em sistemas polidispersos, a distribuição do tamanho das partículas é adequadamente descrito através do uso de histogramas ou gráficos de barras¹⁰⁶.

A figura 7 apresenta o diâmetro principal e a distribuição do tamanho de partículas para blendas com diferentes percentagens em massa de PANI bem como para a dispersão de PMMA.

Figura 7: Distribuição Multimodal do tamanho das partículas de PMMA e blendas com diferentes percentagens de PANI

Pode ser observado na figura 7 que os sistemas são polidispersos já que apresentam populações com diferentes diâmetros. Pode ser observado que os diâmetros principais encontrados foram: 64; 61; 76 e 104nm para as partículas de PMMA, blenda com 3, 8 e 25% em massa de PANI, respectivamente. Os resultados mostram que os sistemas estudados são dispersões coloidais, já que de acordo com a terminologia IUPAC, uma dispersão é dita coloidal se pelo menos uma das dimensões das partículas dispersas estiver entre 1 μm e 1nm¹⁰⁶.

Na figura 8 pode ser observado os diâmetros encontrados para as blendas com diferentes percentagens de PANI e para as partículas de PMMA (correspondendo a 0% PANI no gráfico).

Figura 8: Diâmetro médio das partículas de PMMA e blendas com diferentes percentagens em massa de PANI

Pode ser observado na figura 8 que os diâmetros das partículas nas blendas aumentam com a quantidade de PANI presentes nas mesmas.

Como será mostrado (figura 13) o sistema contendo PANI pura forma aglomerados. Por causa do tamanho destes aglomerados, não foi possível medir o diâmetro das partículas de PANI. Os aglomerados provavelmente possuem diâmetros maiores que $3\mu\text{m}$, que é o limite de detecção do aparelho utilizado¹⁰². Segundo a terminologia IUPAC, quando as partículas dispersas excedem as dimensões coloidais ($1\mu\text{m}$), o sistema é usualmente chamado de suspensão¹⁰⁶.

A formação de aglomerados de PANI também foi observada por Haba et al.⁵. Segundo os autores, após a mistura da suspensão de PANI com a

dispersão de PMMA, ocorre uma desintegração dos aglomerados de PANI, transformando-os em partículas menores⁵.

Apesar do aumento dos diâmetros das partículas nas blendas com a quantidade de PANI (figura 8), os valores foram mensuráveis. Isto indica que a presença das partículas látex desintegrou os aglomerados de PANI possibilitando a formação de partículas menores, corroborando com a literatura⁵. Mais adiante será explicado como ocorreu a desintegração dos aglomerados de PANI pela presença das partículas de PMMA.

A figura 9 mostra os resultados de medidas de potencial zeta para blendas com diferentes percentagens em massa de PANI bem como para a dispersão de PMMA (correspondendo a 0% PANI no gráfico).

Figura 9: Potencial Zeta das partículas de PMMA e blendas com diferentes proporções de PANI

Pode ser observado na figura 9 que os valores de potencial zeta para todos os sistemas são negativos, o que mostra que as superfícies das partículas são carregadas negativamente. Estes valores são mais negativos que 25mV, indicando que os sistemas apresentam tendência à estabilidade, devido à repulsão eletrostática entre as partículas com mesma carga¹⁰². Pode ser observado também, que os valores tendem a ficar mais negativos com a adição da PANI nas blendas. Esta tendência está relacionada à preparação da suspensão da PANI.

Para a preparação da suspensão de PANI, foram utilizados dois ácidos funcionalizados: o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e o Poli(ácidoacrílico)(PAAC). É pressuposto, que antes do processo de polimerização, algumas moléculas de anilina sejam protonadas pelo DBSA e outras pelo PAAC, de acordo com as equações (4) e (5) a seguir:

Como pode ser observado nas equações 4 e 5, a anilina é protonada (dopada) em meio aquoso ácido, formando complexos anilínio-dopante que após adição do agente oxidante (iniciador), inicia-se o processo de polimerização via radicalar⁶.

Neste trabalho, primeiramente foram preparadas blendas acrílicas de PANI dopadas apenas com DBSA. Este composto foi utilizado por se tratar de um ácido orgânico funcionalizado permitindo a obtenção da PANI em meio aquoso e por apresentar propriedades anti-corrosivas¹⁰⁷.

A princípio, acreditou-se que estas blendas pudessem apresentar comportamento semelhante ao observado por Souza et al¹⁴. Neste caso, o ânion do dopante formaria um sal insolúvel com o íon metálico, passivando o metal. Experimentalmente, as blendas não mostraram eficiência contra a corrosão metálica, fazendo-se necessário a modificação na suspensão preparada.

A escolha do poli(ácidoacrílico) se deu devido à sua solubilidade em água e à sua conhecida propriedade anti-corrosiva em superfícies metálicas¹⁰⁸. É descrito na literatura, que este composto adsorve nas superfícies metálicas formando complexos (sais insolúveis) com os íons metálicos evitando a corrosão¹⁰⁸. Tentou-se primeiramente o uso deste ácido na preparação da PANI em suspensão, mas o sistema não apresentou acidez suficiente para a polimerização da anilina. Neste caso, foi utilizado o composto DBSA para diminuir o pH do sistema.

Como foram utilizados o DBSA e o PAAC como dopantes, uma mesma cadeia de PANI pode apresentar um ou os dois dopantes simultaneamente.

A concentração de DBSA utilizada seguiu o procedimento proposto por Haba et al.^{5,6,28}. Segundo estes autores, o composto DBSA age como surfactante e como dopante da PANI. Isto ocorre devido à razão molar utilizada na preparação da suspensão, na qual há um excesso de DBSA no final da polimerização.

O excesso de moléculas de DBSA livres agem como surfactantes, as quais estabilizam as partículas de PANI-DBSA na suspensão aquosa. A figura 10 mostra o modelo proposto para uma suspensão de PANI dopada e estabilizada pelo DBSA.

Pode ser observado na figura 10, que a cauda hidrofóbica das moléculas livres e ligadas às moléculas de PANI são arranjadas de tal maneira que todas ficam voltadas umas as outras. Por outro lado, os grupos hidrofílicos das moléculas de DBSA livres ficam voltados para fase aquosa, estabilizando a suspensão.

Figura 10: Esquema do modelo da dispersão aquosa de polianilina em DBSA⁵

O modelo para a suspensão de PANI preparada neste trabalho, está baseado no esquema apresentado na figura 10. A diferença está no fato que nas cadeias de PANI que apresentam o PAAC como dopante, os grupos carboxílicos presentes ao longo da cadeia deste ácido, ficam voltados para o

meio aquoso formando pontes de hidrogênio com a água, contribuindo para a estabilidade da suspensão.

Como as cadeias poliméricas de PANI ficam circundadas pelas moléculas de DBSA livres e como este surfactante é aniônico, consequentemente o sistema fica carregado negativamente. Logo, quanto maior a quantidade da suspensão de PANI nas blendas, mais negativo é o sistema, como mostrado nas medidas de potencial zeta na figura 9.

Por outro lado, a formação das partículas látex de PMMA se deu na presença de dois surfactantes, o lauril sulfato de sódio (SDS), surfactante aniônico e o triton® X-100, um surfactante não iônico. Devido às concentrações de surfactantes utilizadas, pode-se prever que a polimerização ocorreu dentro de micelas do surfactante triton® X-100. A concentração utilizada do SDS foi aproximadamente duas vezes menor que a concentração micelar crítica (cmc). Consequentemente, este surfactante está no meio aquoso na forma de monômeros, não havendo formação de micelas. A função do SDS foi manter a estabilidade eletrostática do sistema, já que as forças de repulsão intermoleculares entre as partes polares dos surfactantes não iônicos são fracas. A presença do SDS provavelmente não contribuiu no valor do potencial zeta das partículas látex de PMMA, pois além da concentração utilizada ter sido muito baixa, a diálise realizada antes das medidas provavelmente o retirou do sistema.

O valor negativo do potencial zeta apresentado pelas partículas látex de PMMA, estão relacionadas ao iniciador utilizado, o persulfato de potássio. No processo de polimerização em emulsão, o iniciador, sofre decomposição,

formando radicais livres devido ao aquecimento do sistema, conforme a equação (6) a seguir⁹⁵:

Estes radicais iniciam a polimerização, conforme as seguintes equações:

Onde
M= monômero

Como pode ser observado nas equações, no final do processo, as partículas de PMMA apresentam grupos (SO_4^{-}) nas extremidades da cadeia⁹⁵. Devido à polaridade, os grupos SO_4^{-} ficam localizados na interface entre a partículas látex e o meio aquoso.

O esquema da figura 11 apresenta a partícula látex formada.

Figura 11: Esquema de uma partícula látex ⁹⁵

As moléculas do surfactante não iônico, triton® X-100 presentes nas partículas látex facilitam a aproximação das mesmas aos aglomerados de PANI carregados, destruindo-os após a mistura das dispersões. Isto permite a obtenção de uma mistura homogênea formada pelas partículas de PANI e PMMA.

A homogeneidade da blenda formada, bem como a suspensão de PANI e a dispersão de PMMA, podem ser observadas na figura 12:

Figura 12: Fotografia digital da (a) suspensão de PANI, (b) dispersão de PMMA, (c) blenda acrílica contendo 25% massa de PANI

Pode ser observado na figura 12c, que a blenda formada após mistura da suspensão de PANI e a dispersão de PMMA apresenta homogeneidade. Assim como na figura 12a (suspensão da PANI), a blenda apresenta coloração verde característica do sal esmeraldina.

Medidas de microscopias eletrônica de varredura das partículas de PANI, PMMA e de diferentes blends mostram com mais detalhes a morfologia destes sistemas.

4.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura

Pode ser observado na figura 13 que as partículas de PANI apresentam uma morfologia na forma de fibras.

Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura para as partículas de PANI

Como mostrado, além do DBSA, a anilina foi polimerizada na presença do PAAC. Segundo a literatura²⁹, o PAAC apresenta cadeia linear estendida e

quando a anilina é polimerizada na presença deste composto, há formação de um complexo PANI-PAAC com uma morfologia de fibras longas fortemente controladas pelo PAAC. Neste caso, o complexo PANI-PAAC parece ser estabilizado por forças atrativas entre as aminas secundárias da PANI e os grupos carboxílicos do PAAC.

A figura 14 apresenta a morfologia das partículas látex de PMMA:

Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura para partículas látex de PMMA

Como pode ser observado na figura 14, as partículas látex de PMMA apresentam morfologia esférica. Isto ocorre porque no processo de polimerização em emulsão, os monômeros são polimerizados dentro de micelas do surfactante, as quais apresentam esta morfologia. É importante ressaltar que as rachaduras que aparecem ao fundo da imagem estão relacionadas ao substrato.

Na figura 14 também pode ser observado que as partículas látex apresentam tamanhos variados. Em destaque, há o valor do diâmetro para

uma partícula medido a partir da escala apresentada na micrografia. O valor de aproximadamente 170nm encontrado para a partícula látex é maior do que o encontrado por espalhamento de luz (64nm). Esta diferença pode ser atribuída à preparação da amostra para a realização das medidas de microscopia. Foi utilizado um tratamento térmico de 60⁰C e isto acarretou a coalescência das partículas, modificando seus diâmetros.

Na figura 15 (a, b, c, d) pode ser observado as microscopias de diferentes blendas.

Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura para blendas com diferentes percentagens em massa de PANI (a) 3% (b) 8% (c) 16% (d) 25%

É importante ressaltar, que todas as blendas foram preparadas após a mistura da suspensão de PANI e a dispersão de PMMA. Pode ser observado que a morfologia apresentada pelas blendas é diferente das morfologias apresentadas pelas partículas de PANI e PMMA individualmente.

Como comentado anteriormente, os aglomerados das partículas de PANI são desintegrados pelas partículas de PMMA e visualmente pode ser observado nas imagens da figura 15, a formação de uma mistura homogênea, independente da percentagem em massa de PANI nas blendas.

4.2- Caracterização dos filmes das blendas

4.2.1- Análise térmica

A figura 16 apresenta os resultados de DSC e TG para um filme de PMMA.

Figura 16: Curva de DSC e TG para um filme de PMMA puro

Pode ser observado um pico endotérmico em aproximadamente 370°C acompanhado por uma perda de massa de 100%. É proposto na literatura que a decomposição de partículas látex de PMMA pode ser descrita em três

etapas¹⁷. A primeira etapa envolve o início da decomposição da cadeia polimérica ao redor de 160-190⁰C. A segunda etapa inicia com o aumento da temperatura entre 220-330⁰C causando um aumento na decomposição destas cadeias à qual é quebrada aleatoriamente entre as temperaturas de 320 e 350⁰C, finalizando a terceira etapa.

A figura 17 apresenta a análise de TG e DSC para a PANI pura.

Figura 17: Curva de DSC e TG para PANI pura

Na figura 17 pode ser observado, que a degradação da PANI ocorreu acima de 500⁰C, corroborando com a literatura¹⁷. A presença de um pico endotérmico em aproximadamente 200⁰C, acompanhado por uma perda de aproximadamente 60% em massa está relacionado à percentagem em massa do DBSA e do poli(ácido acrílico) utilizados na preparação da PANI. Após 500⁰C é iniciada a decomposição da PANI que somente após 700⁰C é totalmente degradada.

A figura 18 apresenta o comportamento térmico de filmes das blends com diferentes proporções de PANI:

Figura 18: Curvas de DSC e TG para filmes das blendas com diferentes proporções de PANI

O pico endotérmico observado em aproximadamente 200°C para a blenda contendo 25% em massa de PANI está relacionado à degradação dos dopantes utilizados. Como nas blends contendo 3, 8 e 16% em massa de PANI, a proporção do polímero condutor é menor que 25%, logo, o pico endotérmico em aproximadamente 200°C é menos pronunciado. O pico endotérmico em 370°C observado para os filmes das blends está relacionado à temperatura de degradação do PMMA, onde a perda de massa que acompanha o pico endotérmico é praticamente 100% indicando a degradação do material.

O reconhecimento das temperaturas de decomposição das blends indicou o limite em que os sistemas poderiam ser aquecidos sem prejuízo de suas propriedades. Estas não serviram como indicativo da temperatura de formação dos filmes. Para esta finalidade tornou-se necessário a obtenção da temperatura de transição vítrea dos sistemas.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é aquela na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica¹⁰³. É um fenômeno bastante pesquisado e sua determinação tem inúmeras aplicações no estudo e caracterização de amostras poliméricas. Acima da T_g , há energia suficiente para permitir movimentos e ondulações nas cadeias poliméricas. Neste caso, o polímero encontra-se em um estado mais flexível, menos ordenado, possibilitando a formação de filmes, enquanto abaixo da T_g , o polímero apresenta-se em um estado mais rígido, no qual os movimentos dos segmentos da cadeia ficam congelados (bloqueados), comportando-se como um vidro¹⁰³.

Por se tratar de um processo acompanhado de variação da capacidade calorífica da amostra, a T_g de um polímero, é caracterizada por uma mudança na linha base na curva de DSC. A figura 19 apresenta as curvas de DSC para a PANI e PMMA isoladamente.

Figura 19: Curvas de DSC e DrDSC para: (–) PMMA e (---) PANI

Como a linha base nas curvas de DSC não estão muito bem definidas, é apresentada também as derivadas (DrDSC) das curvas de DSC para facilitar a visualização da T_g dos polímeros. O ponto de inflexão nas curvas DrDSC representam a T_g dos mesmos. Os valores encontrados estão marcados pelas setas à partir do ponto de inflexão das curvas DrDSC onde pode ser observado que a PANI e o PMMA apresentaram valores de T_g de aproximadamente 59 e 64°C, respectivamente.

Após várias tentativas experimentais, não foi possível observar com clareza, as temperaturas de transição vítrea para as blendas. Como pode ser

observado na figura 18, a mudança na linha base nas curvas de DSC para as diferentes blendas não estão bem definidas.

É importante ressaltar, que após um certo período (várias semanas), foi observado experimentalmente, que houve o início de separação de fases nas blendas preparadas. É importante ressaltar, que a mistura voltou a apresentar homogeneidade após agitação, permanecendo assim por várias semanas. Segundo a literatura, blendas miscíveis não apresentam este tipo de comportamento por apresentarem homogeneidade em nível molecular¹⁰⁹. Estes materiais apresentam uma única fase, uma única temperatura de transição vítrea e diferentes interações químicas específicas entre os homopolímeros, dentre as quais a mais comum é a formação de ligações de hidrogênio.

Do ponto de vista prático, sistemas com diferentes fases dispersas são vantajosos, já que fases dispersas melhoram as propriedades mecânicas de polímeros quebradiços¹⁰⁹. Esta afirmação corrobora com o que foi observado para as blendas estudadas, pois após evaporação do solvente, a PANI preparada mostrou-se bastante quebradiça, e ao misturá-la com o PMMA, houve a formação de filmes. Isto mostra que o PMMA melhorou as propriedades mecânicas da PANI. A figura 20 apresenta fotografias dos filmes de algumas blendas obtidas:

Figura 20: Fotografias de filmes das blendas acrílicas contendo (da esquerda para a direita) 3, 5 e 10% em massa de PANI.

Medidas de potencial zeta, apresentadas anteriormente, mostraram que tanto as partículas de PMMA quanto às de PANI são carregadas negativamente. Logo, as fases são estabilizadas por forças eletrostáticas de repulsão. Como nas blendas preparadas há coexistência de fases dispersas, é de se esperar que estas não apresentem apenas uma temperatura de transição vítrea. Blendas parcialmente miscíveis ou imiscíveis apresentam dois valores de T_g intermediários ou iguais às temperaturas dos componentes isolados, respectivamente¹⁰³. Blendas parcialmente miscíveis apresentam homogeneidade em algumas temperaturas e separação de fases para outras. Já as blendas imiscíveis apresentam fases heterogêneas devido à fraca interação entre os polímeros.

Provavelmente, a observação das T_g para as blendas foi dificultada pelo fato da PANI e PMMA apresentarem valores de T_g muito próximos (59 e 64°C) respectivamente. Segundo a literatura¹⁰⁹, a T_g pode ser utilizada como um método para avaliar a miscibilidade de blendas, quando a diferença entre as temperaturas de transição vítrea entre os polímeros isolados é maior que 20°C.

Neste trabalho, a diferença entre a T_g da PANI e PMMA foi de apenas 4°C , conseqüentemente, não se pode afirmar o estado da dispersão.

Pode-se especular, que as blendas preparadas possam ser compatíveis. Blendas compatíveis, são formadas por fases finamente divididas, mas não são classicamente miscíveis^{110,111}. Geralmente são feitos ensaios de tração com os filmes dos polímeros individualmente para avaliar a contribuição de cada um na blenda formada. Neste trabalho, não foram realizados estes ensaios porque a suspensão da PANI não permitiu a formação de filmes, portanto as propriedades mecânicas das blendas são devido a presença do polímero isolante PMMA.

De uma forma mais ampla, as blendas compatíveis apresentam propriedades desejáveis e de interesse comercial^{111,112}. Como as blendas foram preparadas usando somente água como solvente e foi possível a obtenção de filmes através da pintura dos substratos, pode-se especular que estas apresentam potenciais aplicações tecnológicas. Como será mostrado, as blendas apresentaram boas propriedades anti- corrosivas, mas não pode ser descartada a possibilidade de aplicação das mesmas em outras áreas.

Os resultados de análise térmica apresentados para as blendas bem como para o PMMA e PANI justificam a temperatura de 100°C utilizada para preparação dos filmes. Além de não está relacionada à decomposição do material, a temperatura de 100°C está acima da T_g encontrada para os polímeros PANI e PMMA isoladamente, permitindo assim, a obtenção de filmes.

