

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais**

**PGCIMAT**

**ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE  
POLIPIRROLO SOBRE LIGA DE  
ALUMÍNIO 100**

**Kátia Regina Lemos Castagno**

**Tese para obtenção do título de Doutor em Ciências dos  
Materiais**

**Porto Alegre, dezembro de 2007.**

Aos meus pais Manoel e Amenaide,  
que me ensinaram a buscar e a  
conquistar.

Ao meu marido Alder, meu  
companheiro de conquistas.

Aos meus filhos Carolina e Lorenzo,  
minhas maiores conquistas.

## **AGRADECIMENTOS**

À direção do Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas – CEFET/RS – e aos colegas da Coordenadoria de Química que prontamente atenderam a minha solicitação de afastamento integral para ingresso no curso de doutorado do PGCIMAT-UFRGS.

Ao PGCIMAT-UFRGS e ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise Schermann Azambuja pela orientação, dedicação e amizade demonstrados durante a realização desse trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Mauler por disponibilizar reagentes, materiais e equipamentos para a realização dos experimentos contidos no capítulo dois dessa Tese.

Ao Prof. Dr. Henry Boudinov do Laboratório de Microeletrônica IF-UFRGS, por permitir a realização das medidas de condutividade.

Aos professores Dr<sup>a</sup>. Clarisse Piatnicki, Dr. Reinaldo Gonçalves e Dr<sup>a</sup>. Emilse Martini, pela colaboração, sugestões e agradável convívio no Laboratório de Eletroquímica do IQ-UFRGS.

À Química Industrial Viviane Dalmoro pela dedicação, companheirismo e amizade que foram fundamentais para o êxito dessa Tese.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica do IQ-UFRGS, Sílvia, Yara, Fernanda, Patrícia, Rondon, Tanara, Gabriela, André, Fabiana, Letícia e Kate pela amizade e alegre convívio. Um agradecimento especial ao Wolmir, sempre tão disposto a resolver os problemas cotidianos do laboratório, pelo companheirismo e amizade.

Aos Professores e colegas dos programas de pós-graduação PGCIMAT e PPGQ da UFRGS que colaboraram na realização dessa Tese.

As amigas Laíza e Andréia pelo carinho, amizade e alegre convívio no nosso lar em Porto Alegre.

## **LISTA DE TRABALHOS GERADOS**

### **Periódicos**

- Kátia R.L. Castagno, Denise S. Azambuja and Viviane Dalmoro. *Electrodeposition of Polypyrrole / Sodium Dodecylbenzenesulfonate on Al-1100 Alloy*. Materials Chemistry and Physics, submetido em março de 2007.
- Kátia R.L. Castagno, Denise S. Azambuja and Viviane Dalmoro. *PPy/Montmorillonite as Anticorrosive Coating for Aluminium Alloy 1100*. Progress in Organic Coatings, submetido em maio de 2007.
- Kátia R.L. Castagno, Denise S. Azambuja and Viviane Dalmoro. *Corrosion Protection of AA-1100 by Polypyrrole Doped with Oxalic Acid and Tungstate*. Thin Solid Films, em preparação.

### **Conferências, Simpósios e Congressos**

- CASTAGNO, K. R. L., AZAMBUJA, D. S., DALMORO, V. *Avaliação do Efeito do Dopante no Desempenho do Filme PPy/Montmorilonita como revestimento Protetor da Liga Al-1100* In: Anais da 9ª Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos. Salvador, 2007
- CASTAGNO, K. R. L., AZAMBUJA, D. S., DALMORO, V. *Filmes PPy/Dodecilbenzenosulfonato como Revestimento Protetor à Corrosão da Liga Al-1100* In: Anais do XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Águas de Lindóia, 2007.
- CASTAGNO, K. R. L., AZAMBUJA, D. S., DALMORO, V. *PPy/Montmorilonita como Revestimento Protetor à Corrosão da Liga Al-1100*. In: Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Foz do Iguaçu, 2006.

- CASTAGNO, K. R. L., AZAMBUJA, D. S., DALMORO, V. *Eletrodeposição de PPy / Montmorillonita sobre Alumínio*. In: Anais Congreso de La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. La Plata, argentina, 2006.
- CASTAGNO, K. R. L., AZAMBUJA, D. S., DALMORO, V. *Eletrodeposição de Polipirrol / Dodecilbenzenosulfonato de Sódio sobre Alumínio*. In: Anais do XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Londrina, 2005.
- CASTAGNO, K. R. L., AZAMBUJA, D. S., MAULER, R. S. *Electropolymerization Of Polypyrrole / Montmorillonite*. In: X International Macromolecular Colloquium. Gramado, 2005.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE TRABALHOS GERADOS.....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XVI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XVII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIX</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XX</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b><i>CAPÍTULO - ELETRODEPOSIÇÃO DE POLIPIRROL/ DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO SOBRE Al-1100</i></b>	<b>4</b>
<b>I-1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
I.1.1-POLIPIRROL .....	6
<i>I.1.1.1-MÉTODOS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO</i> .....	9
<i>I.1.1.2-ELETRÓLITO DOPANTE</i> .....	10
<i>I.1.1.3-SUBSTRATO</i> .....	12
I.1.2-ALUMÍNIO .....	14
<i>I.1.2.1-CONSIDERAÇÕES GERAIS</i> .....	14
<i>I.1.2.2-COMPORTAMENTO DO ALUMÍNIO EM MEIO AQUOSO</i> .....	15
<i>I.1.2.3-REVESTIMENTOS PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVO DO ALUMÍNIO</i> .....	16
I.1.3-POLÍMEROS CONDUTORES NA PROTEÇÃO À CORROSÃO DO ALUMÍNIO.....	18
<b>I-2. EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
<b>I-3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>24</b>
I.3.1-COMPORTAMENTO DA LIGA DE ALUMÍNIO EM DBS .....	24

I.3.2-ESCOLHA DO PRÉ-TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO	.... 26
I.3.3-DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ELETRODEPOSIÇÃO DE POLIPIRROL	..... 29
<i>I.3.3.1-MÉTODOS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO</i>	..... 29
<i>I.3.3.2-CONCENTRAÇÃO</i>	..... 33
<i>I.3.3.3-ELETROLITO Q DOPANTE</i>	..... 36
<i>I.3.3.4-CARGA-POTENCIAL</i>	..... 39
<i>I.3.3.5-DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA</i>	..... 41
I.3.4-DESEMPENHO DO FILME PPy/SDBS NA PROTEÇÃO CORROSIVA DA LIGAA-1100	..... 42
<i>I.3.4.1-INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE</i>	..... 42
<i>I.3.4.2-INFLUÊNCIA DO DOPANTE</i>	..... 43
<i>I.3.4.3-DESEMPENHO DO FILME EM MEIO DE NaCl e HCl</i>	..... 44
I.3.4.3.1 – Solução de NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup>	..... 44
I.3.4.3.2 – Solução de HCl 0,05 mol L <sup>-1</sup>	..... 47

#### **I-4.CONCLUSÕES 50**

#### **I-5.BIBLIOGRAFIA 51**

### ***CAPÍTULO II-ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE***

#### ***POLIPIRROL/MONTMORILONITA SOBRE PLATINA E AI-1100 54***

#### **II-1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 55**

II.1.1-NANOCOMPÓSITO POLÍMERO/ARGILA	..... 57
<i>II.1.1.1-TÉCNICA EMPREGADA PARA CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS</i>	..... 61
<i>II.1.1.2-TÉCNICA EMPREGADA PARA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS</i>	..... 63
II.1.2-MONTMORILONITA	..... 65
II.1.3-COMPÓSITO POLÍMERO CONDUTOR/MONTMORILONITA (PC/MT)	..... 67

#### **II.2-EXPERIMENTAL 69**

#### **II-3.RESULTADOS E DISCUSSÃO 72**

II.3.1-PPy/SDBS/MONTELETROSÍNTETIZADOS SOBRE PLATINA	72
II.3.1.1 – SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO FILME PPy/SDBS/MT	72
II.3.1.2 – CARACTERIZAÇÃO DO FILME PPy/SDBS/MT	73
II.3.1.2.1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	73
II.3.1.2.2 – Difração de Raio-X (XRD)	74
II.3.1.2.3 – Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	76
II.3.1.2.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)	78
II.3.1.2.5 – Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial(DSC)	80
II.3.1.2.6 – Medidas de Condutividade	82
II.3.2-PPy/SDBS/MTELETROSÍNTETIZADOS SOBREALIGAA-1100	84
II.3.2.1-SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO FILME PPy/SDBS/MT	84
II.3.2.2-CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PPy/SDBS/MT	86
II.3.2.2.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	86
II.3.2.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	87
II.3.2.3-PROTEÇÃO DOS FILMES PPy/SDBS/MT CONTRA CORROSÃO	
DALIGAA-1100	89
II.3.2.3.1 – Medida do Potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ )	89
II.3.2.3.2 – Medidas de Polarização	91
II.3.2.3.2 – Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	93

## **II-4.CONCLUSÕES 100**

## **II-5.BIBLIOGRAFIA 101**

### ***CAPÍTULO II-ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES POLIPIRROL/ÁCIDO OXÁLICO/TUNGSTATO SOBREAL-1100 104***

#### **III-1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 105**

III.1.1-TUNGSTATO	107
III.1.1.1-CONSIDERAÇÕES GERAIS	107
III.1.1.2-EMPREGO COMO INIBIDOR DA CORROSÃO	109

#### **III-2.EXPERIMENTAL 112**

#### **III-3.RESULTADOS E DISCUSSÃO 113**

III.3.1-INFLUÊNCIA DO DOPANTE	113
III.3.2-ELETROSSÍNTESE	114
III.3.3-COMPORTAMENTO REDOX DO FILME PPy/OXA/W	116



III.3.4-PLANEJAMENTO FATORIAL .....	118
<i>III.3.4.1 – FRACIONÁRIO</i> .....	118
<i>III.3.4.2-COMPLETO</i> .....	123
III.3.5-INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TUNGSTATO .....	125
III.3.6-INFLUÊNCIA DA CARGA DE POLIMERIZAÇÃO .....	126
<b>III-4.CONCLUSÕES</b> .....	<b>132</b>
<b>III-5.BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>133</b>
<b>CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	<b>136</b>
<b>PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>137</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura I.1: Mecanismo de polimerização do Pirrol .....	7
Figura I.2: Formas estruturais que a cadeia de polipirrol pode apresentar <sup>1</sup> ....	8
Figura I.3: Estado redox neutro e oxidado do polipirrol.....	10
Figura I.4: Diagrama de Pourbaix para o alumínio. ....	15
Figura I.5: Vista da seção transversal do eletrodo Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PPy <sub>41</sub> ; b.l. = camada barreira; o.o = sobre-oxidado. ....	19
Figura I.6: Modelo Esquemático para o estágio inicial de crescimento da camada de PPy sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>45</sup> : a) poro na camada de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> transformado em sítio hidrofóbico pelo surfactante sulfonado; b) “ilhas” de PPy formando-se na superfície do eletrodo.....	21
Figura I.7: VC da liga de alumínio entre E <sub>i</sub> = 0,0 V e E <sub>r</sub> = 3,0 V a 20 mV s <sup>-1</sup> , em: (-.-) 0,1 mol L <sup>-1</sup> SDBS (pH=6,3); (---) 0,1 mol L <sup>-1</sup> ADBS (pH=1,3); (___) 0,1 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (pH=1,1).....	24
Figura I.8: Curva potenciodinâmica da liga de alumínio de 0,0 até 1,5 V a 20 mV s <sup>-1</sup> , em 0,1 mol L <sup>-1</sup> SDBS, com (___) e sem (. . .) pirrol.....	25
Figura I.9: VC em SDBS 0,1 mol L <sup>-1</sup> / Py 0,1 mol L <sup>-1</sup> , de -1,0 até 1,5 V a 20 mV s <sup>-1</sup> , para diferentes pré-tratamentos: (1) abrasão com lixa; (2) HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; (3) NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; (4) NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> + HNO <sub>3</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; (5) ativação galvanostática.....	26
Figura I.10: MEV para diferentes pré-tratamentos, após VC em solução de 0,1 mol L <sup>-1</sup> SDBS e 0,1 mol L <sup>-1</sup> Py, de -1,0 até 1,5 V a 20 mV s <sup>-1</sup> . Imagens com ampliação de 30 vezes.....	27
Figura I.11: Transiente I versus t para eletrodeposição potencioestática a 1,0 V de PPy/SDBS sobre Al-1100, em solução de Py 0,4 mol L <sup>-1</sup> , SDBS 0,1 mol L <sup>-1</sup> e H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	30

- Figura I.12: Transiente E versus t para eletrodeposição galvanostática a  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  de PPy/SDBS sobre Al-1100, em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  .....31
- Figura I.13: Eletrodeposição de PPy/SDBS sobre Al-1100 pelo método potenciodinâmico a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  de  $-0,8$  a  $0,8 \text{ V}$  (20 ciclos), em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  + SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  .....32
- Figura I.14: VC, entre  $E_i = -1,0 \text{ V}$  e  $E_r = +1,5$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + Py nas concentrações de: (a)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ; (c)  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  .....33
- Figura I.15: EIE, em solução de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , de filmes de PPy/SDBS/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sintetizados em diferentes concentrações de Py: ( $\circ$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ )  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e ( $\blacktriangle$ )  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 34
- Figura I.16: Circuito equivalente (CE) obtido a partir de simulação do diagrama de Nyquist mostrado na figura I.15.....35
- Figura I.17: CV de  $E_i = -1,0 \text{ V}$  a  $E_r = 1,5 \text{ V}$ , a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , de Al-1100 ativada galvanostaticamente em soluções de Py  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e: SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 6,3); ADBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,1); SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + ADBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 2,3); SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,2).....37
- Figura I.18: Transientes  $I \times t$  para eletropolimerização de PPy, à  $1,0 \text{ V}$ , até  $1,0 \text{ C}$ , a partir de soluções de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e: SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 6,3); ADBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,1); SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + ADBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 2,3); SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,2).....38
- Figura I.19: Diagrama de Nyquist obtido em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  para filmes de PPy/SDBS sintetizados sobre alumínio em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  + SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ : ( $\Delta$ )  $E=1,0 \text{ V}$ ,  $Q=1,0 \text{ C}$ ; ( $\square$ )  $E=1,0 \text{ V}$ ,  $Q = 2,0 \text{ C}$ ; ( $\bullet$ )  $E=0,8 \text{ V}$ ,  $Q=1,0 \text{ C}$ ; ( $\blacktriangledown$ )  $E=0,8 \text{ V}$ ,  $Q=2,0 \text{ C}$ .....40
- Figura I.20: ECA versus tempo de imersão para os eletrodos Al/PPy/SDBS for em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ . Os filmes foram formados em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) potencialmente a  $1.0 \text{ V}$ , (b) galvanostaticamente a  $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$  e (c) potenciodynamicamente a  $0.050 \text{ V s}^{-1}$  de  $-0.8$  to  $0.8 \text{ V}$  (20 ciclos);.....42

Figura I.21: Evolução do $E_{CA}$ para os eletrodos Al/PPy/ADBS, Al/PPy/SDBS/ $H_2C_2O_4$ , Al/PPy/SDBS/ADBS e para liga de Al-1100 nua. Os filmes foram sintetizados potenciostaticamente sobre a liga Al-1100, ativada galvanostaticamente, em soluções de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ Py e: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ SDBS (pH = 6,3), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ADBS (pH = 1,1), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ SDBS + ADBS (pH = 2,3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ SDBS + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $H_2C_2O_4$ (pH = 1,2).....	43
Figura I.22: Curvas de polarização anódica em solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo Al/PPy/SDBS/ $H_2C_2O_4$ , e para liga de Al-1100 nua.....	45
Figura I.23: Diagrama de Nyquist para o eletrodo Al/PPy/SDBS/ $H_2C_2O_4$ em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .....	46
Figura I.24: Curvas de polarização anódica em HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo Al/PPy/SDBS/ $H_2C_2O_4$ e para liga Al-1100 nua.....	47
Figura I.25: Diagrama de Nyquist para o eletrodo Al/PPy/SDBS/ $H_2C_2O_4$ em solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .....	48
Figura II.1: Esquema dos tipos de estruturas de compósitos polímero-argila <sup>5</sup> .....	58
Figura II.2: Técnicas utilizadas na determinação de estruturas de nanocompósitos polímero-argila <sup>6</sup> . (A) XRD; (B) TEM.....	60
Figura II.3: Estrutura dos 2:1 Filossilicato.....	65
Figura II.4: Representação esquemática da substituição de cátions $Na^+$ por cátions alquilamônio na estrutura da montmorilonita.....	66
Figura II.5: Transientes $I \times t$ para eletropolimerização dos filmes PPy e PPy/MT-Na 5 % p/p e PPy/MT-M 5 % p/p.....	72
Figura II.6: Imagem obtida por TEM para o filme PPy/MT-M 5% p/p eletrossintetizados sobre Pt.....	73
Figura II.7: Espectros de XRD para a argila MT-Na e para os filmes de PPy, PPy/MT-Na 5% p/p, PPy/MT-Na 1% p/p, eletrossintetizados sobre Pt.....	75
Figura II.8: Espectros de XRD para a argila MT-M e para os filmes de PPy, PPy/MT-M 5% p/p, PPy/MT-M 1% p/p eletrossintetizados sobre Pt.....	75

Figura II.9: FT-IR para os filmes de PPy, PPy/MT-Na 1% p/p e PPy/MT-Na 5% p/p e para a argila pura MT-Na.....	76
Figura II.10: FT-IR para os filmes PPy, PPy/MT-M 1% p/p e PPy/MT-M 5% p/p e para a argila pura MT-M.....	77
Figura II.11: Termogramas de TGA para os filmes PPy, PPy/MT-Na 5, 10 e 20% p/p e para a argila pura.....	78
Figura II.12: Termogramas de TGA para os filmes PPy, PPy/MT-M 5, 10 e 20% p/p e para a argila pura MT-M.....	79
Figura II.13: Curvas de DSC para os filmes PPy, PPy/MT-Na 5, 10 e 20% p/p.....	81
Figura II.14: Curvas de DSC para os filmes PPy, PPy/MT-M 5, 10 e 20% p/p.....	81
Figura II.15: Condutividade dos filmes PPy, PPy/MT-Na e PPy/MT-M nas concentrações de 5, 10 e 20% p/p de monômero.....	82
Figura II.16: Transientes $I \times t$ para eletropolimerização dos filmes PPy/SDBS/MT a partir de soluções de Py $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e: SDBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 1,2) + MT em diferentes concentrações.....	84
Figura II.17: Diagrama de Bode para os filmes PPy/SDBS/ MT-Na e PPy/SDBS/MT-M, nas concentrações de 1 e 5% em peso de monômero, em solução de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidos em $E_{ocp}$ .....	86
Figura II.18: SEM para os filmes PPy/SDBS/MT-Na 1% e 5% e PPy/SDBS/MT-M 1% e 5%; imagens com ampliação de 500 vezes.....	87
Figura II.19: Curvas de evolução de $E_{CA}$ em solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, para os filmes PPy/ MT-Na e PPy/MT-M, nas concentrações de 1% e 5%.....	89
Figura II.20: Curvas de evolução de $E_{CA}$ , em solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, para os filmes PPy, PPy/ MT-Na e PPy/MT-M, na concentração de 1% em peso e para a liga nua.....	90
Figura II.21: Curvas de Polarização para os filmes PPy/SDBS/MT-Na 1e 5% p/p e para a liga Al-1100, em solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,010 \text{ V s}^{-1}$ .....	91

Figura II.22: Curvas de Polarização para os filmes PPy/SDBS/MT-M 1e 5% p/p e para a liga Al-1100, em solução de NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> a 0,010 V s <sup>-1</sup> .....	92
Figura II.23: Diagrama de Bode para os filmes PPy/ MT-Na e PPy/MT-M, nas concentrações de 1 e 5% p/p, em solução de NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	94
Figura II.24: Diagrama de Nyquist para os eletrodos de alumínio recobertos por filmes de PPy, PPy/ MT-Na e PPy//MT-M, na concentração de 1% em peso, após 1, 24 e 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	96
Figura II.25: Circuito equivalente utilizado no ajuste dos dados de EIE para os eletrodos Al/PPy/MT-Na e Al/PPy/MT-M, na concentração de 1% em peso, após 1, 24 e 72 horas de imersão.....	97
Figura III.1: Estrutura de Keggin [X <sup>n+</sup> M <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>(8-n)</sup> .....	108
Figura III.2: Voltamograma Cíclico do eletrodo de carbono vítreo a 0,020 V s <sup>-1</sup> em solução de Py 0,2 mol L <sup>-1</sup> e: (a) H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,05 mol L <sup>-1</sup> ; (b) Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	113
Figura III.3: Transientes I-t obtidos para a eletrossíntese de PPy sobre alumínio a 1,0 V em solução de Py 0,2 mol L <sup>-1</sup> e: (a) H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,05 mol L <sup>-1</sup> ; (b) Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	115
Figura III.4: Voltamograma Cíclico para o eletrodo CV/PPy/OXA/W, em solução de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,05 mol L <sup>-1</sup> , entre 0,75 V e -1,25 V a 0,010 V s <sup>-1</sup> .....	116
Figura III.5: Gráfico de Probabilidade para os efeitos principais e os de segunda ordem obtido a partir dos valores E <sub>CA</sub> .....	120
Figura III.6: Gráfico de probabilidade para os efeitos principais e as interações de segunda-ordem obtidas a partir das medidas de R <sub>P</sub> .....	122
Figura III.7: Transientes I-t obtidos para a eletrossíntese de PPy em alumínio a 1,0 V e em solução de pirrol 0,2 mol de L <sup>-1</sup> e: (a) H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,05 mol L <sup>-1</sup> ; (b) H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	125
Figura III.8: E <sub>CA</sub> versus t para os eletrodos Al/PPy/OXA/W 1,5 e 5,0 C, Al/PPy/OXA 1,5 C e Al-1100 em solução de NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	127

Figura III.9: - Diagrama de Nyquist dos eletrodos de alumínio cobertos com PPy/OXA 1,5 C e PPy/OXA/W com 1,5 e 5,0 C após 1 hora de imersão.....128

Figura III.10: Diagrama de Nyquist para os eletrodos de alumínio cobertos com filmes de PPy/OXA/W com 1,5 e 5,0 C após 24 e 48 horas de imersão em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> .....129

## LISTA DE TABELAS

Tabela I.1: Valores obtidos por simulação do circuito equivalente, mostrado na figura I.16.....	36
Tabela I.2: Parâmetros de Polarização e EIS para o eletrodo Al/PPy/SDBS/H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , em NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	47
Tabela I.3: Parâmetros de Polarização e EIS para o eletrodo Al/PPy/SDBS/H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e para a liga nua, em HCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	49
Tabela II.1: Tipos de nanomateriais; classificação em relação ao n <sup>o</sup> de dimensões na ordem do nanômetro.....	57
Tabela II.2: Tipos de nanomateriais; classificação em relação ao n <sup>o</sup> de dimensões na ordem do nanômetro.....	80
Tabela II.3: Valores de E <sub>CORR</sub> , I <sub>CORR</sub> e R <sub>P</sub> para os filmes PPy/SDBS/MT obtidos das curvas de polarização das figuras II.21 e II.22.....	93
Tabela II.4: Valores obtidos por simulação dos CE's R <sub>s</sub> (Q[R <sub>P</sub> W]) e R <sub>s</sub> (Q[R <sub>P</sub> L]).....	95
Tabela II.5: Valores obtidos por simulação do CE R <sub>s</sub> (Q <sub>1</sub> [R <sub>P</sub> Q <sub>2</sub> ]).....	98
Tabela III.1: Níveis alto e baixo para as variáveis com influência na eletrossíntese dos filmes PPy/OXA/W.....	118
Tabela III.2: Desenho da matriz utilizada no planejamento fatorial fracionário 2 <sup>4-1</sup> e as variáveis de resposta E <sub>CA</sub> e R <sub>P</sub> .....	119
Tabela III.3: Efeito dos fatores estudados, e suas combinações, nas variáveis de resposta E <sub>CA</sub> e R <sub>P</sub> .....	120
Tabela III.4: Matriz utilizada no planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> e as variáveis de resposta E <sub>CA</sub> e R <sub>P</sub> .....	123
Tabela III.5: Efeito dos fatores estudados no planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> , e suas combinações, nas variáveis de resposta E <sub>CA</sub> e R <sub>P</sub> .....	124
Tabela III.6: Proteção à corrosão da liga Al-1100 oferecida pelos filmes PPy/OXA/W e PPy/OXA.....	124
Tabela III.7: Valores obtidos para os elementos do circuito R <sub>s</sub> (Q[R <sub>P</sub> W]) proposto para analisar os dados de EIE das figuras III.8 e III.9.....	130



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ADBS	Ácido dodecilbenzenosulfônico
AFM	Microscopia de força atômica
CE	Circuito equivalente
CPE	Elemento constante de fase
CV	Carbono vítreo
d	Distância entre as camadas de argila
$d_n$	Espessura do filme
DSC	Calorimetria de varredura exploratória
$E_{CORR}$	Potencial de Corrosão
$E_{CA}$	Potencial de Circuito Aberto
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
$E_{pol}$	Potencial de polimerização
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
I	Corrente
$I_{CORR}$	Corrente anódica de corrosão
$m_e$	Equivalente eletroquímico
MT	Montmorilonita
Pan	Polianilina
PC's	Polímeros condutores
PPy	Polipirrol
pTS	p-Tolueno sulfonato
Py	Pirrol
$Q_{pol}$	Carga de Polimerização
Q	Impedância do elemento constante de fase
$Q_A$	Carga de polimerização por área de substrato
$R_P$	Resistência de polarização
$R_S$	Resistência da solução
SDBS	Dodecilbenzenosulfonato de sódio
SDS	Dodecilsulfato de Sódio

SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SHE	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
sin	Função Trigonométrica seno
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
Tiron	iso-octilfenil éter
UV-VIS	Espectroscopia de ultravioleta e visível
VC	Voltametria Cíclica
W	Impedância de Warburg
XRD	Difração de Raio-X
$\Delta V$	Diferença de potencial
$\rho_{Py}$	Densidade do polipirrol
$\rho$	Resistividade
$\sigma$	Condutividade
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação
$\theta$	Ângulo de difração de Bragg

## RESUMO

Filmes de polipirrol (PPy) foram eletropolimerizados potencioestaticamente sobre a liga de alumínio 1100, após ativação galvanostática, em presença de diferentes dopantes a fim de avaliar a sua utilização como revestimento protetor à corrosão. O método de síntese, o dopante e o tipo de ácido utilizado na eletropolimerização de polipirrol influenciam no desempenho do filme na proteção da liga. Os filmes de PPy sintetizados potencioestaticamente a 1,0 V, até carga de 1,0 C, em solução contendo pirrol (Py) 0,4 mol L<sup>-1</sup>, dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup> apresentaram maior resistência de polarização. Os filmes de PPy sintetizados na mesma condição anterior e em presença das argilas montmorilonita sódica (MT-Na) ou montmorilonita modificada (MT-M), nas concentrações de 1 e 5% p/p, resultaram em material nanocompósito. Os filmes polipirrol/montmorilonita (PPy/MT) 1% em peso apresentaram melhor desempenho na proteção à corrosão da liga de alumínio. Os valores de condutividade obtidos para os filmes de PPy e PPy/MT sintetizados pelo método eletroquímico utilizado são de 2-5 ordens maiores que os valores obtidos por síntese química. A partir de planejamento fatorial estatístico foi determinado que filmes de PPy sintetizados eletroquimicamente a 1 V até 1,5C em solução de Py 0,2 mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e tungstato de sódio (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) 0,05 mol L<sup>-1</sup> propiciam maior resistência à corrosão da liga em meio de cloreto, devido à ação dopante e inibidora do ânion tungstato.

**Palavras Chaves:** *polipirrol, montmorilonita, alumínio, corrosão.*

## ABSTRACT

Polypyrrole (PPy) was deposited potentiostatically on aluminum alloy Al-1100 after galvanostatic activation pretreatment, in the presence of different dopants, in order to obtain a protective film against corrosion. It has been shown that the corrosion resistance of the PPy recovered Al-1100 is strongly dependent on the surface pretreatment, pyrrole (Py) concentration and electropolymerization process.

The higher polarization resistance of the recovered Al-1100 alloy was obtained for PPy films synthesized potentiostatically at 1.00 V, in a 0.1 mol L<sup>-1</sup> dodecylbenzene sulfonate (SDBS) and 0.1 mol L<sup>-1</sup> oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) solution containing 0.4 mol L<sup>-1</sup> Py. When Polypyrrole films are synthesized in the same conditions as above in the presence of 1 and 5% w/w of either Na<sup>+</sup>-Montmorillonite (MT-Na), or modified-Montmorillonite (MT-M), a nonocomposite material is obtained. It was observed that Al110 recovered with films of PPy/MT-M 1% gives the higher corrosion protection. Moreover, the conductivity values obtained for the electrochemically synthesized PPy/SDBS and PPy/MT films are 2 to 5 orders of magnitude higher than those obtained by the chemical synthesis.

By employing statistical factorial design it has been evidenced that the film

PPy/OXA/W synthesized at 1.0 V, 5.0 C in 0.2 mol L<sup>-1</sup> pyrrole, 0.1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and 0.05 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> solution, presents the best performance against corrosion in chloride media. Under these conditions, the tungstate anion plays the role of both dopant and inhibitor agent.

**Key-words:** *polypyrrole, montmorillonite, aluminum, corrosion.*

# INTRODUÇÃO

A corrosão afeta a nossa sociedade diariamente, causando degradação e destruição de utensílios domésticos, equipamentos eletrônicos, automóveis, aviões, pontes, sistemas de geração e distribuição de energia e outros.

O uso de métodos adequados de prevenção e controle da corrosão proporciona não somente a redução de prejuízos financeiros, bem como evitam a ocorrência de danos pessoais, patrimoniais e ao meio ambiente.

A fim de reduzir os efeitos e, principalmente, os custos da corrosão, empresas, técnicos e a sociedade científica têm-se dedicado ao desenvolvimento de tecnologias de combate à corrosão. Dentre os procedimentos adotados para diminuir a corrosão dos materiais metálicos destacam-se: modificações nas propriedades dos metais (adição de elementos liga) e nos meios corrosivos (agentes inibidores); emprego de revestimentos protetores (metálicos e não-metálicos); proteção catódica e anódica.

Os revestimentos protetores têm sido bastante utilizados pela indústria na proteção à corrosão, devido à grande diversidade de materiais que podem ser empregados no recobrimento de metais e pela facilidade de aplicação dos mesmos, além de propiciarem um efeito estético.

Dentre os vários processos empregados pela indústria para minimizar a incidência de corrosão destacam-se os revestimentos a partir de camadas de conversão, como a cromatização e a anodização. Apesar do excelente desempenho desses revestimentos na proteção dos substratos metálicos, a restrição ao seu emprego vem crescendo em função do uso de compostos de Cr(VI) na formação da camada, que são tóxicos e carcinogênicos.

O uso de polímeros condutores (PC) como recobrimento protetor à corrosão de substratos metálicos é apontada por muitos pesquisadores como uma alternativa viável a substituição dos recobrimentos baseados no uso das propriedades inibidoras do Cr(VI).

A eletrodeposição de PC' s sobre alumínio têm sido objeto de estudo de muitos pesquisadores, visto que esse metal é largamente utilizado na produção de bens e produtos. Usualmente, os estudos têm mostrado que a eletropolimerização sobre alumínio é acompanhada pela formação e crescimento de uma fina camada de  $Al_2O_3$  sobre a superfície do metal que, muitas vezes, dificulta a nucleação e o crescimento do filme polimérico.

Na busca por revestimentos com boas propriedades protetoras, os pesquisadores têm-se dedicado ao estudo das condições de síntese e ao estudo da modificação da estrutura polimérica, com a formação de materiais compósitos.

O trabalho desenvolvido nessa Tese consistiu no estudo das condições de síntese eletroquímica de filmes de polipirrol, sobre a liga de alumínio 1100, modificado por dois tipos de argila montmorilonita e/ou pelo ânion tungstato, bem como na caracterização dos filmes formados.

O capítulo 1 apresenta um estudo sobre o pré-tratamento da liga de alumínio, a determinação das condições de síntese para a deposição de polipirrol dopado com os ânios dodecilbenzenosulfonato e oxalato, e a caracterização dos filmes obtidos em soluções de cloreto de diferentes pH.

O capítulo 2 apresenta a síntese eletroquímica de filmes de polipirrol, dopados com os ânios dodecilbenzenosulfonato e oxalato, na presença das argilas montmorilonita sódica e modificada, sobre os eletrodos de platina e alumínio 1100. Os filmes sintetizados sobre Pt foram caracterizados por diferentes técnicas de análise. Os filmes sintetizados sobre a liga de alumínio foram avaliados por técnicas eletroquímicas quanto ao seu caráter protetor à corrosão.

O capítulo 3 apresenta um estudo sobre a deposição eletroquímica de filmes de polipirrol, dopados com ácido oxálico e o ânion tungstato, sobre a liga de alumínio 1100, a fim de obter um filme protetor contra corrosão. Nesse estudo é utilizado um planejamento fatorial fracionário, seguido por um planejamento fatorial completo. As propriedades protetoras do filme, obtidos na melhor condição estabelecida pelos planejamentos, são analisados através de técnicas electroquímicas.

## OBJETIVOS

O trabalho desenvolvido nessa Tese tem como objetivo geral estudar as condições de síntese eletroquímica de diferentes filmes de polipirrol sobre a liga de alumínio 1100.

Como objetivos específicos, essa Tese visa:

- determinar as melhores condições de síntese para a deposição, sobre a liga de alumínio, de filmes de polipirrol dopados com os ânions dodecilbenzenosulfonato e oxalato, bem como avaliar o caráter protetor dos revestimentos em soluções de cloreto de diferentes pH.

- sintetizar e caracterizar filmes de polipirrol, dopados com os ânios dodecilbenzenosulfonato e oxalato, na presença das argilas montmorilonita sódica e modificada, eletrodepositados sobre platina.

- sintetizar e avaliar o caráter protetor dos filmes de polipirrol, dopados com os ânios dodecilbenzenosulfonato e oxalato, na presença das argilas montmorilonita sódica e modificada, eletrodepositados sobre a liga de alumínio 1100.

- investigar a deposição eletroquímica de polipirrol dopado com ácido oxálico e tungstato sobre a liga de alumínio 1100 a fim de obter um filme protetor contra corrosão.





**ELETRODEPOSIÇÃO DE POLIPIRROL/  
DODECILBENZENOSULFONATO DE  
SÓDIO SOBRE AI-1100**

Revisão Bibliográfica	5
Experimental	22
Resultados e Discussão	24
Conclusões	50
Bibliografia	51

## I-1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O emprego de Polímeros Condutores (PC' s) como revestimento protetor apresenta-se vantajosa quando considera-se os seguintes fatores: a eletrodeposição é uma técnica ambientalmente correta; a formação do filme polimérico ocorre diretamente sobre a superfície do metal; a espessura do filme formado pode ser controlada.

As propriedades protetoras do revestimento obtido pela eletropolimerização de PC' s são fortemente dependentes das condições de síntese, tais como: método de síntese, natureza do solvente e do ânion dopante, pH e substrato.

Polipirrol (PPy) apresenta-se como um dos mais promissores PC's devido à sua elevada condutividade, estabilidade e facilidade de síntese em meio aquoso. Entretanto, a eletropolimerização de PPy sobre metais ativos tem-se mostrado difícil, já que o potencial requerido para oxidar o monômero é maior do que o potencial de corrosão desses metais.

Alguns pesquisadores têm relatado a dificuldade de eletrodepositar PPy sobre alumínio devido à presença do óxido não-condutor, que inibe o processo de transferência de elétrons bloqueando a deposição e, portanto, a formação e o crescimento do polímero.

O presente capítulo tem por objetivo determinar as melhores condições de síntese para a deposição de PPy sobre a liga Al-1100, bem como avaliar o caráter protetor do revestimento obtido em soluções de cloreto de diferentes pH.

### I.1.1-POLIPIRROL

Desde a primeira preparação eletroquímica em 1968 por Dall'Olio, o polipirrol tem sido um dos polímeros condutores mais estudado. O grande interesse deve-se a características como: estabilidade química e térmica; facilidade de preparação; possibilidade de mudança das propriedades físicas e eletroquímicas do polímero por derivatização, co-polimerização ou simplesmente pela mudança do contra-íon<sup>i</sup>.

A combinação das características citadas com propriedades elétricas e óticas faz com que o pirrol apresente crescente aplicação industrial. Dentre as diversas aplicações destacam-se os usos como capacitor eletrolítico<sup>ii</sup>, material de eletrodo em supercapacitores<sup>iii,iv,v,vi</sup>, eletrodo em baterias<sup>vii</sup>, fluido eletorreológico<sup>viii</sup>, eletrodo modificado utilizado como sensor químico ou bioquímico<sup>ix,x</sup>, na remoção de metais pesados<sup>xi,xii</sup>, como recobrimento protetor contra a corrosão<sup>xiii,xiv,xv</sup> e como aditivo anticorrosão em tintas<sup>xvi,xvii</sup>.

O filme de polipirrol pode ser preparado por rota química ou eletroquímica, sendo que o mecanismo de polimerização é o mesmo para ambos os processos<sup>xviii</sup>. A síntese química apresenta-se vantajosa por produzir grandes quantidades de polímero a partir de reagentes baratos e de fácil manuseio<sup>xix</sup>.

A síntese eletroquímica de polímeros é de grande interesse prático por ser uma técnica de fácil controle, podendo inclusive ser automatizada. Essa técnica permite controlar as propriedades e a espessura do filme produzido, além de facilitar a separação da mistura monômero/agente oxidante/solvente, a caracterização e o estudo do mesmo.

O método mais utilizado para eletropolimerização do pirrol é o processo de polimerização por oxidação anódica, que consiste em passar corrente pelo ânodo a fim de que o monômero, que está em solução, oxide-se e se deposite

sob a forma de filme. O método é, geralmente, realizado em célula clássica de três eletrodos, onde o ânodo será o eletrodo de trabalho<sup>xx</sup>.

