

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

Tese para obtenção do título

DOUTOR EM ENGENHARIA

por

Alvaro Meneguzzi

**ELETROSÍNTESE DE FILMES DE POLÍMEROS A PARTIR DE NAFTILAMINAS
SUBSTITUÍDAS SOBRE METAIS OXIDÁVEIS E SÍNTESE QUÍMICA.
APLICAÇÃO NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO.**

Porto Alegre

2000

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

Tese para obtenção do título

DOUTOR EM ENGENHARIA

por

Alvaro Meneguzzi

MSc. em Engenharia

ELETROSÍNTESE DE FILMES DE POLÍMEROS A PARTIR DE NAFTILAMINAS
SUBSTITUÍDAS SOBRE METAIS OXIDÁVEIS E SÍNTESE QUÍMICA. APLICAÇÃO NA
PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO.

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2000

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de Concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca examinadora.

Orientadores: Dr. Carlos Arthur Ferreira
 Dra. Minh Chau Pham

Banca Examinadora: Dr. Carlos Arthur Ferreira
 Dr. Ivo Alexandre Hümelgenn
 Dr. Oscar Rosa Mattos
 Dra. Minh-Chau Pham
 Dra. Michèle Oberson de Souza
 Dra. Nadine Pebère

Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

Agradecimentos

A todos que colaboraram para o sucesso deste trabalho, o meu profundo agradecimento.

Aos órgãos públicos de fomento, em especial a CAPES, o CNPq e a FAPERGS, que financiaram alguma etapa deste doutoramento e a esta fabulosa UFRGS, que demonstra de forma inquestionável a possibilidade de um ensino público e de alta qualidade, apesar das mil vozes e vontades contrárias.

Ao Doutor Carlos Arthur Ferreira, responsável do Laboratório de Materiais Poliméricos –LAPOL-UFRGS, pelo apoio e confiança a este “ex” sindicalista. Certamente sem esta generosa confiança e orientação esta tese não veria seu dia.

A Doutora Minh-Chau Pham, Professora na Universidade Paris VII, que me acolheu em seu grupo de pesquisa e sempre esteve disponível para o sucesso da empreitada.

Aos amigos do LAPOL e do LACOR/UFRGS, pelo auxílio e carinho e também por tolerar meu jeito nem sempre convencional.

Aos Amigos do Itodys/Université Paris VII, pela ajuda, pelos momentos de alegre convivência que tivemos naquela “Cidade Luz”.

Ao meu Pai, Alcy e minha Mãe, Suely, pelo amor, carinho e segurança que me proporcionaram. A cada dia vos amo mais.

Ao meu amor Kátia e aos adoráveis Lorenzo e Ângelo, que dividiram comigo os (muitos) bons e (poucos) maus momentos durante a elaboração deste trabalho.

Ao povo Francês, pela acolhida, ensinamento de cidadania e por ter direta e indiretamente ajudado a financiar este trabalho.

E um grande muito obrigado ao sofrido POVO BRASILEIRO, que pagou a maior parte da conta.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	O FENÔMENO DA CORROSÃO.....	3
2.1.1	Formas de corrosão	5
2.1.2	formas de proteção contra a corrosão	5
2.1.2.1	Proteção catódica	6
2.1.2.2	Proteção anódica	7
2.2	OS POLÍMEROS CONDUTORES	7
2.2.1	Síntese dos PIC	9
2.2.2	PIC derivados de naftilaminas substituídas	10
2.2.3	Eletrosíntese dos PIC sobre metais oxidáveis.....	12
2.3	OS PIC E A PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO	12
2.3.1	PIC cobrindo um metal passivável.....	14
2.3.2	PIC cobrindo um metal não passivável	15
2.3.3	Proteção do Fe pelos PICs	16
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1	MONÔMEROS.....	17
3.2	ELETRÓLITOS	17
3.3	SOLVENTES	17
3.4	ELETRODOS.....	17
3.5	EQUIPAMENTO ELETROQUÍMICO.....	18