4.2.2- Condutividade e Espectroscopia RAMAN

A condutividade dos filmes das blendas com diferentes proporções de PANI estão apresentadas na figura 21:

Figura 21: Condutividade dos filmes de blendas acrílicas com diferentes percentagens em massa de PANI

Nas blendas estudadas, a condutividade está relacionada à presença do polímero condutor. Pode ser observado na figura 21, que as blendas apresentaram condutividade com apenas 1% em massa de PANI na blenda. Isto mostra que as blendas apresentam uma baixa composição de percolação¹¹³. Pode ser observado também, que há um aumento gradual nos valores de condutividade, com o aumento da quantidade de PANI presente nas blendas. Isto mostra que não houve um limite de percolação nos sistemas, pelo menos até uma quantidade de 25% em massa do polímero condutor. É importante mencionar, que blendas com proporções maiores de PANI não

possibilitaram a obtenção de filmes para a realização das medidas de condutividade.

A ausência de um limite de percolação, também foi observada por Haba et al. para blendas acrílicas aquosas de PANI dopada com DBSA⁵. Este resultado foi atribuído ao rápido processo de segregação dos aglomerados de PANI quando misturados à dispersão de PMMA. Devido ao meio aquoso de baixa viscosidade, o processo de segregação ocorre de maneira muito rápida, ao contrário de fenômenos de segregação que ocorrem, por exemplo, dentro de matrizes poliméricas fundidas. As blendas obtidas formaram uma dispersão homogênea de partículas de PANI em uma matriz polimérica de PMMA o que possibilitou o aumento da condutividade do sistema com o aumento da quantidade do polímero condutor⁵.

Na figura 21 pode ser observado que a condutividade dos filmes das blendas apresentaram similaridade com os valores típicos de materiais semi-condutores, atingindo um valor máximo de $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ para a blenda contendo 25% em massa de PANI. Os valores apresentados pelas blendas aquosas são inferiores aos apresentados por blendas de PANI obtidas em meios orgânicos. Como exemplo, blendas de PANI dopadas com ácido canforsulfônico preparadas na presença de m-cresol podem atingir valores da ordem de $2 \times 10^2 \text{ S. cm}^{-1}$ ⁵². Blendas preparadas na presença de solventes orgânicos apresentam altos valores de condutividade para baixas concentrações do polímero condutor. Este comportamento se deve à existência de uma morfologia não usual, formada por uma rede interpenetrante de fibrilas de PANI que formam caminhos condutivos conectados, semelhantes a uma

espuma, conforme microscopias de transmissão eletrônica realizada por Yang et al.¹¹⁴.

Estas blendas apresentam um baixo limite de percolação, ou seja, os valores de condutividade não variam com posteriores adições do polímero, diferentemente do que ocorre para blendas aquosas⁵. Como exemplo, Valenciano et al.¹¹⁵ observaram que em blendas de PANI dopada com ácido canforsulfônico preparadas na presença de uma mistura de solventes orgânicos, os valores de condutividade praticamente não variaram para quantidades acima de 5% em massa de PANI.

Como a condutividade da PANI está relacionada à sua forma condutora, esmeraldina sal, medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para verificar a presença da mesma nos filmes das blendas.

A figura 22 apresenta os espectros Raman da PANI pura e para blendas acrílicas com diferentes percentagens em massa de PANI:

Figura 22: Espectro Raman ressonante da PANI pura e dos filmes das blends com diferentes percentagens em massa da PANI. $\lambda_0 = 1064$ nm.

Pode ser observado na figura 22, que os espectros tanto da PANI pura quanto dos filmes das blendas são similares. Isto ocorre, porque mesmo com pequenas proporções de PANI na blenda (como exemplo 3%), os espectros Raman mostram com predominância, as bandas do polímero condutor devido ao efeito Raman ressonante^{116,117}. Segundo a literatura, as principais bandas características do sal esmeraldina ocorrem entre 1300 e 1490 cm^{-1} ¹¹⁸⁻¹²¹.

Os espectros da figura 22 indicam a presença de estruturas semiquinônicas devido a presença das bandas em 1345 e 1600 cm^{-1} . A banda em 1345 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos radical cátion $\text{C-N}^{\bullet+}$ (unidade semiquinônica) e a banda em 1600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos -C-C- dos anéis benzenóides. Uma banda de pequena intensidade atribuída ao estiramento dos grupos C=N protonado pode ser observada por volta de 1494 cm^{-1} . A banda observada em 1173 cm^{-1} é atribuída às deformações dos grupos C-H . A razão (I_{1345}/I_{1600}) das intensidades das bandas correspondentes ao estiramento dos grupos $\text{C-N}^{\bullet+}$ (1345 cm^{-1}) e -C-C- (1600 cm^{-1}) é próximo de 1 nos espectros, o indica que se trata do sal esmeraldina, forma condutora da PANI^{13,117,120,121}.

Como pôde ser observado, medidas de espectroscopia Raman confirmaram a presença do sal esmeraldina, forma condutora da PANI presente nas blendas, o que explica a condutividade apresentada pelos materiais.

4.2.3- Caracterização eletroquímica da blenda condutora

A figura 23 (a, b) apresenta os voltamogramas cíclicos para os filmes da blenda sobre eletrodo de ouro.

Figura 23: Voltamogramas cíclicos para blenda de PANI/PMMA (10/90% m/m) sobre eletrodo de ouro em solução eletrolítica de (a) H_2SO_4 1mol/L e (b) NaCl 0,1mol/L, $v=10\text{mVs}^{-1}$

Os voltamogramas da figura 23 mostram que a blenda de PANI/PMMA (10/90% m/m) apresenta atividade redox tanto em meio ácido quanto em meio neutro. Os voltamogramas apresentam similaridade, onde em aproximadamente +0,35V pode ser observado o pico característico da passagem leucoesmeraldina/ sal esmeraldina (forma condutora da PANI). A varredura contínua no sentido de potenciais positivos permitiu a formação do sal esmeraldina (forma semi-oxidada) a partir da oxidação da leucoesmeraldina (forma mais reduzida da PANI). O progressivo aumento dos potenciais permitiu

a presença do pico da pernigranilina (forma mais oxidada da PANI) em aproximadamente +0,65V.

Na proteção metálica por polímeros condutores, é de suma importância que o polímero apresente atividade redox em valores mais positivos que o substrato metálico¹²². Isto indica que o metal pode ser oxidado pelo polímero de maneira espontânea, e este processo é muito importante quando se estuda a proteção metálica por polímeros condutores. Como mostrado no item 1.4, os mecanismos de proteção metálica por estes polímeros estão relacionados à formação de um par galvânico, onde ocorre a oxidação dos substratos metálicos e a redução do polímero condutor.

Os voltamogramas na figura 23 mostraram que a PANI na forma sal esmeraldina apresenta um potencial de aproximadamente +0,4V o qual é mais positivo quando comparado aos potenciais de circuito aberto dos metais ferro, cobre e níquel (item 4.3.1- tabela 1) tanto em meio ácido quanto em meio neutro. Isto indica que estes substratos quando recobertos com os filmes de PANI tenderão a sofrer oxidação e o polímero redução. Mais adiante, estes fatos serão discutidos com maiores detalhes.

4.3- Avaliação da proteção à corrosão pelas blendas condutoras

Neste trabalho, foram utilizadas blendas com 10% massa de PANI e 90% massa de PMMA para proteção contra a corrosão, por se tratar de blendas com excelentes propriedades mecânicas e eletroatividade. Blendas com percentagens menores de PANI não apresentaram eletroatividade em meio ácido e neutro devido à alta quantidade do polímero isolante. Blendas

com maiores proporções de PANI não formaram filmes com boas propriedades mecânicas quando comparados à blenda contendo 10% em massa de PANI.

Os eletrodos metálicos foram recobertos com filmes de espessura de 10 μ m, pois medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que eletrodos recobertos com filmes mais finos não apresentaram eficiência contra corrosão.

Nesta parte do trabalho é discutida a proteção contra a corrosão dos eletrodos de ferro, cobre e níquel pela blenda acrílica de PANI. Como no mecanismo de proteção, geralmente ocorre a redução da PANI e oxidação do metal, diferentes substratos metálicos foram utilizados, devido as suas diferentes capacidades de provocar redução. Isto permitiu a análise de diferentes respostas de proteção à corrosão pela PANI inclusive em diferentes meios corrosivos.

4.3.1- Potencial a Circuito Aberto

Os valores de potencial a circuito aberto (E_{ca})¹⁷, são muito importantes para se avaliar se um sistema apresenta ou não tendência a sofrer corrosão. Quanto mais positivos forem estes valores, menor é a atividade do sistema. Como exemplo, para metais que permitem a formação de uma camada passivante, os valores de E_{ca} são levados da região ativa do metal para a região passiva, diminuindo ou eliminando a dissolução metálica. A figura 24 ilustra este comportamento.

A Figura 24 mostra o comportamento da polarização catódica e anódica de um material que exibe comportamento anódico passivo¹²³.

Figura 24: Comportamento da polarização catódica e anódica de um material que exibe comportamento anódico passivo. Onde: E_{pp} =potencial primário de passivação, E_{corr} =potencial de corrosão, E_{cp} =potencial crítico de passivação, j_{cc} =corrente crítica de corrosão, j_{corr} =corrente de corrosão, j_p =corrente de passivação¹²³

Pode ser observado na figura 24, que na região passiva, a corrente de dissolução metálica diminui em relação a corrente na região ativa do metal. Isto mostra que a camada passivante foi capaz de proteger o metal. O aumento da corrente apresentada na região transpassiva, pode está relacionada à oxidação de algumas espécies presentes no meio, como por exemplo, a oxidação da água, isto é, a ocorrência da reação de desprendimento de oxigênio¹²⁴.

Na figura 25 pode ser observada as curvas do potencial a circuito em função do tempo de imersão em solução de H_2SO_4 1mol/L para eletrodos de ferro recobertos com filme de PMMA puro e com a blenda acrílica de PANI. Para comparação é também apresentada a curva do E_{ca} para o eletrodo sem nenhuma cobertura.