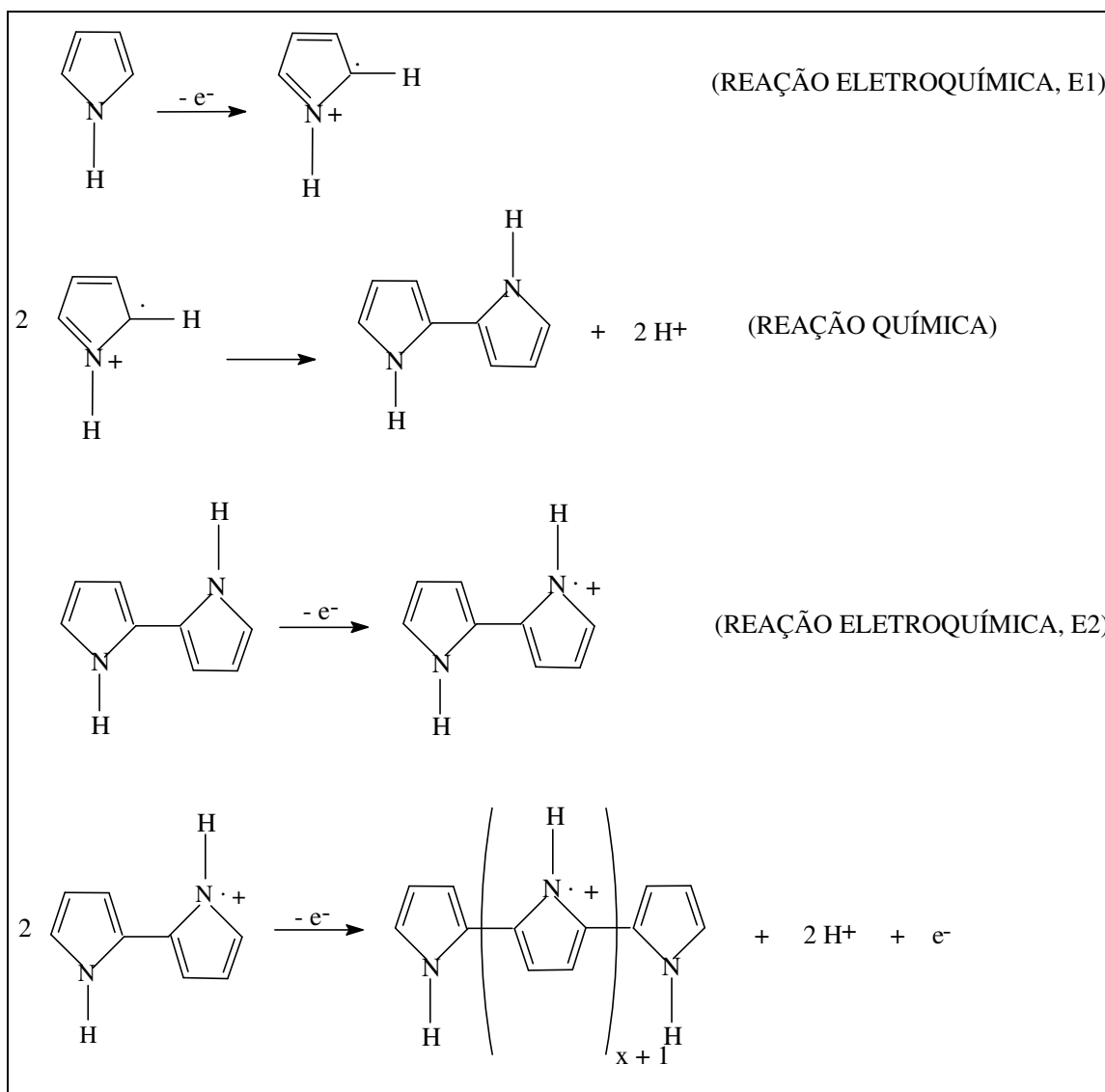


Figura I.1: Mecanismo de polimerização do Pirrol<sup>xxi</sup>

Em geral, a reação pode ser descrita pelos passos da figura I.1. Inicialmente ocorre a formação do cátion radical a partir da oxidação do monômero no potencial  $E_1$ . A reação é de ordem zero indicando que este primeiro passo é precedido por uma etapa de adsorção. Este estágio é seguido por uma reação química rápida de acoplamento de dois cátions-radical para

formar um dímero assistido pela presença de um contra-íon. O dímero é, então, oxidado no potencial  $E_2$ , gerando um novo cátion radical. Como  $E_2 < E_1$ , o crescimento ocorrerá pela formação de trímeros via processo ECE (*reação eletroquímica/química/eletroquímica*), até alcançar um grau de polimerização alto o suficiente para que a solubilidade diminua e o polímero precipite sobre o eletrodo<sup>xxii</sup>.

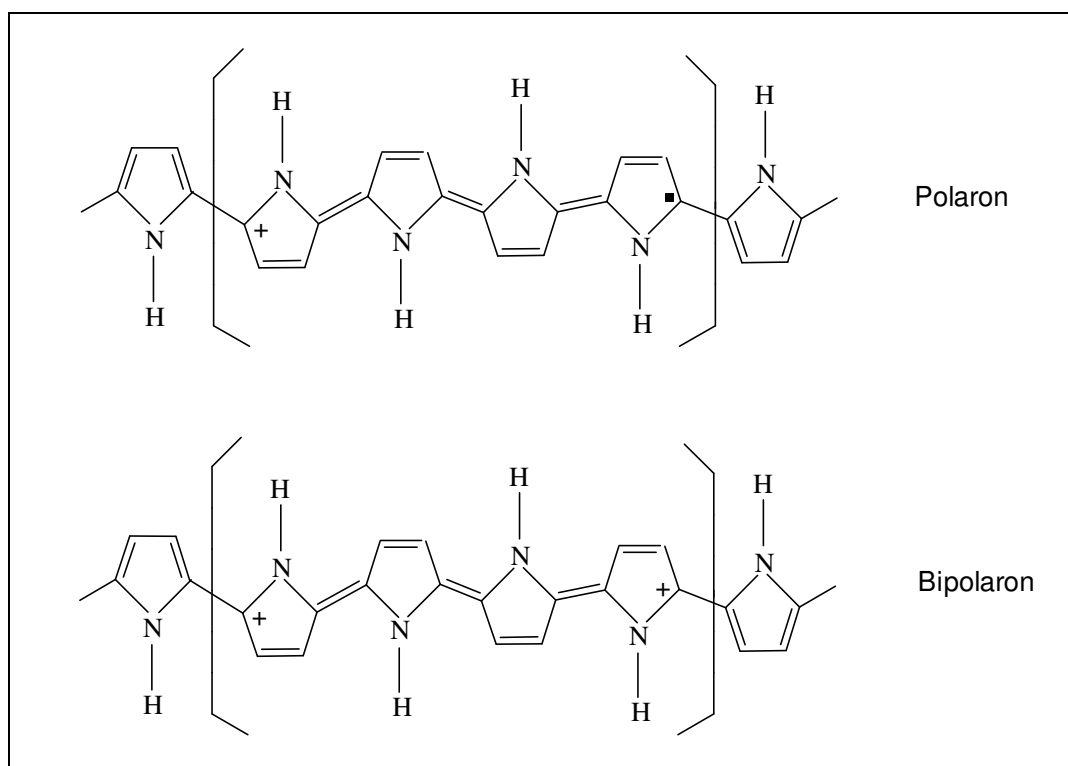


Figura 1.2: Formas estruturais que a cadeia de polipirrol pode apresentar<sup>1</sup>.

Em sua forma final, a cadeia pode apresentar-se sob a forma de *polarons*, cátion-radical que apresenta carga e spin, ou *bipolarons*, dicátion que apresenta somente carga (figura 1.2), ou ainda uma mistura das duas estruturas. A baixos potenciais a espécie carregadora de carga é o polaron, enquanto que em altos potenciais bipolarons são formados, co-existindo com os polarons.

A cadeia polimérica final apresenta unidades aromáticas ligadas principalmente pelas posições 2 e 5 (acoplamento  $\alpha-\alpha'$ ), apresentando carga

positiva distribuída por 3 a 4 anéis, sendo esta contrabalançada por ânions do eletrólito que se incorporam à matriz polimérica. O filme polimérico preparado eletroquimicamente possui propriedades mecânicas e solubilidade associadas com cadeias longas, podendo conter cadeias de oligômeros de pequeno tamanho<sup>1</sup>. Acredita-se que a cadeia de PPy seja linear, completamente planar, onde as moléculas de pirrol estão orientadas alternadamente.

As propriedades elétricas e mecânicas, bem como a morfologia dos filmes de polipirrol, dependem das condições de síntese. São elas:

#### *1.1.1.1-MÉTODOS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO*

A eletropolimerização do pirrol por oxidação anódica pode ser realizada por polarização potencioestática, galvanostática ou por polarização potenciodinâmica.

A eletropolimerização por polarização potenciodinâmica é utilizada para sintetizar filmes finos, cujas características serão dependentes dos limites de potencial fixados. Essa técnica tem a vantagem de permitir o acompanhamento do processo de polimerização durante o crescimento do filme. Entretanto, tem como desvantagem a presença de regiões de tempo morto onde a polimerização não ocorre.

O modo galvanostático apresenta dificuldade quanto à determinação da densidade de corrente mais adequada ao processo de polimerização. A corrente que passa através da célula deve ser escolhida de tal modo que o potencial sobre o ânodo não seja muito oxidante para não sobreoxidar o filme produzido.

A polimerização potencioestática é a utilizada com mais frequência devido à facilidade na escolha do potencial de oxidação. O potencial de polimerização é escolhido através de voltametria cíclica do monômero nas condições de

polimerização. O potencial a ser escolhido não deve estar muito distante do potencial de máxima intensidade de pico do monômero<sup>20</sup>.

### *1.1.1.2-ELETRÓLITO DOPANTE*

A polimerização de pirrol por oxidação anódica leva à incorporação do ânion do eletrólito suporte à cadeia polimérica a fim de compensar a carga positiva apresentada pelo polímero.

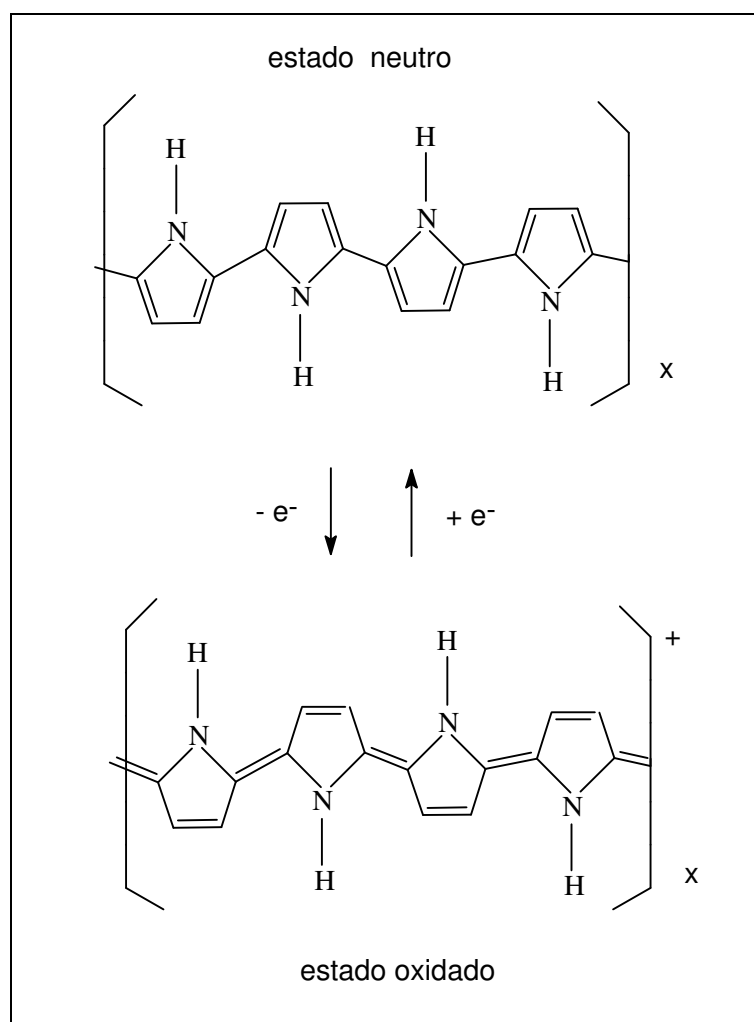


Figura 1.3: Estado redox neutro e oxidado do polipirrol

O nível de oxidação do PPy é de 0,25-0,33 por unidade de pirrol, correspondendo a um ânion para cada 3-4 unidades. Devido a isso, os filmes eletroquimicamente preparados são eletroativos e podem ser mudados entre o estado neutro (não condutor) e o estado oxidado (condutor), conforme figura I.3.

O ânion influencia a cinética da reação representada na figura I.1 (a taxa de oxidação é levemente mais rápida do que a de redução), mas não influencia o potencial redox nem o nível de oxidação do polímero, que é uma característica intrínseca do mesmo. Entretanto, a morfologia e a condutividade do filme podem ser convenientemente alteradas pela mudança do ânion<sup>22,xxiii,xxiv</sup>.

A influência do tamanho do ânion na polimerização e no processo de oxi-redução do polipirrol foi estudada por Shimidzu e colaboradores<sup>xxv</sup>. Os pesquisadores observaram que enquanto o processo de dopamento anódico na eletropolimerização do pirrol é pouco afetado pelo tamanho do ânion, o processo de oxi-redução do filme resultante foi grandemente influenciado. Para filmes dopados com ânions pequenos, a eletroneutralidade é obtida pela saída do ânion da matriz polimérica. Entretanto, quando um polieletrólito aniônico é incorporado ao PPy, ele fica imobilizado na matriz do polímero, não conseguindo sair quando o filme é eletroquimicamente reduzido. A eletroneutralidade do filme é conservada, então, pela penetração do cátion do eletrólito na matriz do polímero. O polieletrólito aniônico, dessa forma, atua simultaneamente como dopante e como componente da matriz polimérica.

A influência do dopante na eletrodeposição anódica de PPy foi estudada por Warren e colaboradores<sup>xxvi</sup>. Os pesquisadores observaram que os filmes dopados com ânions orgânicos grandes apresentaram boas propriedades mecânicas e elevados valores de condutividade devido ao alto grau de ordenação da cadeia polimérica conferida pelos dopantes. O estudo mostrou, ainda, que os filmes dopados com dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) foram os mais estáveis quimicamente, mantendo as propriedades elétricas mesmo depois de seis meses expostos ao ar e à temperatura ambiente.



Os resultados obtidos por De Paoli e colaboradores<sup>xxvii</sup> sobre o comportamento eletroquímico de filmes PPy/SDBS indicam que a cinética do processo redox é dependente da difusão de cátions e de ânions do eletrólito suporte, visto que o grande tamanho do ânion DBS<sup>-</sup> o mantém imobilizado na estrutura do polímero.

### *1.1.1.3-SUBSTRATO*

A adesão do filme à superfície de um substrato depende dos defeitos ou do grau de polimento da superfície e da afinidade entre os orbitais altamente preenchidos do metal e da cadeia polimérica. Normalmente, quanto maior a rugosidade do substrato e menor a espessura do filme, maior é a aderência da camada polimérica.

A espessura do filme exerce um forte efeito na morfologia do polímero. Para uma espessura superior a 1-2 $\mu$ m, a superfície do filme de polipirrol adota uma estrutura de couve-flor constituída de hemisférios de diversos micrômetros de diâmetro. No entanto, pelo lado do eletrodo, o filme apresenta uma morfologia bastante compacta que não varia com a espessura. A grande diferença entre os dois lados do filme mostra que a morfologia do polímero evolui de uma estrutura compacta para uma desordem crescente. Pode-se esperar que o polímero formado durante os primeiros momentos seja mais ordenado e provavelmente mais condutor, dependendo fortemente das condições superficiais do substrato<sup>20</sup>.

Em muitos casos, a eletrodeposição anódica do polipirrol tem sido feita sobre ânodo de metal inerte como platina<sup>26</sup> e ouro<sup>24</sup> ou sobre carbono vítreo, produzindo uma camada uniforme com condutividade eletrônica na faixa de 1-1000 S/cm. Esse valor é suficientemente alto para que não haja queda ôhmica mesmo para filmes espessos.

Eletropolimerizar pirrol sobre metais ativos tem se mostrado uma tarefa difícil, visto que o potencial necessário para oxidação do monômero é superior

ao potencial de corrosão desses metais<sup>xxviii,xxix,xxx,xxxi</sup>. O estudo de Cheung e colaboradores<sup>28</sup> mostrou que o potencial de oxidação do monômero, bem como os valores de intensidade de corrente, variam com os diferentes substratos. Esses pesquisadores observaram que o maior valor de potencial oxidação e a menor intensidade de corrente foi obtido para o alumínio devido à formação sobre a superfície metálica de uma fina camada de filme de óxido não condutor em baixo valor de potencial (-1,35V *versus* SHE).

## **I.1.2-ALUMÍNIO**

### *I.1.2.1-CONSIDERAÇÕES GERAIS*

O alumínio é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais encontrado na crosta terrestre (8,1%). A bauxita é o minério mais importante para a produção de alumínio, contendo de 35% a 55% de óxido de alumínio<sup>xxxii</sup>. Embora abundante, suas aplicações industriais surgiram somente a partir do final do século XIX, já que a sua separação das rochas que o continham era extremamente difícil.

O Brasil tem a terceira maior jazida de bauxita do mundo, localizada na região amazônica, sendo o sexto maior produtor mundial de alumínio primário (sendo precedido pela China, Rússia, Canadá, Estados Unidos e Austrália) e o quinto maior exportador de alumínio primário/ligas.

No Brasil, a maior parte do alumínio e seus produtos são aplicados nos segmentos de embalagens e transportes, seguido dos segmentos de eletricidade, construção civil, bens de consumo, máquinas e equipamentos e outros.

Atualmente, um dos fatores que estimulam o seu uso é a estabilidade do seu preço, provocada principalmente pela sua reciclagem. A recuperação do metal a partir da reciclagem é uma prática conhecida desde o início do século XX. Entretanto, foi a partir da década de 1960 que o processo se generalizou, mais por razões ambientais do que econômicas.

### I.1.2.2-COMPORTAMENTO DO ALUMÍNIO EM MEIO AQUOSO

Embora o alumínio seja um metal bastante reativo, ele apresenta grande resistência à corrosão na maioria dos meios naturais. Essa elevada resistência à corrosão do alumínio é devido à formação de um filme fino, compacto e aderente de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na superfície metálica. Esse filme de óxido protetor cresce muito mais rapidamente na água do que no ar, sendo que a sua espessura normal é da ordem de 5 nanômetros.

As condições de equilíbrio de todas as reações químicas e eletroquímicas do alumínio em solução aquosa estão representadas no diagrama E-pH (Diagrama de Pourbaix), mostrado na figura I.4.

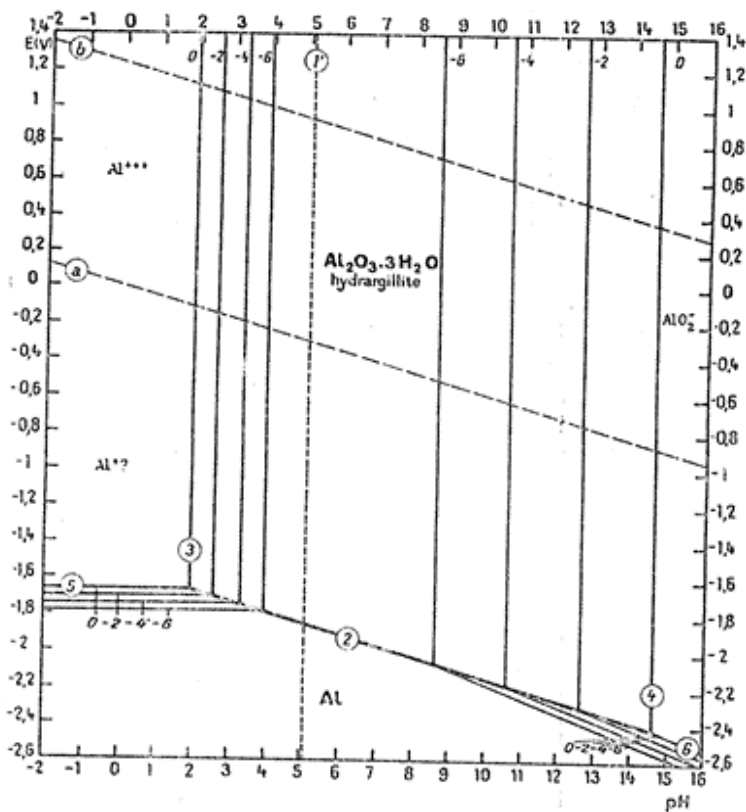


Figura I.4: Diagrama de Pourbaix para o alumínio.

De um modo geral, o filme de óxido é estável numa faixa de pH de 4,0 a 9,0, porém há exceções, como, por exemplo, a estabilidade do óxido em ácido

nítrico concentrado (pH 1,0) e em hidróxido de amônia concentrado (pH 13,0). A camada de óxido se dissolve em muitas substâncias químicas, principalmente em ácidos fortes e álcalis, e pode ser danificada por cloretos.

Embora a corrosão generalizada do alumínio e suas ligas, em atmosferas naturais, seja desprezível, esse metal está sujeito a outros tipos de corrosão, como: por pite, galvânica, intragranular e intergranular, sob tensão, em frestas e no cordão de solda<sup>xxxiii</sup>.

### *1.1.2.3-REVESTIMENTOSPARAPROTEÇÃOANTICORROSIVADOALUMÍNIO*

Nos processos de proteção por emprego de revestimentos, intercala-se uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. Sendo que os revestimentos podem ser: (1) metálicos, nos quais se utilizam o zinco (processo de galvanização), o cromo (cromagem), o níquel (niquelagem), o alumínio, o cádmio, o chumbo e outros; (2) não-metálicos inorgânicos, que são os revestimentos formados por reações químicas entre o material metálico e o meio corrosivo, como a anodização, a cromatização e a fosfatização; (3) não-metálicos orgânicos, como tintas, vernizes etc.

Dentre os vários processos empregados na indústria para minimizar a incidência de corrosão em ligas de alumínio, destacam-se a anodização e a cromatização, devido à qualidade do revestimento obtido e a benefícios econômicos.

Um sistema de revestimento padrão é formado pela deposição de três camadas individuais de revestimento: a primeira camada, chamada de camada de conversão, é obtida pela formação do óxido metálico que inibe a corrosão do substrato e aumenta a adesão entre o substrato e a camada seguinte. A segunda camada consiste da aplicação de uma resina orgânica (*primer*) pigmentada com inibidores catódicos que protegem o substrato. A última

camada aplicada, normalmente um resina poliuretana, funciona como barreira contra a ação do meio corrosivo.

Embora o sistema de revestimento descrito acima seja bastante eficiente na proteção à corrosão, ele apresenta a desvantagem de empregar camadas formuladas com compostos de Cr(VI) que são extremamente tóxicos e carcinógenos, e requerem um tratamento apurado para a disposição final dos resíduos.

Processos alternativos de proteção à corrosão do alumínio têm sido considerados na substituição dos tradicionais tratamentos com cromatos, como: a troca do cromato, enquanto inibidor nos sistemas de revestimento, por compostos de cério, molibdênio, fosfatos e inibidores orgânicos; a adoção de sistemas de deposição por plasma e sol-gel; emprego de polímeros condutores<sup>xxxiv</sup>.

### **I.1.3-POLÍMEROS CONDUTORES NA PROTEÇÃO À CORROSÃO DO ALUMÍNIO**

DeBerry<sup>xxxv</sup>, Ahmad e MacDiarmid<sup>xxxvi</sup> foram os primeiros a relatar o uso de PC como um revestimento eletroativo protetor à corrosão de metais ativos/passivos. Esses pesquisadores relatam que eletrodos de aço inoxidável cobertos com filmes finos de polianilina, quando imersos em soluções ácidas, permanecem passivos por longos períodos de tempo. Ainda, segundo esses autores, o filme de Pani não só foi capaz de manter o metal na zona passiva como, também, foi capaz de repassivar as áreas danificadas.

O mecanismo de proteção dos PC' s não é bem conhecida até agora, a maior parte dos mecanismos propostos defendem a idéia de que o polímero colabora no processo de formação da camada de óxido em metais que apresentam capacidade de se passivarem (Fe, aço carbono, Al, etc.) ou, simplesmente, um efeito de barreira para metais que não apresentam tal comportamento (Zn, Cu, etc.)<sup>xxxvii</sup>. A efetiva proteção dos PC' s contra a corrosão é alcançada quando esses estão na forma dopada e oxidada, que é a forma em que o polímero é condutor. A diminuição da capacidade protetora do filme é causada pela dedopagem do polímero, que passa para a forma reduzida e/ou não condutora<sup>xxxviii</sup>.

A eletropolimerização de PC's sobre alumínio tem sido estudada por muitos pesquisadores visando à sua aplicação como capacitor eletrolítico ou como recobrimento protetor contra a corrosão. Sabe-se que a deposição desses polímeros sobre alumínio é dificultada pela presença de  $Al_2O_3$  que inibe a transferência de elétrons e, conseqüentemente, a formação e o crescimento do polímero.

A eletrodeposição de Polianilina (Pan) sobre alumínio puro, a partir de uma solução de ácido tosílico e monômero, foi estudada por Conroy e Breslin<sup>xxxix</sup>. Os autores observaram que houve uma interação galvânica entre o polímero e o alumínio, aumentando a oxidação do substrato e reduzindo a

oxidação do polímero. Quando o eletrodo foi polarizado em solução de cloreto, houve ataque do alumínio, indicando que os ânions cloreto difundem através do polímero atacando o substrato. Breslin, Fenelon e Conroy<sup>xI</sup> eletrodepositaram sobre alumínio um co-polímero de polianilina-polipirrol, a partir de uma solução de ácido tosilíco. O eletrodo de alumínio revestido com o co-polímero, quando submetido a polarização anódica, em solução de cloreto pH 3,0, apresentou potencial de corrosão ( $E_{CORR}$ ) deslocado para valores positivos e baixos valores de corrente anódica, o que indica que o revestimento protege o substrato contra a corrosão.

Hülser e Beck<sup>xII</sup> investigaram a formação de  $Al_2O_3$  / PPy em meio de ácido oxálico. Os resultados mostraram que o pré-tratamento do metal tem grande influência na coerência e adesão do filme e que a formação do filme começa no interior dos poros do óxido (figura I.5).

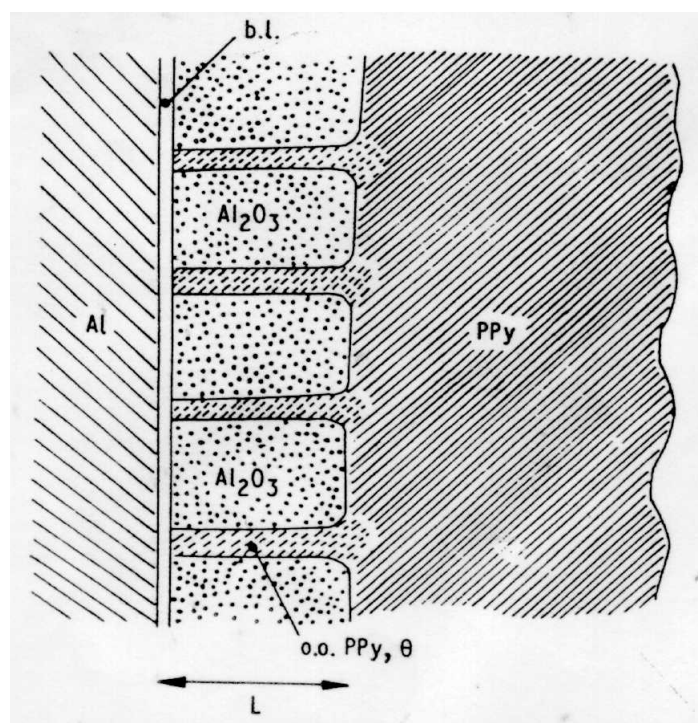


Figura I.5: Vista da secção transversal do eletrodo  $Al/Al_2O_3/PPy$ <sup>41</sup>; b.l. = camada barreira; o.o = sobreoxidado.



Em meio de ácido oxálico, há o crescimento de um filme poroso de  $Al_2O_3$  em paralelo à reação de polimerização do PPy, que ocorre dentro dos poros. Medidas de EIE mostraram que o PPy depositado dentro dos poros apresenta-se sobreoxidado, com resistividade na ordem de  $10^6 \Omega\text{cm}$ .

Eletrodeposição de PPy sobre ferro e alumínio em solução aquosa de sacarina foi estudada por Bazzaoui e colaboradores<sup>xlii</sup>. As análises de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia fotoeletrônica de raio-X revelam que o filme formado sobre os dois substratos apresenta boa homogeneidade. Medidas de polarização potenciodinâmica, realizadas com os dois eletrodos em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, mostram que o revestimento de PPy reduz a taxa de corrosão em comparação com os eletrodos descobertos. Em outro estudo mais recente, Bazzaoui e colaboradores<sup>30</sup> relatam o bom desempenho do filme de PPy, formado em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de sacarina, na proteção à corrosão do alumínio em meio de HCl e NaCl, deslocando o  $E_{\text{CORR}}$  para valores mais positivos e reduzindo a corrente de corrosão em comparação com o eletrodo de alumínio desnudo.

Tallman e colaboradores<sup>xliii</sup> relatam o uso de Tiron como mediador e dopante na eletropolimerização de PPy sobre a liga Al 2024-T3. O mediador atua diminuindo o potencial de deposição em aproximadamente 0.50 V. Foram obtidos filmes uniformes, com boa adesão ao substrato e alta condutividade elétrica, em baixos valores de concentração com 100 % de eficiência de corrente.

Saidman e Vela<sup>xliv</sup> eletrodepositaram PPy em alumínio a partir de soluções alcalinas contendo dodecilsulfato de sódio (SDS) e dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS). Eles observaram que os surfactantes influenciam na morfologia do polímero, produzindo filmes mais homogêneos e menos rugosos do que aqueles formados na ausência de surfactantes.

A influência de eletrólitos sulfonados na formação de filmes de PPy sobre alumínio foi estudado por Naoi e colaboradores<sup>xlv</sup>. Eles observaram que, na ausência de pirrol, os surfactantes sulfonados como o SDBS tendem a formar um filme de  $Al_2O_3$  tipo barreira com elevada eficiência de corrente. Isso

ocorre por que na presença desses eletrólitos a camada de óxido apresenta poros cujas paredes internas são hidrofílicas e atraem a parte hidrofílica do surfactante, formando uma micela na parede do poro (figura I.6).

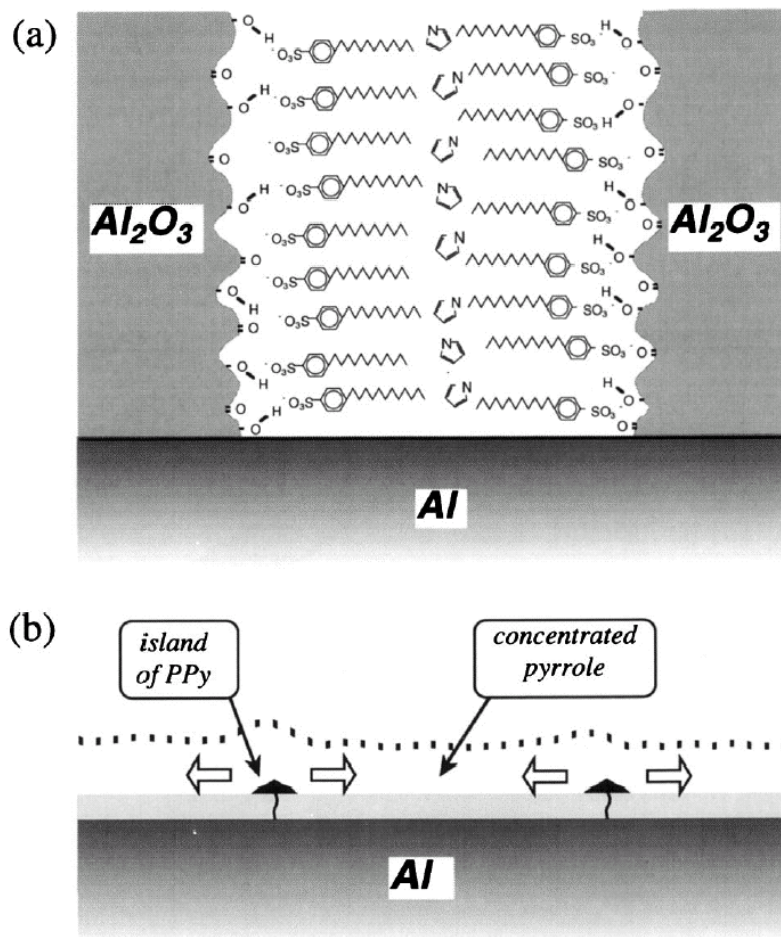


Figura I.6: Modelo Esquemático para o estágio inicial de crescimento da camada de PPy sobre  $Al_2O_3$ <sup>45</sup>: a) poro na camada de  $Al_2O_3$  transformado em sítio hidrofóbico pelo surfactante sulfonado; b) "ilhas" de PPy formando-se na superfície do eletrodo.

Quando na presença do monômero, os sulfonatos promovem a formação simultânea do óxido e do PPy, sendo que o poro formado transforma-se num sítio hidrofóbico excelente para a eletropolimerização do pirrol. O filme de PPy cresce do interior do poro para a superfície do óxido criando uma "ilha" que aumenta até a formação de um filme contínuo.

## I-2.EXPERIMENTAL

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados no aparelho AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2 , temperatura ambiente ( $24^{\circ}\text{C} \pm 5$ ) e na presença de ar.

Corpos de prova da liga Al-1100 (99,10 %p/p Al, 0,25 % Si, 0,45 % Fe, 0,10 % Cu e 0,10 % outros), com  $1\text{cm}^2$  de área exposta, rede de platina e eletrodo de calomelano saturado (ECS) foram empregados, respectivamente, como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência. Em todos os experimentos foram utilizados seis corpos de prova da liga de alumínio.

Como pré-tratamento foi adotado um dos seguintes procedimentos: (a) abrasão com lixas de gramatura 120, 180, 240 e 400, com posterior desengraxe em acetona; (b) imersão em HCl  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  a  $55^{\circ}\text{C}$  por 10 min; (c) imersão em NaOH  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  a  $22^{\circ}\text{C}$  por 10 min; (d) imersão em NaOH  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  a  $22^{\circ}\text{C}$  por 5 min seguido por imersão em  $\text{HNO}_3$   $1,0\text{ mol L}^{-1}$  a  $22^{\circ}\text{C}$  por 5 min; (e) ativação galvanostática a  $27\text{ mA cm}^{-2}$  por 120 s em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$  + Py  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

A eletropolimerização anódica do polipirrol foi realizada na presença de eletrólitos/dopantes como: Dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) - ACROS ORGANICS -, Ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS) - ACROS ORGANICS - e Ácido Oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) – VETEC - e suas combinações. Como procedimento habitual, o dopante foi dissolvido em água, sob agitação magnética, e, posteriormente, foi adicionado o monômero. Após ajuste do volume e homogeneização, a solução foi transferida para a célula eletroquímica, onde foi realizada a síntese eletroquímica do filme de PPy sob agitação magnética e em presença de oxigênio. Na seqüência, o eletrodo com o filme formado foi retirado da célula, lavado com água deionizada e deixado em presença de ar, na temperatura ambiente, até a realização das medidas de caracterização.

As curvas de EIE (Espectroscopia de impedância eletroquímica) foram realizadas na faixa de frequência de 100 KHz-100 mHz, com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV, no potencial de circuito aberto, em soluções de 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl e 0,05 mol L<sup>-1</sup> de oxalato de potássio (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

As medidas de E<sub>CA</sub> e TAFEL foram realizadas em solução de 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl.

A visualização topográfica dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio de marca JEOL – JESM 6060 a.20 kV.

## I-3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

### I.3.1-COMPORTAMENTO DA LIGA DE ALUMÍNIO EM SDBS

O comportamento da liga Al-1100 foi investigado através de voltametria cíclica (VC) em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  SDBS ( $\text{pH} = 6,3$ ),  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ADBS ( $\text{pH} = 1,3$ ),  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{pH} = 1,1$ ), entre os potenciais  $E_i = 0,0 \text{ V}$  e  $E_r = 3,0 \text{ V}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Nesse estudo os corpos de prova foram pré-tratados por abrasão com lixa. A figura I.7 mostra as curvas obtidas a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  para os sistemas testados.

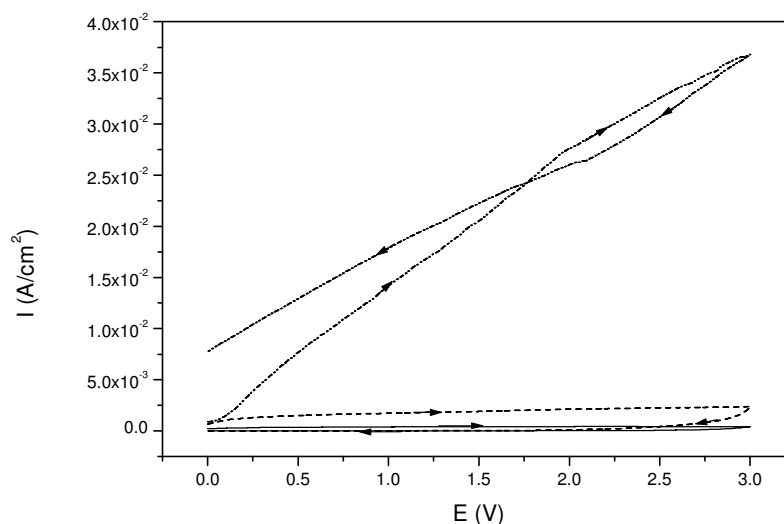


Figura I.7: VC da liga de alumínio entre  $E_i = 0,0 \text{ V}$  e  $E_r = 3,0 \text{ V}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , em: (-.-)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  SDBS ( $\text{pH}=6,3$ ); (---)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ADBS ( $\text{pH}=1,3$ ); (—)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{pH}=1,1$ ).

Observa-se que, nas condições do experimento, em meio de SDBS ocorre corrosão localizada, enquanto que em meio de ADBS e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  observa-se espessamento do óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os pites formados na camada de

óxido de alumínio em meio de SDBS são, segundo Naoi e colaboradores<sup>45</sup>, sítios hidrofóbicos onde as moléculas de surfactante formam miscelas sobre a parede do buraco que favorecem eletropolimerização de pirrol. Já o ADBS, embora apresente a mesma espécie aniônica do SDBS, mostra-se um meio adequado para formação anódica de uma espessa camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O comportamento da liga de alumínio 1100 foi avaliado, também, por varreduras potenciodinâmicas realizadas de 0,0 até 1,5 V a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em meio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  SDBS na presença e na ausência de pirrol (figura I.8).