3.6	EQUIPAMENTO DE ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA.....	18
3.6.1	Espectroscopia infravermelho	18
3.6.2	Espectroscopia de fotoelétrons X (XPS)	18
3.6.3	Espectroscopia Raman.....	19
3.7	APARELHOS DE ANÁLISE MICROSCÓPICA	19
3.7.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	19
3.7.2	Microscopia a força atômica (AFM).....	19
3.8	ADERÊNCIA	20
3.9	MEDIDA DA MASSA MOLECULAR	21
3.10	ESTUDO DA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1	SÍNTESE DO POLI(5-AMINO 1-NAFTOL).....	24
4.1.1	PAN-5,1; Síntese química	24
4.1.1.1	Caracterização eletroquímica do PAN-5,1 químico.....	25
4.1.1.2	Análise IR <i>ex-situ</i>	28
4.1.1.3	Análise XPS (Espectroscopia de fotoelétrons X)	30
4.1.1.4	Determinação da massa molecular	32
4.1.1.5	Condutividade do polímero e de seus filmes.....	35
4.1.1.6	Passivação do aço inox contra a corrosão.....	35
4.1.2	PAN-5,1; Síntese eletroquímica	38
4.1.2.1	Comportamento eletroquímico do aço carbono.....	39
4.1.2.2	Preparação do PAN-5,1.....	40
4.1.2.3	Eletrosíntese por voltametria cíclica.....	41
4.1.2.4	Eletrosíntese por potencial controlado	45
4.1.2.5	Análise FTIR dos filmes	47
4.1.2.6	Análise XPS dos filmes.....	49
4.1.2.7	Eletroatividade do filme.....	51
4.1.2.8	Proteção do aço carbono contra a corrosão	53
4.2	POLI(1,5-DIAMINONAFTALENO)	55
4.2.1	Síntese do PDAN-1,5 sobre aço carbono	55
4.2.1.1	Caracterização FTIR	57

4.2.1.2	Caracterização XPS.....	58
4.2.1.3	Comportamento eletroquímico do PDAN-1,5	60
4.2.1.4	Proteção contra a corrosão.....	61
4.3	POLIMERIZAÇÃO DO DAN-1,5 COM ANILINA.....	63
4.3.1	Eletrosíntese da PAni sobre aço carbono	63
4.3.1.1	Caracterização FTIR	65
4.3.1.2	Caracterização XPS.....	66
4.3.1.3	Comportamento eletroquímico da PAni	67
4.3.2	Eletrosíntese do PDAN-1,5/PAni sobre aço carbono	68
4.3.2.1	Caracterização FTIR	70
4.3.2.2	Caracterização XPS.....	72
4.3.2.3	Comportamento eletroquímico do compósito	74
4.3.3	Proteção contra a corrosão.....	77
4.3.4	Síntese dos PIC sobre Fe	77
4.3.4.1	Comportamento eletroquímico do Fe em H ₂ SO ₄	77
4.3.4.2	Eletrosíntese do PDAN-1,5 sobre Fe	78
4.3.4.3	Eletrosíntese da PAni sobre Fe	81
4.3.4.4	Eletrosíntese do PDAN-1,5/PAni sobre Fe	84
4.3.4.5	Imagens MEV do PDAN-1,5/PAni.....	87
4.3.4.6	Comportamento eletroquímico dos filmes	90
4.3.4.7	Análise FTIR dos filmes	93
4.3.4.8	Análise XPS dos filmes.....	97
4.3.5	Passivação do Fe em meio sulfato	101
4.3.5.1	Passivação do Fe com filme de PDAN-1,5	101
4.3.5.2	Passivação do Fe com filme de PAni	102
4.3.5.3	Passivação do Fe com PDAN-1,5/PAni.....	103
4.3.6	Espectroscopia Raman <i>in situ</i>	105
4.3.7	Espectroscopia de impedância eletroquímica	107
5	CONCLUSÕES	111
6	BIBLIOGRAFIA	113

Índice de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática de uma reação de oxi-redução (corrosão) eletroquímica (5).	4
Figura 2 – Ilustração da proteção contra a corrosão por efeito barreira.	6
Figura 3 - Mecanismo de formação da PANi (36).	8
Figura 4 – Fórmula estrutural geral da PANi (22).	9
Figura 5 – estruturas (ideais) da PANi (23).	9
Figura 6 – Estrutura esquemática do 1,5-diaminonaftaleno.	10
Figura 7 - Estrutura esquemática do 5-amino 1-naftol.	11
Figura 8 – Mecanismo de formação dos radicais cátions na oxidação anódica do AN-5,1 (55).	11
Figura 9 – Estrutura esquemática do poli 5-amino 1-naftol (PAN-5,1) (51).	11
Figura 10 – Estrutura esquemática do poli 1,5-diaminonaftaleno (PDAN-1,5) (54).	12
Figura 11 - Esquema descritivo do mecanismo de dedopagem dos polímeros condutores em contato com um metal oxidável (62).	13
Figura 12 - Esquema descritivo do mecanismo de proteção contra a corrosão de um metal passivável por um filme de PIC (62).	14
Figura 13- Esquema da polarização de uma superfície oxidável passivável por um polímero condutor.	15
Figura 14 Esquema da polarização insuficiente de uma superfície oxidável passivável ou metal não passivável.	15
Figura 15 - Circunstâncias teóricas de corrosão, imunidade e passivação do Fe em água (2).	16
Figura 16 – esquema do princípio de funcionamento de um microscópio a campo próximo.	20
Figura 17 – Esquema de funcionamento do espectrômetro de massa utilizado na técnica MALDI.	21
Figura 18 – Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN-5,1 aplicado sobre um eletrodo de Pt a várias velocidades de varredura entre -0,2 e +0,5 V/ECS. Meio: HClO ₄ 1M.	26
Figura 19 – Variação da intensidade do pico de corrente catódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura na resposta da voltametria cíclica do filme de PAN-5,1 apresentado acima.	27
Figura 20 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN-5,1 aplicado sobre um eletrodo de Pt a 50 mV.s ⁻¹ entre -0,2 e +0,45 V/ECS. Meio: HClO ₄ 1M.	28
Figura 21 – IR <i>ex-situ</i> por transmissão do PAN-5,1 químico. (a) domínio entre 600-2000 cm ⁻¹ . (b) domínio entre 2000-3700 cm ⁻¹	29
Figura 22 – Formula estrutural esquemática do PAN-5,1 (51) com indicação das principais ligações caracterizadas no FTIR.	30
Figura 23 – Espectro XPS C _{1s} do PAN-5,1 obtido por síntese química.	30
Figura 24 - Espectro XPS N _{1s} do PAN-5,1 obtido por síntese química.	31