Figura 25: Curvas de potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro após 30 dias de imersão em solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L: (•) recoberto pelo filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) (Δ) eletrodo sem recobrimento e (o) para eletrodo recoberto com o filme de PMMA.

Pode ser observado na figura 25 que o E_{ca} do eletrodo de ferro recoberto com PMMA após um dia imerso no meio corrosivo apresentou um valor igual a -0,54 V. Este valor é igual ao eletrodo sem nenhum recobrimento, mostrando a ineficiência do filme de PMMA puro na proteção contra a corrosão do metal. Por outro lado, o valor do E_{ca} do eletrodo recoberto com blenda ficou estabilizado em torno de -0,5 V após 30 dias na solução ácida. O valor negativo apresentado pelo E_{ca} pode estar relacionado à formação de um par galvânico

entre o metal e o filme de PANI. Neste caso, ocorre a oxidação do metal e a redução da PANI, o que explica o potencial negativo apresentado pelo eletrodo recoberto com a blenda.

Alguns trabalhos na literatura¹¹⁻¹⁴ mostram por espectroscopia Raman as modificações que ocorrem na estrutura da PANI devido à formação deste par galvânico. É observado por esta técnica, que a razão das intensidades das bandas correspondentes ao estiramento dos grupos $C-N^{•+}$ e dos grupos $-C-C-$ dos anéis benzenóides, à qual é próxima de 1 para a esmeraldina sal, passa a diminuir para filmes de PANI em contato com eletrodos metálicos. Esta observação é atribuída a um decréscimo na quantidade das unidades semiquinônicas ($C-N^{•+}$) e aumento das estruturas de anéis benzenóides reduzidos, indicando que a PANI apresenta tendência a sofrer redução quando em contato com o metal.

Não foi possível fazer o monitoramento das mudanças estruturais ocorridas nos filmes de PANI que recobriram os eletrodos antes e após a imersão no meio corrosivo. Tudo indica que a fluorescência de impurezas presentes no composto DBSA impossibilitou a obtenção dos espectros Raman.

A figura 26 apresenta as curvas de E_{ca} em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1mol/L para eletrodos de ferro recoberto com filme de PMMA puro e recoberto com a blenda. Para comparação é também apresentada a curva para o eletrodo sem nenhuma cobertura.

Figura 26: Curvas de potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro após 30 dias de imersão em solução eletrolítica de NaCl 0,1mol/L: (•) recoberto pelo filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m), (Δ) eletrodo sem recobrimento e (o) para eletrodo recoberto com o filme de PMMA.

Pode ser observado na figura 26, que o eletrodo de ferro sem nenhum recobrimento apresentou um valor E_{ca} igual a -0,55V após 30 dias de imersão no meio contendo íons cloreto. O eletrodo recoberto com PMMA também apresentou este valor após um dia de imersão. Já o eletrodo recoberto com a blenda mostrou um valor de E_{ca} de aproximadamente -0,52V após 30 dias de imersão.

Assim como o ferro, os resultados do E_{ca} para o eletrodo de cobre recoberto com a blenda e imersos em meio ácido e neutro, também mostraram valores mais positivos quando comparados aos eletrodos sem nenhum recobrimento. A figura 27 mostra os resultados de E_{ca} para os eletrodos de cobre sem nenhum recobrimento, recoberto com o filme de PMMA puro e recoberto com a blenda em diferentes meios corrosivos.

Figura 27: Curvas de potencial a circuito aberto para eletrodos de cobre após 30 dias de imersão em soluções eletrolíticas de (a) H₂SO₄ 1mol/L e (b) NaCl 0,1mol/L: (•) recoberto pelo filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m), (△) eletrodo sem recobrimento e (○) para eletrodo recoberto com o filme de PMMA.

Pode ser observado na figura 27a, que o eletrodo de cobre sem recobrimento apresentou um valor de E_{ca} igual a $-0,006V$ e quando recoberto com a blenda o valor foi de $0,05V$ após 30 dias em solução de $H_2SO_4 1mol/L$. Isto mostra que o E_{ca} do sistema se tornou 56 mV mais positivo que o eletrodo sem nenhum recobrimento.

Na figura 27b, pode ser observado que o E_{ca} para eletrodos de cobre recoberto com a blenda imerso no meio corrosivo contendo íons cloretos, apresentou um aumento de $50mV$ em relação ao E_{ca} do eletrodo sem nenhum recobrimento após 30 dias de imersão. É importante ressaltar, que o filme de PMMA não protegeu o eletrodo de cobre em nenhum dos meios corrosivos, já que os valores de potencial de circuito aberto apresentados por estes sistemas foram iguais ao eletrodo sem nenhum recobrimento.

Os eletrodos de níquel também apresentaram comportamento similar aos resultados já apresentados. A figura 28 mostra as curvas do E_{ca} para estes sistemas:

Figura 28: Curvas de potencial a circuito aberto para eletrodos de níquel após 30 dias de imersão em soluções eletrolíticas de (a) H₂SO₄ 1mol/L e (b) NaCl 0,1mol/L: (•) recoberto pelo filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m), (△) eletrodo sem revestimento e (o) para eletrodo recoberto com o filme de PMMA.

Na figura 28 pode ser observado que independente do meio corrosivo, os eletrodos de níquel recobertos com a blenda apresentaram valores de E_{ca} mais positivos em relação ao eletrodo sem recobrimento. Para o meio ácido o aumento do valor de E_{ca} foi de 170mV enquanto para o meio neutro o aumento foi de 40mV.

Mais uma vez o filme de PMMA não protegeu o metal contra a corrosão, apresentando um valor de E_{ca} de -0,23V e -0,28V no meio ácido e neutro, respectivamente, os quais são iguais ao valor de E_{ca} do metal sem recobrimento.

A tabela 3 reúne os valores de E_{ca} para todos os sistemas estudados:

Tabela 3: Valores de E_{ca} para os sistemas estudados, após 30 dias de imersão em diferentes meios corrosivos

	Eletrólito	E_{ca} / V vs ECS Metal	E_{ca} / V vs ECS Metal/ blenda
Ferro	H ₂ SO ₄ 1mol/L	-0,54V	-0,5V
Ferro	NaCl 0,1mol/L	-0,55V	-0,52V
Cobre	H ₂ SO ₄ 1mol/L	-0.006V	0.05V
Cobre	NaCl 0,1mol/L	-0,17V	-0.12V
Níquel	H ₂ SO ₄ 1mol/L	-0,28V	-0,11V
Níquel	NaCl 0,1mol/L	-0.23V	-0.19V

Pode ser observado na tabela 3, que em todos os eletrodos recoberto com a blenda, o valor de E_{ca} são mais positivos em relação aos eletrodos sem nenhum recobrimento. Para os eletrodos recobertos com a blenda, os valores

de E_{ca} são negativos, com exceção do eletrodo de cobre o qual, apresentou um valor positivo. Os valores de E_{ca} são diferentes para cada material indicando que a PANI presente nas blendas pode estar em diferentes estados de oxidação, dependendo do grau de interação, ou seja, do acoplamento galvânico com o metal¹³.

Para ilustração, é mostrado na figura 29 os diferentes estados de oxidação da PANI para diferentes potenciais¹¹⁶.

Figura 29: Voltamograma cíclico da poli(anilina) sintetizada eletroquimicamente em meio aquoso de HCl, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ¹¹⁶

Como comentado anteriormente, não foi possível a obtenção de espectros Raman os quais evidenciariam as modificações estruturais do polímero condutor em contato com os substratos metálicos.

4.3.2- Curvas de Polarização

A figura 30 mostra as curvas de polarização obtidas por voltametria linear para o eletrodo de ferro sem nenhum recobrimento e recoberto com a blenda:

Figura 30: Curvas de polarização para eletrodos de ferro: (o) sem recobrimento e (•) recoberto pelo filme formado pela blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) após 15 dias em solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

Pode ser observado na figura 30, que na curva do eletrodo de ferro sem nenhum recobrimento, há um aumento da densidade de corrente anódica ou corrente de dissolução metálica com o aumento progressivo do potencial. Em aproximadamente +0,3V ocorre o pico da corrente de dissolução metálica, que então começa a diminuir provavelmente devido à precipitação de sulfato de ferro ¹²⁴.

Pode ser observado na figura 30 que o potencial de circuito aberto para o eletrodo recoberto com a blenda (-0,5V) está situado na região ativa do metal (-0,54 a 0,3V). Mesmo assim, a corrente de dissolução metálica apresentada pelo eletrodo sem nenhum recobrimento, na região ativa do metal, é totalmente eliminada quando o eletrodo está recoberto com a blenda. Os valores de densidade de corrente observados para o eletrodo recoberto com o filme de PANI não estão relacionados somente à dissolução metálica, mas também à oxidação do polímero condutor.

Em 0V por exemplo, região ativa do metal sem recobrimento, os valores da densidade de corrente para eletrodos de ferro são da ordem de $2 \times 10^{-1} \text{ A cm}^{-2}$ e para o eletrodo recoberto com um filme da blenda são da ordem de $6 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. O eletrodo recoberto com o filme da blenda manteve-se seis ordens de magnitude abaixo dos valores de corrente apresentado pelo metal sem recobrimento, mostrando a eficiência do filme de PANI na proteção metálica.

Na figura 31, podem ser observadas as curvas de polarização de eletrodos de ferro sem recobrimento e recoberto com a blenda, imersos em solução contendo íons cloreto:

Figura 31: Curvas de polarização para eletrodos de ferro: (o) sem recobrimento e (•) recoberto pelo filme formado pela blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) após 15 dias em solução eletrolítica de NaCl 0,1mol/L, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

Pode ser observado na figura 31 que a curva de polarização para o metal sem recobrimento, não apresenta uma queda de corrente característica da formação de compostos insolúveis. Ao contrário, a densidade da corrente de dissolução metálica aumenta com o aumento progressivo do potencial, para o eletrodo de ferro imerso no meio contendo íons cloreto.