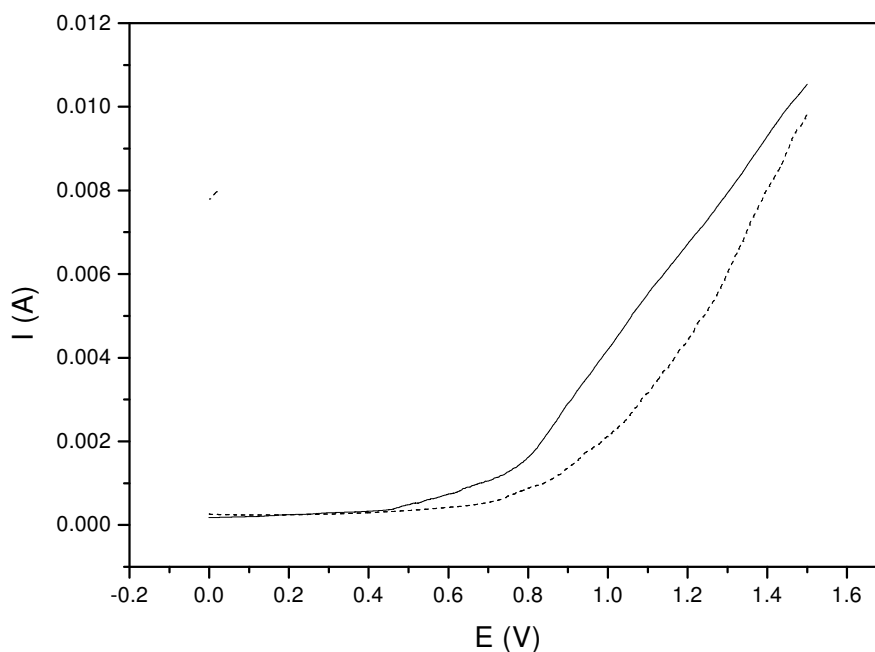


Figura I.8: Curva potenciodinâmica da liga de alumínio de 0,0 até 1,5 V a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  SDBS, com (—) e sem (-.-) pirrol.

As curvas potenciodinâmicas mostradas na figura I.8, indicam que, para o pré-tratamento adotado e nas concentrações utilizadas, a deposição de polipirrol é pobre e compete com a reação de dissolução do metal, resultando em corrosão por pites. O processo de corrosão localizada começa em potencial inferior ao de polimerização do pirrol (0,6 V), o que dificulta a formação e o crescimento do filme.

### I.3.2-ESCOLHA DO PRÉ-TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO

Muitos pesquisadores têm relatado as dificuldades em depositar PC's sobre alumínio<sup>28-30</sup> devido à presença de um filme barreira de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A fim de remover e/ou diminuir a camada de óxido foram testados os seguintes pré-tratamentos: abrasão com lixa; imersão em  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; imersão em  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; imersão em  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  seguido por imersão em  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; ativação galvanostática.

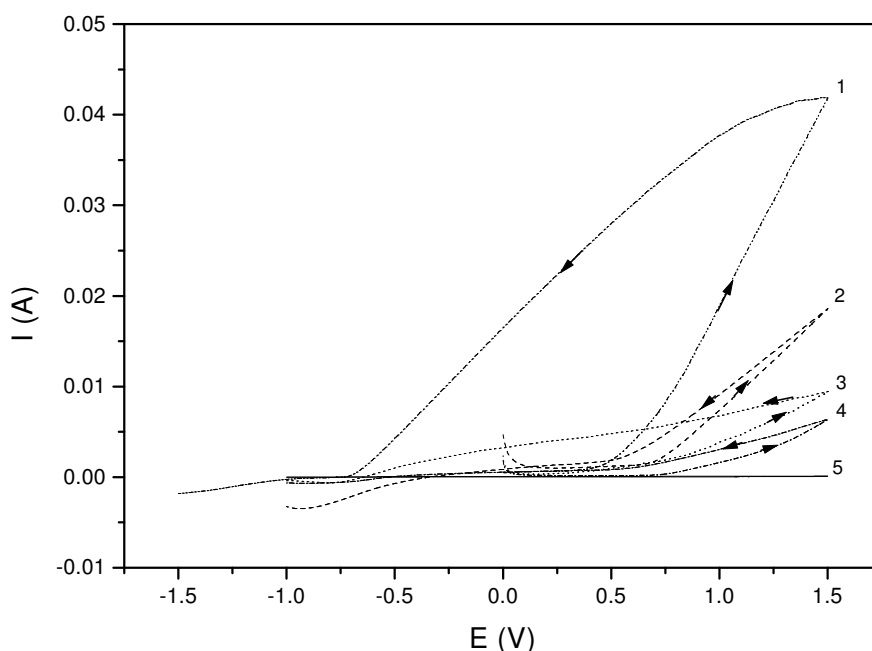


Figura I.9: VC em SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  / Py  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , de  $-1,0$  até  $1,5 \text{ V}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , para diferentes pré-tratamentos: (1) abrasão com lixa; (2)  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; (3)  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; (4)  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; (5) ativação galvanostática.

A figura I.9 mostra as curvas voltamétricas em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  SDBS e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  Py, de  $-1,0$  até  $1,5 \text{ V}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , para os pré-tratamentos

testados. Na figura I.10 são mostradas as imagens obtidas por MEV para alguns dos pré-tratamentos testados.

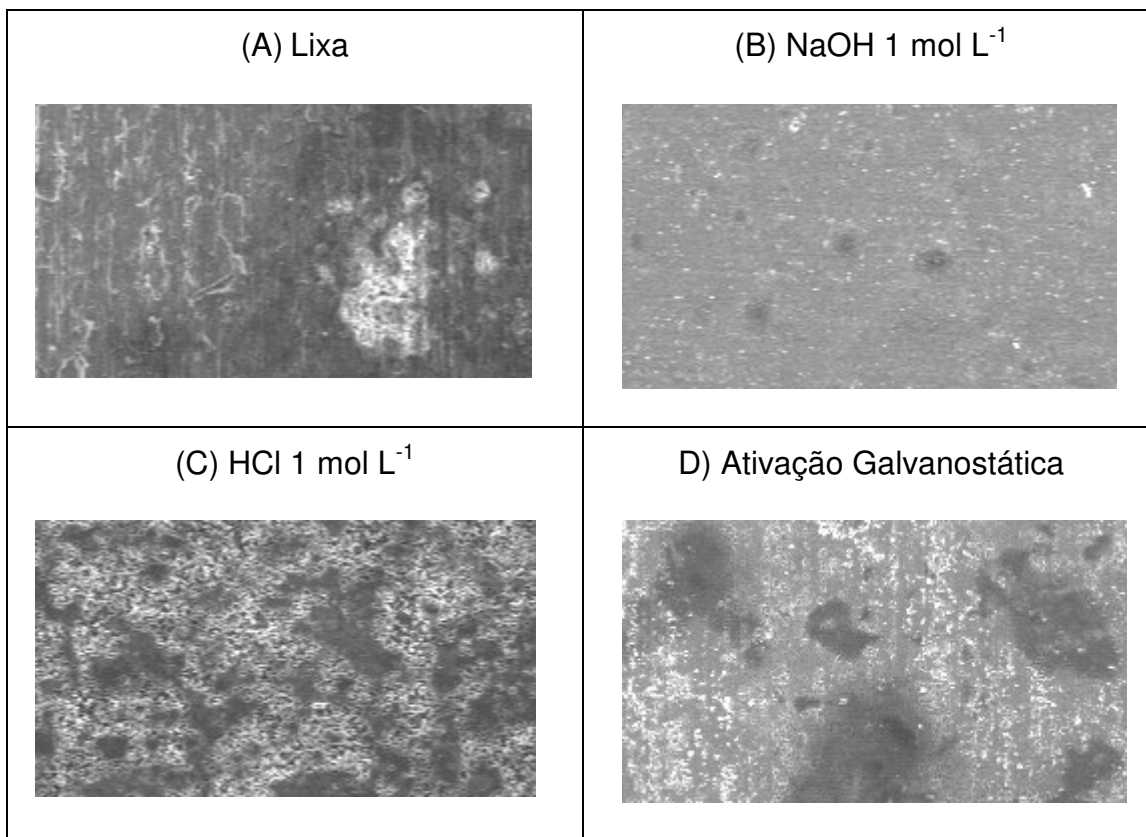


Figura I.10: MEV para diferentes pré-tratamentos, após VC em solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> SDBS e 0,1 mol L<sup>-1</sup> Py, de -1,0 até 1,5 V a 20 mV s<sup>-1</sup>. Imagens com ampliação de 30 vezes.

A partir da análise das figuras I.9 e I.10 foi possível concluir que os valores de corrente para o tratamento com lixa são elevados, devido à acentuada corrosão causada pelo SDBS. Para os ataques químicos, as imagens obtidas nos sugerem que a deposição do filme é incipiente, ocorrendo em alguns pontos da superfície. Já para a ativação galvanostática os valores de correntes são bastante baixos, com pequenos pontos de depósitos de PPy. Segundo Hülser<sup>41</sup> durante a ativação galvanostática há formação de pites que são preenchidos com polipirrol. O recobrimento obtido com a ativação mostrou-se pouco condutor, sendo que, na condição estudada, foi o pré-tratamento que apresentou a menor taxa de corrosão em SDBS. Dos pré-tratamentos testados,



a ativação galvanostática foi o único que propiciou a eletropolimerização de pirrol sobre a liga estudada com a obtenção de filmes com bom recobrimento.

### **I.3.3-DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ELETRODEPOSIÇÃO DE POLIPIRROL**

#### *I.3.3.1-MÉTODOS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO*

A eletrosíntese do pirrol pode ser realizada por polarização potencioestática, galvanostática ou por polarização potenciodinâmica. Alguns autores têm-se dedicado a analisar a influência do método de eletropolimerização no desempenho do filme como recobrimento protetor contra a corrosão<sup>42,xvi</sup>. Neste estudo, os corpos de prova foram ativados galvanostaticamente e, em seguida, foram sintetizados filmes de PPy/SDBS em solução de Py 0,4 mol L<sup>-1</sup>, SDBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> pelos métodos: potencioestático a 1,0 V (potencial escolhido segundo estudo mostrado no item I.3.3.4); galvanostático a 2,0 mA cm<sup>-2</sup> (corrente escolhida segundo estudo prévio realizado em laboratório); potenciodinâmico a 50 mV s<sup>-1</sup> de -0,8 à 0,8 V por 20 ciclos (valores escolhidos a partir de dados da bibliografia).

A figura I.11 mostra o transiente *I versus t* para eletrodeposição potencioestática a 1,0 V de PPy/SDBS sobre Al-1100, em solução de Py 0,4 mol L<sup>-1</sup>, SDBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

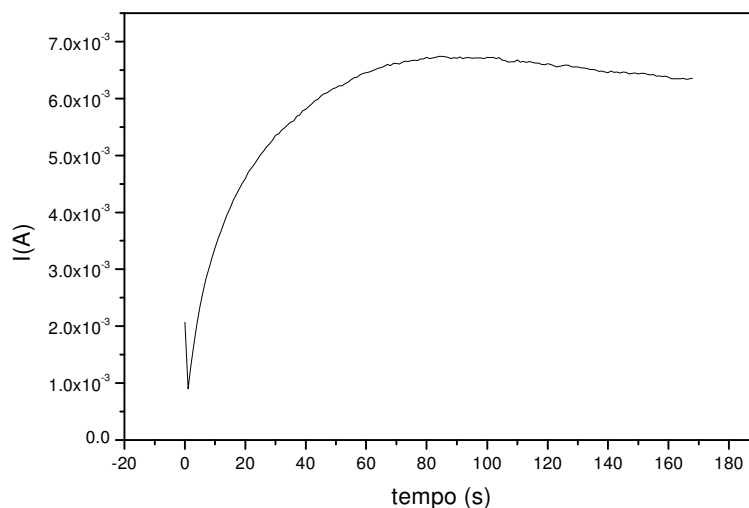


Figura I.11: Transiente *I versus t* para eletrodeposição potencioestática a 1,0 V de PPy/SDBS sobre Al-1100, em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O transiente *I versus t*, mostrado na figura I.11, apresenta um decaimento inicial seguido de um período de crescimento de corrente anódica chamado de período de indução<sup>39</sup> e que corresponde ao início do processo de deposição de PPy, após o qual começa um período de decaimento de corrente, característico de um processo controlado por difusão<sup>44</sup>. Os filmes obtidos por esse método recobriram toda a superfície do substrato de forma uniforme e com excelente reprodutibilidade.

A figura I.12 mostra o transiente *E versus t* para eletrodeposição galvanostática a  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  de PPy/SDBS sobre Al-1100, em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

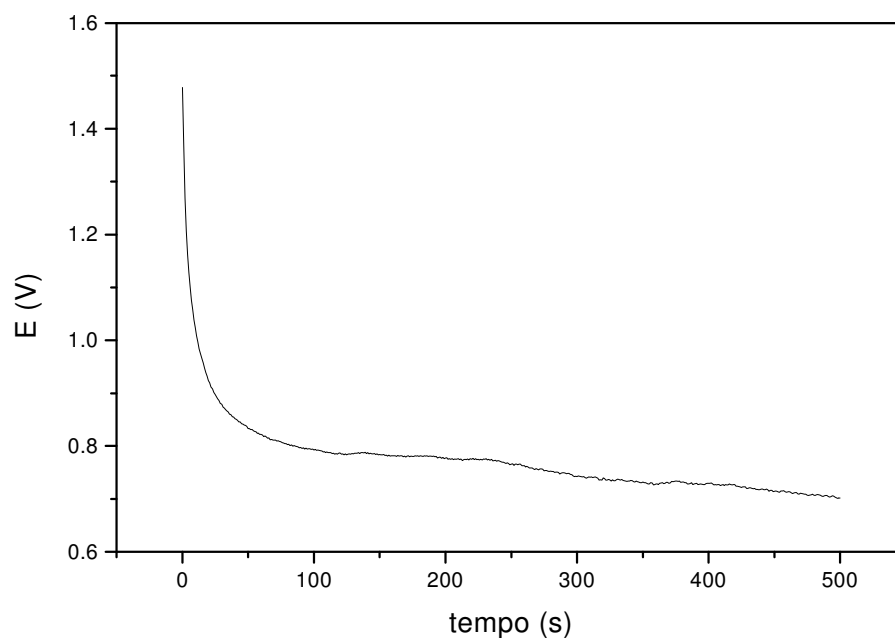


Figura I.12: Transiente *E versus t* para eletrodeposição galvanostática a  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  de PPy/SDBS sobre Al-1100, em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O transiente *E versus t*, apresentado na figura I.12, mostra um decaimento brusco do potencial nos primeiros 100 s, seguido por um período de potencial constante (140 s) e, por fim, um outro período de queda de potencial. Acredita-se que o perfil obtido para esse transiente esteja relacionado com a ativação galvanostática realizada no período de pré-tratamento do substrato. Como o potencial no início da eletropolimerização é de 1,47 V, o filme formado no pré-tratamento está sobre-oxidado<sup>41</sup>, formando uma camada pouco condutora que dificulta a transferência de carga para o começo da reação de polimerização, acarretando num período de queda de potencial. O período de potencial constante corresponde à nucleação e crescimento do filme, visto que ocorre num potencial de 0,8 V, favorável à formação do mesmo. O filme formado nessas condições apresenta-se pouco condutor, pois o potencial volta a cair à medida que as camadas vão se

formando. Ainda que se tenham obtido filmes de boa cobertura, o método não se mostrou de boa reprodutibilidade.

A figura I.13 mostra a eletrodeposição de PPy/SDBS sobre Al-1100 pelo método potenciodinâmico a  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de  $-0,8$  a  $0,8$  V (20 ciclos), em solução de Py  $0,4\text{ mol L}^{-1}$ , SDBS  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

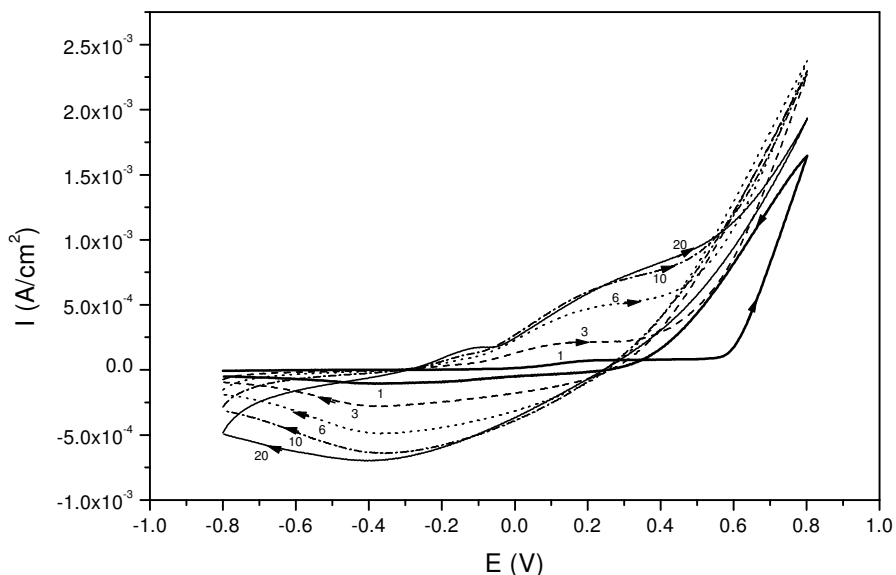


Figura I.13: Eletrodeposição de PPy/SDBS sobre Al-1100 pelo método potenciodinâmico a  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de  $-0,8$  a  $0,8$  V (20 ciclos), em solução de Py  $0,4\text{ mol L}^{-1}$  + SDBS  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

Na Figura I.13, vemos as curvas voltamétricas para a síntese potenciodinâmica. Observa-se que no 1º ciclo a corrente anódica aumenta rapidamente a partir de  $0,6$  V, indicando o começo da reação de polimerização. Na varredura reversa aparece um pico de redução em  $-0,35$  V, característico dos filmes de PPy. Nas varreduras seguintes, a oxidação do monômero começa a potenciais mais negativos e tem-se um aumento da carga relativa tanto ao processo de oxidação quanto ao de redução, o que é devido ao espessamento do filme<sup>xlvii</sup>. Do 10º até o 20º ciclo, observa-se que a corrente de reversão anódica e a carga relacionada ao processo de oxidação começam a diminuir, indicando que o filme está perdendo condutividade. Os filmes

formados até o 10<sup>o</sup> ciclo não oferecem um bom recobrimento ao substrato; já os filmes formados até o 20<sup>o</sup> ciclo recobriram melhor a superfície.

### I.3.3.2-CONCENTRAÇÃO

Altas concentrações do monômero, aumentam o grau de recobrimento e a aderência ao substrato<sup>27</sup>. A figura I.14 mostra as VC' s do eletrodo de alumínio ativado galvanostaticamente, imerso em soluções de SDBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Py nas concentrações de 0,1, 0,2, e 0,4 mol L<sup>-1</sup>.

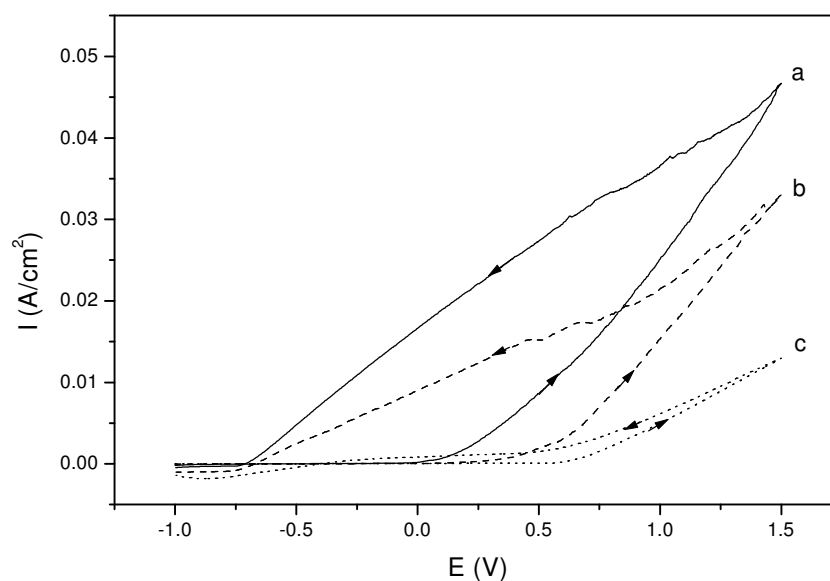


Figura I.14: VC, entre  $E_i = -1,0$  V e  $E_r = +1,5$  a  $20\text{mV s}^{-1}$ , em solução de SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + Py nas concentrações de: (a)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ; (c)  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .

A figura I.14 mostra que para as concentrações de 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup> Py, a elevação da corrente anódica começa a potenciais inferiores a 500 mV; já para 0,4 mol L<sup>-1</sup> Py a elevação de corrente começa a 550 mV, potencial onde

começa a reação de polimerização do pirrol. É possível observar também que para a concentração de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  Py, a curva anódica apresenta uma mudança de declividade próximo  $550 \text{ mV}$ , relativo à intensificação da reação de polimerização. Verifica-se, assim, que à medida que aumenta a concentração de pirrol no eletrólito, mais favorecida é a reação anódica de polimerização e menor é a taxa de dissolução do alumínio.

Filmes de PPy/SDBS/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  foram sintetizados sobre alumínio, previamente ativado, em solução de SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com Py nas concentrações de  $0,1$ ,  $0,2$  e  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $1,0 \text{ V}$  até carga de  $2,0 \text{ C}$ . Esses filmes foram, então, analisados por EIE em solução de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A figura I.15 apresenta o diagrama de Nyquist dos filmes de PPy/SDBS/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em solução de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

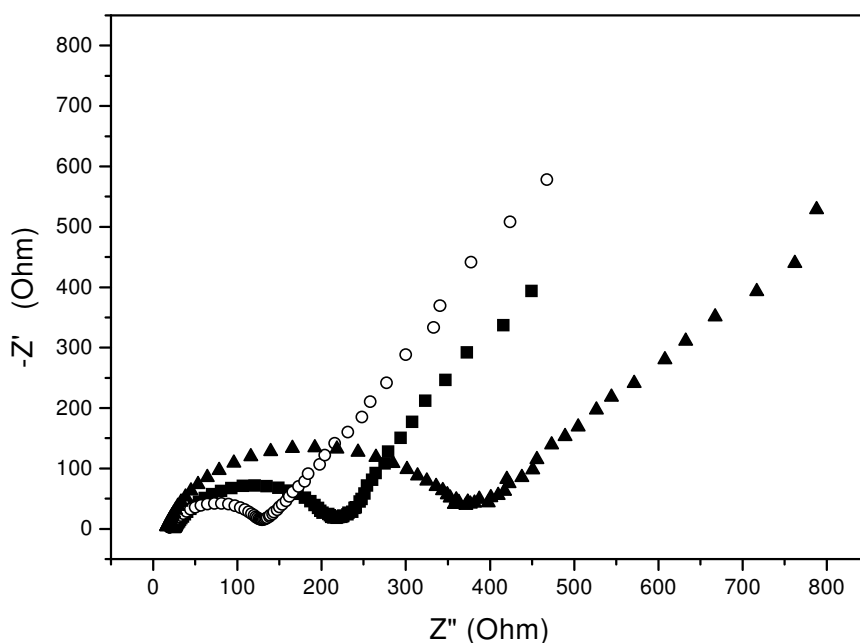


Figura I.15: EIE, em solução de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , de filmes de PPy/SDBS/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sintetizados em diferentes concentrações de Py: ( $\circ$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ )  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e ( $\blacktriangle$ )  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os diagramas mostrados na figura I.15 são característicos de filmes poliméricos<sup>xlviii</sup>, apresentando um arco capacitivo na região da alta frequência

cujo diâmetro aumenta com a concentração de pirrol, e comportamento difusional na baixa frequência.

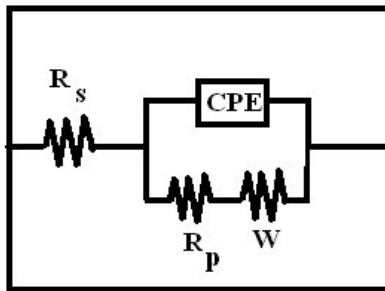


Figura I.16: Circuito equivalente (CE) obtido a partir de simulação do diagrama de Nyquist mostrado na figura I.15.

O circuito equivalente (CE) proposto para descrever os dados experimentais (figura I.16) é dado por  $R_s(Q[R_pW])$ , onde  $R_s$  representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho,  $R_p$  representa a resistência à polarização,  $Q$  é a impedância relacionada ao elemento constante de fase (CPE) e  $W$  é a impedância difusional de Warburg, relacionada a processos de transferência de massa. A impedância CPE está relacionada à rugosidade e heterogeneidades da superfície como também a processos de difusão. A impedância CPE é dada por:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)n]^{-1}$$

onde CPE representa um capacitor ideal para  $n= 1$ , um resistor para  $n= 0$ , um indutor para  $n= -1$  e, no caso de processos difusionais,  $n= 0,5$ . Os dados obtidos pela simulação do circuito equivalente são dados pela tabela I.1.



Tabela I.1: Valores obtidos por simulação do circuito equivalente, mostrado na figura I.16.

	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$W$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
0,1 mol L <sup>-1</sup> Py	19,1	1,6	0,77	121	142,9
0,2 mol L <sup>-1</sup> Py	25,9	2,1	0,80	173	100
0,4 mol L <sup>-1</sup> Py	15,5	1,2	0,83	336	166,7

A partir dos dados apresentados na tabela I.2, observa-se que o aumento da concentração do pirrol favorece a obtenção de filmes mais compactos, de menor capacitância, com maior resistência a polarização. Os baixos valores de capacitância encontrados são atribuídos à presença de uma camada interna PPy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, situada entre o PPy e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que oferece maior resistência à dissolução do metal base<sup>41</sup>. A impedância de Warburg se relaciona aos processos difusionais que ocorrem dentro dos poros do filme de PPy.

### *1.3.3.3-ELETRÓLITO DOPANTE*

Sabe-se que o tipo de dopante afeta as propriedades elétricas e morfológicas dos filmes produzidos e que os filmes de polipirrol sintetizados em meio ácido são de melhor qualidade dos que os obtidos em meio neutro e alcalino<sup>24</sup>. A eletrodeposição de polipirrol sobre alumínio realizada por Hülser e Beck<sup>41</sup> em diferentes eletrólitos mostrou que os dopantes HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> são eficientes na eletrodeposição de pirrol sobre alumínio, mas o processo de eletrodeposição bem como o filme obtido são diferentes. Shimoda e Smela<sup>xlix</sup> estudaram a eletropolimerização de PPy/SDBS em solução aquosa

para diferentes valores de pH. Eles observaram que entre pH 3 e 10 o crescimento e as propriedades eletroquímicas e mecânicas são elevadas. Segundo os autores isso é devido à imobilidade do  $\text{DBS}^-$  que parece afetar a habilidade do PPy de reagir quimicamente, prevenindo-o de tornar-se negativamente carregado através de deprotonação e/ou do ataque de espécies  $\text{OH}^-$ .

A fim de elucidar a influência do dopante e do pH, corpos de prova de Al-1100, após serem ativados galvanostaticamente, foram ciclados de  $E_i = -1,0 \text{ V}$  a  $E_r = 1,5 \text{ V}$ , a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em meio de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e: SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 6,3); ADBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,1); SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + ADBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 2,3); SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,2). As curvas voltamétricas obtidas estão mostradas na figura I.17.

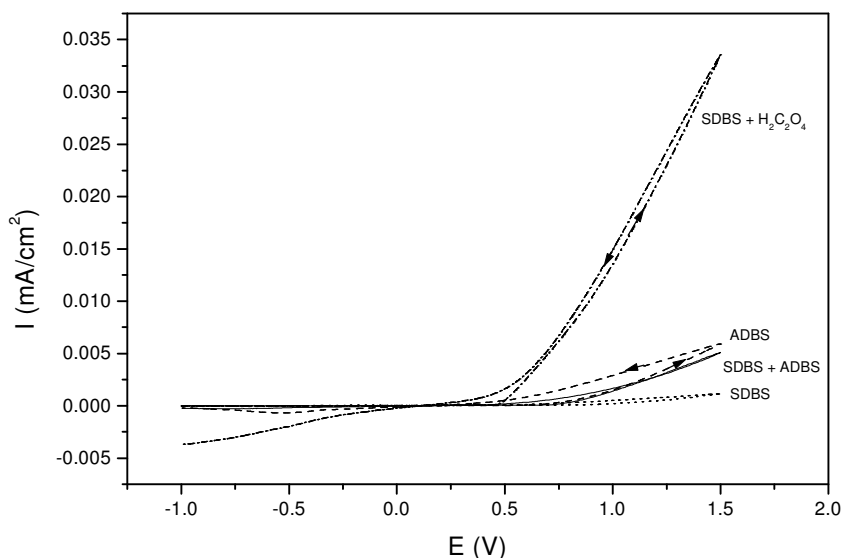


Figura I.17: CV de  $E_i = -1,0 \text{ V}$  a  $E_r = 1,5 \text{ V}$ , a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , de Al-1100 ativada galvanostaticamente em soluções de Py  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e: SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 6,3); ADBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,1); SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + ADBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 2,3); SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,2).

Observa-se pela figura I.17 que os maiores valores de densidade de corrente foram obtidos para o sistema SDBS +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , enquanto que os

menores valores são do sistema SDBS. Os baixos valores de densidade de corrente observados em meio de SDBS indicam que em meio neutro a reação de polimerização do Py é desfavorecida, já que em meio de ADBS os valores de densidade de corrente são levemente maiores. Além disso, somente para o sistema SDBS + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> observou-se visualmente, já na primeira varredura, um acentuado depósito de filme de PPy.

A figura I.18 mostra os transientes *I versus t* para filmes PPy/SDBS sintetizados potenciostaticamente, após ativação galvanostática, a 1,0 V e até 1,0 C, em meio de Py 0,4 mol L<sup>-1</sup> e: SDBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 6,3); ADBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 1,1); SDBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> + ADBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 2,3); SDBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 1,2).

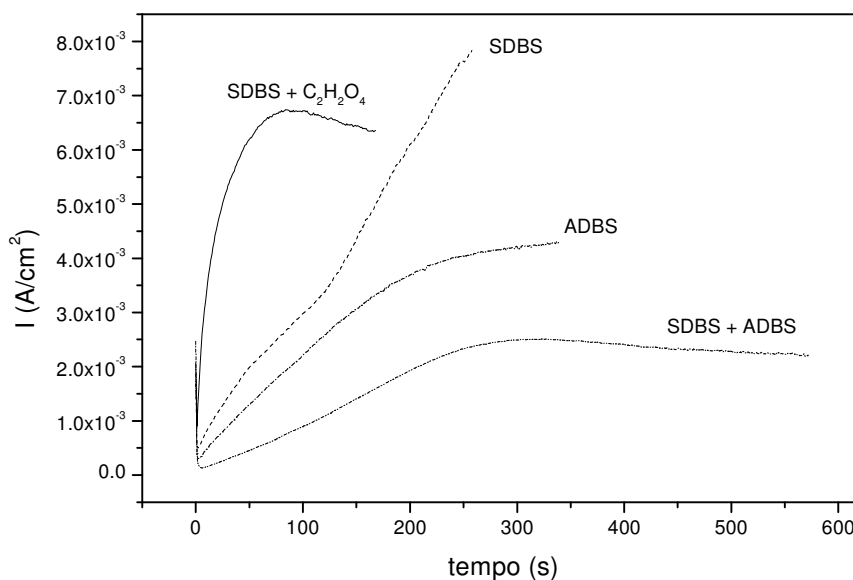


Figura I.18: Transientes *I x t* para eletropolimerização de PPy, à 1,0 V, até 1,0 C, a partir de soluções de Py 0,4 mol L<sup>-1</sup> e: SDBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 6,3); ADBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 1,1); SDBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> + ADBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 2,3); SDBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 1,2).

Para três sistemas (ADBS; SDBS + ADBS; SDBS + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), os transientes apresentam comportamento semelhante aquele mostrado na figura I.11. Dos três sistemas descritos acima, o que corresponde ao sistema SDBS +

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  é o que apresenta menor tempo de indução (66 s) e os maiores valores de corrente anódica, sendo que o filme recobriu toda a superfície metálica. Já o transiente correspondente ao sistema SDBS, após o período de indução, apresenta um acentuado crescimento da corrente que pode estar associado a um processo de dissolução anódica, visto que, diferentemente dos outros, nesse meio não se obteve um bom recobrimento do substrato pelo filme de PPy.

A partir dos resultados obtidos, vê-se que, nas condições testadas, a eletropolimerização de PPy/SDBS é favorecida em meio ácido, principalmente quando o meio é acidificado com  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Tallman e colaboradores<sup>1</sup> relatam que o ácido utilizado para ajuste de pH influencia fortemente o processo de eletropolimerização anódica do filme de PPy/pTS depositado sobre alumínio. Pelos resultados obtidos, acredita-se que o ácido oxálico minimize a ação de dissolução do alumínio pelo SDBS, favorecendo a reação de formação do polímero.

#### *1.3.3.4-CARGA-POTENCIAL*

O potencial utilizado na eletropolimerização, bem como a carga polimerização, afetam as propriedades elétricas e de adesão do filme obtido<sup>24,26</sup>. Filmes sintetizados em potenciais e carga elevados são menos condutores e facilmente se desprendem do substrato. A fim de determinar a melhor relação potencial-carga, foram sintetizados filmes em solução de Py 0,4 mol.L<sup>-1</sup> + SDBS 0,1 mol.L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>, nos potenciais de 0,8 e 1,0 V com cargas de 1,0 e 2,0 C. Os filmes obtidos foram, então, analisados por EIE em solução de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

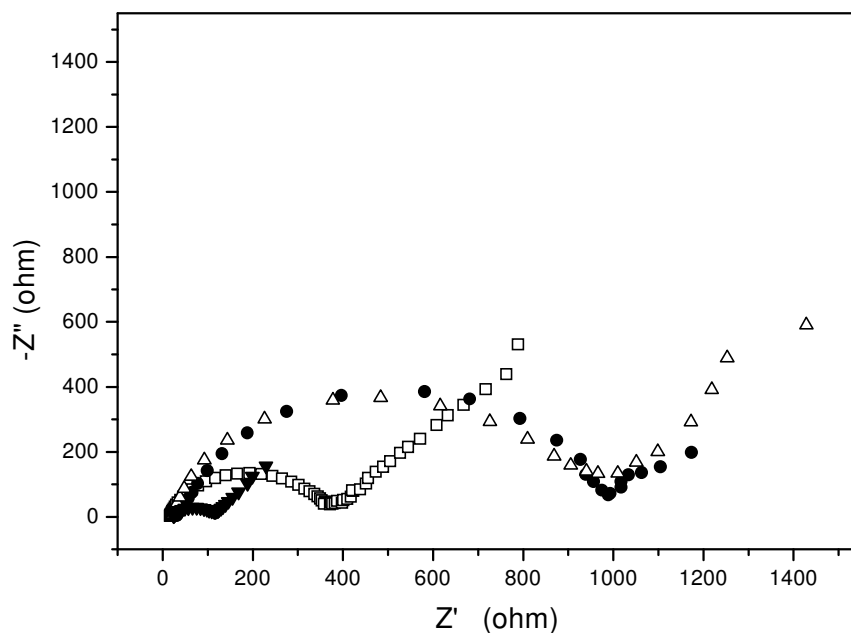


Figura I.19: Diagrama de Nyquist obtido em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  para filmes de PPy/SDBS sintetizados sobre alumínio em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  + SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ : ( $\Delta$ ) $E=1,0\text{V}$ ,  $Q=1,0\text{C}$ ; ( $\square$ )  $E=1,0 \text{ V}$ ,  $Q =2,0 \text{ C}$ ; ( $\bullet$ ) $E=0,8\text{V}$ , $Q=1,0\text{C}$ ; ( $\blacktriangledown$ ) $E=0,8\text{V}$ , $Q=2,0\text{C}$ .

A partir do diagrama de Nyquist mostrado na figura I.19 observa-se que os filmes sintetizados com carga de  $1,0 \text{ C}$  apresentam menor capacitância e maior resistência de polarização do que os sintetizados com  $2,0 \text{ C}$ , independentemente do potencial. O aumento da carga para  $2,0 \text{ C}$  acarreta um aumento da capacitância, o que indica um aumento da porosidade, resultando em uma diminuição da resistência. É possível observar, também, que para os filmes sintetizados com  $1,0 \text{ C}$  a variação no potencial de polimerização não alterou o valor da resistência de polarização e da capacitância, ao passo que com  $2,0 \text{ C}$  ocorre um efeito marcante do potencial, pois em  $1,0 \text{ V}$  a resistência de polarização aumenta acompanhada de um decréscimo da capacitância.

### *I.3.3.5-DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA*

A Lei de Faraday diz que quanto maior a carga de polimerização maior é a massa de polímero depositado sobre o eletrodo, o que leva ao espessamento do filme. Segundo Diaz<sup>li</sup> e Beck<sup>liii</sup> filmes finos de polipirrol são de coloração amarela e bastante aderentes, enquanto que filmes grossos são de coloração preta e pouco aderentes. Já a textura do filme depende de outros fatores além da carga de polimerização, mas os filmes espessos, geralmente, são mais porosos que os filmes finos.

A espessura dos filmes de polipirrol foi calculada segundo Schirmeisen e Beck<sup>liii</sup>, partir da equação,

$$d_n = Q_A \times m_e \times \rho_{Py}^{-1}$$

onde:  $Q_A$  = carga de polimerização por área de substrato ( $C/cm^2$ );  $m_e$  = equivalente eletroquímico ( $g/C$ );  $\rho_{Py}$  = densidade do polipirrol ( $1,5g/cm^3$ ).

A espessura dos filmes de PPy, formados potenciostaticamente a 1.0 V até 1,0 C, em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  + SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $H_2C_2O_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , obtida por diferença de peso, foi estimada em  $0,7 \mu m$ .

### I.3.4-DESEMPENHO DO FILME PPY/SDBS NA PROTEÇÃO CORROSIVA DA LIGA AL-1100

#### I.3.4.1-INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE

Os filmes sintetizados galvanostaticamente, potenciostaticamente e por voltametria cíclica, foram testados em solução de  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl, afim de avaliar o seu desempenho na proteção da liga Al-1100 contra a corrosão. A figura I.17 mostra o potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) vs. tempo de imersão para os filmes sintetizados nos três diferentes métodos.

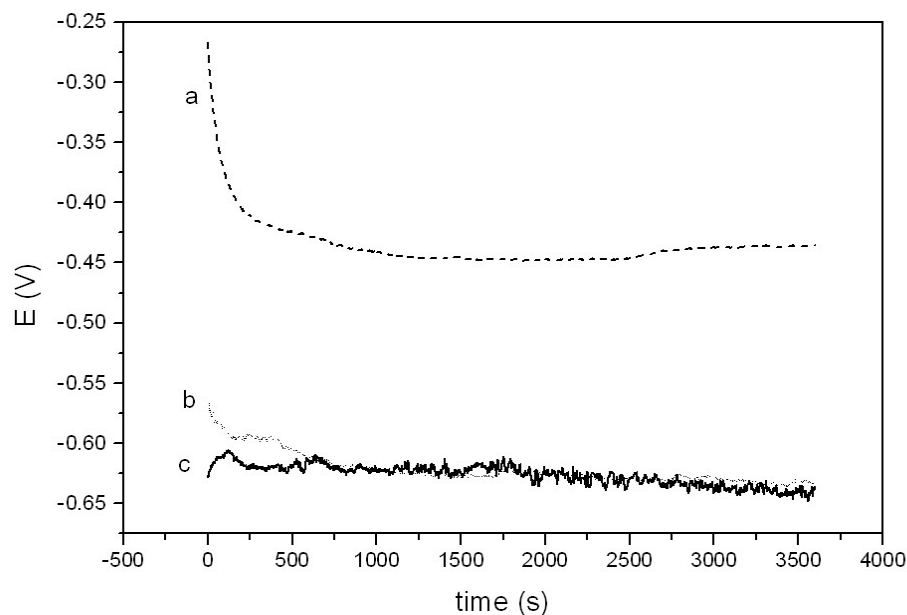


Figura I.20:  $E_{CA}$  versus tempo de imersão para os eletrodos Al/PPy/SDBS for em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl. Os filmes foram formados em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) potenciostaticamente a  $1.0 \text{ V}$ , (b) galvanostaticamente a  $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$  e (c) potenciodinamicamente a  $0.050 \text{ V s}^{-1}$  de  $-0.8$  to  $0.8 \text{ V}$  (20 ciclos);

A figura I.20 mostra que o filme sintetizado pelo método potencioestático apresenta o melhor desempenho na proteção à liga de alumínio, com um potencial de circuito aberto de 0,2 V mais positivo do que os filmes sintetizados pelos outros dois métodos.

### I.3.4.2-INFLUÊNCIA DO DOPANTE

A fim de avaliar a influência do dopante no desempenho dos filmes de PPy na proteção da liga Al-1100, foram sintetizados filmes potencioestaticamente em soluções de 0,4 mol.L<sup>-1</sup> Py e: SDBS 0,1mol L<sup>-1</sup> (pH = 6,3), ADBS 0,1mol L<sup>-1</sup> (pH = 1,1), SDBS 0,1mol L<sup>-1</sup> + ADBS 0,1mol L<sup>-1</sup> (pH = 2,3), SDBS 0,1mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1mol L<sup>-1</sup> (pH = 1,2). Após, os eletrodos foram submetidos a medidas de E<sub>CA</sub>. A figura I.21 mostra a evolução do E<sub>CA</sub> para os diferentes eletrodos testados.

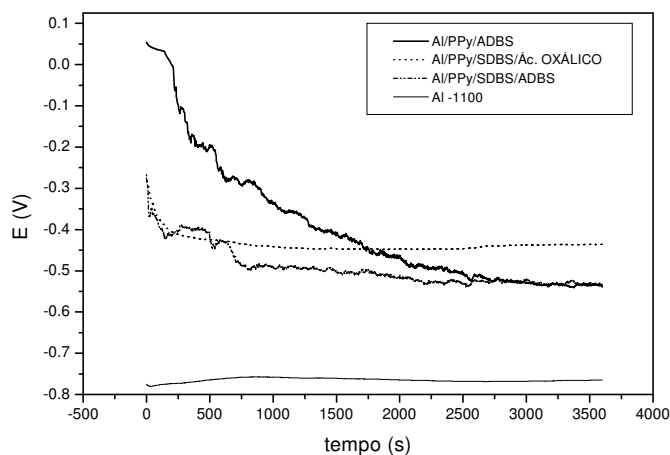


Figura I.21: Evolução do E<sub>CA</sub> para os eletrodos Al/PPy/ADBS, Al/PPy/SDBS/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al/PPy/SDBS/ADBS e para liga de Al-1100 nua. Os filmes foram sintetizados potencioestaticamente sobre a liga Al-1100, ativada galvanostaticamente, em soluções de 0,4 mol.L<sup>-1</sup> Py e: 0,1mol L<sup>-1</sup> SDBS (pH = 6,3), 0,1mol L<sup>-1</sup> ADBS (pH = 1,1), 0,1mol L<sup>-1</sup> SDBS + ADBS (pH = 2,3) 0,1mol L<sup>-1</sup> SDBS + 0,1mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (pH = 1,2).



A figura I.21 mostra que todos os eletrodos testados oferecem proteção à liga Al-1100 deslocando anodicamente o potencial em pelo menos 230 mV. O eletrodo Al/PPy/ADBS, embora apresente inicialmente altos valores de potencial, tem um decaimento acentuado até 2500s; após a taxa de queda do potencial diminui até o potencial final de -535 mV. Já os potenciais dos eletrodos Al/PPy/SDBS/ADBS e Al/PPy/SDBS/ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> começam em valores menores e apresentam um decaimento menos acentuado que o eletrodo anterior. Ao final de 3600 s, o eletrodo Al/PPy/SDBS/ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresenta melhor desempenho com potencial final de - 435 mV. Os resultados mostram que, embora o ADBS e o SDBS apresentem a mesma espécie aniônica, o comportamento dos filmes sintetizados na proteção da liga Al-1100 são diferentes. Já o ácido utilizado para baixar o pH do SDBS, parece afetar levemente o desempenho dos filmes testados.

#### *1.3.4.3-DESEMPENHODOFILMEEMMEIODE*

*NaCl e HCl*

Visto que os filmes de PPy eletrosintetizados potenciostaticamente a 1,0 V, até carga de 1,0 C, em solução contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> SDBS, 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 0,4 mol L<sup>-1</sup> Py, foram os que apresentaram melhor desempenho na proteção à corrosão da liga Al-1100, foram realizados testes complementares em meio de cloreto, no pH neutro e no pH ácido.

O desempenho dos eletrodos Al/PPy/SDBS/ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram analisados por medidas de polarização anódica e por EIE nas soluções aquosas de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>, a velocidade de varredura de 5 mA s<sup>-1</sup>.

##### *1.3.4.3.1 – Solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>*

As curvas de polarização anódica em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> para o eletrodo

Al/PPy/SDBS/  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e para liga de Al-1100 nua são mostradas na figura I.22, sendo que os parâmetros de polarização são dados na tabela I.3.

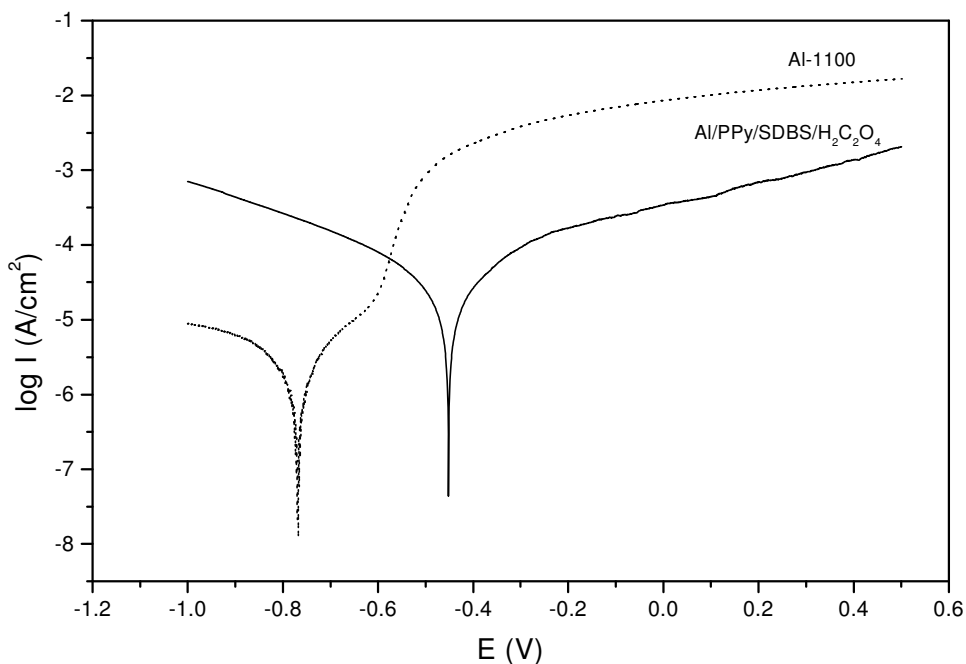


Figura I.22: Curvas de polarização anódica em solução de NaCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  para o eletrodo Al/PPy/SDBS/  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , e para liga de Al-1100 nua.

A figura I.22 mostra que o revestimento de PPy/SDBS/  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  oferece proteção à liga deslocando positivamente o potencial de corrosão em 300 mV.

A figura I.23 mostra o diagrama de Nyquist para o eletrodo Al/PPy/SDBS/  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e para liga de Al-1100 nua, em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl, em diferentes tempos de imersão

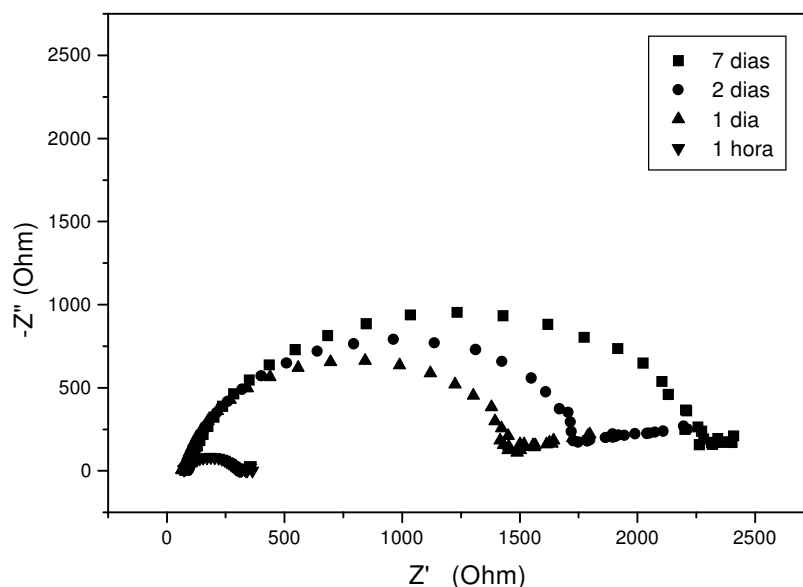


Figura I.23: Diagrama de Nyquist para o eletrodo Al/PPy/SDBS/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

O diagrama de Nyquist da figura I.23 mostra que as curvas obtidas para os eletrodos Al/PPy/SDBS/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentam um arco capacitivo na alta frequência, seguido por uma reta inclinada, na baixa frequência, relacionada a processos difusionais. Observa-se que o diâmetro do arco capacitivo, que está relacionado à resistência à polarização, aumenta com o tempo de imersão. Esse comportamento parece estar relacionado a um aumento da obstrução dos poros ou defeitos do recobrimento pelos produtos de corrosão, tornando a difusão do eletrólito mais difícil e, assim, aumentando a resistência à corrosão do substrato.

Os parâmetros obtidos das curvas de polarização (figura I.22) e os valores de  $R_p$  obtidos das curvas de EIE (figura I.23) são dados na tabela I.2.

Tabela I.2: Parâmetros de Polarização e EIS para o eletrodo Al/PPy/SDBS/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

R <sub>p</sub> (kΩ cm <sup>2</sup> )	EIE				POLARIZAÇÃO	
	1	1	2	7	E <sub>CORR</sub> (V)	I <sub>CORR</sub> (A cm <sup>-2</sup> )
	hora	dia	dias	dias		
	0,25	1,44	1,70	2,25	-0,452	2,4.10 <sup>-6</sup>

### I.3.4.3.2 – Solução de HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>

As curvas de polarização anódica em HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> para o eletrodo Al/PPy/SDBS/ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e para liga Al-1100 nua são mostradas na figura I.24, sendo que os parâmetros de polarização são dados na tabela I.3.

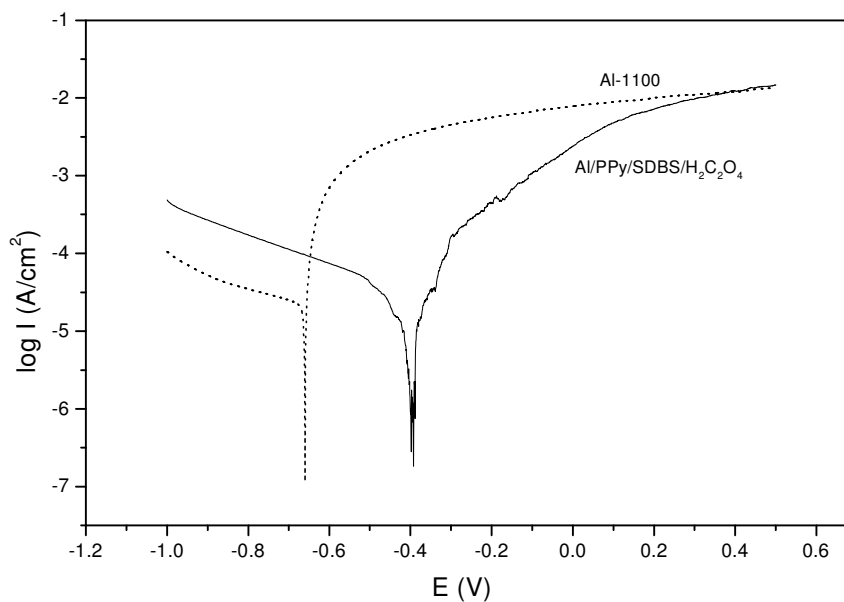


Figura I.24: Curvas de polarização anódica em HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> para o eletrodo Al/PPy/SDBS/ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e para liga Al-1100 nua.

A figura I.24 mostra que o revestimento de PPy/SDBS/  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  oferece proteção à liga deslocando positivamente o potencial em 270 mV e reduzindo a corrente anódica, sendo que a eficiência de proteção foi de 85%.

A figura I.25 mostra o Diagrama de Nyquist para o eletrodo Al/PPy/SDBS/  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em diferentes tempos de imersão em solução de HCl 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ .

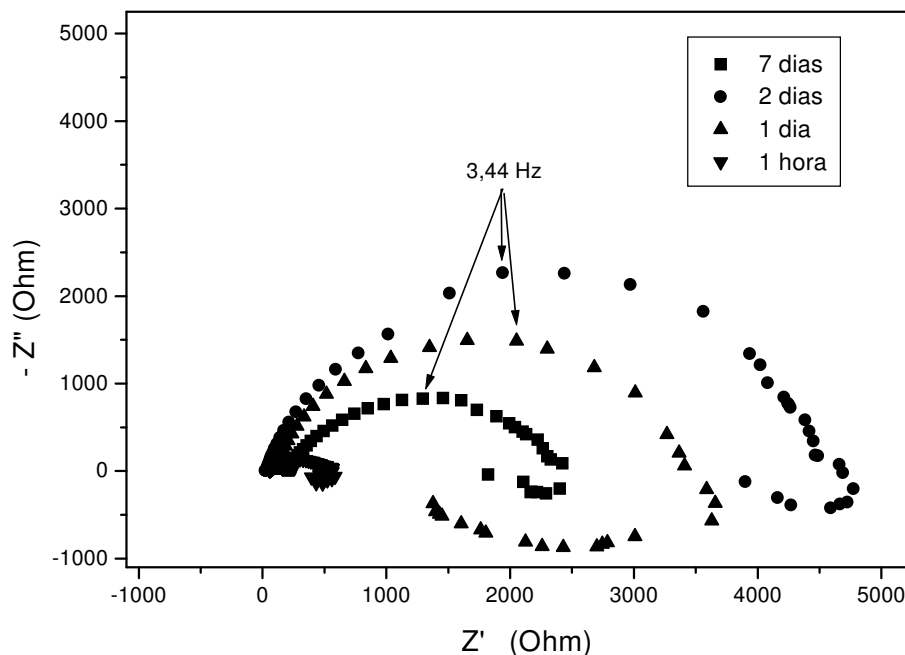


Figura I.25: Diagrama de Nyquist para o eletrodo Al/PPy/SDBS/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em solução de HCl 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ .

O diagrama da figura I.25 mostra que as curvas apresentam um arco capacitivo em um amplo espectro de frequência seguido por um arco indutivo na baixa frequência. Segundo Bazzoui e colaboradores<sup>42</sup>, esse comportamento indutivo, comumente observado em meio ácido, está relacionado a processos de relaxação no óxido devido à adsorção das espécies  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+$ . Observa-se que do início da imersão até 7 dias a frequência característica do arco capacitivo diminui de 114,3 Hz para 3,44 Hz, sendo acompanhada de um aumento da impedância total. Esse comportamento está

relacionado ao acúmulo de produtos de corrosão na superfície do eletrodo que, mesmo sob condições de acidificação localizada, permite um aumento da resistência de polarização.

Os parâmetros obtidos das curvas de polarização (figura I.24) e os valores de  $R_p$  obtidos das curvas de EIE (figura I.25) são dados na tabela I.3.

Tabela I.3: Parâmetros de Polarização e EIS para o eletrodo Al/PPy/SDBS/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e para a liga nua, em HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

$R_p$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	EIE				POLARIZAÇÃO	
	1 hora	1 dia	2 dias	7 dias	$E_{CORR}$ (V)	$I_{CORR}$ (A cm <sup>-2</sup> )
	0,45	1,50	4,40	2,10	-0,392	4,4.10 <sup>-6</sup>

## I-4. CONCLUSÕES

- A eletrodeposição de polipirrol sobre a liga Al-1100 é fortemente dependente do pré-tratamento da superfície. Entre os pré-tratamentos testados, a ativação galvanostática mostrou-se o mais eficiente, favorecendo a formação de filmes uniformes sobre a superfície da liga.
- A eletrodeposição de filmes de PPy sobre a liga Al-1100 depende das condições de síntese: filmes formados em solução de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  Py são de baixa capacitância e elevada resistência à polarização; a eletropolimerização de PPy/SDBS é favorecida em meio ácido, principalmente quando o meio é acidificado com  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; filmes sintetizados com carga de 1,0 C apresentam menor capacitância e maior resistência de polarização em relação aos filmes sintetizados com carga de 2,0 C.
- O estudo do desempenho dos filmes de PPy na proteção à corrosão da liga Al-1100, em meio neutro de cloreto, mostrou que filmes de PPy sintetizados potenciostaticamente a 1,0 V até carga de 1,0 C, em solução contendo  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  Py,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  SDBS e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ofereceram maior proteção à liga.
- Os filmes de PPy/SDBS/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ofereceram proteção a liga de alumínio tanto em NaCl quanto em HCl, embora o comportamento desses filmes tenha sido diferentes nos dois meios.

## I-5. BIBLIOGRAFIA

- 
- <sup>i</sup> Street, G. B. *Handbook of Conducting Polymers*. Skotheim, T.A. (Edt.); Marcel Dekker: New York, 1986, p 265.
- <sup>ii</sup> Patente Nº **JP2007103406-A**. TDK CORP (DENK-C).HASEGAWA, H.; HARADA, Y.
- <sup>iii</sup> Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Soavi, F. *Solid State Ionics*. **2002**, 148, 493.
- <sup>iv</sup> Hashmi, S.A.; Upadhyaya, H.M. *Solid State Ionics*. **2002**, 152–153, 883.
- <sup>v</sup> Ryu, K.S.; Kim, K.M.; Park, Y.J.; Park, N-G.; Kang, M.G., Chang, S.H. *Solid State Ionics*. **2002**, 152–153, 861.
- <sup>vi</sup> Tsai, M-L.; Chen, P-J.; Do, J-S. *J. Power Sources*. **2004**, 133, 302.
- <sup>vii</sup> Spila, E.; Panero, S.; Scrosati P. *Electrochim. Acta*. **1998**, 43, 1651.
- <sup>viii</sup> Sahin, D.; Sari, B.; Unal, H.I. *Turk J. Chem*. **2002**, 26, 113.
- <sup>ix</sup> Simoes, F.R.; Mattoso, L.H.C.; Vaz, C.M.P. *Sens. Lett*. **2006**, 4, 319
- <sup>x</sup> Malhotra, B.D.; Chaubey, A.; Singh, S.P. *Anal. Chim. Acta*. **2006**, 578, 59.
- <sup>xi</sup> Azambuja, D. S. ; Piatinicki, C. M. S. ; Hasse, E. E. S. ; Castagno, K. R. L. ; Gutierrez, S. *Sep. Sci. Technol*. **2002**, 37, 2459.
- <sup>xii</sup> Rodrigues, J.R.; Gutierrez, S.; Ibanez, J.G.; Bravo, J.L.; Batina, N. *Environ. Sci. Technol*. **2000**, 34, 2018.
- <sup>xiii</sup> Tan, C.K.; Blackwood, D.J. *Corros. Sci*. **2003**, 45, 545.
- <sup>xiv</sup> Tallman, D.E.; Spinks, G.; Dominis, A.; Wallace, G.G. *J. Solid State Electrochem*. **2002**, 6, 73.
- <sup>xv</sup> Zarras, P.; Anderson, N.; Webber, C.; Irvin, D.J.; Irvin, J.A.; Guenther, A.; Stenger-Smith, J.D. *Radiat. Phys. Chem*. **2003**, 68, 387.
- <sup>xvi</sup> Iribarren, J. I.; Cadena, F.; Liesa, F. *Prog. Org. Coat*. **2005**, 52, 151.
- <sup>xvii</sup> Armelin, E.; Oliver, R.; Liesa, F.; Iribarren, J. I.; Estrany, F.; Alemán, C. *Prog. Org. Coat*. **2007**, 59, 46.
- <sup>xviii</sup> Rosseinsky, D.R.; Morse, N.J.; Slade, R.C.T.; Hix, G.B.; Mortimer, R.J.; Walton, D.J. *Electrochim. Acta.*, **1991**, 36, 733.



- <sup>xix</sup> Song, M.-K.; Kim, Y.-T.; Kim, B.-S.; Kim, J.; Char, K.; Rhee, H.-W. *Synth. Met.* **2004**, *141*, 315.
- <sup>xx</sup> Simonet, J.; Rault-Berthelot, J. *Synth. Met.* **1989**, *33*, 2.
- <sup>xxi</sup> Diaz, A.F.; Bargon, J. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.A. (Edt.); Marcel Dekker: New York, 1986, p. 81.
- <sup>xxii</sup> Adamcová, Z.; Dempírová, L. *Prog. Org. Coat.* **1989**, *16*, 295.
- <sup>xxiii</sup> Schirmeisen, M.; Beck, F. *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 401.
- <sup>xxiv</sup> Asavapiriyant, S.; Chandler, G. K.; Gunawardena, G. A.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 229.
- <sup>xxv</sup> Shimidzu, T.; Ohtani, A.; Iyoda, T.; Honda, K. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *224*, 123.
- <sup>xxvi</sup> Warren, L. F.; Anderson, D. P. *Electrochem. Sci. Technol.* **1987**, *134*, 101.
- <sup>xxvii</sup> De Paoli, M.-A.; Peres, R.C.D.; Panero, S.; Scrosati B. *Electrochim. Acta.*, **1992**, *37*, 1173.
- <sup>xxviii</sup> Cheung, K.M.; Bloor, D.; Stevens, G.C. *Polymer*, **1988**, *29*, 1709.
- <sup>xxix</sup> Ferreira, C.A.; Aeiych, S.; Aaron, J.J.; Lacaze P.C. *Electrochim. Acta.* **1996**, *41*, 1801.
- <sup>xxx</sup> Bazzaoui, M.; Martins, J.I.; Reis, T.C.; Bazzaoui, E.A.; Nunes, M.C.; Martins L. *Thin solid Films.* **2005**, *485*, 155.
- <sup>xxxi</sup> Jonas, F.; Heywang, G. *Electrochim. Acta.* **1994**, *39*, 1345.
- <sup>xxxii</sup> Cotton, F.A.; *Advanced Inorganic Chemistry*; John Wiley: Nova Iorque, 1999, p 920.
- <sup>xxxiii</sup> Vargel, C.; *Corrosion of Aluminium*; Elsevier: 2004, p 113.
- <sup>xxxiv</sup> Twite, R.L.; Bierwagen, G.P. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *33*, 91.
- <sup>xxxv</sup> Deberry, D.W.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1022.
- <sup>xxxvi</sup> Ahmad, N.H.; Macdiarmid, A.G. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1987**, *32*, 548.
- <sup>xxxvii</sup> Biallozor, S.; Kupniewska, A. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 443

- 
- <sup>xxxviii</sup> Khalkhali, R.A. *Russ. J. Electrochem.* **2005**, *41*, 950
- <sup>xxxix</sup> Conroy, K.G.; Breslin, C.B. *Electrochim. Acta.* **2003**, *48*, 721.
- <sup>xl</sup> Breslin, C.B.; Fenelon, A.M.; Conroy, K.G. *Materials and Design.* **2005**, *26*, 233.
- <sup>xli</sup> Hülser, P.; Beck, F. *J. of Appl. Electrochemistry.* 1990, *20*, 596.
- <sup>xlii</sup> Bazzaoui, M.; Martins, J.I.; Costa, S.C.; Bazzaoui, E.A.; Reis, T.C.; Martins, L. *Electrochim. Acta.* **2006**, *51*, 2417.
- <sup>xliii</sup> D.E. Tallman, C. Vang, G.G. Wallace, G.P. Bierwagen, J. *Electrochem. Soc.* 149 (2002) C173.
- <sup>xliv</sup> Saidman, S.B.; Vela, M.E.; *Thin Solid Films*, **2005**, *493*, 96.
- <sup>xlv</sup> Naoi, K.; Takeda, M.; Kanno, H.; Sakakura; Shimada, A. *Electrochim. Acta*, 2000, *45*, 3413.
- <sup>xlvi</sup> Saidman, S.B.; Bessone, J.B. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *521*, 87.
- <sup>xlvii</sup> Saidman, S.B.; Velam M.E. *Thin Solid Films*, **2005**, *493*, 96.
- <sup>xlviii</sup> Musiani, M.M. *Electrochim. Acta.* **1990**, *35*, 1665.
- <sup>xlix</sup> Shimoda, S.; Smela, E. *Electrochim. Acta.* **1998**, *44*, 219.
- <sup>l</sup> Tallman, E.; Dewald, M.P.; Vang, C.; Wallace, G.G.; Bierwagen, G.P. *Curr. Applied Physics.* **2004**, *4*, 137.
- <sup>li</sup> Diaz, A.F.; Castillo, J.I.; Logan, J.A.; Lee, W.-Y. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *129*, 115.
- <sup>lii</sup> Beck, F. *Electrochim. Acta*, **1988**, *33*, 839.
- <sup>liii</sup> Schirmeisen, M.; Beck, F. *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, *19*, 401.



**ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE  
POLIPIRROL/MONTMORILONITA SOBRE  
PLATINA E AI-1100**

Revisão Bibliográfica	55
Experimental	69
Resultados e Discussão	72
Conclusões	100
Bibliografia	101

## II-1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A preparação de compósitos derivados de polímeros com sólidos inorgânicos tem sido de grande interesse nos últimos anos, já que os materiais obtidos apresentam novas estruturas e propriedades que possibilitam um grande número de aplicações tecnológicas, por exemplo como componentes e dispositivos nas indústrias automotiva e aeroespacial. No entanto, a restrita dimensão das fases envolvidas (micrométricas), a diferença de energia superficial e de elasticidade entre a matriz polimérica e as cargas inorgânicas induzem a um decréscimo de propriedades como resistência e rigidez.

O desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia, permitiu a síntese de compósitos de polímeros com materiais de dimensões de ordem nanométrica, chamados nanocompósitos. Os nanocompósitos caracterizam-se por apresentarem excelentes propriedades físicas, apesar das baixas concentrações de nanomateriais utilizadas, sendo fabricados e processados de modo similar aos compósitos poliméricos convencionais<sup>liviv</sup>.

A síntese e a aplicação de materiais nanoestruturados de polímeros com argilas tem atraído a atenção de muitos pesquisadores, visto que apresentam características como: propriedades mecânicas elevadas; maior estabilidade térmica; reduzida permeabilidade a gás; reduzida inflamabilidade; maior condutância iônica; transparência ótica; maior biodegradabilidade do polímero<sup>livvii</sup>.

A fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita. Essa argila caracteriza-se por ser de origem natural, de elevada razão de aspecto, de boa capacidade de delaminação, de alta resistência a solventes e estabilidade térmica (importante nos processos de polimerização e de extrusão), fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada.

O estudo de nanocompósitos começou no final da década de 80, com a síntese e caracterização de nanocompósitos de Nylon-6/Montmorilonita desenvolvidas pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota, no Japão<sup>lviii</sup>. Os pesquisadores observaram que, mesmo empregando baixas concentrações de nanoargila, houve uma melhora significativa das propriedades térmicas e mecânicas do material. Uma larga variedade de polímeros vem sendo usada na preparação de nanocompósitos polímero-argila<sup>lix</sup>: polímeros vinílicos, como o polimetacrilato de metila e poliestireno; polímeros de condensação, como Nylon 6 e policarbonato; poliolefinas, como o polipropileno e o polietileno, e os polímeros condutores, como a polianilina e o polipirrol.

Particularmente, o desenvolvimento de nanocompósitos de polímeros condutores e argilas permitem obter materiais com propriedades superiores às do polímero puro, tais como aumento da estabilidade mecânica; aumento da estabilidade térmica e maior controle da condutividade elétrica.

Compósito de polipirrol / montmorilonita (PPy/MT) é um sistema no qual a cadeia polimérica está inserida entre as camadas do silicato, resultando numa multicamada bem ordenada. O estudo desse sistema tem levado alguns pesquisadores a sugerir a sua aplicação como eletrodos para eletrocatalise, baterias e capacitores, sensores para eletroanálise, aditivo para fluídos reológicos e para matrizes poliméricas não condutoras e na proteção contra a corrosão.

Embora muitos autores tenham preparado compósitos de PPy/MT por métodos químicos, a síntese eletroquímica apresenta-se como uma técnica que proporciona a obtenção do filme bem como a sua caracterização preliminar por técnicas eletroquímicas.



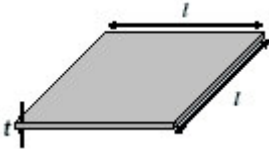
O trabalho desenvolvido tem por objetivo sintetizar e caracterizar filmes PPy/MT eletrosintetizados sobre Pt, bem como avaliar o caráter protetor desses filmes quando eletrosintetizados sobre a liga Al-1100.

### II.1.1-NANOCOMPÓSITO POLÍMERO/ARGILA

Em geral, nanocompósitos são materiais que apresentam uma fase em escala nanométrica dispersa em uma fase polimérica. As propriedades dos nanocompósitos são bastante influenciadas pela escala de tamanho do nanomaterial, bem como pelo grau de mistura entre as duas fases.

Os materiais em escala nanométrica (nanomaterial) apresentam uma larga área superficial para um dado volume<sup>lx</sup>. Dependendo de quantas dimensões na ordem do nanômetro as partículas dispersas apresentam, os nanomateriais são classificados em três tipos. A tabela II.1 mostra a classificação dos nanomateriais.

Tabela II.1: Tipos de nanomateriais; classificação em relação ao nº de dimensões na ordem do nanômetro.

Tipo	Nº de dimensões	Geometria	Exemplos
Nanopartículas	3		Carbono preto, Sílica, Óxido de titânio, Alumina, etc.
Nanofibras e Nanotubos	2		Nanotubos de carbono
Nanocamadas	1		Argilas

Dentre os nanomateriais listados na tabela II.1, as argilas têm sido bastante utilizadas como nanocargas visto que apresentam uma elevada relação de aspecto (comprimento/espessura), 30-1000, o que favorece as interações químicas e físicas e a sua dispersão na matriz polimérica. Além disso, as nanoargilas podem ser encontradas na natureza (montmorilonita, hectorita, saponita) ou podem ser sintetizadas (fluorhectorita, fluoromica, vermiculita e outros) e sua química de intercalação vem sendo estudada há muito tempo.

A combinação da nanoargila com um polímero resulta num compósito com estrutura e propriedades específicas e dependentes da natureza da argila, da matriz polimérica e do método de preparação<sup>xi</sup>. Assim, quando uma argila é associada com um polímero é possível obter três diferentes tipos de estruturas de nanocompósitos de polímero-argila (figura II.1).

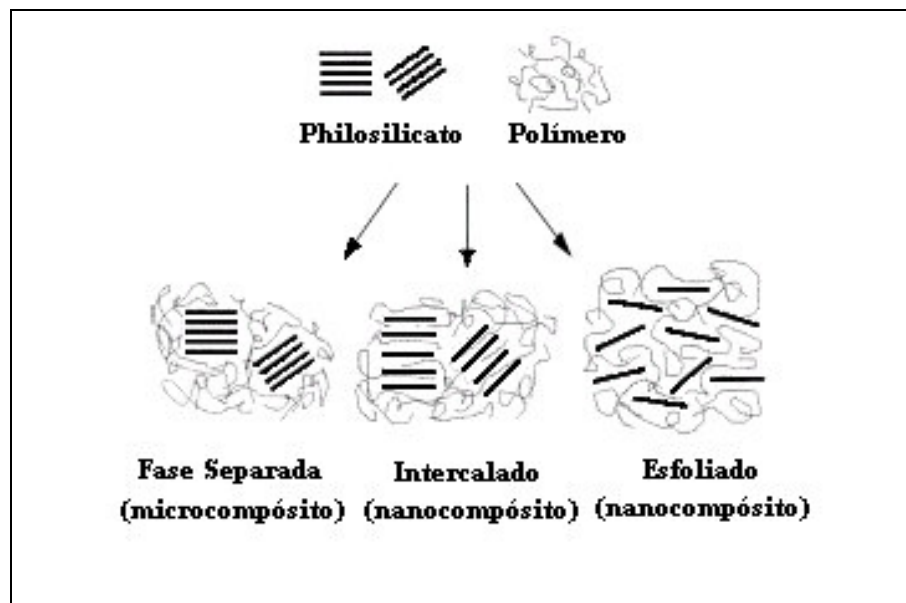


Figura II.1: Esquema dos tipos de estruturas de compósitos polímero-argila<sup>5</sup>.



A figura II.1 mostra que um nanocompósito polímero-argila pode apresentar as seguintes estruturas:

- *Microcompósito de fase separada*: quando o polímero é incapaz de intercalar entre as galerias.
- *Intercalada*: estrutura na qual uma (algumas vezes mais de uma) simples cadeia estendida de polímero está intercalada entre as camadas de silicato resultando numa morfologia de multicamadas bem ordenada construída com camadas poliméricas e inorgânicas alternadas.
- *Esfoliada ou delaminada*: quando as camadas de silicato estão completamente e uniformemente dispersadas numa matriz polimérica contínua.

A figura II.2 mostra os tipos de estruturas formadas pelos polímeros-filosilicatos através das técnicas (A) Difração de Raio-X (XRD) e (B) Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

A partir da figura II.2-A é possível observar que, quando há intercalação de cadeias poliméricas na estrutura cristalina da argila, aumenta o espaçamento entre as camadas dessa, resultando num deslocamento do pico de difração para valores de baixo ângulo. Quando há esfoliação da argila, isto é, quando o espaçamento entre as camadas é muito grande ou a estrutura não está organizada, não se observam picos de difração. Podem existir, ainda, estruturas intermediárias às duas anteriores que conduzem ao desdobramento do pico de difração ou ao alargamento do mesmo. A TEM (figura II.2-B) permite visualizar as diferentes estruturas formadas pelos nanocompósitos.

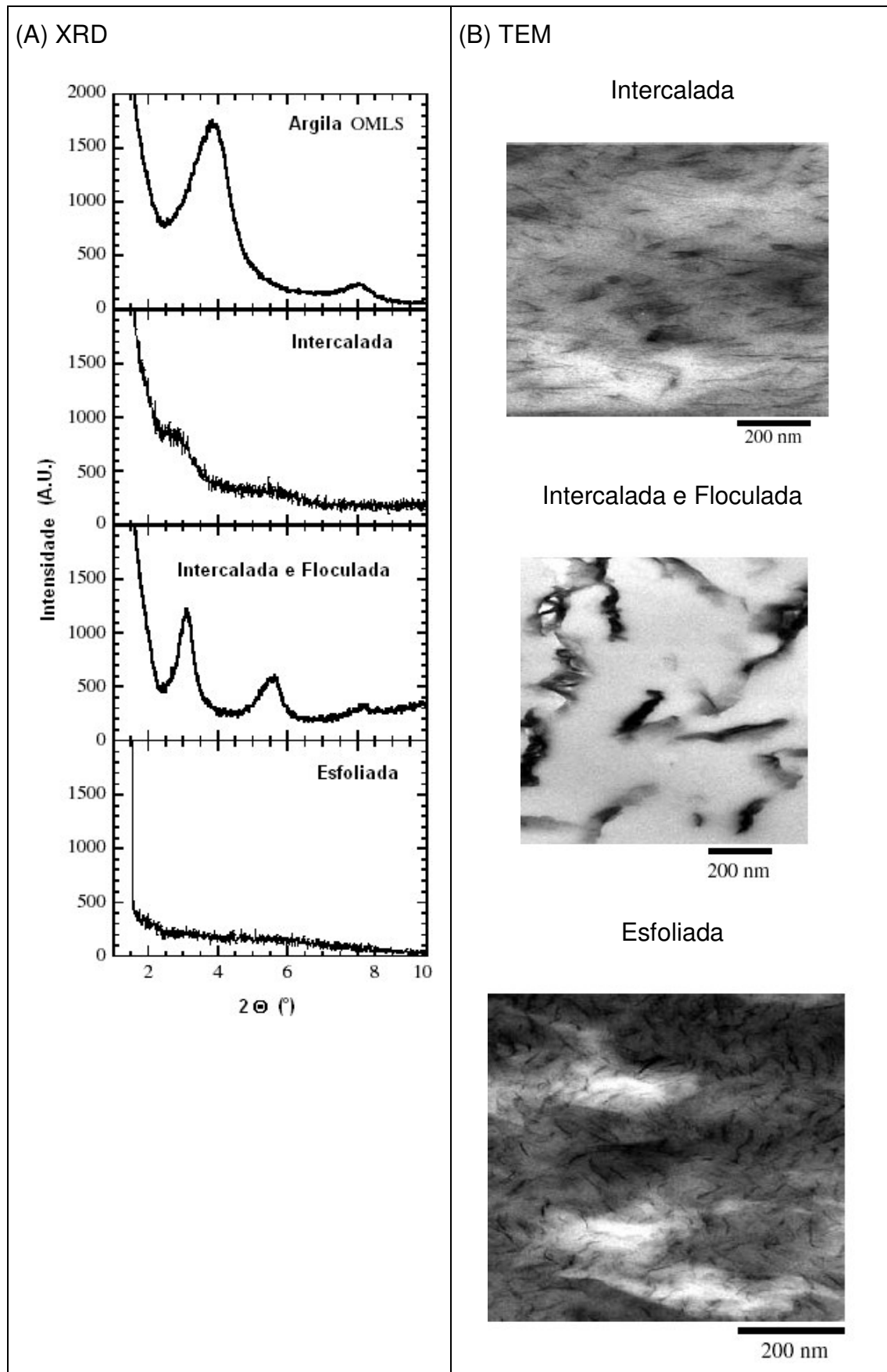


Figura II.2: Técnicas utilizadas na determinação de estruturas de nanocompósitos polímero-argila<sup>6</sup>. (A) XRD; (B) TEM.