É importante ressaltar, que mesmo em um meio mais agressivo, o eletrodo recoberto com o filme da blenda apresentou valores de densidade de corrente quatro ordens de magnitude abaixo dos valores mostrados pelo eletrodo sem recobrimento. Esta corrente está relacionada não somente a dissolução metálica, mas também à oxidação do polímero condutor.

As curvas de polarização para os eletrodos de cobre e níquel apresentaram comportamento similar ao apresentado pelos eletrodos de ferro

nos mesmos meios corrosivos. Pode ser observado na figura 32 que os eletrodos recobertos com o filme da blenda apresentaram valores de densidade de corrente menores, quando comparados aos eletrodos metálicos sem recobrimentos, após 15 dias de imersão no meio corrosivo ácido e neutro. Assim como para o eletrodo de ferro imerso em solução de ácido sulfúrico (figura 30), a curva de polarização para o eletrodo de níquel sem recobrimento (figura 32c), apresentou um decréscimo na densidade de corrente em aproximadamente +0,3V, indicando a formação de uma camada passivante, provavelmente formada por óxidos. Pode ser observado na figura 32 c, que a corrente de dissolução metálica na região ativa (-0,28 a 0,3V) do eletrodo sem nenhum recobrimento foi totalmente eliminada quando o mesmo está recoberto com o filme da PANI.

Independente do meio corrosivo, os valores de corrente observados para os eletrodos de cobre e níquel recobertos com o filme de PANI na região ativa do metal estão relacionados não somente à dissolução metálica mas também à oxidação do polímero condutor.

A figura 32 apresenta os resultados obtidos:

(a)

(b)

Continuação
figura 32

(c)

(d)

Figura 32: Curvas de polarização para eletrodos de cobre e níquel após imersão em soluções eletrolíticas de (a) e (c) H_2SO_4 1mol/L e (b) e (d) NaCl 0,1mol/L: (o) sem recobrimento e (•) recoberto pelo filme formado pela blenda PANI/PMMA (10/90% m/m), após imersão de 15 dias nos meios corrosivos, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

A tabela 4 apresenta os valores de corrente para os eletrodos estudados nos diferentes meios corrosivos:

Tabela 4: Valores de densidade de corrente no potencial +0,2V apresentados pelos sistemas após 15 dias de imersão nos meios corrosivos

	Eletrólito	$j/ \text{ A cm}^{-2}$ Metal	$j/ \text{ A cm}^{-2}$ Metal/ blenda
Ferro	H ₂ SO ₄ 1mol/L	2×10^{-1}	9×10^{-7}
Cobre	H ₂ SO ₄ 1mol/L	2×10^{-1}	2×10^{-4}
Níquel	H ₂ SO ₄ 1mol/L	2×10^{-3}	4×10^{-8}
Ferro	NaCl 0,1mol/L	2×10^{-2}	4×10^{-6}
Cobre	NaCl 0,1mol/L	5×10^{-3}	1×10^{-4}
Níquel	NaCl 0,1mol/L	2×10^{-4}	1×10^{-5}

Pode ser observado na tabela 4, que todos os valores de densidade de corrente apresentados pelos eletrodos recobertos pela blenda foram menores em algumas ordens de magnitude em relação à densidade de corrente para os eletrodos metálicos sem nenhum revestimento. Isto mostra que a presença da blenda diminuiu a dissolução metálica independente do meio em que o eletrodo revestido esteve imerso.

4.3.3- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O termo resistência e impedância denotam uma oposição para o fluxo de elétrons ou corrente. Em circuitos de corrente contínua, somente os resistores produzem este efeito. No entanto, em circuitos de corrente alternada, dois outros elementos de circuito, capacitores e indutores, impedem o fluxo de elétrons. A impedância pode ser expressa através do diagrama de Nyquist, como um número complexo, onde a resistência é o componente real (Z') e a combinação da capacitância e indutância é o componente imaginário (Z''). A impedância total em um circuito é a oposição combinada de todos os seus resistores, capacitores, e indutores ao fluxo de elétrons. Desta forma, a impedância eletroquímica escreve a resposta de um circuito para uma corrente alternada ou voltagem em função da frequência.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas, para verificar a impedância dos eletrodos metálicos recobertos com os filmes de PANI após diferentes períodos de tempo em meios agressivos.

Na figura 33 pode ser observado, os diagramas de Nyquist no potencial de circuito aberto para os eletrodos de ferro recoberto com filmes da blenda em diferentes meios corrosivos após vários dias de imersão.

(a)

(b)

Figura 33: Diagramas de Nyquist obtidos no potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro recobertos com filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) após vários dias em (a) solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L, faixa de frequência de 10^5 a 0,2Hz, amplitude 10mV e (b) solução eletrolítica de NaCl 0,1 mol/L, faixa de frequência de 10^5 a 40, 25 e 6Hz, para 1, 7 e 15 dias de imersão respectivamente, amplitude 10mV.

Na figura 33, pode ser observado, que os diagramas são caracterizados por uma única região de resposta eletroquímica, representada pela presença de um único arco capacitivo. É possível observar, que independente do meio agressivo (ácido ou neutro) ocorre um aumento progressivo do diâmetro do semicírculo com o tempo de imersão, para os eletrodos de ferro recobertos com o filme da blenda. Este comportamento caracteriza um aumento nos valores na resistência de transferência de carga (R_{TC}) de forma semelhante ao que se observa para a PANI recobrindo o aço e o alumínio^{61,125}. É importante ressaltar, que apenas a presença de uma camada passivante de óxidos de ferro, não seria suficiente para levar o sistema a tal comportamento, devido a sua conhecida porosidade e solubilidade em meios agressivos⁸³.

A R_{TC} surge a partir de reações eletroquímicas cineticamente controladas, como a transferência de elétrons existente entre o metal e o polímero condutor. As razões para o aumento da R_{TC} estão baseadas na formação do par galvânico entre a PANI e o metal. Como a PANI sofre redução, passando do sal esmeraldina (forma condutora) para leucoesmeraldina (forma isolante), conseqüentemente ocorre um aumento da resistividade do sistema, contribuindo para o aumento da R_{TC} .

O aumento da R_{TC} também pode ser atribuído à formação de um filme passivante. Como observado por Souza et al.¹⁴, como consequência da formação de um par galvânico entre a PANI e o metal, uma camada passivante de sais insolúveis são formados através da reação dos íons metálicos do ferro, que sofrem oxidação e os contra-íons livres provenientes da redução do polímero condutor protegendo o metal. Com a presença da camada passivante, a atividade metálica é reprimida, contribuindo para o aumento da R_{TC} .

Neste trabalho, o ânion do ácido poli(ácido acrílico) pode ser o responsável pela provável formação do filme passivante juntamente com o íon metálico. Esta observação está fundamentada em resultados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica onde eletrodos metálicos recobertos com a blenda acrílica de PANI dopada com DBSA não apresentaram um aumento da R_{TC} , com o tempo de imersão, como pode ser observado na figura 34:

Figura 34: Diagramas de Nyquist obtidos no potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro recobertos com filme da blenda (a) PANI/PMMA (10/90% m/m) e (b) (25/75% m/m) após vários dias de imersão em solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L. Para todos os diagramas a frequência inicial foi de 10^5 Hz e as frequências finais estão indicadas nas figuras, amplitude 10mV

Os resultados apresentados na figura 34 mostram que não houve uma proteção efetiva das blendas sobre o eletrodo, mostrando que o ânion do dopante DBSA provavelmente não participou da formação de uma camada passivante na interface eletrodo/blenda.

A blenda acrílica estudada também apresentou efeito protetor para eletrodos de cobre e níquel em diferentes meios agressivos. A figura 35 mostra os diagramas de Nyquist para estes sistemas:

(a)

(b)

→
Continuação
figura 35

(c)

(d)

Figura 35: Diagramas de Nyquist obtidos no potencial a circuito aberto para eletrodos de cobre e níquel recobertos com filme da blenda PANI/PMMA (10/90% m/m) após vários dias em (a) e (c) solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L e (b) e (d) solução eletrolítica de $NaCl$ 0,1 mol/L. Para todos os diagramas a frequência inicial foi de 10^5 Hz e as frequências finais estão indicadas nas figuras, amplitude 10mV

Pode ser observado na figura 35 que independente do meio agressivo, ocorre um aumento da impedância para o eletrodo de cobre (figura 35 a e b), e para os eletrodos de níquel (figura 35 c e d), recobertos com a blenda. Isto mostra o efeito protetor da blenda sobre os eletrodos de cobre e níquel.

Por outro lado, os diagramas de Nyquist para eletrodos de ferro, cobre e níquel recobertos com o filme de PMMA puro, apresentaram comportamento oposto aos eletrodos recobertos com o filme da blenda. Estes resultados podem ser observados na figura 36, a qual apresenta os diagramas de Nyquist para eletrodos de ferro, cobre e níquel recobertos com filme puro de PMMA em meio ácido e meio contendo íons cloreto.

→
Continuação
figura 36

Figura 36: Diagramas de Nyquist obtidos no potencial a circuito aberto para eletrodos de ferro, cobre e níquel recobertos com filme de PMMA após vários dias em (a), (c), (e) solução eletrolítica de H_2SO_4 1mol/L e (b), (d), (f) solução eletrolítica de NaCl 0,1 mol/L. Para todos os diagramas a frequência inicial foi de 10^5 Hz e as frequências finais estão indicadas nas figuras, amplitude 10mV.

Pode ser observado na figura 36 que, com exceção do eletrodo de cobre e níquel recoberto com o filme de PMMA imerso em solução ácida, o diâmetro do semicírculo diminuiu progressivamente com o tempo de imersão para eletrodos recobertos com o filme de PMMA puro. Este comportamento apresentado pelos sistemas é similar ao observado para materiais metálicos recobertos por polímeros isolantes⁸⁶. Estes sistemas são caracterizados por um decréscimo da R_{TC} com o tempo de imersão em soluções corrosivas, caracterizando danos na superfície metálica^{86,92}. O aumento da R_{TC} apresentado pelos eletrodos de cobre e níquel recoberto com o filme de PMMA em meio ácido, pode ser explicado por uma provável formação de uma camada de óxido, à qual protegeu os metais após sete dias de imersão.