### II.1.1.1-TÉCNICAS EMPREGADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS

A caracterização da estrutura dos nanocompósitos é importante para compreender as suas propriedades físicas e mecânicas. A investigação da estrutura de nanocompósitos permite determinar como as nanopartículas interagem com a matriz polimérica, as múltiplas morfologias e as diferentes fases presentes.

O rápido desenvolvimento da nanotecnologia e dos nanomateriais, impulsionaram o aparecimento de novas técnicas de caracterização de nanoestruturas<sup>lxii</sup>. A crescente utilização desses materiais pela indústria, requer um contínuo controle da qualidade do produto através de técnicas adequadas a análise das nanoestruturas e suas propriedades. Dentre muitas técnicas, destacam-se:

- Difração de Raio-X (XRD): é uma técnica usual para estudo da estrutura de nanocompósitos, visto que, a partir da relação de Bragg,

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

(sendo  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação,  $d$  = distância entre as camadas e  $\theta$  = ângulo de difração de Bragg) é possível determinar a posição do pico de difração e parâmetros como a distância entre as camadas, o tamanho dos cristais, o grau de cristalização e etc.

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): permite uma análise qualitativa da estrutura interna, da distribuição espacial das várias fases presentes, bem como visualizar os defeitos da estrutura. Entretanto, essa técnica requer um preparo de amostra bastante trabalhoso, visto que se deve assegurar que a porção analisada seja uma seção transversal representativa do nanocompósito.

- Microscopia de Força Atômica (AFM): essa técnica é utilizada para mapear e observar como os átomos se organizam na superfície do material. Os átomos individuais de uma superfície atraem ou repelem a finíssima ponta em forma de pirâmide do microscópio de força atômica na medida em que ela se move acima deles, revelando sua presença. A intensidade dessa força depende da distância entre a ponta e o átomo.
- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR): essa técnica permite determinar os grupos funcionais de um dado material. Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos originam bandas mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos funcionais que permite a obtenção de informações úteis para a identificação de estruturas, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM): é uma técnica muito versátil, sendo usada rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente. Comparada com a TEM a grande vantagem da SEM está na facilidade de preparação das amostras. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA): nas técnicas de análise térmica acompanha-se a variação de uma

propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação, enquanto que a amostra é submetida a uma programação de temperatura. A TGA acompanha a variação da massa da amostra em função da programação de temperatura, sendo que a resposta perda/ganho de massa é essencialmente quantitativa. A partir dessa análise é possível determinar a estabilidade e as propriedades térmicas do material – decomposição. A DSC é uma técnica quantitativa que acompanha a variação da energia entre a amostra e um material inerte de referência. Essa análise permite determinar as entalpias dos processos, a pureza, a estabilidade, a percentagem de cristalinidade, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a cinética de reação e outros.

### *II.1.1.2-TÉCNICAS EMPREGADAS PARA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS*

Dos diversos métodos propostos para preparação de nanocompósitos de polímero-argila, destacam-se:

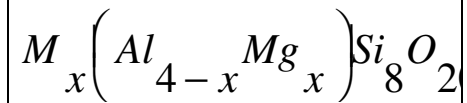
- *Esfoliação – Adsorção*: o silicato é esfoliado usando um solvente no qual o polímero é solúvel. Quando o solvente é evaporado, o polímero é adsorvido entre as placas delaminadas.
- *“In situ” Polimerização Intercalativa*: o silicato é inchado dentro da solução do monômero a fim de que a formação do polímero ocorra entre as lâminas intercaladas.
- *Intercalação por Fusão*: o silicato é misturado com a matriz polimérica no estado fundido e o polímero move-se lentamente no espaço entre as camadas, formando um nanocompósito.
- *Template Synthesis*: nessa técnica, os silicatos são formados *in situ* numa solução aquosa contendo o polímero. O polímero auxilia na

---

nucleação e crescimento do cristal inorgânico, ficando preso no interior das camadas à medida que elas crescem.

### II.1.2-MONTMORILONITA

Montmorilonita é um silicato da família dos 2:1 filosilicatos de fórmula geral



onde M = cátion monovalente e x = grau de substituição isomorfa.

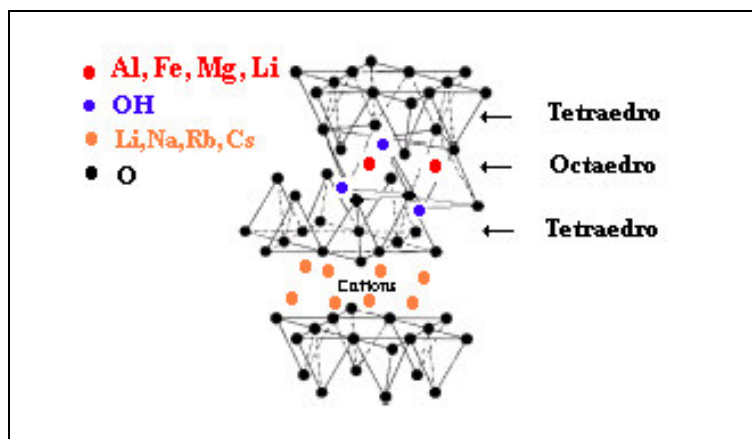


Figura II.3: Estrutura dos 2:1 Filossilicato

Sua estrutura cristalina, mostrada na figura II.3, consiste de camadas bidimensionais onde uma camada octaédrica central, de alumina ou magnésia, está ligada pela ponta a tetraédros de sílica externos, de modo que os íons de oxigênio da camada octaédrica pertencem também à camada tetraédrica. Essas camadas organizam-se para formar pilhas com um *gap* de van der Waals regular entre elas chamada de *camada interna* ou *galeria*. A espessura da camada é da ordem de 1 nm e a dimensão lateral dessas camadas podem variar de 300 à ordem de micrômetro, dependendo do silicato<sup>lxiii</sup>.

Substituições isomórficas no interior das camadas (por exemplo, Al<sup>3+</sup> substituído por Mg<sup>2+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>, ou Mg<sup>2+</sup> substituído por Li<sup>+</sup>) geram cargas

negativas que são contrabalançadas por cátions alcalinos ou alcalinos-terrosos situados nas galerias. Como as forças que mantêm as pilhas unidas são relativamente fracas, a intercalação de moléculas pequenas entre as camadas é fácil.

A fim de tornar esses filosilicatos hidrofílicos mais organofílicos, os cátions hidratados da camada interna podem ser trocados por surfactantes catiônicos, como cátions alquilamônio ou alquilfosfônio primário, secundário, terciário e quaternário (figura II.4).

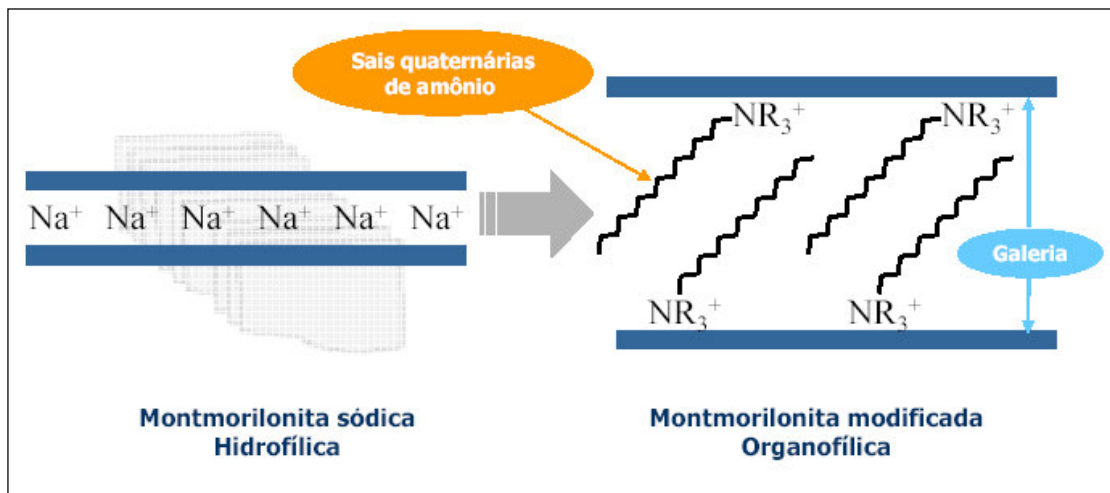


Figura II.4: Representação esquemática da substituição de cátions  $\text{Na}^+$  por cátions alquilamônio na estrutura da montmorilonita.<sup>lxiv</sup>

A figura II.4 mostra que as cadeias de sais quaternários de amônio se intercalam entre as camadas da argila, resultando num aumento do espaçamento entre as camadas. A argila, assim modificada, apresenta energia superficial menor sendo mais compatível com polímeros orgânicos, favorecendo a intercalação do polímero dentro das galerias da estrutura cristalina.



### II.1.3-COMPÓSITO POLÍMERO CONDUTOR/MONTMORILONITA (PC/MT)

Muitos autores têm-se dedicado a estudar métodos de preparação e a caracterizar as propriedades de nanocompósitos formados por polímeros condutores (PC) e argilas visando o desenvolvimento de nanomateriais eletroativos e de maior estabilidade. Dentre os materiais mais estudados destacam-se aqueles que empregam polímeros condutores como a polianilina (Pan) e o polipirrol (PPy) e a argila montmorilonita (MT).

Como mostra a literatura<sup>lxxv, lxxvi, lxxvii, lxxviii, lxxix, lxxx, lxxxi, lxxxii, lxxxiii, lxxxiv, lxxxv</sup>, a maioria dos compósitos de PC/MT tem sido preparados por métodos químicos. Kim e colaboradores<sup>lxxxvi</sup> sintetizaram filmes de polipirrol/montmorilonita sódica (PPy/MT-Na) pelo método de polimerização via emulsão invertida, usando o ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS) como emulsificante e dopante e peroxissulfato de amônio como oxidante. A obtenção de um nanocompósito por intercalação foi confirmada por análises de XRD e FT-IR. O nanocompósito apresentou condutividade menor que a do PPy puro numa larga faixa de temperatura. Quando disperso em óleo, o nanocompósito apresentou propriedades reológicas.

Embora muitos autores tenham preparado compósitos de PC/MT por métodos químicos a síntese eletroquímica vem sendo utilizada por alguns autores visando à possibilidade de emprego desses materiais na confecção de eletrodos e sensores<sup>lxxxvii, lxxxviii, lxxxix, lxxxx</sup>. A polimerização eletroquímica apresenta a vantagem de disponibilizar o compósito na forma de um filme, facilmente removível do meio reacional, que pode ser facilmente caracterizado por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas *in situ*.

A síntese eletroquímica de compósitos de PPy/MT-Na foi proposta por Liu e colaboradores<sup>lxxxxi</sup> devido à facilidade de obtenção de um filme com elevada condutividade e estabilidade ao ar. Os filmes foram eletropolimerizados potenciostaticamente sobre eletrodo de ouro em meio de

LiClO<sub>4</sub>. Os autores relatam que o processo de nucleação e crescimento do compósito é diferente do PPy puro. A incorporação da argila propiciou a obtenção de um compósito com morfologia mais densa e compacta, o que resultou numa maior estabilidade térmica. A condutividade do compósito é 20 vezes maior do que a do PPy puro, visto que a formação de um microcompósito de estrutura compacta favorece o deslocamento de elétrons.

As propriedades elétricas e mecânicas dos nanocompósitos de PC/MT tem sido intensamente investigada por muitos pesquisadores. No entanto, poucos têm estudado as características protetoras contra a corrosão de metais oxidáveis desses nanomateriais. Em duas pesquisas recentes, Chang e colaboradores<sup>lxxxii,lxxxiii</sup> observaram, através de medidas eletroquímicas para avaliação da corrosão, um aumento do efeito anticorrosivo de uma série de nanocompósitos de Pan/MMT-Na<sup>+</sup> e Pan/MMT-modificada. Os revestimentos de Pan/MMT-Na<sup>+</sup>, mesmo com baixas concentrações de argila, mostraram melhor desempenho contra a corrosão em soluções de NaCl 5% em peso do que o revestimento de Pan/MMT-modificada. Esse filme, quando testado em diferentes temperaturas, mostrou que o caráter protetor do filme e a condutividade aumentam com a temperatura.

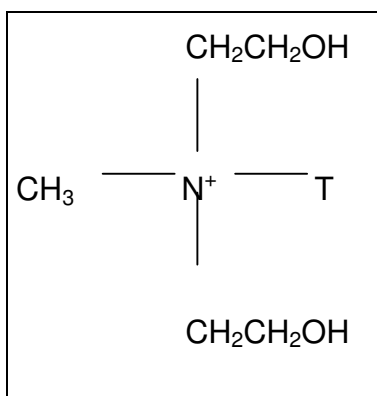
Yeh e colaboradores<sup>lxxxiv</sup> dedicaram-se a estudar a ação protetora de filmes PPy/MT contra a corrosão do aço. Os filmes foram sintetizados por polimerização oxidativa com peroxissulfato de amônio como oxidante e SDBS como dopante, na presença de montmorilonita modificada com íons alquilamônio. Os compósitos foram caracterizados por FT-IR, XRD, TEM, DSC, TGA, UV-VIS e por medidas de condutividade pelo método dos quatro pontos. A proteção contra a corrosão foi avaliada através de medidas de polarização. Os resultados mostraram que há formação de um nanocompósito de estrutura mista esfoliada-intercalada-floculada. O nanocompósito, quando comparado com o PPy puro, apresentou aumento na temperatura de decomposição (TGA) e aumento da Tg (DSC). Já a condutividade e a viscosidade são menores do que a do PPy puro. O nanocompósito, mesmo em baixas concentrações de argila, apresentou melhor proteção contra corrosão do que o PPy puro.

## II.2-EXPERIMENTAL

Corpos de prova da liga Al-1100, com 1 cm<sup>2</sup> de área exposta, ou uma placa de platina, com 9 cm<sup>2</sup> de área exposta, foram utilizados como eletrodo de trabalho. Rede de platina e eletrodo de calomelano saturado foram empregados, respectivamente, como eletrodo auxiliar e eletrodo de referência.

Para as medidas eletroquímicas e SEM os filmes foram sintetizados sobre a liga Al-1100, sendo o eletrodo pré-tratado por ativação galvanostática, até carga de 1 C cm<sup>-2</sup>. Para as demais medidas os filmes foram sintetizados sobre Pt até carga de 5 C cm<sup>-2</sup>.

Foram usados dois tipos de argilas: Montmorilonita-Na (MT-Na) e Montmorilonita-30B (MT-M). Nessa última, o cátion Na<sup>+</sup> é substituído por um cátion de amônio quaternário de estrutura,



onde T é uma cadeia com grande número de carbonos.

A argila, na concentração de 1 e 5% em peso de monômero, foi dispersa em água deionizada e colocada sob agitação magnética por 24 horas. Após, foram adicionados o pirrol e o dopante dodecilbenzenosulfonato de sódio, sendo dissolvidos sob agitação magnética por 12 horas em banho de gelo. O pH = 1,2 foi ajustado com ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou hidróxido de sódio (NaOH). Posteriormente, foi realizada a eletropolimerização potencioestática a

1,0 V sob agitação magnética e em presença de oxigênio. Na seqüência, o eletrodo com o filme formado foi retirado da célula, lavado com água deionizada e deixado em presença de ar, na temperatura ambiente, até a realização das medidas de caracterização.

Filmes puros de PPy foram preparados nas mesmas condições, mas sem a adição de argila na solução de polimerização.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados no aparelho AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2 system, na temperatura ambiente (24° C) e na presença de ar.

As medidas de ECA e TAFEL foram realizadas em solução de 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl. As curvas de EIE foram realizadas na faixa de frequência de 100 KHz -10 mHz e com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV, em soluções de 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl e 0,05 mol L<sup>-1</sup> de oxalato de potássio (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

A morfologia dos filmes foi determinada por medidas de microscopia eletrônica de varredura no microscópio de marca JEOL – JESM 6060 a 15kV.

A distribuição das argilas no filme foi determinada por microscopia eletrônica de transmissão, utilizando o microscópio de marca JEOL – JEM 1200ExII a 120 kV. Para essa análise, os filmes foram encapsulados em resina epóxi e, posteriormente, sofreram ultramicrotomia até a espessura de 30-60 nm. Os cortes obtidos foram recolhidos sobre tela de cobre de 100 mesh e, após, levados para análise.

As medidas de Difração de Raio-X dos filmes foram realizadas no aparelho de marca Siemens a 40 kV e 30 mA.

As propriedades estruturais e ópticas dos filmes PPy/MT foram determinadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, no espectrômetro de marca Shimadzu, modelo FT-IR 8300. Os filmes foram moídos com brometo de potássio (KBr) até a obtenção de um pó fino. O pó obtido foi prensado, para formação de uma pastilha e, posteriormente, analisado na faixa de 500 a 2000 cm<sup>-1</sup>.

A análise térmica dos filmes foi realizada por Análise Termogravimétrica e por Calorimetria Exploratória Diferencial velocidade de aquecimento de 20°C/min e sob fluxo de 40-60 mL min<sup>-1</sup> de nitrogênio. As análises de TGA foram realizadas em aparelho da TA Instruments Q-50, na faixa de temperatura de 50 a 800°C. As análises de DSC foram realizadas no aparelho da TA Instruments DSC 2010, na faixa de temperatura de 25 a 190 °C.

Os valores de condutividade dos filmes foram determinados, indiretamente, através da técnica de medida da resistividade por eletrodo de quatro pontas. Essa técnica consiste em colocar o filme em contato com um eletrodo de quatro pontas que se encontra ligado a uma fonte de corrente e a um voltímetro<sup>lxxxv</sup> (ECB M-20). Assim, através de dois eletrodos, foi aplicado ao filme uma corrente (I) de 1 mA, enquanto que através dos outros dois eletrodos foi medida a diferença de potencial ( $\Delta V$ ) desenvolvida pelo filme. A partir dos valores de I e ( $\Delta V$ ) é possível calcular a resistividade ( $\rho$ ) pela seguinte equação,

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{\Delta V}{I} \cdot d_n$$

sendo que,  $d_n$  é a espessura do filme. A espessura foi medida com um micromêtro. A condutividade do filme pode, então, ser calculada como,  $\sigma = 1/\rho$ .

## II-3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### II.3.1- PPy/SDBS/MONTELETROSÍNTETIZADO SOBRE PLATINA

#### II.3.1.1- SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO FILME PPy/SDBS/MT

Os filmes de PPy/SDBS/MT foram eletropolimerizados potenciostaticamente a 1,0 V, até carga de  $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ , em solução de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de Py,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  SDBS,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e MT-Na ou MT-M, em diferentes concentrações, sobre eletrodo de Pt. A figura II.5 mostra os transientes  $I$  versus  $t$  para a eletropolimerização potencioestática dos filmes PPy e PPy/SDBS/MT 5 % p/p.

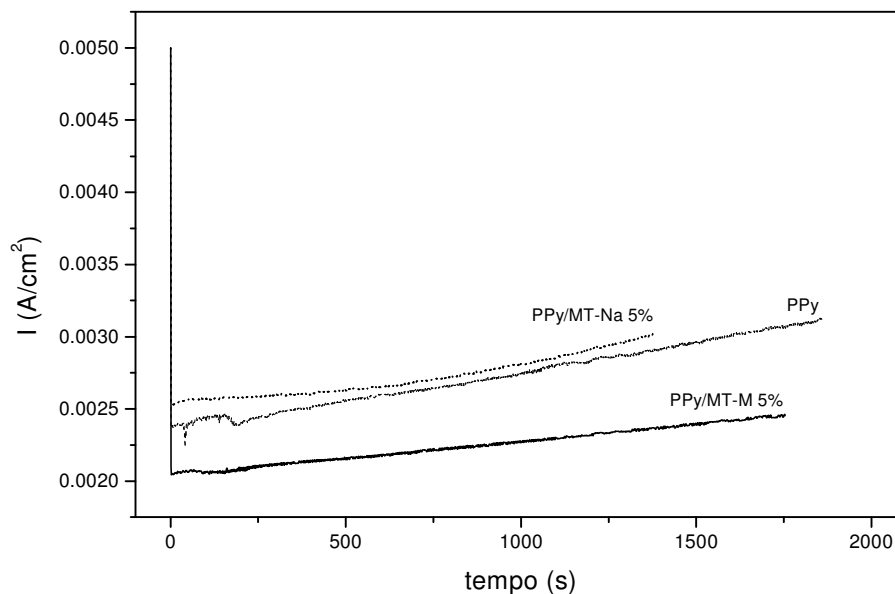


Figura II.5: Transientes  $I \times t$  para eletropolimerização dos filmes PPy e PPy/MT-Na 5 % p/p e PPy/MT-M 5 % p/p.

O transiente *I versus t*, mostrado na figura II.5, apresenta um decaimento inicial seguido de um período longo de crescimento de corrente anódica, chamado de período de indução. Esse período está relacionado ao processo de adsorção dos oligômeros de PPy, formados em solução, e que corresponde ao processo de deposição de PPy sobre a superfície metálica. Os transientes mostrados nessa figura não apresentam um período de decaimento de corrente, característico de um processo controlado por difusão.

### II.3.1.2-CARACTERIZAÇÃO DO FILME PPy/SDBS/MT

#### II.3.1.2.1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A distribuição da argila na matriz polimérica foi determinada por TEM. A figura II.6 mostra a imagem obtida para o filme PPy/MT-M 5% p/p.

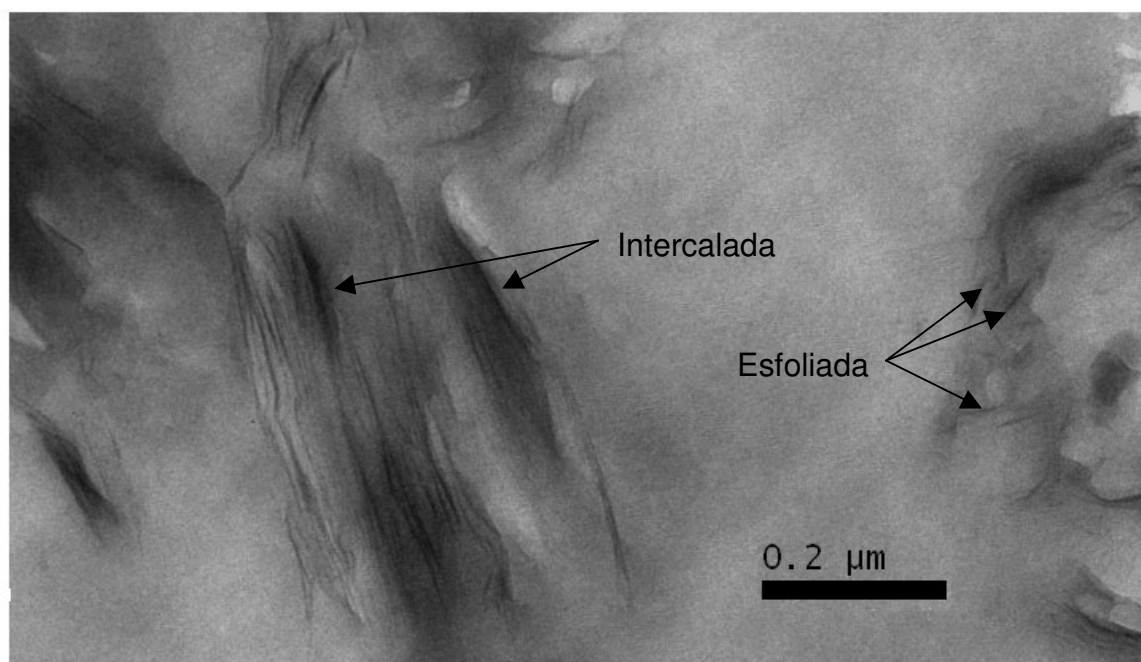


Figura II.6: Imagem obtida por TEM para o filme PPy/MT-M 5% p/p eletrossintetizados sobre Pt.

A imagem da figura II.6 mostra uma nanomorfologia mista, isto é, observa-se que algumas estruturas apresentam-se esfoliadas, enquanto que outras apresentam-se intercaladas. Imagem semelhante foi observada por Yeh e colaboradores, tanto para compósitos PPy/MT-Na, obtidos via *in situ* polimerização oxidativa<sup>31</sup>, quanto para compósitos de poly(o-metóxi-anilina) (PMA)/MT-Na, preparados por *in situ* polimerização por emulsão<sup>lxxxvi</sup>. Esse resultado indica que o método de esfoliação adotado, bem como o método de eletropolimerização utilizado, permitem a obtenção de material nanocompósito.

#### II.3.1.2.2 – Difração de Raio-X (XRD)

A análise dos filmes por difração de raio-X permite caracterizar e identificar o tipo de intercalação apresentada pelo nanocompósito. A intercalação do polímero entre as camadas de argila aumenta a distância entre essas camadas, o que (segundo a relação de Bragg) resulta no deslocamento do pico de difração para valores de baixo ângulo.

Os espectros característicos da análise de Difração de Raio-X obtidos para os filmes PPy/MT-Na e PPy/MT-M estão mostrados nas figuras II.7 e II.8.



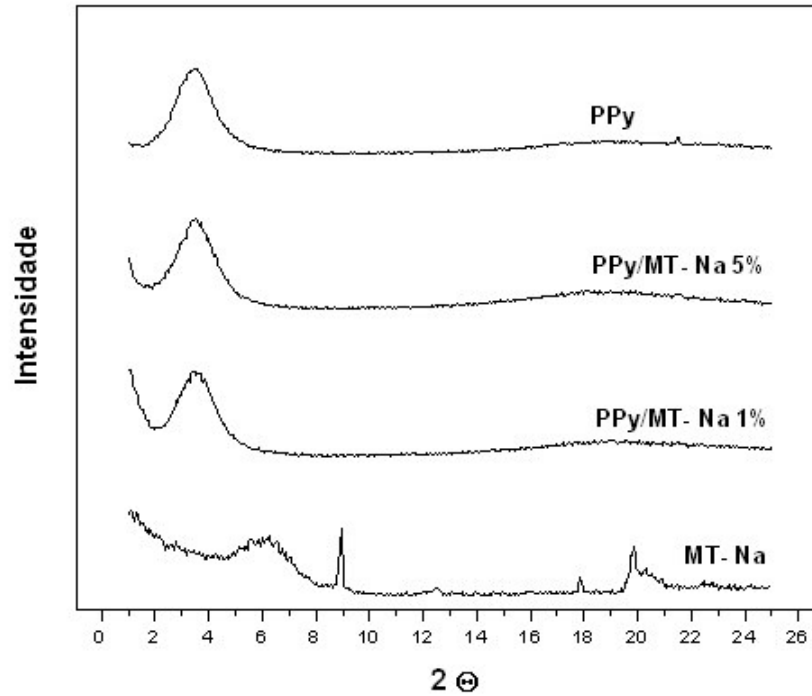


Figura II.7: Espectros de XRD para a argila MT-Na e para os filmes de PPy, PPy/MT-Na 5% p/p, PPy/MT-Na 1% p/p, eletrossintetizados sobre Pt.

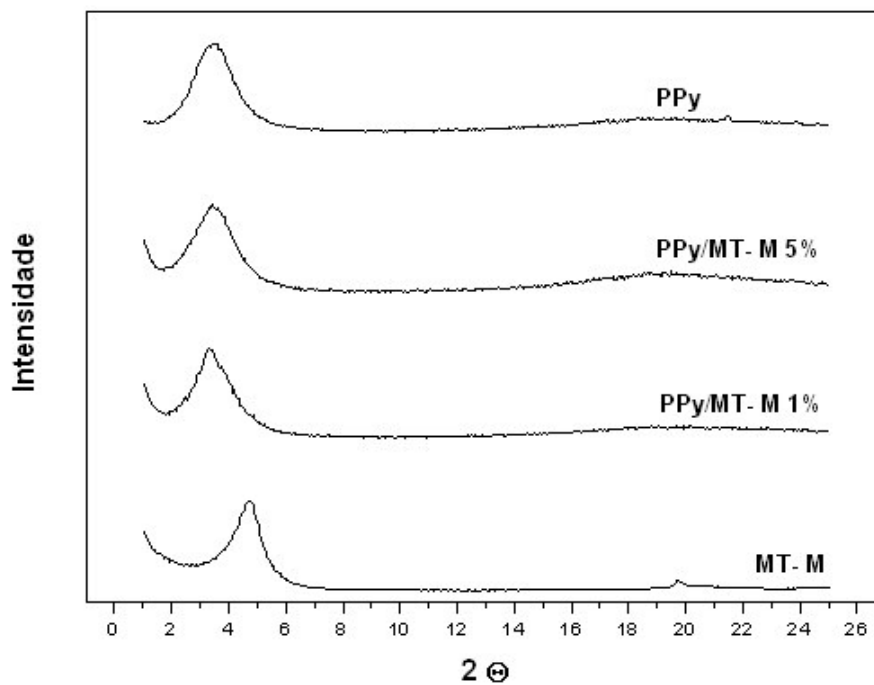


Figura II.8: Espectros de XRD para a argila MT-M e para os filmes de PPy, PPy/MT-M 5% p/p, PPy/MT-M 1% p/p eletrossintetizados sobre Pt.

M 1% p/p eletrossintetizados sobre Pt.

A figura II.7 mostra que a argila MT-Na apresenta picos de difração nas faixas de  $2\theta = 4-10^\circ$  e  $2\theta = 16-20^\circ$ . Já os filmes PPy/MT-Na 1% e 5% p/p não apresentam pico de difração nessas faixas, o que indica que o espaçamento entre as camadas de argila é grande. Assim, é possível concluir que a argila encontra-se esfoliada na matriz polimérica e que o filme PPy/MT-Na apresenta-se como um nanocompósito.

O mesmo é observado na figura II.8, onde os filmes PPy/MT-M 1% e 5% p/p não apresentam pico de difração característico da argila MT-M em  $2\theta = 4,8^\circ$ , indicando que a argila encontra-se esfoliada. Esse resultado está em concordância com a imagem obtida por TEM.

### II.3.1.2.3 – Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros característicos da análise de FT-IR obtidos para os filmes PPy/MT-Na e PPy/MT-M estão mostrados nas figuras II.9 e II.10.

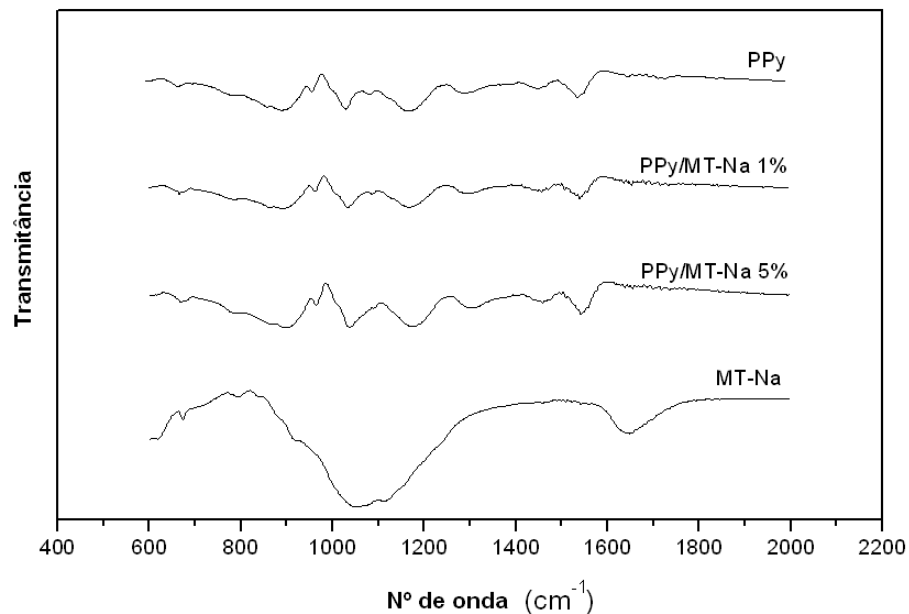


Figura II.9: FT-IR para os filmes de PPy, PPy/MT-Na 1% p/p e PPy/MT-Na 5% p/p e para a argila pura MT-Na

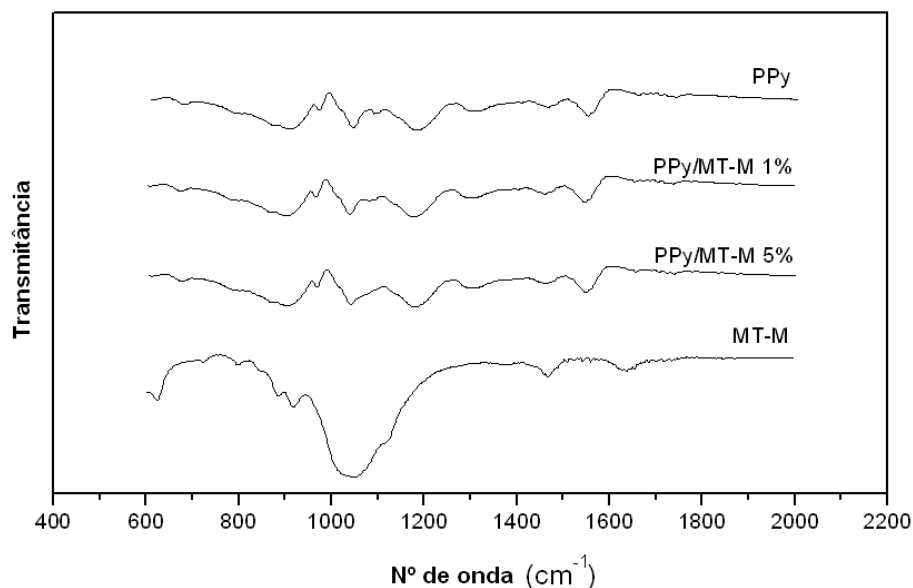


Figura II.10: F  
T-IR para  
os filmes  
PPy,  
PPy/MT-M  
1% p/p e  
PPy/MT-M  
5% p/p e  
para a  
argila pura

MT-M.

Os compostos PPy, MT-Na e MT-M apresentam vibrações características na região entre 700 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

Os picos de absorção característicos do PPy são encontrados em 1545  $\text{cm}^{-1}$  (C-H vibração de estiramento do anel), 1460  $\text{cm}^{-1}$  (C-N vibração de estiramento do anel), 1300 (C-H ou C-N modos de deformação), 1176 (S=O vibração de estiramento do ácido sulfônico), 1037 (C-H vibração) and 900  $\text{cm}^{-1}$  (C-H deformação)<sup>lxxxvii</sup>.

As bandas representativas das argilas MMT-Na e MMT-M são as mesmas e se localizam em 1040  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O), 918  $\text{cm}^{-1}$  (Al-OH), 600  $\text{cm}^{-1}$  (Al-O) e 420  $\text{cm}^{-1}$  (Mg-O).

Os espectros de FT-IR dos compósitos PPy/MT-Na e PPy/MT-M exibem bandas típicas do PPy, sendo que as bandas características das argilas MT-Na e MT-M são pouco visíveis no espectrograma. Isso indica que a quantidade de argila presente no filme é muito pequena, não sendo possível determinar a sua presença por essa técnica.

#### II.3.1.2.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes PPy/MT foi determinada por TGA. As figuras II.11 e II.12 mostram os termogramas obtidos por TGA para os filmes PPy, PPy/MT e para as argilas.

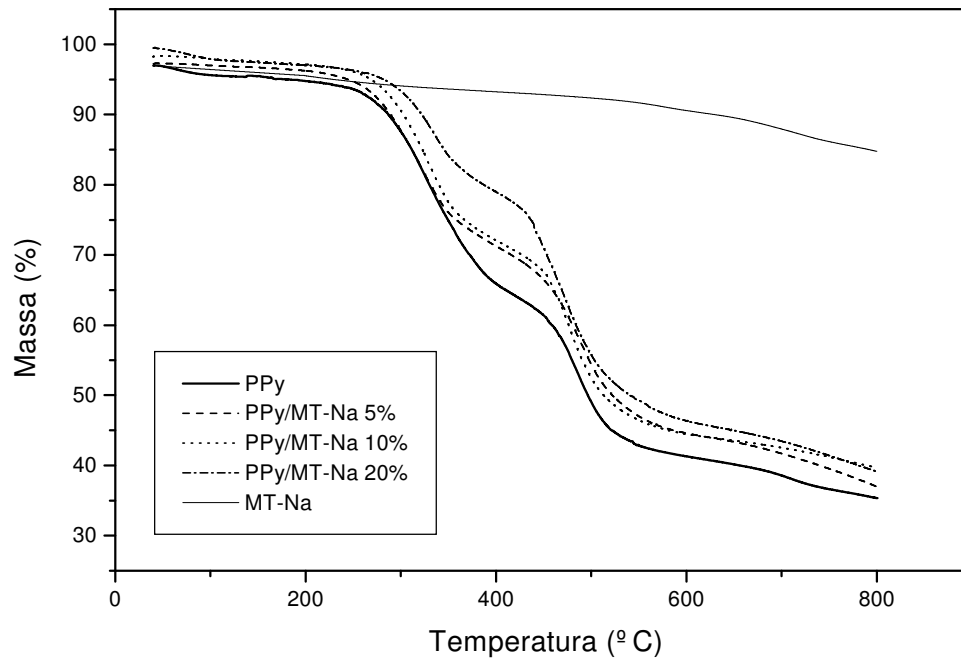


Figura II.11: Termogramas de TGA para os filmes PPy, PPy/MT-Na 5, 10 e 20% p/p e para a argila pura

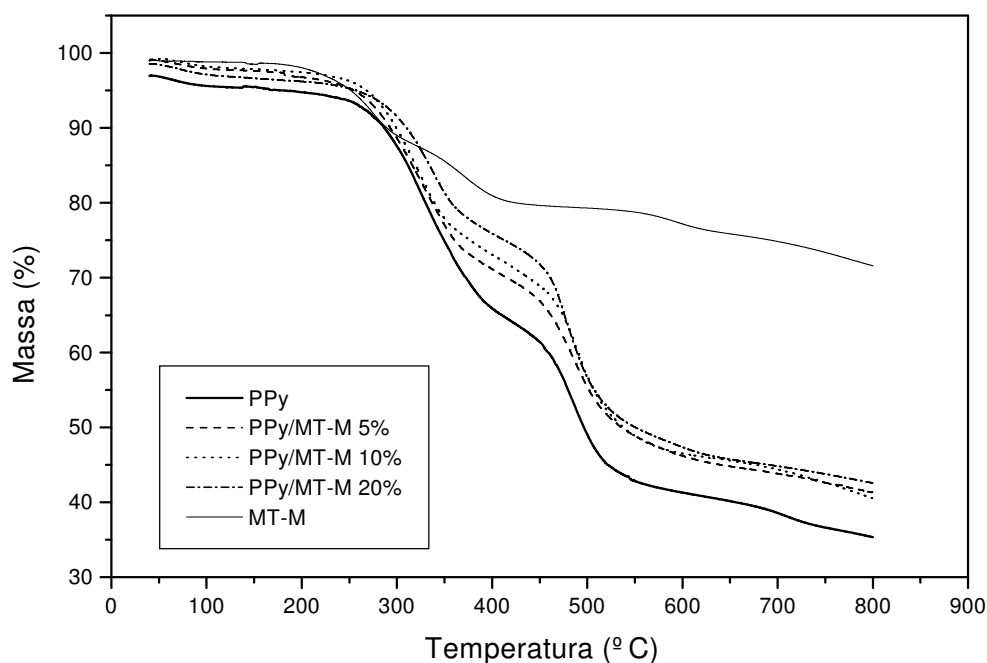


Figura II.12: Termogramas de TGA para os filmes PPy, PPy/MT-M 5, 10 e 20% p/p e para a argila pura MT-M.

As figuras II.11 e II.12 mostram que, na faixa de temperatura selecionada, ocorrem várias etapas de perda de peso. Em geral, pode-se considerar as seguintes etapas: primeira, 50 – 200 °C, em que a perda de massa está relacionada à evaporação da água presente nas amostras; segunda, 200 – 600 °C, a perda de massa resulta da decomposição estrutural da cadeia polimérica; terceira, 600 – 800 °C, onde a perda é resultado da degradação residual do polímero e das argilas. A partir das figuras II.10 e II.11 é possível observar que tanto a argila MT-Na quanto a argila MT-M tiveram estabilidade térmica à matriz PPy/SDBS, visto que para os compósitos PPy/MT-Na e PPy/MT-M há um leve deslocamento da temperatura de decomposição para valores maiores. Esse deslocamento é maior para os compósitos PPy/MT 20 % p/p . Enquanto que para o PPy puro a temperatura de decomposição é de 244 °C , para o compósito PPy/MT-Na 20 % p/p é de 264 °C e para o compósito PPy/MT-M 20% p/p é de 262 °C.

A tabela II.2 apresenta a temperatura correspondente a 20% em peso de perda de massa e os valores de resíduo, obtidos na temperatura de 800 °C,

para os filmes PPy puro, PPy/MT-M 20% p/p e PPy/MT-Na 20% p/p. Os resultados mostrados na tabela confirmam que houve incorporação da argila à matriz polimérica, visto que há um aumento da temperatura e do valor de resíduo para os compósitos PPy/MT. No entanto, a massa de argila efetivamente presente no filme é bem inferior à massa de argila adicionada à solução de polimerização, embora a solução tenha sido mantida sob agitação durante a eletropolimerização, a fim de dispersar e favorecer a difusão das espécies no meio reacional. Apesar da pequena massa de argila presente no filme, observa-se uma melhora nas propriedades térmicas.

Tabela II.2: Tipos de nanomateriais; classificação em relação ao nº de dimensões na ordem do nanômetro.

	<b>Temperatura correspondente a 20% p/p de perda de massa (°C)</b>	<b>Resíduo em 800 °C (%p/p)</b>
PPy puro	330	35
PPy/MT-M 20% p/p	356	42
PPy/MT-Na 20 % p/p	387	39

#### *II.3.1.2.5 – Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial(DSC)*

O comportamento térmico dos filmes PPy/MT foi determinado por DSC. As figuras II.13 e II.14 mostram as curvas obtidos por DSC para os filmes PPy, PPy/MT e para as argilas.

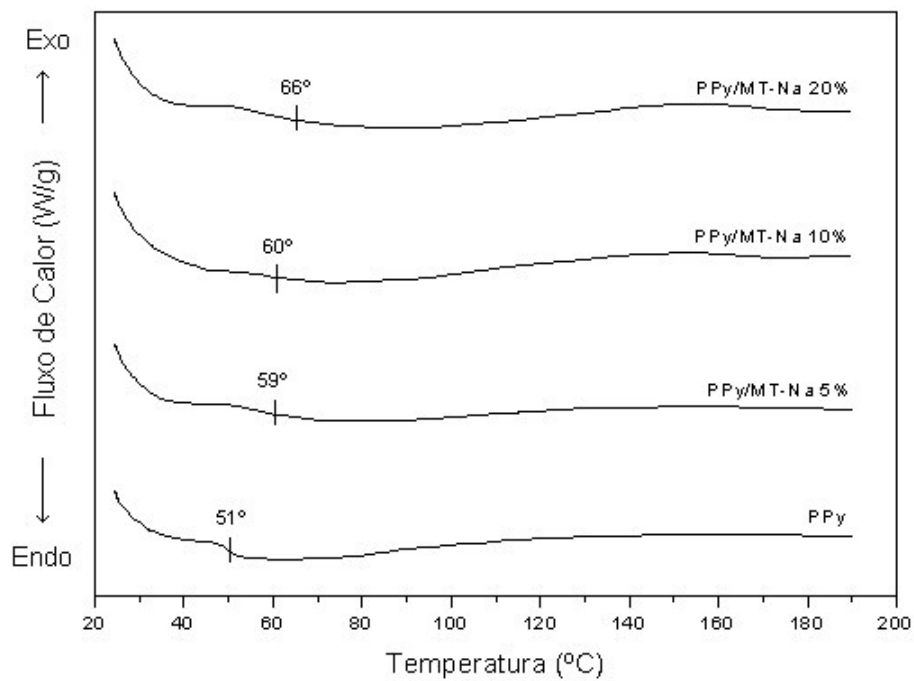


Figura II.13: Curvas de DSC para os filmes PPy, PPy/MT-Na 5, 10 e 20% p/p.

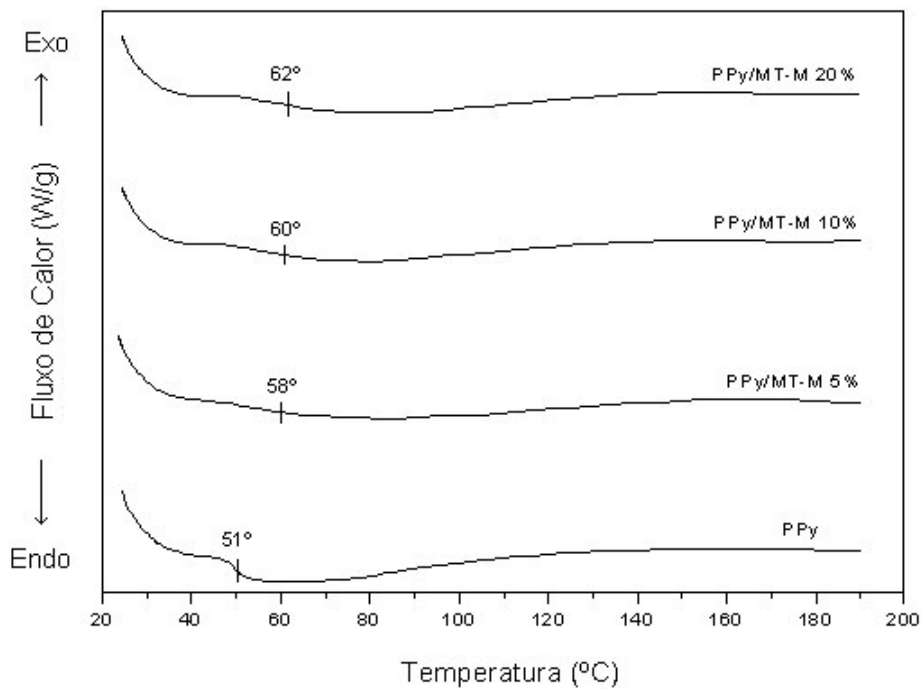


Figura II.14: Curvas de DSC para os filmes PPy, PPy/MT-M 5, 10 e 20% p/p.

As curvas mostradas nas figuras II.13 e II.14 sugerem que tanto o filme PPy puro quanto os filmes PPy/MT sejam amorfos e se degradam sem fundir,

visto que as curvas não mostram características do processo endotérmico de fusão. Os resultados mostram que os filmes PPy/MT-Na e PPy/MT-M apresentam temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) superior ao do PPy puro.

O aumento da estabilidade térmica com a adição da argila pode ser devido à interação eletrostática entre a cadeia polimérica positiva, intercalada entre as nanocamadas de argila, e a carga negativa dessas camadas que dificultam o movimento das cadeias de polímero e, assim, retardam os processos térmicos<sup>21</sup>.

#### II.3.1.2.6 – Medidas de Condutividade

O efeito da adição das argilas na condutividade eletrônica dos filmes de PPy foi determinado pela técnica de medida da resistividade por eletrodo de quatro pontas.

A figura II.15 mostra os valores de condutividade obtidos para os filmes PPy/MT-Na e PPy/MT-M.

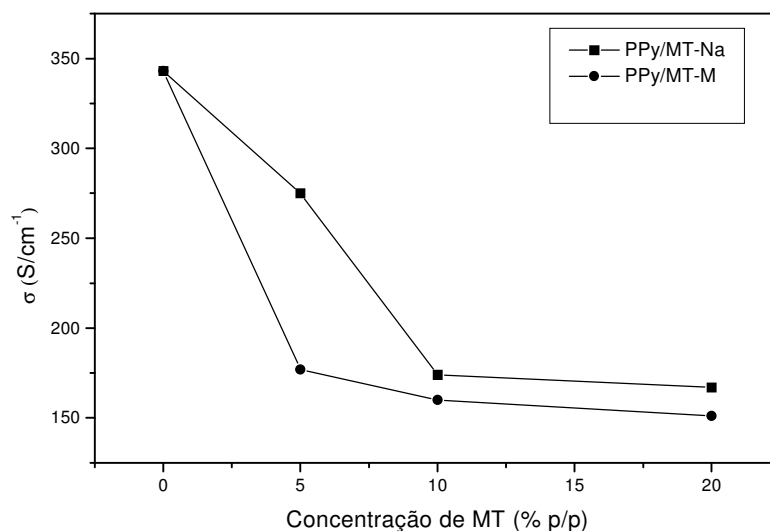


Figura II.15: Condutividade dos filmes PPy, PPy/MT-Na e PPy/MT-M nas concentrações de 5, 10 e 20% p/p de monômero.



A figura II.15 mostra que os filmes PPy/MT apresentam condutividade menor que o filme de PPy puro ( $343 \text{ S cm}^{-1}$ ). Além disso, é possível observar que a condutividade diminui com o aumento da concentração da argila. Resultados semelhantes têm sido relatados por pesquisadores como Kim<sup>23</sup> e Yeh<sup>31</sup>. Kim e colaboradores consideram que a argila interrompe o processo de deslocalização de carga, levando a um aumento localizado dos carregadores de carga, o que enfraquece as interações internas e externas das cadeias poliméricas. Esse processo conduz a um estado de desordem que resulta nos baixos valores de condutividade observado para os filmes PPy/MT. Já Yeh e colaboradores consideram que, como as argilas são não condutoras, a incorporação dessas à matriz do PPy diminui o peso molecular do polímero, conduzindo a uma baixa condutividade elétrica.

Os resultados obtidos sugerem que, até a concentração de 5% p/p, a adição de argila MT-Na causa menos desordem ao processo de deslocamento de carga do que a argila MT-M, visto que a condutividade para o filme PPy/MT-Na 5% é de  $275 \text{ S cm}^{-1}$ , enquanto que para o filme PPy/MT-M 5% é de  $177 \text{ S cm}^{-1}$ .

Por fim, os valores de condutividade obtidos nesse trabalho, para os filmes de PPy sintetizados eletroquimicamente, são de 2-5 ordens de grandeza maiores que os valores obtidos para os filmes sintetizados quimicamente, relatados na bibliografia. Assim, enquanto nesse trabalho o filme de PPy/SDBS eletrossintetizado apresentou condutividade de  $343 \text{ S cm}^{-1}$ , Kim e colaboradores<sup>23</sup> relatam o valor de condutividade de  $20 \text{ S cm}^{-1}$  para filmes de PPy/SDBS, sintetizados quimicamente via polimerização por emulsão invertida, e Yeh e colaboradores<sup>31</sup> encontraram o valor de  $12 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  para os mesmos filmes, sintetizados quimicamente via *in situ* polimerização oxidativa. Segundo estudo de Chen e colaboradores<sup>lxxxviii</sup>, o maior valor de condutividade obtido para filmes de PPy sintetizado quimicamente é sempre significativamente menor do que aqueles obtidos para os filmes sintetizados eletroquimicamente, chegando esses últimos a alcançarem valores na ordem de  $300 \text{ S cm}^{-1}$ .

### II.3.2- PPy/SDBS/MTELETROSÍNTETIZADOS SOBREALIGAA-1100

#### II.3.2.1-SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO FILME PPy/SDBS/MT

Os filmes de PPy/SDBS/MT foram eletropolimerizados potenciostaticamente a 1,0 V até carga de  $1,0 \text{ C cm}^{-2}$  em solução de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e MT-M a 1% e 5% em peso de monômero, sobre corpos de prova de Al-1100 ativados galvanostaticamente. A figura II.16 mostra os transientes *I versus t* para a eletropolimerização potenciostática dos filmes PPy/SDBS/MT.

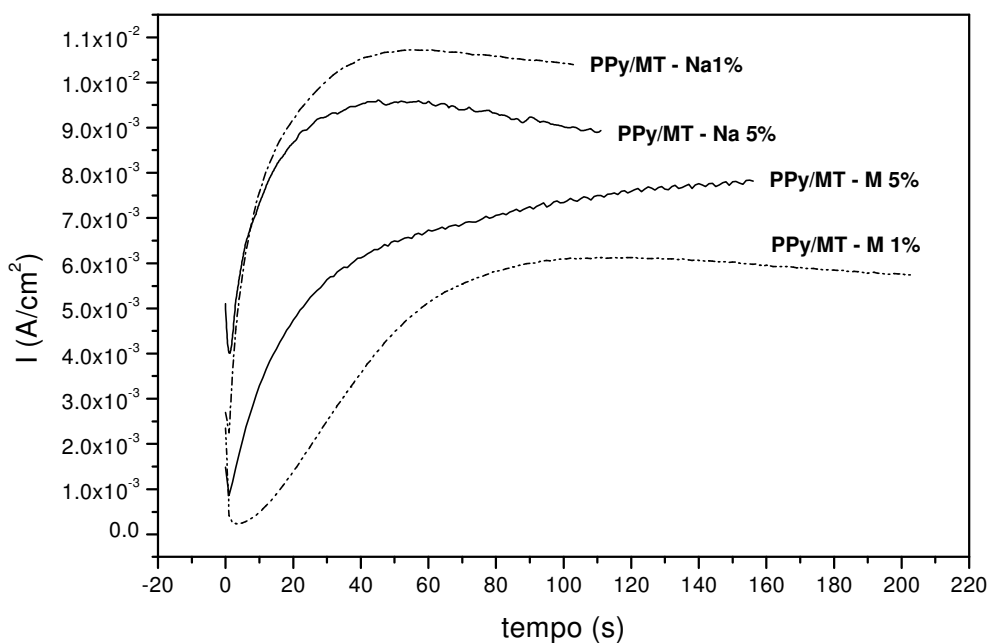


Figura II.16: Transientes *I x t* para eletropolimerização dos filmes PPy/SDBS/MT a partir de soluções de Py  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e: SDBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1,2) + MT em diferentes concentrações.

A partir da figura II.16 observa-se que os transientes são semelhantes àquele mostrado na figura I.11, do capítulo 1, para o sistema SDBS + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentando um decaimento inicial seguido de um período de crescimento de corrente anódica, após o qual começa um período de decaimento de corrente. Os transientes referentes à MT-Na apresentam os menores tempos de indução e os maiores valores de corrente anódica, indicando que o processo de nucleação e crescimento do filme é favorecido na presença dessa argila. Resultado semelhante foi observado por Liu e Ger<sup>28</sup> quando eletropolimerizaram filmes de PPy/MT-Na sobre eletrodo de ouro.

## II.3.2.2-CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PPy/SDBS/MT

## II.3.2.2.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os filmes de PPy/SDBS/MT foram caracterizados por EIE em solução de  $K_2C_2O_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , no potencial de circuito aberto. A figura II.17 mostra o diagrama de Bode para os filmes PPy/SDBS/MT-Na e PPy/SDBS/MT-M, nas concentrações de 1 e 5% em peso de monômero, imersos em solução de  $K_2C_2O_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

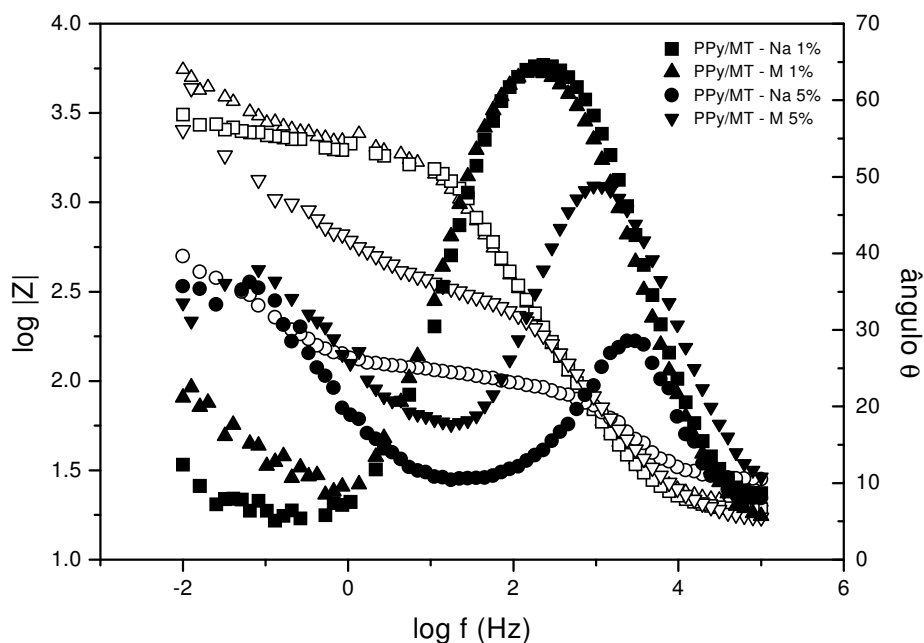


Figura II.17: Diagrama de Bode para os filmes PPy/SDBS/MT-Na e PPy/SDBS/MT-M, nas concentrações de 1 e 5% em peso de monômero, em solução de  $K_2C_2O_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidos em  $E_{ocp}$ .

As curvas mostradas na figura II.17 mostram que os eletrodos PPy/SDBS/MT-1% apresentam maior resistência à polarização do que os eletrodos PPy/SDBS/MT-5%, tanto para MT-Na como para MT-30B. É possível observar, também, que a região de alta frequência apresenta comportamento característico de processos difusionais ( $\theta \approx 40^\circ$ ) quando a concentração de

argila é de 5%. Diminuindo a concentração de argila para 1% verifica-se um acréscimo do máximo do ângulo de fase ( $\theta \approx 65^\circ$ ) na alta frequência, sugerindo a presença de uma superfície de menor porosidade e/ou mais compacta.

### II.3.2.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As características da superfície dos filmes PPy/MT-M, sintetizados sobre a liga de alumínio, foram determinadas por SEM. A figura II.18 mostra as imagens obtidas por SEM para os filmes PPy/SDBS/MT-Na e PPy/SDBS/MT-M, nas concentrações de 1 e 5% de peso de monômero.

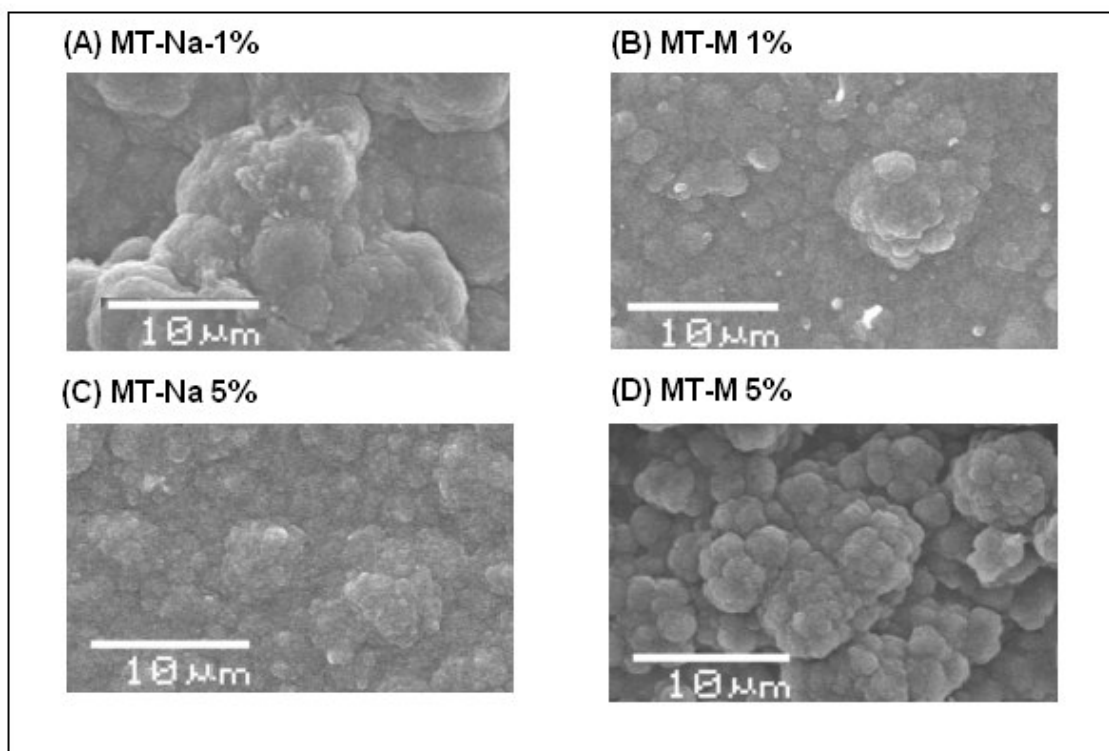


Figura II.18: SEM para os filmes PPy/SDBS/MT-Na 1% e 5% e PPy/SDBS/MT-M 1% e 5%; imagens com ampliação de 500 vezes.

---

A figura II.18 mostra que os filmes apresentam uma estrutura globular, com a formação de agregados de morfologia superficial uniforme. Essa estrutura, conhecida como “couve-flor”, é verificada com frequência em filmes de PPy<sup>lxxxix</sup>. A argila MT-Na proporciona filmes com grânulos maiores e mais volumosos do que os observados na MT-M, o que os torna, provavelmente, menos porosos e mais compactos.

II.3.2.3-PROTEÇÃO DOS FILMES PPy/SDBS/MT CONTRA A CORROSÃO DA  
LIGA Al-1100

II.3.2.3.1 – Medida do Potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ )

A fim de avaliar o desempenho dos filmes PPy/MT na proteção da liga Al-1100, foram realizadas medidas do potencial de circuito aberto.

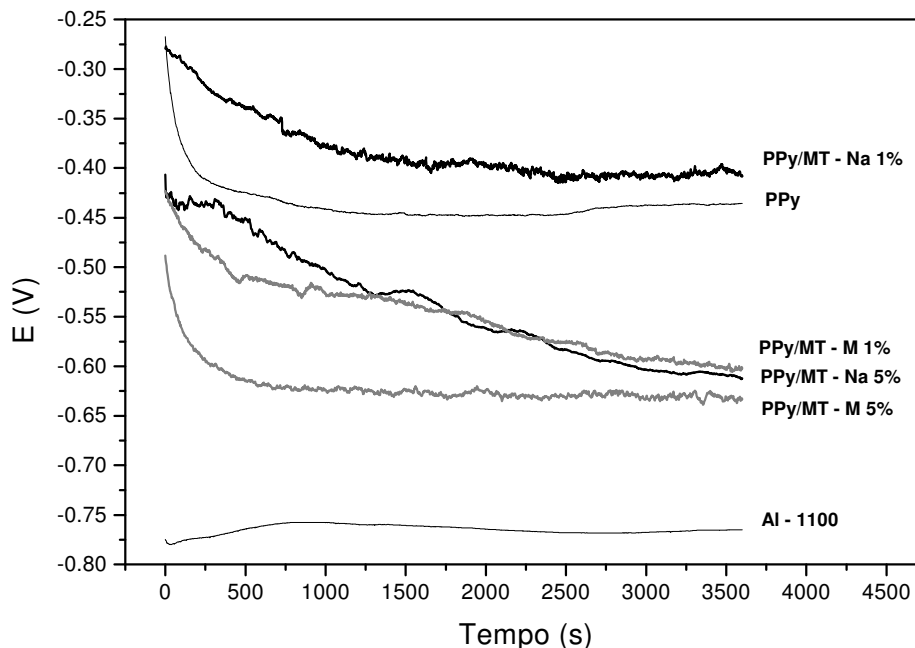


Figura II.19: Curvas de evolução de  $E_{CA}$  em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ , para os filmes PPy/ MT-Na e PPy/MT-M, nas concentrações de 1% e 5%.

A figura II.19 mostra que, ao final de 3600 s de imersão, o  $E_{CA}$  da liga Al-1100 é de -0,80 V, sendo que, segundo o Diagrama de Pourbaix, esse valor de potencial indica que a liga encontra-se na região ativa-passiva para o pH da medida. Os eletrodos Al/PPy/MT apresentam  $E_{CA}$  deslocados para valores mais anódicos, sendo que os eletrodos Al/PPy/MT-Na 1% em peso mostram um  $E_{CA} = -0,40 \text{ V}$  após 1000 s de imersão, o qual permanece estável durante

o experimento. O  $E_{CA}$  do eletrodo Al/PPy/MT-M 1% em peso desloca-se para valores mais negativos, o que pode ser devido à morfologia do filme. O aumento da concentração das argilas MT-Na e MT-M para 5% em peso causa diminuição dos valores de  $E_{CA}$  para os eletrodos correspondentes. Essa diminuição dos valores  $E_{CA}$  pode ser atribuída a uma parcial dissolução dos filmes depositados sobre a liga.

Medidas de  $E_{CA}$ , ao longo de 10 dias, para os filmes de PPy, PPy/MT-M e PPy/MT-Na, todos com 1% em peso de argila, e para a liga Al-1100 são mostradas na figura II.20.

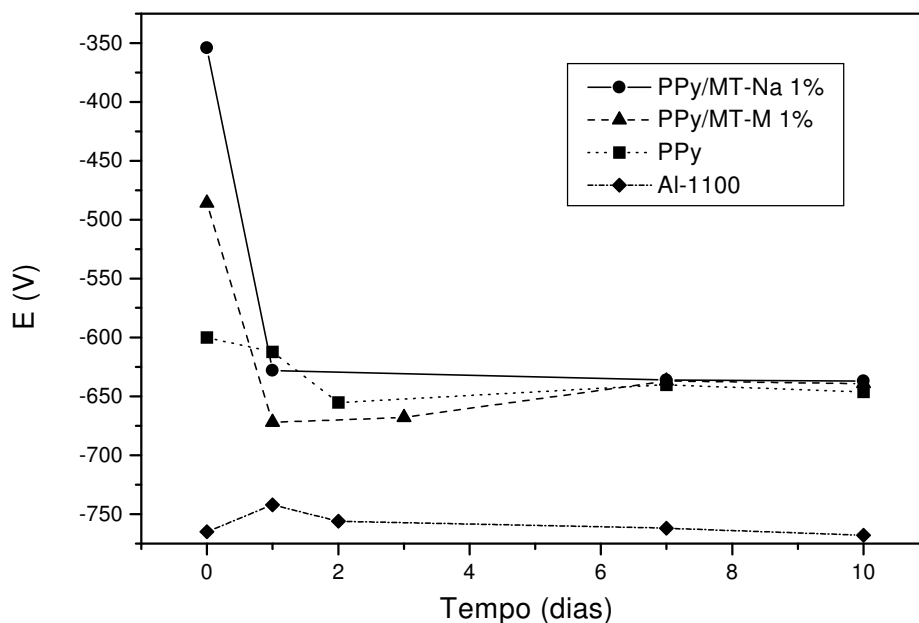


Figura II.20: Curvas de evolução de  $E_{CA}$ , em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ , para os filmes PPy, PPy/ MT-Na e PPy/MT-M, na concentração de 1% em peso e para a liga nua.

A figura II.20 mostra que mesmo após 7 dias de imersão todos os eletrodos recobertos com filme de PPy apresentam valor de  $E_{CA}$  em torno de  $-0,65\text{V}$ , sendo esse valor superior ao da liga nua, o que comprova o caráter protetor dos recobrimentos da liga Al-1100.



*II.3.2.3.2 – Medidas de Polarização*

O caráter protetor dos filmes PPy/SDBS/MT foi investigado por polarização nas regiões catódicas e anódicas em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. As figuras II.21 e II.22 mostram as curvas de polarização para os filmes PPy/SDBS/MT-Na 1 e 5 % p/p e PPy/SDBS/MT-M 1 e 5 % p/p, respectivamente, a 0,010 V s<sup>-1</sup>.

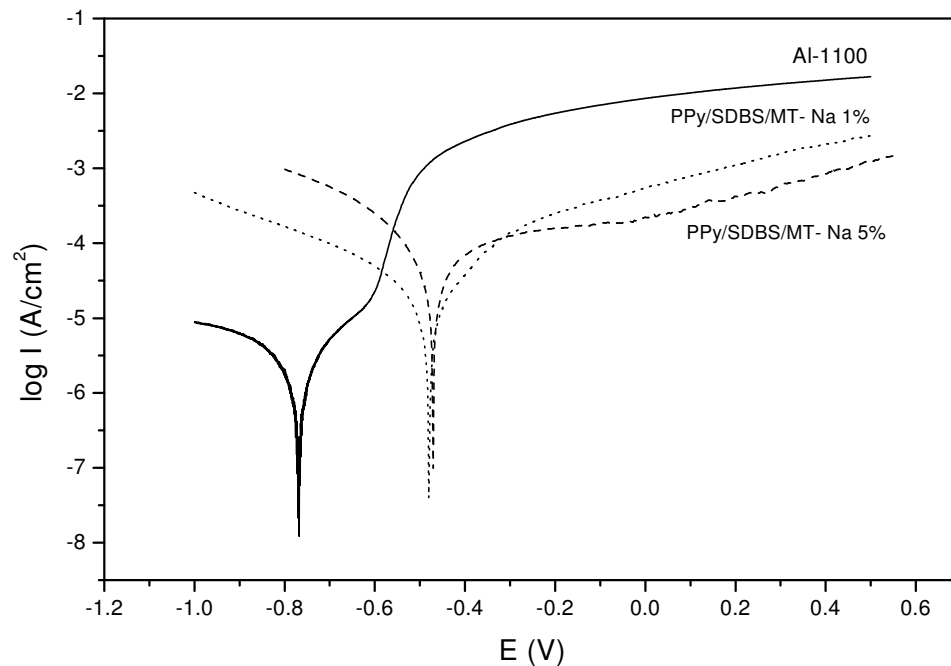


Figura II.21: Curvas de Polarização para os filmes PPy/SDBS/MT-Na 1 e 5% p/p e para a liga Al-1100, em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> a 0,010 V s<sup>-1</sup>.

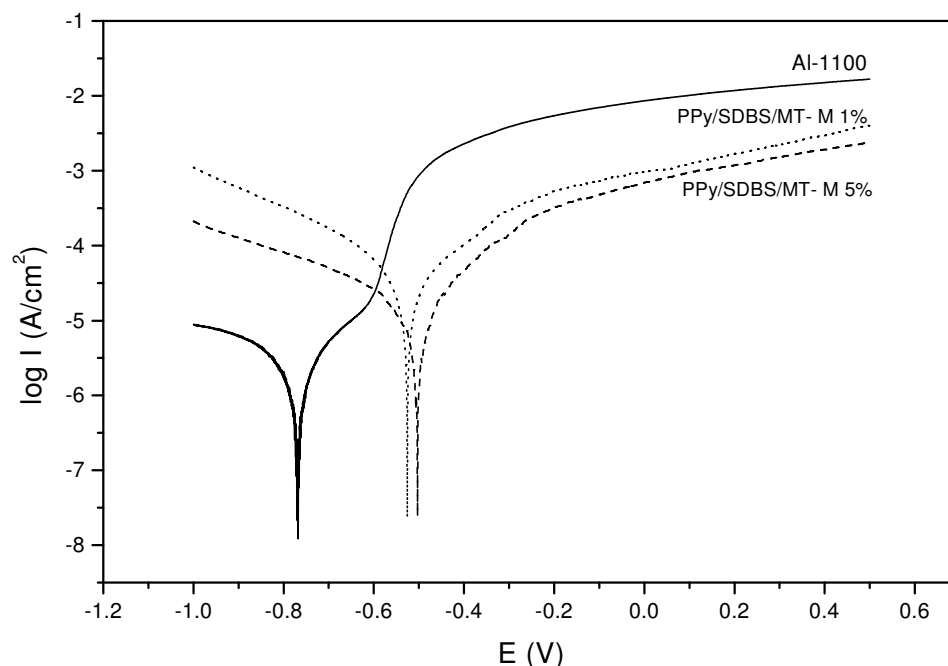


Figura II.22: Curvas de Polarização para os filmes PPy/SDBS/MT-M 1e 5% p/p e para a liga Al-1100, em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> a 0,010 V s<sup>-1</sup>.

Os resultados mostram que o  $E_{\text{CORR}}$  dos eletrodos cobertos com PPy/MT deslocam-se para valores mais positivos e que a densidade de corrente anódica desses eletrodos diminui. Os filmes com concentração de argila de 1% em peso apresentam os menores valores de densidade de corrente. Observe-se que o eletrodo recoberto com PPy/MT-Na 5% em peso apresenta um rápido aumento no valor de corrente anódica próximo a 0,05 V, o qual pode ser atribuído ao processo de corrosão por *pitting*. A fim de melhor comparar o desempenho dos filmes de PPy/MT foram determinados, a partir das figuras II.21 e II.22, os parâmetros eletroquímicos de  $E_{\text{CORR}}$ , densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{CORR}}$ ) e resistência de polarização ( $R_P$ ), sendo esses últimos obtidos por extrapolação das curvas de Tafel. A tabela II.3 fornece os valores de  $E_{\text{CORR}}$ ,  $I_{\text{CORR}}$  e  $R_P$  para os filmes PPy/MT.

Tabela II.3: Valores de  $E_{CORR}$ ,  $I_{CORR}$  e  $R_P$  para os filmes PPy/SDBS/MT obtidos das curvas de polarização das figuras II.21 e II.22.

<b>Filmes</b>	<b><math>E_{CORR}</math> (V)</b>	<b><math>I_{CORR}</math> (A cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>R_P</math> (<math>\Omega</math> cm<sup>-2</sup>)</b>
PPy/SDBS/MT-Na 1%	-0,48	$7,8 \times 10^{-6}$	937
PPy/SDBS/MT-M 1%	-0,50	$5,9 \times 10^{-6}$	933
PPy/SDBS/MT-Na 5%	-0,47	$1,9 \times 10^{-5}$	238
PPy/SDBS/MT-M 5%	-0,53	$1,2 \times 10^{-5}$	433

### II.3.2.3.2 – Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O desempenho dos filmes PPy/MT, nas concentrações de 1 e 5% em peso, na proteção da liga de alumínio foi investigado por EIE. A figura II.23 mostra o diagrama de Bode para as medidas de EIE obtidas, no potencial de circuito aberto, para os eletrodos Al/PPy/MT após imersão por 1 hora em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

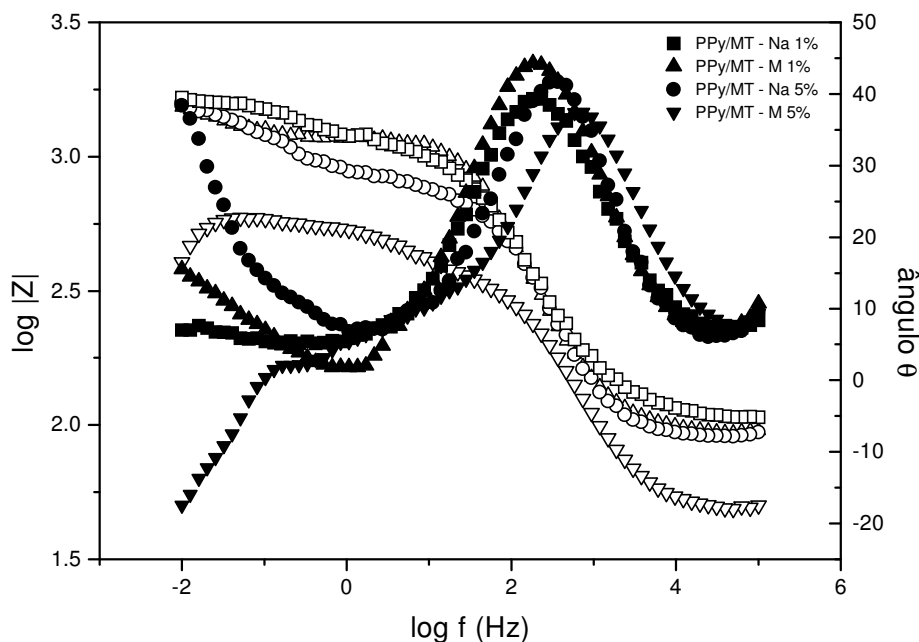


Figura II.23: Diagrama de Bode para os filmes PPy/ MT-Na e PPy/MT-M, nas concentrações de 1 e 5% p/p, em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

As curvas mostradas na figura II.23 são semelhantes àquelas da figura II.16, apesar do meio eletrólito ser diferente.

O circuito equivalente (CE) proposto para descrever os dados experimentais dos filmes PPy/ MT-Na 1 e 5% p/p e PPy/MT-M 1% p/p (figura II.23) é dado por  $R_s(Q[R_pW])$ , sendo semelhante ao circuito mostrado na figura I.16 do capítulo I, para o eletrodo Al/PPy/SDBS. Para o filme PPy/MT-M 5% p/p o CE utilizado foi  $R_s(Q[R_pL])$ , onde a impedância de Warburg é substituída por um elemento indutivo (L) relacionado à presença de espécies especificamente adsorvidas na superfície do eletrodo e/ou processos de dissolução ativa<sup>37</sup>.

Os dados obtidos pela simulação do circuito equivalente são dados pela tabela II.4.

Tabela II.4: Valores obtidos por simulação dos CE's  $R_s(Q[R_pW])$  e  $R_s(Q[R_pL])$ .

Filme	$E_{CORR}$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$W$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$L$ ( $\text{H. cm}^{-2}$ )
PPy/MT-Na1%	-480	103,3	2,1	0,70	1158	9,3	-
PPy/MT-M1%	-505	93,3	6,5	0,81	1072	10,5	-
PPy/MT-Na5%	-471	88,1	5,8	0,80	721	181,8	-
PPy/MT-M5%	-526	43,9	5,9	0,66	457	-	$7,7 \cdot 10^{-3}$

Os resultados mostram que os revestimentos de PPy/ MT 1% em peso apresentam maior resistência de polarização, o que pode ser atribuído a uma menor porosidade dos filmes, o que permite um melhor recobrimento da superfície.

A fim elucidar o desempenho desses filmes na proteção da liga de alumínio, foram realizadas medidas de EIE por até 72 horas de imersão em solução de NaCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . A figura II.24 mostra o diagrama de Nyquist para os eletrodos de alumínio recobertos por filmes de PPy, PPy/ MT-Na e PPy//MT-M, na concentração de 1% em peso, após 1, 24 e 72 horas de imersão.