4.3.4- Micrografias ópticas da superfícies dos eletrodos

Após vários dias imersos em meios agressivos, foram feitas imagens da superfícies dos eletrodos de ferro, cobre e níquel utilizados nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. As imagens foram feitas após a retirada dos filmes da blenda e do PMMA puro das superfícies dos mesmos. Para comparação foram feitas também, imagens da superfície dos eletrodos sem nenhum recobrimento, antes e após imersão nos meios corrosivos.

Eletrodo de ferro/ H_2SO_4

Figura 37: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de ferro, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L.

Pode ser observado na figura 37 que os eletrodos de ferro nas diferentes condições experimentais apresentaram diferentes características superficiais. O eletrodo sem nenhum recobrimento (figura 37b) e imerso no meio corrosivo ácido por apenas 2 dias apresentou fortes sinais de corrosão, quando comparado ao eletrodo polido sem tratamento químico. Isto mostra que mesmo que tenha havido a formação de uma camada de óxido na superfície do metal, esta não evitou a corrosão do mesmo.

Por outro lado, o eletrodo recoberto com o filme da blenda quando imerso em meio ácido por 15 dias (figura 37c) apresentou poucos sinais de corrosão quando comparado ao eletrodo de ferro o qual foi recoberto com filme de PMMA com apenas 7 dias de imersão (figura 37d). Isto indica o caráter protetor da blenda em relação ao filme de PMMA puro.

Eletrodo de Ferro/ NaCl

Figura 38: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de ferro, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de NaCl 0,1mol/L.

Na figura 38 pode ser observado que os eletrodos de ferro imersos no meio corrosivo contendo íons cloreto também apresentaram diferentes características superficiais dependendo das condições experimentais. Por se tratar de um meio mais agressivo, o eletrodo sem nenhum recobrimento e imerso no meio corrosivo (figura 38b) por apenas 2 dias apresentou maiores sinais de corrosão quando comparados com o eletrodo de ferro imerso em meio ácido (figura 37 b).

O eletrodo de ferro, o qual foi recoberto com filme de PMMA (figura 38d) apresentou fortes sinais de corrosão com um tempo de imersão de apenas 7 dias. Por outro lado, o eletrodo o qual esteve recoberto com o filme da blenda (figura 38c) apresentou poucos sinais de corrosão por um tempo maior de imersão.

Eletrodo de Cobre/ H_2SO_4

Figura 39: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de cobre, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L.

A superfície do eletrodo de cobre recoberta com o filme da blenda (figura 39c) em meio corrosivo ácido não apresentou sinais de corrosão e sua superfície mostrou-se totalmente diferente dos eletrodos sem recobrimento (figura 39b). Embora medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o eletrodo de cobre recoberto com o filme de PMMA (figura 36c), tenham indicado que este recobrimento protegeu o substrato por 7 dias imerso em meio ácido, a aparência superficial deste eletrodo (figura 39d) é muito similar ao eletrodo sem recobrimento (figura 39b), indicando que se houve a formação de óxidos, estes não evitaram a corrosão metálica.

Eletrodo de Cobre/ NaCl

Figura 40: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de cobre, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de NaCl 0,1mol/L.

Pode ser observado na figura (40c) que o eletrodo de cobre recoberto com o filme da blenda apresentou, mesmo após 15 dias de imersão em meio corrosivo contendo íons cloreto, um maior brilho metálico em relação aos eletrodos da figura 40 (b,d). O brilho metálico apresentado indica menores sinais de corrosão que podem estar relacionados à formação de uma camada passivante na interface eletrodo/ filme da blenda.

Eletrodo de Níquel/ H_2SO_4

Figura 41: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de níquel, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de H_2SO_4 1mol/L.

A imagem para o eletrodo de níquel sem recobrimento (figura 41b) após 2 dias de imersão em solução ácida mostrou sinais de corrosão, quando comparado ao eletrodo após polimento (figura 41a). Já os eletrodos que estavam recobertos com a blenda e com o filme de PMMA, não apresentaram sinais nítidos de corrosão após imersão no meio ácido.

Como mostrado anteriormente, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o eletrodo de níquel recoberto com o filme de PMMA (figura 36e) indicaram que este recobrimento protegeu o substrato por 7 dias imerso em meio corrosivo ácido. Provavelmente por este motivo, a superfície metálica não apresentou sinais evidentes de corrosão.

Eletrodo de Níquel/ NaCl

Figura 42: Imagens em microscópio óptico da superfície de eletrodos de níquel, após: (a) polimento (b) imersão por 2 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (c) retirada do filme da blenda após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 15 dias em solução de NaCl 0,1mol/L (d) retirada do filme de PMMA após o eletrodo recoberto ter ficado imerso por 7 dias em solução de NaCl 0,1mol/L.

As imagens da figura 42 (b, d) são similares, indicando que o eletrodo de níquel recoberto com o filme de PMMA não protegeu o substrato metálico no meio corrosivo contendo íons cloreto. Já o eletrodo recoberto com o filme da blenda (figura 42c) apresentou uma imagem totalmente diferente dos outros sistemas sem a presença de sinais de corrosão. Isto indica a formação de uma camada passivante na interface eletrodo/blenda

De uma maneira geral, as imagens para as superfícies dos eletrodos de ferro, cobre e níquel recobertos pela blenda acrílica de PANI apresentaram nenhum ou poucos sinais de corrosão quando comparadas às superfícies dos eletrodos sem recobrimento ou recobertos com o filme de PMMA. Isto indicou que filmes de PMMA sem a presença de PANI não apresentam eficiente efeito de proteção metálica.

5- Conclusões

As blendas aquosas condutoras foram preparadas à partir da mistura de partículas látex de PMMA e uma suspensão aquosa de PANI e se apresentam como uma alternativa ecologicamente correta para a proteção metálica.

A presença do surfactante não iônico triton® X-100 nas partículas látex permitiram a desintegração de aglomerados de PANI presentes na suspensão, permitindo a obtenção de uma mistura homogênea formada por fases finamente dispersas de partículas de PANI em uma matriz polimérica de PMMA. Imagens de microscopia eletrônica de varredura permitiram uma melhor visualização da mistura homogênea formada.

Medidas de espalhamento de luz permitiram a obtenção do diâmetro das partículas látex bem como das partículas presentes nas blendas. Não foi possível obter o diâmetro das partículas puras de PANI devido ao limite de

detecção do aparelho. Como os diâmetros das partículas presentes nas blendas foram mensuráveis, isto indicou a influência das partículas látex na obtenção de partículas menores de PANI.

Os valores negativos de potencial zeta apresentados pelas partículas látex estão relacionados à presença de grupos (SO_4^-) nas extremidades da cadeia polimérica. As blendas apresentaram um aumento nos valores de potencial zeta com o aumento de PANI devido a presença de moléculas livres do surfactante aniônico DBSA.

Medidas de TG mostraram que a temperatura de degradação dos filmes das blendas ficou em torno de 370°C . Análises de DSC mostraram que os valores da temperatura de transição vítrea para as partículas de PMMA e PANI foram muito próximos, o que impossibilitou a observação da T_g para as blendas. A temperatura de 100°C utilizada para preparação dos filmes está acima da T_g encontrada para os polímeros PANI e PMMA isoladamente e não está relacionada à decomposição do material.

As blendas apresentaram condutividade com apenas 1% em massa de PANI e os valores aumentaram com o aumento da quantidade de PANI nas blendas.

A blenda com 10% em massa de PANI e 90% em massa de PMMA apresentou atividade redox tanto em meio ácido quanto em meio neutro, o que favoreceu a formação do par galvânico entre a PANI e os substratos metálicos.

A proteção à corrosão oferecida pela PANI depende da natureza dos substratos metálicos. As blendas preparadas apresentaram resultados eficientes contra a corrosão para substratos como ferro, cobre e níquel em meios corrosivos ácidos e neutros. Como os substratos utilizados apresentam diferentes capacidades de redução, foram observados diferentes valores de potenciais de circuito aberto para os diferentes eletrodos recobertos com a blenda, após vários dias imersos em meios corrosivos. Neste caso, a PANI pode apresentar diferentes estados de oxidação dependendo do acoplamento galvânico com o metal.

Independente do meio corrosivo, os valores de potencial de circuito aberto apresentaram-se mais positivos para os eletrodos recobertos com a blenda quando comparados aos eletrodos sem recobrimento ou recobertos com filme de PMMA. Apesar dos potenciais de circuito aberto para os eletrodos recobertos com a blenda estarem situados na região ativa do metal, as curvas de polarização mostraram a eliminação da corrente de dissolução. A corrente apresentada pelos sistemas está relacionada não somente à dissolução metálica mas também à oxidação do polímero condutor.

Os filmes do polímero isolante PMMA não foram capazes de proteger os metais contra a corrosão metálica com exceção para os eletrodos de cobre e níquel imersos em meio ácido. Medidas de impedância eletroquímica mostraram um aumento da resistência de transferência de carga por uma semana para estes sistemas. Provavelmente houve a formação de uma camada de óxido na interface eletrodo/ filme. A longevidade da proteção para

estes sistemas não foi avaliada, mas imagens de microscopia óptica das superfícies do eletrodo de cobre, por exemplo, indicaram que não houve eficiência do filme de PMMA na proteção do mesmo.

Medidas de impedância eletroquímica mostraram um aumento na resistência de transferência de carga para os eletrodos recobertos com a blenda, indicando a formação de uma camada passivante na interface eletrodo/filme da blenda, capaz de bloquear os processos corrosivos.

Neste trabalho, apesar da camada passivante não ter sido caracterizada, os resultados obtidos levam à conclusão de que houve a formação de um par galvânico entre os substratos metálicos e a PANI, devido aos valores negativos de potencial de circuito aberto observados para os sistemas. Neste caso, os íons metálicos que sofreram oxidação e o ânion do dopante poli(ácidoacrílico) liberado, após a redução da PANI, provavelmente formaram um sal insolúvel. É válido lembrar, que além deste sal, a camada passivante pode também ser formada por óxidos.

Para o eletrodo de cobre recoberto com a blenda e imerso em meio ácido, os valores do potencial de circuito aberto ficaram equilibrados em valores positivos indicando a baixa atividade metálica quando recoberto com a blenda. Isto mostra a proteção à corrosão dada pelo novo material e o mecanismo de proteção também está relacionado à formação da camada passivante já mencionada.

6- Referências Bibliográficas

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, e A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1977, 16, 578.
2. <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/public.html>.
3. L. H. C. Mattoso, *Química Nova* 1996, 19, 388.
4. W. S. Huang, B. D. Humphrey, e A. G. Macdiarmid, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1986, 82, 2385.
5. Y. Haba, E. S., M. Narkis, G. I. Titelman, e A. Siegmman, *Synthetic Metals* 2000, 110, 189.
6. Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G. I. Titelman, e A. Siegmman, *Synthetic Metals* 1999, 106, 59.
7. A. Pud, N. Ogurtsova, A. Korzhenkob, e G. Shapoval, *Progress in Polymer Science* 2003, 28, 1701.
8. Y. Cao, P. Smith, e A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals* 1992, 48, 91.

9. A. J. Heeger, *Synthetic Metals* 1993, 55-57, 3471.
10. Y. Cao, P. Smith, e A. J. Heeger, *Synthetic Metals* 1993, 55-57, 3514.
11. R. M. Torresi, S. de Souza, J. E. P. da Silva, e S. I. C. de Torresi, *Electrochimica Acta* 2005, 50, 2213.
12. J. E. P. da Silva, S. I. C. de Torresi, e R. M. Torresi, *Corrosion Science* 2005, 47, 811.
13. J. C. Seegmiller, J. E. P. da Silva, D. A. Buttry, S. I. C. de Torresi, e R. M. Torresi, *Journal of The Electrochemical Society* 2005, 152, B45.
14. S. de Souza, J. E. P. da Silva, S. I. C. de Torresi, M. L. A. Temperini, e R. M. Torresi, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2001, 4, B27.
15. J. Laska, A. Pron, e S. Lefrant, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1995, 33, 1437.
16. W. Luzuny, e T. Kanivwski, A. Pron, *Polymer* 1998, 39, 475.
17. D. W. O. Medeiros, C. G. T. Neto, D. E. S. dos Santos, F. J. Pavinatto, D. S. dos Santos, O. N. Oliveira, T. N. C. Dantas, M. R. Pereira, e J. L. C. Fonseca, *Journal of Dispersion Science and Technology* 2005, 26, 267.
18. S. Y. Park, M. S. Cho, C. A. Kim, H. J. Choi e M. S. Jhon, *Colloid and Polymer Science* 2003, 282, 198.
19. M. S. Cho, Y. H. Cho, H. J. Choi, e M. S. Jhon, *Langmuir* 2003, 19, 5875.
20. M. S. Cho, Y. H. Cho, H. J. Choi, e M. S. Jhon, *Synthetic Metals* 2003, 135-136, 15.
21. H. J. Choi, M. S. Cho, e K. To, *Physica A* 1998, 254, 272.
22. W. H. Jang, J. W. Kim, H. J. Choi, e M. S. Jhon, *Colloid and Polymer Science* 2001, 279, 823.

23. S. G. Kim, J. W. Kim., H. J. Choi, M. S. Suh, M. J. Shin, e M. S. Jhon, *Colloid Polymer Science* 2000, 278, 894.
24. L. M. Lira, e. S. I. C. de Torresi, *Electrochemistry Communications* 2005, 7, 717.
25. J. Ma, H. Song, H. L. Frisch, S. Maaref, e S. S. Sun, *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 85, 2287.
26. T. Jeevananda, e Siddaramaiah, *European Polymer Journal* 2003, 39, 569.
27. R. Gangopadhyay, e. A. De, *Synthetic Metals* 2002, 132, 21.
28. E. Segal, Y. Haba, M. Narkis, e A. Siegmann, *Journal of Polymer Science* 2000, 39, 611.
29. J. M. Liu, e. S. Yang, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1991, 1529.
30. S. M. Yang, W. M. Chen, e K. S. You, *Synthetic Metals* 1997, 84, 77.
31. H. Tsutsumi, S. Fukuzawa, M. Ishikawa, M. Morita e Y. Matsuda, *Synthetic Metals* 1995, 72, 231.
32. S. J. Su, e. N. Kuramoto, *Synthetic Metals* 2000, 108, 121.
33. B. Vincent, e. J. Waterson, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1990, 683.
34. A. Riede, M. Helmstedt, e V. Riede, *Langmuir* 1998, 14, 6767.
35. P. Banerjee, S. N. Bhattacharyya, e B. M. Mandal, *Langmuir* 1995, 11, 2414.
36. L. H. C. Mattoso, V. Zuccoloto, L. G. Patterno, R. V. Griethuijsen, M. Ferreira, S. P. Campana, e O. N. Oliveira Jr., *Synthetic Metals* 1995, 71, 2037.
37. H. C. Ferreira, e. M. F. Rubner, *Thin Solid Films* 1994, 244, 806.

38. J. Dai, D. M. Sullivan, e M. L. Bruening, *Industrial and Engineering Chemistry* 2000, 39, 3528.
39. T. R. Farhat, e J. B. Schlenoff, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2002, 5, 13.
40. V. Gentil, *Corrosão. Livros Técnicos e Científicos*, Rio de Janeiro, 2003.
41. D. W. DeBerry, *Journal of The Electrochemical Society* 1985, 132, 1022.
42. B. Wessling, *Synthetic Metals* 1991, 907, 1057.
43. D. A. Wroblewski, B. C. Benicewicz, K. G. Thompson, e C. J. Byran, *Polymer Prepr.* 1994, 35, 265.
44. Y. Wei, J. Wang, X. Jia, J. M. Yeh, e P. Spellane, *Polymer* 1995, 36, 4535.
45. J. M. Yeh, S. J. Liou, C. Y. lai, e P. C. Wu. *Chemistry of Materials* 2001, 13, 1131.
46. B. Wessling, *Synthetic Metals* 1997, 85, 1313.
47. J. R. Santos Jr., L. H. C. Mattoso, e A. J. Motheo, *Electrochimica Acta* 1998, 43, 309.
48. P. J. Kinlen, V. Menon, e Y. Ding, *Journal of The Electrochemical Society* 1999, 146, 3690.
49. M. C. Bernard, A. Hugot-LeGoff, e S. Joiret, *Synthetic Metals* 1999, 102, 1383.
50. P. J. Kinlen, Y. Ding, e D. C. Silverman, *Corrosion* 2002, 58, 490.
51. B. Wessling, e J. Posdorfer, *Electrochimica Acta* 1999, 44, 2139.
52. D. C. Trivedi, e H. S. N., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer*. J. Wiley, 1997; Vol. 2.

53. S. Roth, e. W. Graupner, *Synthetic Metals* 1993, 55, 3623.
54. G. Mengoli, M. Munari, P. Bianco, e M. Musiani, *Journal of Applied Polymer Science* 1981, 26, 4247.
55. G. Troch-Nagels, R. Winand, A. Weymeersch, e L. Renard, *Journal of Applied Electrochemistry* 1992, 22, 756.
56. W. Lu, R. L. Elsenbaumer, e B. Wessling, *Synthetic Metals* 1995, 71, 2163.
57. S. Ren, e. D. Barkey, *Journal of The Electrochemical Society* 1992, 139, 1021.
58. M. Fahlman, S. Jasty, e A. J. Epstein, *Synthetic Metals* 1997, 85, 1323.
59. V. Brusic, M. Angelopoulos, e T. Graham, *Journal of The Electrochemical Society* 1997, 144, 436.
60. Z. Deng, W. H. Smyrl, e H. S. White, *Journal of The Electrochemical Society* 1992, 136, 1021.
61. D. E. Tallman, Y. Pae, e G. P. Bierwagen, *Corrosion* 2000, 56, 401.
62. R. Racicot, R. Brown, e S. C. Yang, *Synthetic Metals* 1997, 85, 1263.
63. N. A. Ogurtsov, A. A. Pud, P. Kamarchik, e G. S. Shapoval, *Synthetic Metals* 2004, 143, 43.
64. Y. M. Abu, e. K. Aoki, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2005, 583, 133.
65. D. Sazou, e. C. Georgolios, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1997, 429, 81.
66. J. C. Lacroix, J. L. Camalet, S. Aeiyaeh, K. I. Chane-Ching, J. PetitJean, E. Chauveau, e P. C. Lacaze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2000, 481, 76.

67. J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aeiyaich, K. Chane-Ching, e P. C. Lacaze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1996, 416, 179.
68. S. R. Moraes, D. Huerta-Vilca, e A. J. Motheo, *Progress in Organic Coatings* 2003, 48, 28.
69. D. Huerta-Vilca, S. R. d. Moraes, e A. J. Motheo, *Synthetic Metals* 2004, 140, 23.
70. C. A. Ferreira, A. A. M. Delamar, e P. C. Lacaze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1990, 284, 351.
71. G. Mengoli, e M. M. Musiani, *Electrochimica Acta* 1986, 31, 201.
72. A. G. MacDiarmid, e A. J. Epstein, *Faraday Discussions of the Chemical Society* 1989, 88, 317.
73. M. C. Bernard, V. T. Bich, S. C. de Torresi, e A. H. Le Goff, *Synthetic Metals* 1997, 84, 785.
74. A. Hugot Le Goff, e M. C. Bernard, *Synthetic Metals* 1993, 60, 115.
75. K. R. Prasas, e M. Munichandraiah, *Synthetic Metals* 2001, 123, 459.
76. N. M. Martyak, P. McAndrew, J. E. McCaske, e J. Dijon, *Progress in Organic Coatings* 2002, 45, 23.
77. P. Li, T. C. Tan, e J. Y. Lee, *Synthetic Metals* 1997, 88, 237.
78. N. Ahmad, e A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals* 1996, 78, 103.
79. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, e Y. Lu, *Advanced Materials* 2000, 12, 693.
80. X. G. Li, M. R. Hung, J. F. Zeng, e M. F. Zhu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, 248, 111.
81. T.K. Rout, G. Jha, A.K. Singh, N. Bandyopadhyay, e O.N. Mohanty, *Surface and Coatings Technology* 2003, 167, 16.