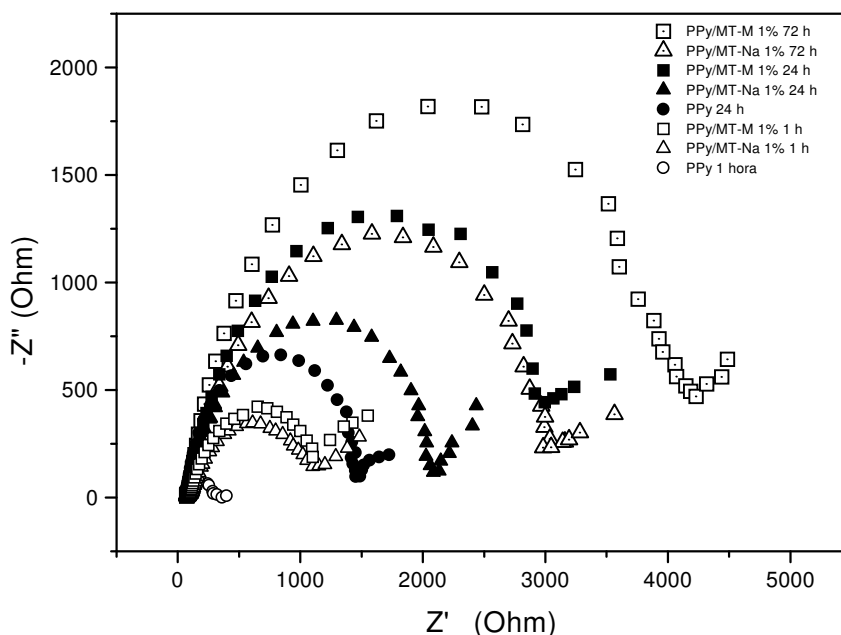


Figura II.24: Diagrama de Nyquist para os eletrodos de alumínio recobertos por filmes de PPy, PPy/ MT-Na e PPy//MT-M, na concentração de 1% em peso, após 1, 24 e 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

A figura II.24 mostra que, após 1 h de imersão, as curvas obtidas pelo diagrama de Nyquist para os eletrodos Al/PPy/MT apresentam um arco capacitivo na alta frequência, seguido por um trecho retilíneo na baixa frequência, o qual está relacionado a um processo de difusão. Com o aumento do tempo de imersão para 72 horas, as curvas apresentam características semelhantes, sendo que há um aumento do arco capacitivo da alta frequência.

Comparando a curva do eletrodo de Al/PPy com os eletrodos de Al/PPy/MT observa-se que a resistência a polarização aumenta na presença da argila, provavelmente devido à obstrução dos poros ou defeitos pré-existentes no recobrimento<sup>xc</sup>.

Na análise dos dados experimentais, obtidos para tempos de 1 até 72 horas de imersão, o melhor ajuste foi obtido pela utilização do CE  $R_s(Q_1[R_P Q_2])$ , mostrado na figura II.25.

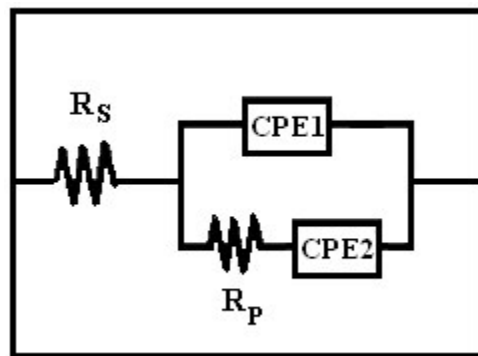


Figura II.25: Circuito equivalente utilizado no ajuste dos dados de EIE para os eletrodos Al/PPy/MT-Na e Al/PPy/MT-M, na concentração de 1% em peso, após 1, 24 e 72 horas de imersão.

No circuito mostrado na figura II.25,  $R_s$  representa a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência a polarização,  $Q_1$  e  $Q_2$  são as impedâncias relacionadas ao elemento de fase constante (CPE).

A tabela II.5 mostra os valores obtidos para os elementos de circuito utilizado no ajuste dos dados experimentais das curvas de EIE, mostradas na figura II.24.

Tabela II.5: Valores obtidos por simulação do CE  $R_s(Q_1[R_P Q_2])$ .

Filme	Tempo (h)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_1$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$n_1$	$Q_2$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$n_2$
PPy	1	71	234	$7,4 \times 10^{-7}$	0,77	$1,4 \times 10^{-3}$	0,44
PPy/Na 1%	1	104	1103	$2,5 \times 10^{-7}$	0,72	$3,4 \times 10^{-5}$	0,48
PPy/M 1%	1	93	1071	$6,4 \times 10^{-7}$	0,79	$3,5 \times 10^{-3}$	0,61
PPy	24	65	1468	$5,4 \times 10^{-6}$	0,90	$3,6 \times 10^{-3}$	0,73
PPy/Na 1%	24	79	2114	$1,5 \times 10^{-6}$	0,81	$2,1 \times 10^{-3}$	0,79
PPy/M 1%	24	66	3220	$1,1 \times 10^{-6}$	0,74	$1,6 \times 10^{-2}$	0,78
PPy/Na 1%	72	79	3170	$1,8 \times 10^{-6}$	0,80	$1,5 \times 10^{-2}$	0,85
PPy/M 1%	72	73	4291	$3,2 \times 10^{-6}$	0,85	$1,9 \times 10^{-2}$	0,84

Os valores obtidos para  $n_1$  sugerem que  $Q_1$  pode ser considerado como a capacitância do sistema. No entanto, os valores de  $n_1 < 1$ , indicam que os valores de capacitância estão associados às características de cada sistema metal/filme.

Assim como os valores obtidos para a figura II.23, observa-se que para 1 hora de imersão,  $n_2 = 0,5$ , o que indica que  $Q_2$  corresponde à impedância de Warburg. No entanto, com o aumento do tempo de imersão,  $n_2$  aumenta, alcançando valores próximos de 0,80, o que indica que os poros ou defeitos presentes no recobrimento são bloqueados por produtos de corrosão, tornando o processo de difusão mais difícil e, assim, aumentando a resistência à corrosão ( $R_p$ ). Os filmes de PPy/MT-Na e PPy/MT-M apresentam, após 3 dias de imersão,  $R_p$  de 3,17 e 4,29  $\text{k cm}^2$ , respectivamente. Nessas condições, o acesso do eletrólito à superfície do metal é minimizado e a taxa de dissolução diminui.



O ajuste dos dados experimentais com o circuito proposto apresentou uma taxa de erro inferior a 10%.

Os resultados obtidos a partir das medidas de  $E_{CORR}$ , das curvas de polarização e dos dados de EIE demonstram a ação protetora dos filmes PPy/MT, o qual persiste com o tempo de imersão, reduzindo a taxa de corrosão. Esses resultados oferecem possibilidades promissoras ao desenvolvimento de recobrimentos de PPy/argilas, produzidos por síntese eletroquímica, com ação anticorrosiva.

## II-4.CONCLUSÕES

Os resultados desse estudo mostraram que:

- A análise dos filmes de PPy/MT-Na e PPy/MT-M por TEM, XRD, FT-IR indicam que o método de esfoliação adotado, bem como o método de eletropolimerização utilizado, permitem a obtenção de material nanocompósito.
- A análise térmica dos filmes PPy/MT-Na e PPy/MT-M por TGA e DSC indicam que a adição da argila reflete numa melhora das propriedades térmica da matriz de PPy.
- A adição de argila diminui a condutividade do filme de PPy, sendo que esse efeito parece ser mais pronunciado para a argila MT-M.
- Os valores de condutividade obtidos para os filmes eletrossintetizados são de 2-5 ordens maiores que os valores obtidos por síntese química.
- Os transientes  $I$  versus  $t$ , obtidos durante eletropolimerização potenciostática sobre a liga de alumínio, mostram que aqueles referentes à MT-Na apresentam os menores tempos de indução e os maiores valores de corrente anódica, indicando que o processo de nucleação e crescimento do filme é favorecido na presença dessa argila.
- As imagens obtidas por SEM mostram que os filmes PPy/MT 1% em peso apresentam uma estrutura densamente empacotada.
- Os ensaios eletroquímicos de medida de ECA e polarização, em solução de NaCl, indicam que os filmes PPy/MT aumentam a resistência de polarização da liga Al-1100.
- As medidas de EIE mostram que os filmes PPy/MT 1% em peso apresentam bom desempenho na proteção à liga de alumínio devido à sua menor porosidade e ao bloqueio dos poros existentes por produtos de corrosão.

## II-5. BIBLIOGRAFIA

---

- <sup>liv</sup> Schimidt, D.; Shah, D.; Giannelis, E.P. *Curr. Opi. Solid State Mat. Sci.* **2002**, *6*, 205.
- <sup>lv</sup> Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. *J. Comp. Mat.* **2006**, *40*, 1511.
- <sup>lvi</sup> Fischer, H. *Mat. Sci. Eng.* **2003**, *C 23*, 763.
- <sup>lvii</sup> Ahmadi, S.J.; Huang, Y.D.; Li, W. *J. Mat. Sci.* **2004**, *39*, 1919.
- <sup>lviii</sup> Okada, O.; Kawasumi, M.; Usuki, A.; Kojima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *171*, 45.
- <sup>lix</sup> Ray, S.S.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.
- <sup>lx</sup> Thostenson, E.; Li, C.; Chou, T. *J. Comp. Sci. Tech.* **2005**, *65*, 491.
- <sup>lxi</sup> ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. *Mat. Sci. Eng.* **2000**, *28*, 1.
- <sup>lxii</sup> Ke, Y.C.; Stroeve, P. Characterization and Techniques. In: *Polymer-Layered Silicate And Silica Nanocomposites*; Elsevier: 2005, p 276-327.
- <sup>lxiii</sup> Ke, Y.C.; Stroeve, P. Background on Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites In: *Polymer-Layered Silicate And Silica Nanocomposites*; Elsevier: 2005, p 2-67.
- <sup>lxiv</sup> <http://www2.braskem.com.br/upload/Nanocomp%C3%B3sites%20Polim%C3%A9ricos.pdf> acesso em 19 de outubro de 2007.
- <sup>lxv</sup> Yang, S.M.; Chen, K.H. *Synth. Met.* **2003**, *135–136*, 51.
- <sup>lxvi</sup> Nascimento, G.M.; Constantino, V.R.L.; Landers, R.; Temperini, M.L.A. *Polymer.* **2006**, *47*, 6131.
- <sup>lxvii</sup> Bandara, W.M.A.T.; Krishantha, D.M.M.; Perera, J.S.H.Q.; Rajapakse, R.M.G.; Tennakoon, D.T.B. *J. Comp. Mat.* **2005**, *39*, 759.
- <sup>lxviii</sup> Baea, W.J.; Kima, K.H.; Joa, W.H.; Parkb, Y.H. *Polymer.* **2005**, *46*, 10085.
- <sup>lxix</sup> Hong, S.H.; Kim, B.H.; Joo, J.; Kim, J.W.; Choi, H.J. *Curr. App. Phys.* **2001**, *1*, 447.

- lxx Boukerma, K.; Piquemal, J.-Y.; Chehimi, M.M.; Kovač, M.M.; Omastová, M.; Beaunier, P. *Polymer*, **2006**, *47*, 569.
- lxxi Ray, S. S.; Biswas, M. *Mat. Res. Bull.*, **1999**, *34*, 1187.
- lxxii Liu, Y.C.; Tsai, C.J. *Chem. Mat.* **2003**, *15*, 320.
- lxxiii Park, D.P.; Sung, J.H.; Lim, S.T.; Choi, H.J. *J. Mat. Sci. Lett.* **2003**, *22*, 1302.
- lxxiv Kim, B.H.; Hong, S.H.; Joo, J.; Park, I-W.; Epstein, A.J.; Kim, J.W.; Choi, H. *J. Appl. Phys.*, **2004**, *95*, 2697.
- lxxv Boukerma, K.; Piquemal, J.-Y.; Chehimi, M.M.; Mravcáková, M.; Omastová, M.; Beaunier, P. *Polymer* **2006**, *47*, 569.
- lxxvi Kim, J.W.; Lui, F.; Choi, H.J.; Hong, S.H.; Joo, J. *Polymer* **2003**, *44*, 289.
- lxxvii Feng, B.; Su, Y.; Song, J.; Kong, K. *J. Mat. Sci. Lett.*, **2001**, *20*, 293.
- lxxviii Chen, K.H.; Yang, S.M. *Synth. Met.* **2003**, *135-136*, 151.
- lxxix Van Hoang, H.; Holze, R. *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 1976.
- lxxx Liu, Y.C.; Tsai, C.-J. *Chem. Mat.* **2003**, *15*, 320.
- lxxxi Liu, Y.C.; Ger, M.D. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 491.
- lxxxii Chang, K.-C.; Lai, M.; Peng, C.-W.; Chen, Y.; Yeh, J.-M.; Lin, C. et al. *Electrochim. Acta.* **2006**, *51*, 5645.
- lxxxiii Chang, K.-C.; Jang, G.-W.; Peng, C.-W.; Lin, C.-Y.; Shieh, J.-C.; Yeh, J.-M.; Yang, J.-C.; Li W.-T. *Electrochim. Acta.* **2007**, *52*, 5191.
- lxxxiv Yeh, J.M.; Chin, C.P.; Chang, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 3264.
- lxxxv Blythe, A.R. *Polym. Test.* **1984**, *4*, 195.
- lxxxvi Yeh, J.-M.; Kuo, T.-H.; Huang, J.; Chang, K.-C.; Chang, M.-Y.; Yang, J.-C. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 1624.
- lxxxvii Omastová, M.; Trchová, M.; Kovářová, J.; Stejskal, J. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 447.
- lxxxviii Chen, X.; Devaux, J.; Issi, J.-P.; Billaud, D. *Polym. Eng. Sci.* **1995**, *35*, 642.

---

<sup>lxxxix</sup> Simonet, J.; Rault-Berthelot, J. *Synth. Met.* **1989**, *33*, 2.

<sup>xc</sup> Pepe, A.; Aparício, M.; Ceré, S.; Durán, A. *J. Non-Cryst. Solids.* **2004**, *348*, 162.

**ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES  
POLIPÍRROL/ÁCIDO OXÁLICO/  
TUNGSTATO SOBRE AI-1100**

Revisão Bibliográfica	105
Experimental	112
Resultados e Discussão	113
Conclusões	132
Bibliografia	133

### III-1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos pesquisadores têm se dedicado a melhorar o desempenho dos filmes de PC' s, na proteção à corrosão de metais oxidáveis, pela modificação da estrutura polimérica, através da introdução de grupos funcionais<sup>xci,xcii</sup>; pela copolimerização ou formação de multicamadas de diferentes PC' s<sup>xciii</sup> ou pela adição de partículas metálicas<sup>xciv,xcv,xcvi</sup> e grafite<sup>xcvii</sup>.

Recentemente, alguns pesquisadores estudaram a eletrossíntese de PC' s por oxidação anódica do monômero na presença de ânions com propriedades inibidoras da corrosão. Os resultados obtidos por esses pesquisadores mostram que os filmes de PC' s dopados com esses ânions são mais eficientes na proteção à corrosão do substrato metálico.

Assim como os ânions cromato e molibdato, o ânion tungstato tem sido utilizado, em soluções de cloreto, como agente inibidor da corrosão do alumínio e suas ligas. Embora os compostos de tungstato apresentem toxicidade moderada, tanto para o homem como para espécies aquáticas, poucos pesquisadores têm estudado o emprego de tungstato como inibidor de corrosão em meio aquoso<sup>xcviii</sup>.

A qualidade de filmes de PPy é afetada por muitos fatores experimentais, como: concentração do monômero e dopantes, potencial de polimerização, tempo de polimerização e outros. A escolha da melhor condição de síntese torna-se difícil quando muitas variáveis estão envolvidas e são necessários um grande número de experimentos. Essas dificuldades têm sido superadas, em grande parte, pelo uso de ferramentas como o planejamento estatístico de experimentos, o qual permite estabelecer as condições de síntese através da realização de um pequeno número de experimentos. O planejamento estatístico de experimentos tem sido empregado amplamente na otimização de processos industriais<sup>xcix,c</sup>, em trabalhos analíticos<sup>ci</sup> e no estudo de processos eletroquímicos<sup>cii,ciii,civ,cv</sup>.

---

O presente capítulo tem por objetivo investigar a deposição eletroquímica de Ppy dopado com ácido oxálico e tungstato sobre a liga Al-1100, a fim de obter um filme protetor contra corrosão. Para alcançar a melhor condição de síntese foi utilizado um planejamento fatorial fracionário, seguido por um planejamento fatorial completo. Os filmes obtidos foram analisados através de técnicas electroquímicas.



### III.1.1-TUNGSTATO

#### III.1.1.1-CONSIDERAÇÕES GERAIS

O tungstênio (W) ocorre na natureza na forma de tungstato ( $\text{WO}_4^{-2}$ ), sendo os minérios mais importantes a wolframita ( $\text{FeWO}_4 \cdot \text{MnWO}_4$ ) e a scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ). O metal W é empregado na fabricação de filamentos de lâmpadas elétricas incandescentes, como elemento de liga na fabricação de aços para ferramentas de corte e máquinas operatrizes e na produção de carbeto de tungstênio (WC) utilizado na fabricação de brocas<sup>cvi</sup>.

O óxido ácido  $\text{WO}_3$  dissolve-se em solução aquosa de hidróxido de sódio formando os íons tungstato ( $\text{WO}_4^{-2}$ ), que se apresentam na forma tetraédrica. Esse íon pode ser encontrado tanto em solução aquosa como formando sólidos, sendo considerado um agente oxidante fraco.

Os oxianions  $\text{WO}_4^{-2}$  sofrem reações de condensação em meio ácido para formar *clusters* aniônicos metal-oxigênio, ânions politungstatos. Esses poliânions ou polioxometalatos contêm unidades octaédricas de  $\text{WO}_6$  que se ligam umas às outras de diferentes maneiras, compartilhando vértices e arestas, mas nunca faces. Os poliânions são classificados em dois tipos<sup>cvi</sup>:

- Isopoliânion – os ânions que se condensam são todos  $\text{WO}_6$ .
- Heteropoliânion – dois ou mais tipos diferentes de ânions se condensam. Por exemplo, tungstato com fosfato, silicato, borato ou íon metálico.

Nos heteropoliânions, o segundo ânion fornece um centro em torno do qual se condensam os octaedros de  $\text{WO}_6$ , compartilhando átomos de oxigênio com outros octaedros e com o grupo central. A relação entre o número de unidades  $\text{WO}_6$  e o grupo central pode ser de 12:1, 9:1 ou 6:1, sendo que cada uma dessas está relacionada a uma estrutura geométrica. A relação 12:1

apresenta um arranjo geométrico conhecido por estrutura de Keggin,  $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)}$ , com  $X=P$ , Si e  $M=W$ , mostrada na figura III.1.

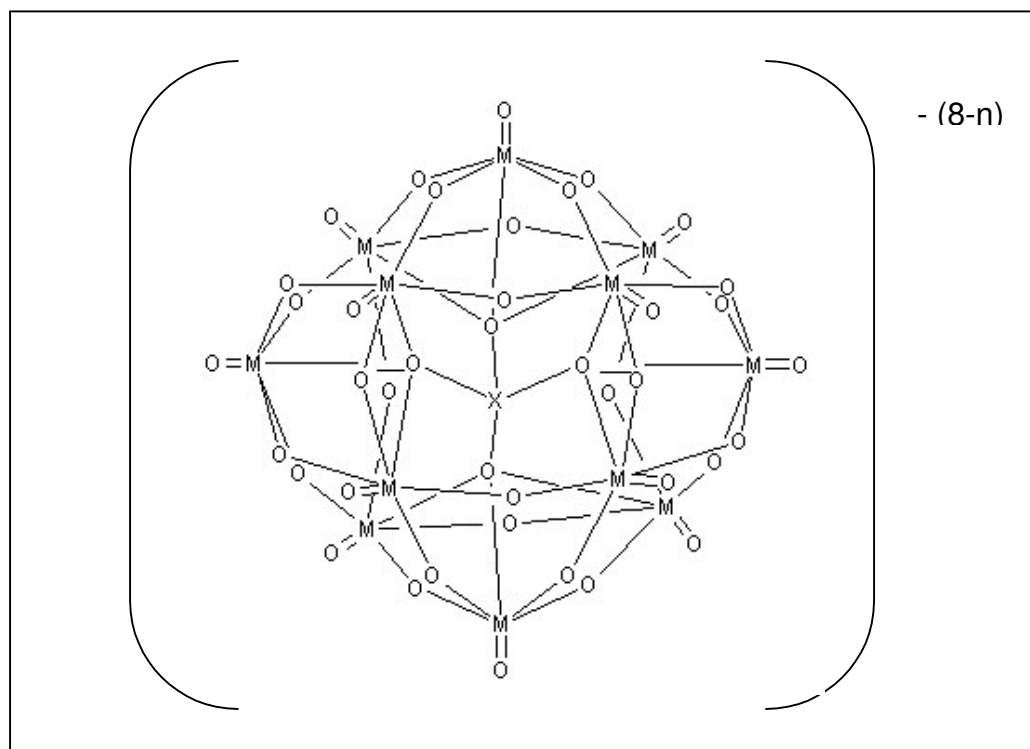


Figura III.1: Estrutura de Keggin  $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)}$

A estrutura de Keggin pode ser resumidamente descrita pela junção através de átomos de oxigênio posicionados nos vértices de quatro unidades  $M_3O_{13}$  (chamadas tríades). Dentro da unidade tríade, 3 grupos  $MO_6$  são conectados pelas arestas compartilhando 8 átomos de oxigênio e deixando 5 oxigênios terminais. Quatro átomos de oxigênio, um de cada unidade tríade, ficam coordenados ao heteroátomo central X (por exemplo, P ou Si). Com isso, quatro tipos de átomos de oxigênio são identificados na estrutura (terminal, conectado ao heteroátomo, compartilhado pelo vértice e compartilhado pela aresta), o que fornece o espectro de absorção no infravermelho que identifica este tipo de estrutura<sup>cviii</sup>. O ácido 12-fosfotungstico ( $H_3[PO_4.W_{12}O_{36}]$ ) apresenta 12 unidades octaédricas  $WO_6$  em torno do ânion  $PO_4^{3-}$ .

Os polioxometalatos têm mostrado múltiplas aplicações em diversos ramos da química, tais como análise quantitativa, dispositivos foto-eletrocromico em estado sólido, química medicinal e catálise<sup>cxix</sup>. Tanto os compostos na forma protônica quanto na forma de sais de vários cátions (por exemplo, Cs, NH<sub>4</sub>, K, etc.) têm sido empregados em processos sintéticos a nível laboratorial e em processos industriais. Heteropoliácidos, especialmente os da série de Keggin, como o H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, têm sido amplamente empregados como catalisadores em reações de síntese química como na hidratação, acetoxilação, reações de Friedel-Crafts, dentre outras, devido à sua estabilidade térmica e química. Recentes trabalhos mostraram que podem ser usados tanto em fase homogênea quanto heterogênea<sup>cx,cxi</sup>.

Isopolitungstato<sup>cxii</sup> e heteropolitungstato<sup>cxiii,cxiv</sup> têm sido utilizados como dopantes na síntese eletroquímica do polipirrol. O material híbrido obtido exibe propriedades redox inerentes a ambos os componentes, sendo indicado para uso como catalisador, material de eletrodo e na proteção à corrosão metálica<sup>cxv</sup>.

### *III.1.1.2-EMPREGO COM INIBIDOR DA CORROSÃO*

Alumínio e suas ligas sofrem corrosão localizada em meios agressivos, como nas soluções aquosas de cloretos, pela destruição da camada de óxido passivo, com formação de pites. A presença de oxi-ânions como cromatos, molibdatos e tungstatos em solução podem inibir a formação e o crescimento de pites, aumentando a resistência à corrosão do alumínio<sup>cxvi,cxvii,cxviii,cxix</sup>.

Embora o mecanismo pelo qual o alumínio alcance a passivação, na presença desses oxi-ânions, não seja bem compreendido, são consideradas as seguintes formas de atuação<sup>cxx</sup>:

- Os oxi-ânions podem adsorver em pontos defeituosos, diminuindo a área da superfície ativa e, portanto, aumentando as propriedades passivas do filme de óxido.

- Os oxi-ânions podem ser incorporados aos pontos defeituosos do filme, podendo ser reduzidos a óxidos estáveis, aumentando a proteção do filme contra o ataque do íon cloreto.
- Os oxi-ânions, ou os seus óxidos, podem ser incorporados ao filme impedindo o deslocamento do íon cloreto da interface eletrólito/filme para a interface filme/metal.

O efeito dos oxi-ânions  $\text{CrO}_4^{-2}$ ,  $\text{MoO}_4^{-2}$  e  $\text{WO}_4^{-2}$  na inibição da corrosão do alumínio, em solução de  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  foi investigado por Zein El Abedin<sup>cxxi</sup>. A adição desses oxi-ânions deslocou o potencial de pite para valores mais positivos, sendo que esse deslocamento aumenta com o aumento da concentração das espécies. O ânion  $\text{CrO}_4^{-2}$  exibe grande passivação, oxidando o substrato nos pontos corroídos, refazendo o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A inibição provocada pelo ânion  $\text{MoO}_4^{-2}$  é atribuída a adsorção e reação desse com a superfície metálica, formando uma camada com o molibdato que impede o ingresso do ânion  $\text{Cl}^-$  e a formação de pites. A inibição da corrosão do alumínio pelo ânion tungstato é atribuída à adsorção das espécies  $\text{WO}_4^{-2}$  em áreas danificadas e em pites em formação.

Recentemente, alguns pesquisadores passaram a considerar a utilização dos oxi-ânions inibidores como dopantes na síntese de PC's. Considera-se que o PC, ao se reduzir, pode liberar esses ânions que passam a atuar na área corroída passivando-a. Kendig e colaboradores<sup>cxxii</sup> observaram a inibição da corrosão do alumínio, em meio de cloreto, por filmes de polianilina dopados com oxi-ânions. Os autores consideram que os ânions deixam a matriz polimérica e passam a agir sobre o defeito no filme de óxido, inibindo a reação de redução de oxigênio.

Rammelt e colaboradores<sup>cxxiii</sup> estudaram o comportamento de filmes de PPy dopados com ânion molibdato na proteção à corrosão do aço carbono. Os resultados demonstraram que, uma vez iniciada a reação de corrosão num defeito do filme, o PPy é parcialmente reduzido, liberando o ânion molibdato que, assim, inibe o processo corrosivo dentro do defeito.

Lehr e Saidman<sup>cxxiv9</sup> eletrossintetizaram PPy sobre eletrodos de alumínio, em solução alcalina, na presença dos ânions molibdato e nitrato. A

---

resistência à corrosão aumentou em meio de cloreto devido ao aumento do potencial de pite em relação ao alumínio descoberto. Os autores observaram, através de medidas de VC, que o ânion molibdato permanece preso na matriz polimérica durante o processo de oxi-redução do filme.

### III-2.EXPERIMENTAL

Os experimentos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e a temperatura ambiente de  $(24^{\circ}\text{C} \pm 6)$ . Corpos de prova da liga Al-1100, com  $1\text{cm}^2$  de área exposta, rede de platina e eletrodo de calomelano saturado foram empregados, respectivamente, como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho foi pré-tratado por ativação galvanostática, por 120 s a  $27\text{ mA cm}^{-2}$ , em uma mistura de  $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$  e  $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ Py}$ . Em seguida, o eletrodo foi lavado com água deionizada e transferido à célula eletroquímica.

Como um procedimento típico, tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) e ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) foram dissolvidos sob agitação magnética, sendo que o pirrol foi adicionado posteriormente. A solução foi, então, levada para a célula eletroquímica onde procedeu-se a eletropolimerização potencioestática em presença de oxigênio dissolvido. Subseqüentemente, o filme foi enxaguado com água deionizada e deixado na presença de ar e na temperatura ambiente até a realização dos testes eletroquímicos.

As medidas eletroquímicas foram realizadas no aparelho AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2, em presença de ar e na temperatura ambiente.

As medidas de varredura de potencial foram executadas com eletrodo de carbono vítreo (CV) a  $0,020\text{ V s}^{-1}$  em diferentes soluções. As medidas de potencial de circuito aberto e os testes de polarização de potenciodinâmica foram realizadas em solução de  $\text{NaCl } 0,05\text{ mol L}^{-1}$ .

Os testes de EIS foram realizados em solução de  $\text{NaCl } 0,05\text{ mol L}^{-1}$  no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência 100 kHz-10 mHz com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV.

### III-3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### III.3.1-INFLUÊNCIA DO DOPANTE

A influência do dopante na eletrossíntese do PPy foi investigada por voltametria cíclica a  $0,020 \text{ V s}^{-1}$ , utilizando um eletrodo de carbono vítreo em solução de Py  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e, alternativamente, em solução de Py  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

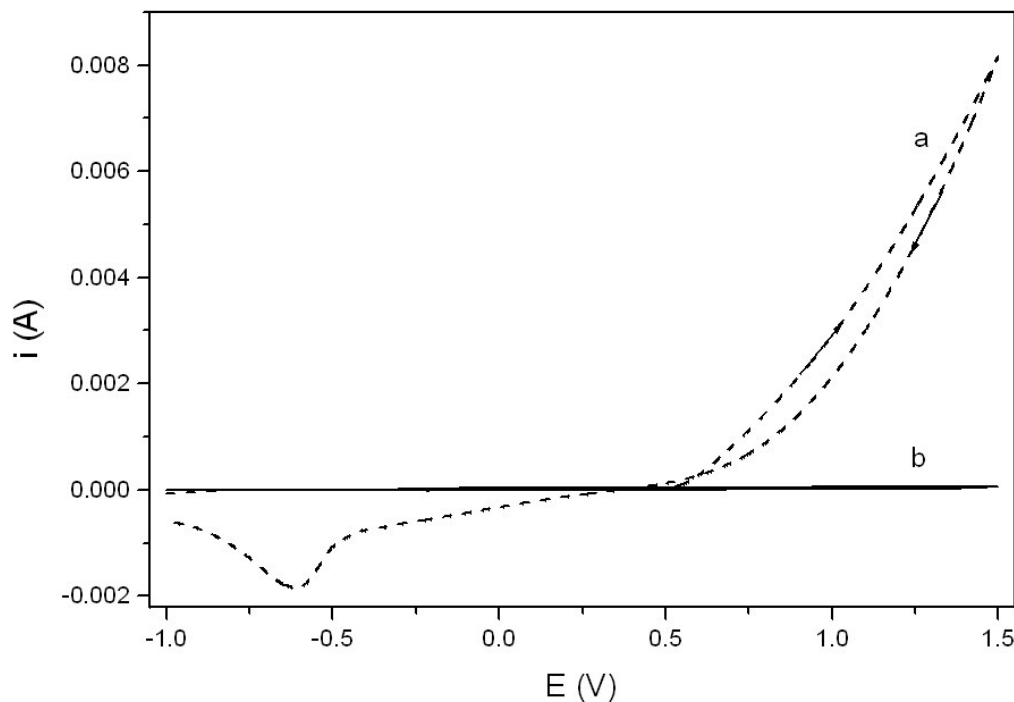


Figura III.2: Voltamograma Cíclico do eletrodo de carbono vítreo a  $0,020 \text{ V s}^{-1}$  em solução de Py  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e: (a)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

Como pode ser visto na figura III.2, em (curva a) há um aumento de corrente em torno de  $0,5 \text{ V}$  que indica o começo da eletropolimerização do

PPy. Na varredura reversa observa-se um pico catódico a -0,61 V, relativo à redução do filme para forma neutra. Os filmes obtidos com esta combinação de dopantes são uniformes e recobrem todo o eletrodo. O ácido oxálico tem sido apontado como um eletrólito que propicia a obtenção de filmes de PPy homogêneos e de boa aderência<sup>cxv</sup>. Quando o dopante é, somente, o ânion tungstato (curva b), a eletropolimerização é muito difícil e não se observa uma elevação de corrente como na curva a. Assim como os outros oxi-ânions do grupo VI, o ânion tungstato ( $\text{WO}_4^{-2}$ ) é nucleofílico e pode atacar o cátion radical, inibindo o processo de eletropolimerização e, por sua vez, a formação e o crescimento do filme.

Embora o ânion  $\text{WO}_4^{-2}$  seja estável em soluções aquosas neutras a 25° C, a eletropolimerização de PPy em presença de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,05 mol L<sup>-1</sup> não proporcionou a obtenção de filmes reproduzíveis e uniformes, que permitem um bom recobrimento do substrato.

### III.3.2-ELETROSSÍNTESE

O método de eletropolimerização potencioestática foi escolhido para a eletrodeposição dos filmes de PPy devido à facilidade no controle do potencial de síntese<sup>cxvi</sup>. Os filmes obtidos por este método são homogêneos e de fácil reprodução. A figura III.3 mostra os transientes *I versus t* obtidos para a eletrossíntese de PPy, sobre a liga alumínio, a 1,0 V em solução de Py 0,2 mol L<sup>-1</sup> e: (a)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,05 mol L<sup>-1</sup>; (b)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,05 mol L<sup>-1</sup>.



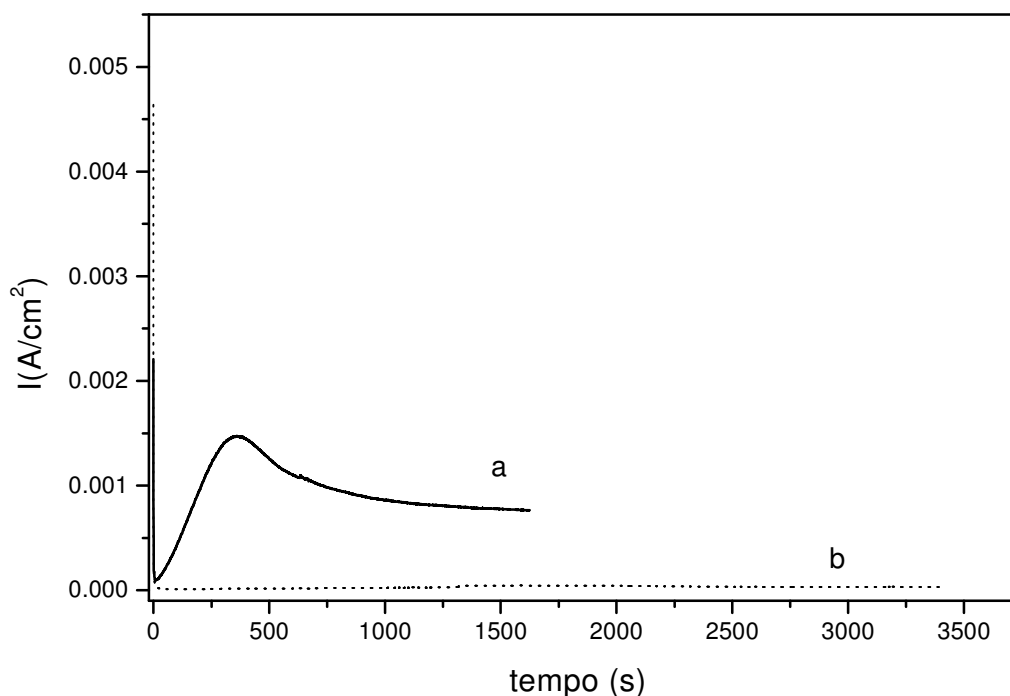


Figura III.3: Transientes  $I$ - $t$  obtidos para a eletrossíntese de PPy sobre alumínio a 1,0 V em solução de Py  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e: (a)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

Como pode ser visto na figura III.3, em solução de Py  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (curva a), o transiente  $I$ - $t$  apresenta forma semelhante àquela já observada no capítulo I (figura I.11) para eletropolimerização do PPy sobre liga de alumínio. O transiente  $I$ - $t$  obtido nessa condição apresenta um tempo de indução de 350 s e uma corrente anódica de  $1,48 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ . O final do processo de eletropolimerização é alcançado depois de 1600 s com  $1,5 \text{ C s}^{-1}$  de carga total. Quando o dopante é somente  $\text{WO}_4^{-2}$  (curva b), a eletrossíntese do PPy falha, visto que após 3400 s a densidade de corrente é de  $0,33 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  e a carga total é 0,107 C. Esses resultados estão de acordo com as medidas de VC, que indicam que o eletropolimerização de PPy é impedida nas soluções de  $\text{WO}_4^{-2}$ .

**III.3.3-COMPORTAMENTO REDOX DO FILME PPy/OXA/W**

O comportamento redox do filme de polipirrol dopado com os ânions oxalato e tungstato (PPy/OXA/W) foi analisado por VC, em uma solução livre do monômero, entre 0,75 V e -1,25 V a 0,010 V s<sup>-1</sup> (figura III.4).

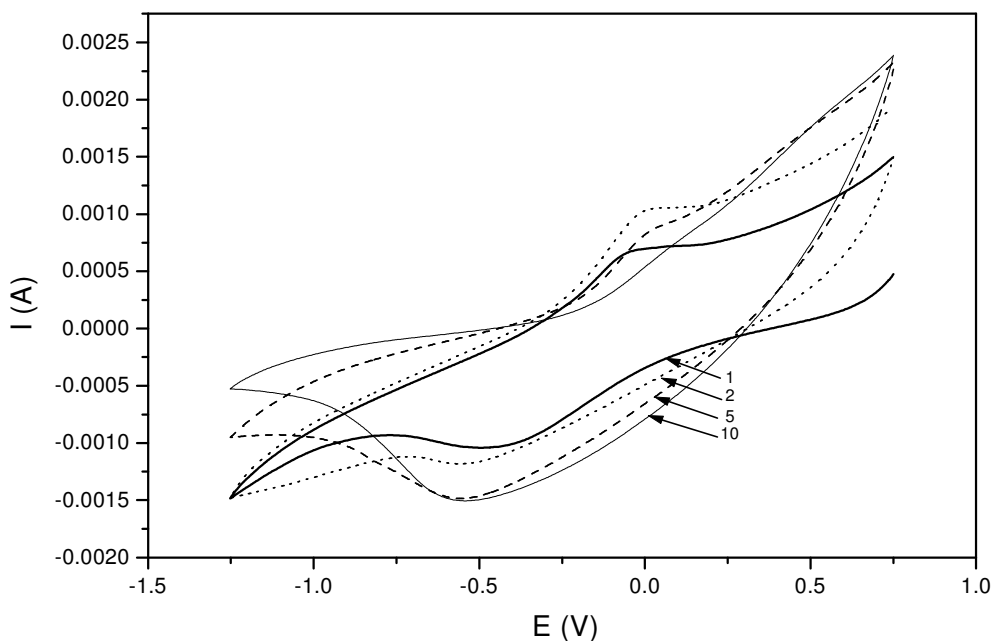


Figura III.4: Voltamograma Cíclico para o eletrodo CV/PPy/OXA/W, em solução de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>, entre 0,75 V e -1,25 V a 0,010 V s<sup>-1</sup>.

O filme foi eletropolimerizado sobre eletrodo de carbono vítreo a 1,0 V, em solução de pirrol 0,2 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>, até carga total de 1,5 C. A figura III.4 mostra, na primeira varredura, um pico de redução em -0,5 V e um pico de oxidação em 0,0 V. Esses picos são associados com a saída e a entrada, respectivamente, do ânion oxalato, já que picos semelhantes foram observados para filmes PPy/OXA. Aumentando o número de varreduras, as correntes associadas aos picos catódico e anódico aumentam. Em nenhum dos ciclos foi observado pico associado à oxi-redução

do ânion tungstato, o que indica que esse ânion permanece preso à matriz polimérica durante o processo de oxi-redução do filme. Nessa condição, a eletroneutralidade do filme é alcançada pela saída e entrada do ânion de oxalato. Resultados semelhantes foram obtidos por Shimadzu et al<sup>cxxvii</sup> com filmes de PPy-fosfotungstato e por Cheng et al<sup>cxxviii</sup> com filmes de PPy-polioxometalatos. De acordo com esses autores, a quantidade de ânions de polioxometalato que deixam a matriz polimérica, quando o filme é reduzido, diminui em solução ácida.

### III.3.4-PLANEJAMENTO FATORIAL

#### III.3.4.1 – FRACIONÁRIO

A fim de avaliar a influência das variáveis de síntese no desempenho do filme PPy/OXA/W na proteção à corrosão da liga de alumínio, foi executado um planejamento fatorial com quatro variáveis: concentração de tungstato, concentração de Py, carga ( $Q_{pol}$ ) e potencial ( $E_{pol}$ ) de polimerização. Para cada variável foram escolhidos dois valores (níveis), conhecidos como níveis "alto" e "baixo", que são descritos de forma codificada por (+) e (-), respectivamente. Os valores para os dois níveis das variáveis, mostrados na tabela III.1, foram escolhidos através de estudos prévios em nosso laboratório.

Tabela III.1: Níveis alto e baixo para as variáveis com influência na eletrossíntese dos filmes PPy/OXA/W.

Variável	Nível alto (+)	Nível baixo (-)
(1) $[WO_4^{2-}]$ (mol L <sup>-1</sup> )	0,05	0,025
(2) [Py] (mol L <sup>-1</sup> )	0,4	0,2
(3) Carga de Polimerização (C)	1,5	1,0
(4) Potencial de Polimerização (V)	1,0	0,8

O planejamento fatorial fracionário para quatro variáveis, com dois níveis para cada variável, foi executado com 8 experimentos ( $2^{4-1}$ ). Como variáveis de resposta foram escolhidos o potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) e a resistência de polarização ( $R_P$ ) dos filmes PPy/OXA/W, medidos em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. A matriz, com as respostas correspondentes, pode ser observado na tabela III.2.

Tabela III.2: Desenho da matriz utilizada no planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  e as variáveis de resposta  $E_{CA}$  e  $R_P$ .

$[WO_4^{2-}]$ (mol L <sup>-1</sup> )	$[Py]$ (mol L <sup>-1</sup> )	$Q_{pol}$ (C)	$E_{pol}$ (V)	$E_{CA}$ (V)	$R_P$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
+	+	+	+	-0,543	1494
+	+	-	-	-0,618	607
+	-	+	-	-0,569	473
+	-	-	+	-0,615	878
-	+	+	-	-0,540	107
-	+	-	+	-0,597	1273
-	-	+	+	-0,546	2110
-	-	-	-	-0,657	248

As quatro colunas iniciais mostram os valores das variáveis relacionados a cada corrida; as duas últimas colunas mostram os resultados experimentais obtidos para os filmes PPy/OXA/W eletrossíntetizados sob essas condições. Por exemplo, a corrida 3 foi executada aplicando um potencial de 0,8 V (-), até carga total de 1,5 C (+), usando uma concentração de Py de 0,2 mol L<sup>-1</sup> (-) e uma concentração de  $WO_4^{2-}$  de 0,05 mol L<sup>-1</sup> (+). O filme obtido nessas condições, quando colocado em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>, apresentou  $E_{CA}$  de -0,569 V e  $R_P$  de 473 cm<sup>2</sup>.

Um efeito importante, a ser considerado em qualquer resultado, é a influência de mudar o nível de um fator (uma variável). Esse efeito é definido como a diferença entre a média dos resultados obtidos para o nível alto da variável e a média dos resultados obtidos para o nível baixo da variável. Por exemplo, para quantificar a influência do potencial de síntese na resistência de polarização, calculamos a média dos  $R_P$  de todos os filmes sintetizados no potencial alto:  $[(1494+878+1273+2110)/4 = 1439 \quad \Omega \cdot \text{cm}^2]$  e para os filmes

sintetizado em potencial baixo (39  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). A diferença entre esses valores, 1080  $\text{cm}^2$ , nos dá o efeito do potencial no  $R_P$  (primeira linha, tabela III.3). De modo semelhante foram calculados todos os efeitos principais (primeiras quatro linhas da tabela III.3).

Tabela III.3: Efeito dos fatores estudados, e suas combinações, nas variáveis de resposta  $E_{CA}$  e  $R_P$ .

<b>Níveis de Combinação dos fatores</b>	<b>Efeito em <math>E_{CA}</math> (V)</b>	<b>Efeito em <math>R_P</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>
[WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ]	-0,001	-72
[Py]	0,022	-57
Q <sub>pol</sub>	0,072	295
E <sub>pol</sub>	0,021	1080
[WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] x [Py]	-0,011	375
[WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] x Q <sub>pol</sub>	-0,278	241
[WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] x E <sub>pol</sub>	-0,014	646
[Py] x Q <sub>pol</sub>	0,066	-140
[Py] x E <sub>pol</sub>	0,009	1027
Q <sub>pol</sub> x E <sub>pol</sub>	0,010	1512

Os efeitos das interações entre duas variáveis, efeito de segunda-ordem, é calculado como a diferença entre a média dos resultados obtidos quando a variável 1 é modificada, enquanto a variável 2 é mantida no nível baixo, e a média dos resultados obtidos quando a variável 1 é modificada, sendo que a variável 2 é mantida no nível alto. Assim, para calcular o efeito da interação entre [Py] e E<sub>pol</sub> no  $R_P$ , deve ser obtido o efeito da [Py] em potencial alto [(1494+1273)/2 = 1384]. De modo semelhante foi calculado o efeito da [Py] em potencial baixo [607+107]/2 = 357]. A diferença entre os valores médios

calculados (1384-357) é 1027, mostrada na linha 9 tabela III.3. Todas as interações de segunda-ordem foram calculadas de modo semelhante.

As interações de terceira-ordem foram desconsideradas, não sendo calculadas.

Os resultados mostrados na tabela III.3 não permitem perceber com clareza qual dos fatores principais e qual das interações de segunda-ordem tem forte influência nos resultados obtidos. Uma boa maneira de encontrar a significação estatística dos efeitos é representá-los sob a forma percentual, conforme a seguinte equação,

$$\% = 100 (r-0,5) / N$$

onde  $N$  é o número total de efeitos (no caso 10);  $r$  é o número de ordem, que varia de 1 até 10, sendo nomeado a cada efeito (para o efeito mais fraco  $r = 1$ ).

O gráfico de probabilidade normal relacionado ao  $E_{CA}$  dos filmes PPy/OXA/W, obtido em solução de NaCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , é mostrado na figura III.5.

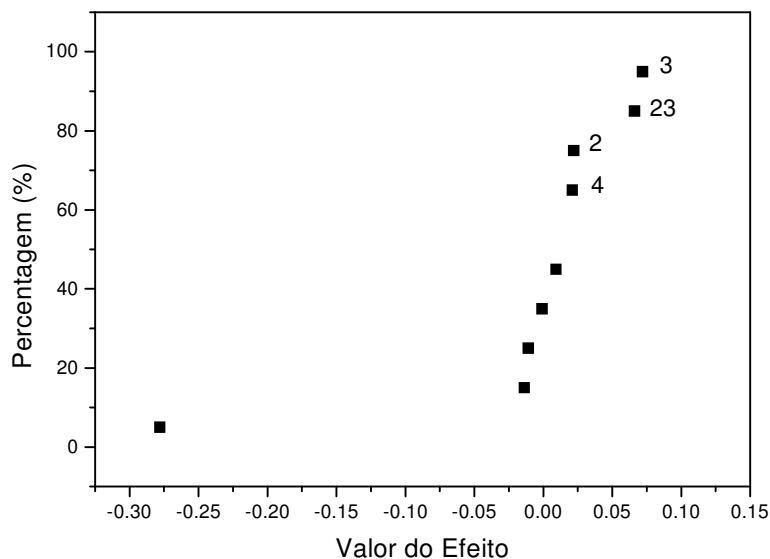


Figura III.5: Gráfico de Probabilidade para os efeitos principais e os de segunda ordem obtido a partir dos valores  $E_{CA}$ .

Em geral, os pontos que apresentam altos valores de efeito e percentagem mostram grande influência na variável de resposta. Sendo assim, a partir do gráfico de probabilidade (figura III.5) podemos observar que a carga de polimerização (95%), concentração de Py (75%) e o potencial de polimerização (65%) têm forte influência nos resultados obtidos.

A figura III.6 mostra o gráfico de probabilidade para os efeitos principais e as interações de segunda-ordem obtidas a partir das medidas de  $R_p$  dos filmes PPy/OXA/W em solução de NaCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

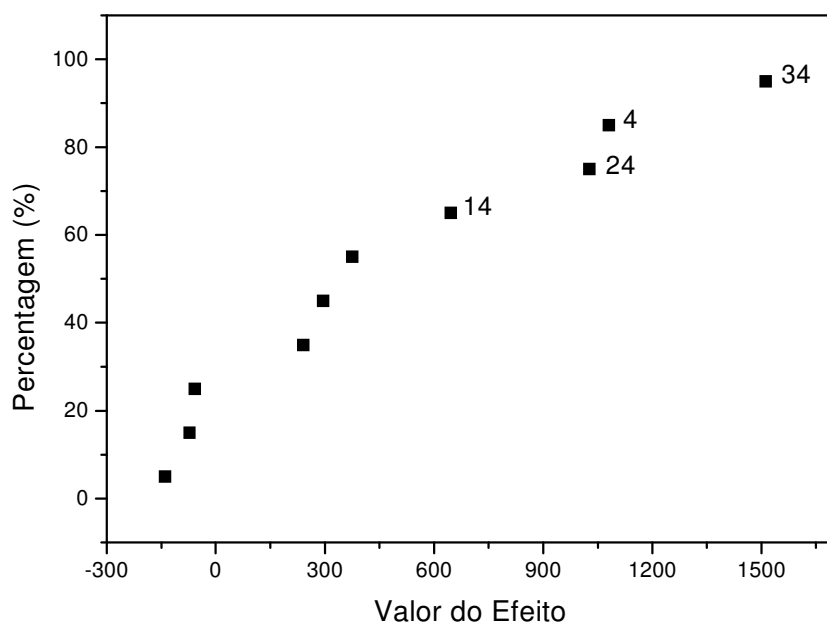


Figura III.6: Gráfico de probabilidade e para os efeitos principais e as interações

de segunda-ordem obtidas a partir das medidas de  $R_p$ .

A partir da figura III.6 é possível observar que o potencial de polimerização tem forte influência nos resultados de  $R_p$  (85%), sendo que a interação entre a carga e o potencial de polimerização tem um efeito mais positivo (95%).

Os resultados mostram que os filmes PPy/OXA/W sintetizados no nível alto de potencial de polimerização (1,0 V) e de carga de polimerização (1,5 C) apresentaram bom desempenho na proteção à corrosão da liga de alumínio. Assim, estudos complementares em potencial e carga de polimerização no nível alto foram realizados a fim de aperfeiçoar a resposta.



*III.3.4.2-COMPLETO*

Um planejamento fatorial completo  $2^4$  foi utilizado a fim de esclarecer como a concentração do Py e a do  $\text{WO}_4^{-2}$ , empregados na síntese dos filmes PPy/OXA/W, afetam o desempenho desses na proteção da liga Al-1100, Foram realizadas duas novas experiências para completar esse planejamento, visto que no planejamento anterior há duas corridas executadas a 1,0 V e 1,5 C (tabela III.4).

Tabela III.4: Matriz utilizada no planejamento fatorial completo  $2^4$  e as variáveis de resposta  $E_{CA}$  e  $R_P$ .

<b>[Py]</b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>[WO<sub>4</sub><sup>-2</sup>]</b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>E<sub>CA</sub></b> <b>(V)</b>	<b>R<sub>P</sub></b> <b>(Ω cm<sup>2</sup>)</b>
+	+	-0,543	1494
+	-	-0,669	673
-	+	-0,530	1756
-	-	-0,546	2110

A análise da significância estatística dos efeitos, relacionada ao planejamento fatorial completo acima, é mostra na tabela III.5.

Tabela III.5: Efeito dos fatores estudados no planejamento fatorial completo  $2^4$ , e suas combinações, nas variáveis de resposta  $E_{CA}$  e  $R_P$ .

<b>Níveis de Combinação dos fatores</b>	<b>Efeito em <math>E_{CA}</math> (V)</b>	<b>Efeito em <math>R_p</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>
[WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ]	0,071	233,5
[Py]	-0,068	-849,5
[WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] x [Py]	0,055	587,5

A análise dos resultados apresentados na tabela III.5 permite concluir que o aumento de [WO<sub>4</sub><sup>-2</sup>] e a diminuição de [Py] tem efeito positivo no ECA e R<sub>p</sub>.

Os resultados obtidos a partir dos dois planejamentos fatoriais (fracionário e completo) permitem concluir que os filmes PPy/OXAW, sintetizados a 1,0 V até 1,5 C em solução de pirrol 0,2 mol de L<sup>-1</sup> + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>, serão eficientes na proteção à corrosão da liga Al-1100.

Para validar a análise estatística, foram sintetizados filmes a 1,0 V até 1,5 C em solução de pirrol 0,2 mol L<sup>-1</sup> + 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na ausência e na presença de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Os filmes obtidos foram imersos em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> para a medida do ECA e da R<sub>p</sub>. Os resultados são apresentados na tabela III.6.

Tabela III.6: Proteção à corrosão da liga Al-1100 oferecida pelos filmes PPy/OXAW e PPy/OXA

<b>Filme</b>	<b>ECA (V)</b>	<b>R<sub>p</sub> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>
PPy/OXAW	-0,530	1756
PPy/OXA	-0,636	886

Os resultados apresentados na tabela III.6 confirmam o bom desempenho do filme PPy/OXAW na proteção à corrosão da liga Al-1100.

### III.3.5-INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TUNGSTATO

Visto que, segundo a análise estatística, o aumento da concentração do ânion tungstato permitiria a obtenção de filmes PPy/OXA/W com bom desempenho na proteção à corrosão da liga de alumínio, foram sintetizados filmes a partir de solução de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A figura III.7 mostra os transientes I-t obtidos para a eletrossíntese de PPy em alumínio a  $1,0 \text{ V}$  e em soluções de Py,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

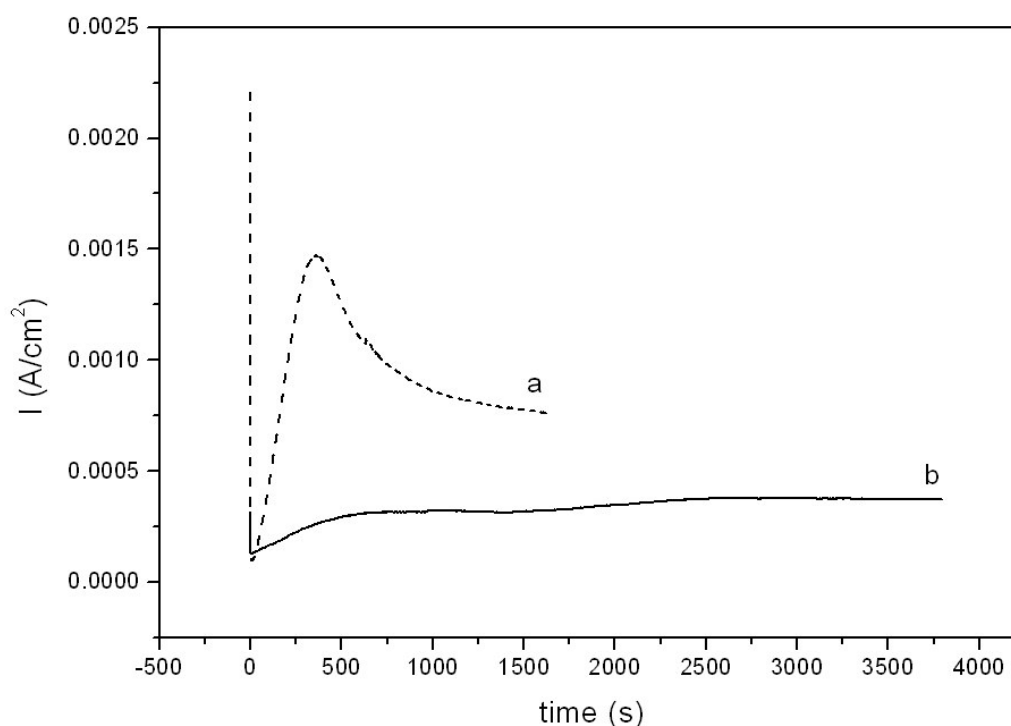


Figura III.7: Transientes I-t obtidos para a eletrossíntese de PPy em alumínio a  $1,0 \text{ V}$  e em solução de pirrol  $0,2 \text{ mol de L}^{-1}$  e: (a)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Como pode ser visto na figura III.7, em solução de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (curva a) o transiente I-t apresenta forma característica para a nucleação e o crescimento de filme de PPy, com o fim do processo de

eletropolimerização ocorrendo em 1600 s com carga total de 1,5 C. Em solução de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (curva b) a eletropolimerização é aparentemente difícil, visto que os valores de densidade de corrente são baixos. Nesta condição, a carga total de 1,5 C é alcançada somente em 3800 s com  $0,375 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$  de corrente anódica.

Sabe-se que os ânions tungstato formam espécies poliméricas em meio ácido. Em pH 2,0 o ânion metatungstato ( $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{-6}$ ) é um das espécies de ânion politungstato predominante. Embora esse ânion tenha sido apontado como catalisador para a eletropolimerização do pirrol<sup>24</sup>, nas condições experimentais empregadas nesse trabalho o aumento da concentração de  $\text{WO}_4^{-2}$  desfavoreceu a eletropolimerização de PPy. Foi observado que, em soluções de polioxometalatos, há ocorrência de reações químicas de polimerização de pirrol em paralelo com a reação eletroquímica<sup>26</sup>. Assim, é possível que o aumento da concentração de  $\text{WO}_4^{-2}$  tenha favorecido a ocorrência da polimerização química em detrimento da reação eletroquímica. Além disso, os filmes sintetizados em solução de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , quando testados em solução de  $\text{NaCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , não mostraram bom desempenho na proteção à corrosão da liga Al-1100.

### III.3.6-INFLUÊNCIA DA CARGA DE POLIMERIZAÇÃO

Os resultados obtidos no planejamento estatístico fracionário mostraram que o aumento da carga favoreceria a obtenção de filmes de PPy/OXA/W protetores da liga de alumínio. Assim, filmes de PPy/OXA/W foram eletrosintetizados sobre alumínio a 1,0 V, em solução de pirrol  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , até carga de 1,5 e 5,0 C. O desempenho desses filmes na proteção da liga Al-1100 foi avaliada em solução de  $\text{NaCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . A figura III.8 mostra a variação do  $E_{CA}$  do eletrodo Al/PPy/OXA/W com o tempo de imersão.

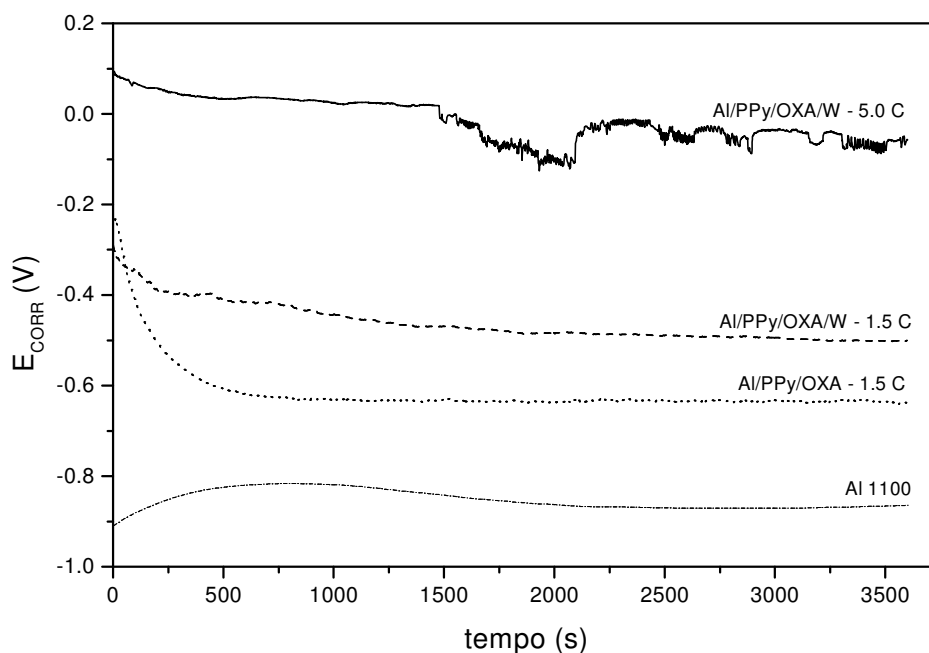


Figura III.8:  $E_{CA}$  versus  $t$  para os eletrodos Al/PPy/OXA/W 1,5 e 5,0 C, Al/PPy/OXA 1,5 C e Al-1100 em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>

Observa-se pela figura III.8 um deslocamento do ECA para valores mais positivos, sendo que esse efeito é mais pronunciado para o eletrodo com filme de maior carga. Após 1500 s de exposição, o perfil do transiente para o filme formado com 5,0 C mostra oscilações de potencial, com tendência para diminuição do  $E_{CA}$ . Comparados com a liga nua, que permanece na região ativa<sup>CXXIX</sup>, todos os eletrodos cobertos com filme de PPy proporcionaram proteção à liga contra a corrosão.

O comportamento do filme PPy/OXA/W na proteção da liga de alumínio foi, também, investigado através de medidas de EIE, no potencial de circuito aberto, durante diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. A figura III.9 mostra os diagramas de Nyquist para os eletrodos Al/PPy/OXA com 1,5 C e Al/PPy/OXA/W com 1,5 e 5,0 C depois de 1 hora de imersão.

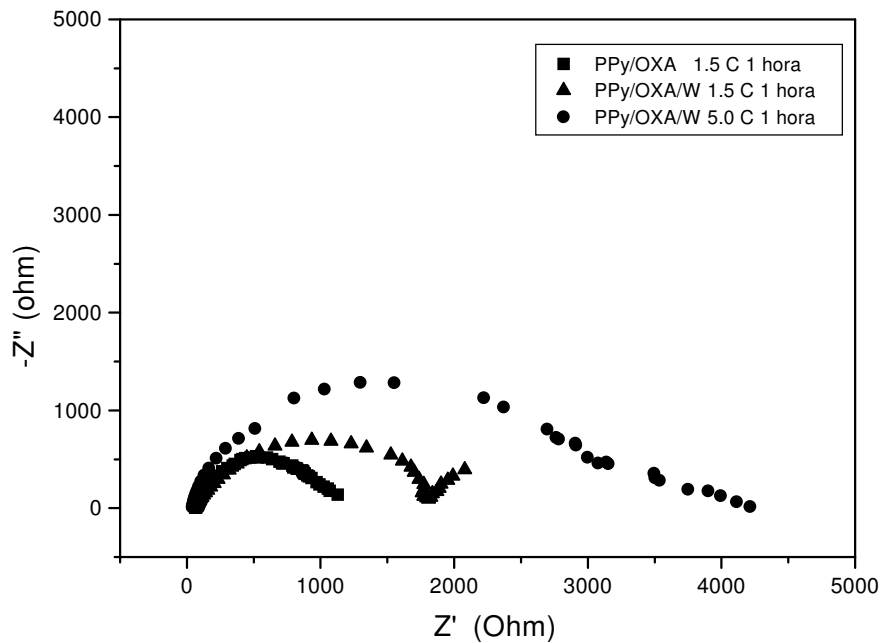


Figura III.9: - Diagrama de Nyquist dos eletrodos de alumínio cobertos com PPy/OXA 1,5 C e PPy/OXA/W com 1,5 e 5,0 C após 1 hora de imersão.

O diagrama da figura III.9 mostra curvas na forma de um arco capacitivo achatado, que vai da alta até a média frequência, seguido por um trecho retilíneo, situado nas baixas frequências, sendo esse último relacionado aos processos difusionais que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito<sup>cxix</sup>. Assim como observado nas medidas de  $E_{CA}$ , a presença de tungstato no filme de PPy aumenta a resistência à corrosão da liga.

O efeito do aumento da carga no desempenho dos filmes PPy/OXA/W foi acompanhado por até 48 horas de imersão em solução de NaCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . A figura III.10 mostra os diagrama de Nyquist para os eletrodos Al/PPy/OXA/W com 1,5 e 5,0 C após 24 e 48 horas de imersão.

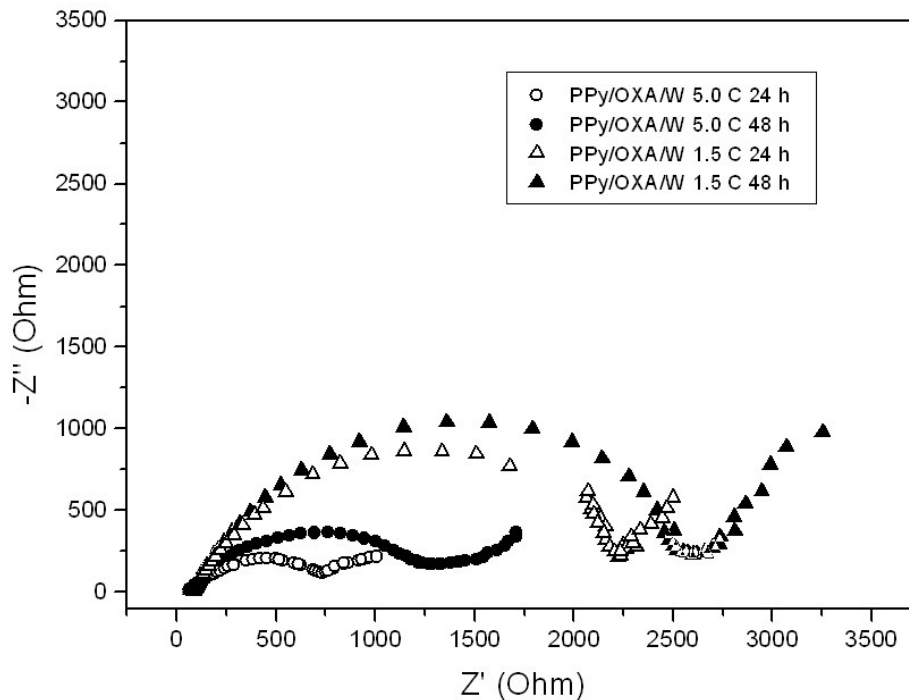


Figura III.10: Diagrama de Nyquist para os eletrodos de alumínio cobertos com filmes de PPy/OXAW com 1,5 e 5,0 C após 24 e 48 horas de imersão em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>..

A evolução dos espectros de EIE (figura III.10) mostra que, para o eletrodo de alumínio coberto com o filme de PPy/OXAW de 1,5 C, o diâmetro do arco capacitivo aumenta de 24 para 48 horas de imersão. Já para o filme PPy/OXAW de 5,0 C é observado uma diminuição da impedância total de 1 para 24 horas, a qual pode ser atribuída à formação de um recobrimento pouco aderente, que permite o ataque do eletrólito à superfície.

Os dados experimentais obtidos por EIE, mostrados nas figuras III.9 e III.10, foram analisadas através de simulação do circuito elétrico equivalente  $R_s(Q[R_p W])$ . Os valores obtidos para os elementos do circuito elétrico proposto são dados pela tabela III.6.

Tabela III.7: Valores obtidos para os elementos do circuito  $R_s(Q[R_p W])$  proposto para analisar os dados de EIE das figuras III.8 e III.9.

Filme	$Q_{pol}$ (C)	Tempo de Imersão (h)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$W$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )
PPy/OXAW	1,5	1	66,7	1,1	0,80	1746	114
PPy/OXAW	5	1	42,5	1,4	0,81	2970	179
PPy/OXA	1,5	1	66,5	3,2	0,92	916	162
PPy/OXAW	1,5	24	86,6	1,3	0,80	2129	167
PPy/OXAW	5	24	62,4	2,1	0,59	759	108
PPy/OXAW	1,5	48	74,8	1,2	0,78	2530	230
PPy/OXAW	5	48	89,3	3,9	0,69	1218	167

A tabela III.7 mostra que, para tempos de imersão de 24 e 48 horas, os filmes de PPy/OXAW com 1,5 C apresentam altos valores para o expoente  $n$  e baixos valores para  $Q$ , enquanto que os filmes PPy/OXA/W com 5,0 C apresentam baixos valores para  $n$  (ao redor 0,65) e os maiores valores para  $Q$ . Os valores de  $n$  e  $Q$  obtidos para os filmes com carga de 1,5 C indicam que esse filme apresenta menor porosidade e/ou defeitos, resultando em altos valores para a resistência à polarização.

A resistência à polarização dos eletrodos de alumínio recobertos com os filmes PPy/OXAW com 1,5 C aumenta com o tempo imersão em solução de NaCl. Isso pode ser atribuído a uma redução parcial de filme de PPy durante o qual os ânions tungstato deixam a matriz polimérica. Foi demonstrado<sup>28</sup> que filmes de PPy-fosfotungstatos quando imersos em solução de NaCl pH 7 podem liberar até três vezes mais ânions fosfotungstatos do que quando imersos em solução de HCl pH 3. Filmes de PPy dopados com molibdato foram eficientes na proteção à corrosão do aço devido à liberação do ânion da matriz do polímero que, então, passou a agir dentro dos defeitos inibindo a corrosão



do substrato. Assim, nas condições desse trabalho, acredita-se que os ânions tungstato deixam a matriz do polímero, passando a agir sobre a superfície do substrato metálico, devido aos defeitos do filme, aumentando a resistência à corrosão da liga Al-1100.

Comportamento semelhante ao mostrado na figura III.10 foi observado para eletrodos de aço cobertos com filme de PPy dopado com oxalato<sup>cxix</sup>. Esse comportamento foi explicado assumindo que a saída dos ânions de oxalato da matriz polimérica diminui a condutividade do polímero, o que provoca a diminuição da taxa de corrosão.

Por fim, acredita-se que um efeito de sinergismo foi obtido com a presença de tungstato na matriz de PPy. O ânion pode agir tanto como dopante quanto como um inibidor, melhorando a resistência à corrosão da liga de alumínio em meio neutro de cloreto.

### III-4.CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho demonstram que:

- A eletropolimerização de pirrol sobre a liga Al-1100, utilizando os ânions oxalato e tungstato como dopantes, produz um filme (PPy/OXA/W) protetor contra corrosão da liga.
- O planejamento fatorial estatístico mostrou ser uma ferramenta útil na definição das variáveis de síntese e no estudo da resistência à corrosão do eletrodo Al/PPy/OXA/W.
- Dois planejamentos fatoriais, com 8 e 4 experimentos, mostraram que o melhor desempenho foi obtido com filmes produzidos a 1 V, 1,5 C em solução de pirrol  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .
- A maior resistência à corrosão em meio neutro de cloreto obtida com os filmes de PPy/OXA/W pode ser atribuída à redução parcial do filme de polipirrol que, assim, libera os ânions de tungstato da matriz polimérica. Nessas condições, o ânion tungstato comporta-se como dopante e inibidor.

### III-5. BIBLIOGRAFIA

- 
- <sup>xc</sup>i Meneguzzi, A. et al. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, B121.
- <sup>xc</sup>ii Wen, T.-C. et al. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, D9.
- <sup>xc</sup>iii Tan, C.K.; Blackwood, D.J. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 545.
- <sup>xc</sup>iv Deng, Z.; Smyrl, W.H.; White, H.S. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2151.
- <sup>xc</sup>v Malik, M.A.; Galkowski, M.T.; Bala, H.; Grzybowska, B.; Kulesza, P.J. *Electrochim. Acta.* **1999**, *44*, 2157.
- <sup>xc</sup>vi Hammache, H.; Makhloufi, L.; Saidani, B. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2031.
- <sup>xc</sup>vii Tüken, T.; Tansuğ, G.; Yazici, B.; Erbil, M. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *59*, 88.
- <sup>xc</sup>viii Lukiyanchuk, I.V.; Rudnev, V.S.; Kuryavyi, V.G.; Boguta, D.L.; Bulanova, S.B.; Gordienko, P.S. *Thin Solid Films.* **2004**, *446*, 54.
- <sup>xc</sup>ix Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*; John Wiley & Sons: New York, 2001.
- <sup>c</sup> Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; Hunter, J.S. *Statistics for Experimenters—An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*; John Wiley & Sons: New York, 1978.
- <sup>c</sup>i Brasil, J.L.; Martins, L.C.; Ev, R.R.; Dupont, J.; Dias, S.L.P.; Sales, J.A.A.; Airoidi, C.; Lima, E.C. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2005**, *85*, 475.
- <sup>c</sup>ii Dias, S.L.P.; Fujiwara, S.T.; Gushikem, Y.; Bruns, R.E. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *531*, 141.
- <sup>c</sup>iii Otero, T.F.; Cantero, I. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4118.
- <sup>c</sup>iv Hung, S.-L.; Wen, T.-C.; Gopalan, A. *Mater. Lett.* **2002**, *55*, 165.
- <sup>c</sup>v Cortés, M. T. ; Sierra, E. V. *Polym. Bull.* **2006**, *56*, 37.
- <sup>c</sup>vi Cotton, F.A. *Advanced Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1999, p. 920.

- cvii Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer : New York, 1983
- cviii Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, **1997**.
- cix Polyoxometalates, *Chem. Rev.* **1998**, *98*,1.
- cx Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I.V.; Gusevskaya, E. V.; da Silva, K. A.; Robles-Dutenhefner, P. A.; Sousa, E. M. B. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 425.
- cxii Mizuno, N.; Misono, M. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 319.
- cxiii Takahashi, M.; Tsuchida, T.; Ohtsuka, T. *Thin Solid Films*, **1996**, *280*, 124.
- cxiiii Sung, H.; So, H.; Paik, W.-K. *Electrochim. Acta.***1994**, *39*, 645.
- cxv T.F. Otero, S.A. Cheng, D. Alonso, F. Huerta, *J. Phys. Chem.* **2000**, *B 104*, 10528.
- cxvi Ohtsuka, T.; Iida, M.; Ueda, M. *J. Solid State Electrochem.*, **2006**, *10*, 714.
- cxvii Shaw, B.A.; Davis, G.D.; Fritz, T.L.; Olver, K.A. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 359.
- cxviii Moshier, W.C.; Davis, G.D. *Corrosion*, **1990**, *46*, 43.
- cxix Brett, C.M.A.; Gomes, I.A.R; Martins, J.P.S. *Corros. Sci.*, **1994**, *36*, 915.
- cxix Breslin, C.B.; Treacy, G.; Carroll, W.M. *Corros. Sci.*, **1994**, *36*, 1143.
- cxix J.W.J. Silva, E.N. Codaro, R.Z. Nakazato, L.R.O. Hein, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 1117.
- cxxi S. Zein El Abedin, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 711.
- cxixii Kendig, M.; Hou, M.; Warren L. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *47*, 183.
- cxixiii Rammelt, U.; Duc, L.M.; Plieth, W. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 1225.
- cxixiv Lehr, I.L.; Saidman, S.B. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 3249.
- cxixv Hülser, P.; Beck, F. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 596.
- cxixvi Simonet, J.; Rault-Berthelot, J. *Synth. Met.* **1989**, *33*, 2.

- <sup>cxxvii</sup> Shimidzu, T.; Ohtani, A.; Aiba, M.; Honda, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1988**, *84*, 3941.
- <sup>cxxviii</sup> Cheng, S.A.; Otero, T.F. *Synth. Met.* **2002**, *129*, 53.
- <sup>cxxix</sup> Pourbaix, M. *Atlas d'Équilibres Electrochimiques*; Gauthier-Villars : Paris, 1963.
- <sup>cxix</sup> Walter, G.W. *Corros. Sci.* **1986**, *26*, 681.
- <sup>cxixi</sup> Grgur, B.N.; Krstajic, N.V.; Vojnovic, M.V. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *33*, 1.



## CONCLUSÃOGERAL

No decorrer dessa Tese foi estudada a eletropolimerização potenciostática de polipirrol sobre a liga de alumínio 1100. Os filmes obtidos foram avaliados quanto à sua eficiência na proteção à corrosão da liga.

O pré-tratamento do substrato e as condições de síntese do filme de polipirrol influenciam o comportamento corrosivo da liga de alumínio. Os filmes de PPy sintetizados potenciostaticamente, após ativação galvanostática, a 1,0 V até carga de 1,0 C, em solução contendo 0,4 mol L<sup>-1</sup> Py, 0,1 mol L<sup>-1</sup> SDBS e 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ofereceram proteção a liga de alumínio tanto em NaCl quanto em HCl.

A análise por MET, DRX e FT-IR dos filmes de PPy sintetizados com SDBS, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e em presença das argilas MT-Na e MT-M, mostrou que o método de esfoliação adotado, bem como o método de eletropolimerização utilizado permitem a obtenção de material nanocompósito. Os valores de condutividade obtidos para os filmes de PPy eletrossintetizados, nas condições desse trabalho, são de 2-5 ordens maiores que os valores obtidos para os filmes obtidos por síntese química. Entre os filmes avaliados, os filmes de PPy/MT 1% em peso mostraram melhor proteção anticorrosiva da liga de alumínio.

A partir de planejamento fatorial estatístico foi determinado que filmes de polipirrol sintetizados eletroquimicamente a 1,0 V até carga de 1,5C, em solução de pirrol 0,2 mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> proporcionam um aumento da resistência à corrosão da liga em meio de cloreto. Nesse meio, o ânion tungstato comporta-se como dopante e inibidor.

## PROPOSTAS PARATRABALHOS FUTUROS

1. Dado os elevados valores de condutividade obtidos para os filmes PPy/SDBS e PPy/SDBS /MT sintetizados eletroquimicamente propõe-se:

- avaliar a dependência da condutividade com a temperatura;
- estudar a utilização desses filmes como eletrodos em capacitores;
- testar os eletrodos modificados para aplicação em eletrocatalise de alcoois.

2. Procurando melhorar a ação protetora dos filmes PPy/Ox/W e PPy/SDBS /MT propõe-se avaliar o uso desses recobrimentos como *primer* para a aplicação de tinta.