82. A.B. Samui, e. S. M. Phadnis, Progress in Organic Coatings. Article in Press 2005, 5.
83. P. C. S. Telles, Materiais para Equipamentos de Processo. Interciência, Rio de Janeiro, 2003.
84. P. J. Kinlen, V. Menon, e Y. Ding, Journal of The Electrochemical Society 1999, 146, 3690.
85. X. H. To, N. Pebere, N. Peloprat, B. Boutevin, e Y. Hervaud, Corrosion Science 1997, 39, 1925.
86. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. J. Canoa, R. M. Osuna, e M. Marcos, Progress in Organic Coatings 2003, 47, 164.
87. K. Barton, Protection Against Atmospheric Corrosion. J. Wiley, New York, 1976.
88. J. M. R. Fazenda, Tintas e Vernizes-Ciência e Tecnologia. Abrafati, São Paulo, 1995, Vol. 1,2.
89. B. Schlarb, S. Haremza, W. Heckmann, B. Morrison, R. M. Mall e M. G. Rau, Progress in Organic Coatings 1996, 29, 201.
90. S. Papasavva, S. Kia, J. Claya e R. Gunther, Progress in Organic Coatings 2001, 43, 193.
91. H. P. Rink, e. B. Maye, Progress in Organic Coatings 1998, 34, 175.
92. B. del Amo, R. Romagnoli, C. Deya, e J. A. Gonzalez, Progress in Organic Coatings 2002, 45, 389.
93. Y. Nakayama, Progress in Organic Coatings 1998, 33, 108.
94. S. V. Canevarolo Jr, Ciência dos Polímeros. Artliber, São Paulo, 2002.
95. R. G. Gilbert, Emulsion Polymerization. Academic Press, London, 1995.

96. A. M. Santos, Estudo da copolimerização em emulsão de estireno com acrilato de n-butila. Dissertação de Mestrado, IMA-UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.
97. A. Van Tent, e. K. Nijenhuis, *Journal of Colloid and Interface Science* 2000, 232, 350.
98. C. Petersen, C. Heldmann, e D. Johannsmann, *Langmuir* 1999, 15, 7745.
99. A. F. Routh, e. W. B. Russel, *Industrial and Engineering Chemistry* 2001, 40, 4302.
100. C. L. Pen, C. Lacabanne, e N. Pébère, *Progress in Organic Coatings* 2003, 46, 77.
101. V. Duecoffre, W. Diener, C. Flosbach, e W. Schuber, *Progress in Organic Coatings* 1998, 34, 200.
102. Instruction manual for BI-MAS multi angle sizing option on the ZetaPlus.
103. S. V. Canevarolo Jr, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber, São Paulo, 2004.
104. E. F. Lucas, B. G. Soares, e E. Monteiro, *Caracterização de Polímeros*. e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
105. O. A. Araujo, W. B. Júnior, J. F. Carvalho, e E. L. Verde, *Química Nova* 2003, 26, 754.
106. E. Kissa, *Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement*. Surfactant science series, New York, 1999, Vol.84.
107. S. R. de Moraes, D. H.- Vilca, D. Machado e A. J. Motheo, 27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Salvador, 2004.
108. T. Grchev, M. Cvetkovska, e J. W. Schultze, *Corrosion Science* 1991, 32, 103.

109. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Oxford University Press, New York, 1989.
110. S. Rostami, e. I. S. Miles, *Multicomponent Polymer Systems*. Longman, 1992.
111. J. G. Bonner, P. S. Hope, e M. J. Folkes, *Polymer Blends and Alloys*. Blackie Academic and Professional, 1993.
112. W. J. MacKnight, e. F. E. Karasz, *Comprehensive Polymer Science*. Pergamon Press, 1989; Vol. 7.
113. J. Anand, S. Palaniapdan, e D.N. Sathyanarayana, *Progress in Polymer Science* 1998, 23.
114. C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, e A. J. Heeger, *Synthetic Metals* 1993, 53, 293.
115. G. R. Valenciano, A. E. Job, e L. H. C. Mattoso, *Polymer* 2000, 41, 4757.
116. S. Quillard, K. Berrada, G. Louarn, S. Lefrant, M. Lapkowski, e A. Pron, *New Journal of Chemistry* 1995, 19, 365.
117. M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant, e H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. J. Wiley, 1997, Vol. 3.
118. M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J. P. Buisson, e S. J. Lefrant, *Journal Raman Spectroscopy* 2000, 31, 1041.
119. S. Quillard, M. I. Boyer, M. Cochet, J. P. Buisson, G. Louarn, e S. Lefrant, *Synthetic Metals* 1999, 101, 768.
120. J. E. P. Silva, M. L. A. Temperini, e S. I. C. de Torresi, *Electrochimica Acta* 1999, 44, 1887.
121. J. E. P. Silva, D. L. A. Faria, S. I. C. Torresi, e M. L. A. Temperini, *Macromolecules* 2000, 33, 3077.

-
122. B. C. Berry, A. U. Shaikh, e T. Viswanathan, ACS Symposium Series 2003, 843, 182.
123. American Society for Metals International Handbook, In: Corrosion. Metals Park, Ohio, 1988, Vol.13.
124. E. A. Ticianelli, e. E. R. Gonzales, Eletroquímica. Princípios e Aplicações. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
125. A. A. O. Magalhães, I. C. P. Margarit, e. O. R. Mattos, Electrochimica Acta 1999, 44, 4281.

7- Curriculum vitae

LUCIANA DE OLIVEIRA MELO

e-mail: lucianaomelo@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

Pós-Graduação:

(2003-2005) Doutorado em Físico- Química no Instituto de Química- USP com trabalho intitulado: “Blendas Condutoras a Base de água para Proteção à corrosão” sob orientação do Prof. Dr.Roberto Manuel Torresi.

(1999- 2001) Mestrado na área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais no Instituto de Química de São Carlos- USP, com trabalho intitulado: “Preparação e Caracterização de Filmes finos Sol- Gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em Arquitetura” sob orientação da Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule.

Graduação:

(1994-1998) Bacharelado em Química.

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia-MG.

Experiência Profissional

(2004) Bolsista PAE nas disciplinas Química Inorgânica e Físico-Química Experimental.

(1999) Experiência com aulas para o ensino médio.

Local: Uberlândia-MG

(1998) Estágio em Laboratório de Produtos Farmacêuticos, onde foram desenvolvidas atividades como participação nas várias etapas de preparação de comprimidos bem como a dosagem destes e de soluções desinfetantes. Os produtos acabados são de uso interno do Hospital de Clínicas da Universidade Federal de Uberlândia.

(1996-1997) Estágio em nível de iniciação científica no projeto de pesquisa “Polpação Organossolve da Madeira de Eucalipto” entre a Universidade Federal de Uberlândia e a Universidade de Bourdeaux- França, na área de *Tecnologia da Madeira*, sob a orientação do Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernandez Terrones.

Trabalhos apresentados em congressos

(2005) “Blenda Condutora a Base de água para Proteção à corrosão”. Trabalho apresentado no XV Sibee – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica na cidade de Londrina- PR.

(2005) “Electrochemical and Spectroscopic Characterization of a new water-based Polyaniline Acrylic Blend”. Trabalho apresentado no First French-Brazilian Meeting on Polymers, realizado em Florianópolis- SC.

(2004) “Inibição da corrosão utilizando blendas condutoras suspensas em água”. Trabalho apresentado no XXVI Congresso Latinoamericano de Química / 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado em Salvador- BA.

(2004) “Blendas condutoras à base de água para proteção à corrosão”. Trabalho apresentado no XLIV Congresso Brasileiro de Química (ABQ), realizado em Fortaleza-CE. Houve também a participação no curso “Química das tintas”.

(2002)- Kinetic behavior of doped and undoped Nb₂O₅ thin films prepared by the sol-gel process. Trabalho apresentado durante o 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais na cidade de Natal- RN.

(2001)- Sol-Gel coatings of Nb₂O₅ and Nb₂O₅:Li⁺:Electrochemical and Structural Characterization. Apresentado na Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials realizado em Recife-PE e publicado na revista Molecular Crystal and Liquid Crystal.

(2000)- Electrochromic properties of sol-gel coating of Nb₂O₅ and Nb₂O₅:Li⁺. Apresentado no 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, realizado em São Pedro-SP e publicado na revista Materials Research.

(1996)- Deslignificação da madeira de Eucalipto usando HCOOH/ H₂O₂ em sistema fechado. Fotodelignificação de Polpas Celulósicas: Estudo de um processo em dois estágios. Polpação Acessolve da Madeira de Pinus. Trabalhos apresentados durante o 10º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, realizado em Viçosa-M.G. .

Publicações

MELO, L. O., Pawlicka, A., Avellaneda, C.O., Sichieri, E., Caram, R.
"Electrochromic Properties of Sol-gel Coating of Nb₂O₅ and Nb₂O₅: Li⁺".
Materials Research. 2002, 5, .43- 46.

MELO, L. O., Pawlicka, A., Avellaneda, C.O."Sol-gel Coatings of Nb₂O₅ and
Nb₂O₅:Li⁺: Electrochemical and Structural Characterization". *Molecular
Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section*. 2002,
374, 101– 106.