Figura 25 - Espectro XPS Cl_{2p} do PAN-5,1 obtido por síntese química.	31
Figura 26 - Espectros de massa MALDI do PAN-5,1 entre 200 e 2000 m/z.	32
Figura 27 - Espectros de massa MALDI do PAN-5,1 entre 250 e 750 m/z.	33
Figura 28 - Espectros de massa MALDI do PAN-5,1 entre 750 e 1250 m/z.	34
Figura 29 - Espectros de massa MALDI do PAN-5,1 entre 720 e 830m/z.	34
Figura 30 -Esquema da resposta eletroquímica de um metal oxidável passivável genérico em modo potenciodinâmico no caso em que com a cobertura de um filme de PIC em que a passivação anódica contra a corrosão é teoricamente: a) possível, b) impossível.	36
Figura 31 - Resposta da voltametria cíclica de um eletrodo de aço inox 50 mV/ECS entre -500 e +1000 mV/ECS. Meio: H_2SO_4 1M.	36
Figura 32 - Resposta eletroquímica de um eletrodo de Fe puro em modo potenciodinâmico em H_2SO_4 2M a $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Superfície do eletrodo = $0,196\text{ cm}^2$	37
Figura 33 - (a) Monitoramento da corrosão (V_{oc}) em H_2SO_4 1 M aquoso para; A) aço inox coberto com um filme de PAN-5,1. B) aço inox nu. (b) ampliação para as primeiras 2horas.	38
Figura 34 - Resposta eletroquímica do aço carbono polarizado em modo potenciodinâmico em $HClO_4$ 1M; velocidade de varredura: $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Área do eletrodo: $0,3\text{ cm}^2$	40
Figura 35 - Voltamograma cíclico da formação do PAN-5,1 a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0 e +0,75 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio, $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. área do eletrodo 1cm^2	42
Figura 36 - Voltamograma cíclico da formação do PAN-5,1 a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,32 e +0,75 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio, $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. área do eletrodo 1cm^2	43
Figura 37 - Imagem de AFM do filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre Pt em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.	43
Figura 38 - Voltamograma cíclico da formação do PAN-5,1 a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,32 e +0,75 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono. Meio, $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. Área do eletrodo 1cm^2	44
Figura 39 - Imagem de AFM do filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.	44
Figura 40 - Curvas cronoamperométricas obtidas com aço carbono (área= 1 cm^2) a +0,75 V/ECS em $HClO_4$ 1M. (a) sem a presença de AN-5,1. (b) com a presença de 10^{-3} M AN-5,1.	45
Figura 41 - Imagem de AFM do filme de PAN-5,1 obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M.	46
Figura 42 - Imagem de MEV do filme de PAN-5,1 obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M.	46
Figura 43 - Imagem de MEV do filme de PAN-5,1 obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. (O risco observado foi provocado).....	47
Figura 44 - IR <i>ex-situ</i> por transmissão do PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos. (a) domínio entre $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. (b) domínio entre $2000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$	48
Figura 45 - Espectro C_{1s} XPS de um filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.	49

Figura 46 - Espectro XPS N_{1s} de um filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.	50
Figura 47 - Espectro XPS Cl_{2p} de um filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.	50
Figura 48 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN-5,1 aplicado sobre Pt a várias velocidades de varredura entre -0,2 e +0,5 V/ECS. Meio: $HClO_4$ 1M. a) obtido a +0,75 V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. b) obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.	52
Figura 49 - Variação da intensidade do pico de corrente catódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura na resposta da voltametria cíclica do filme de PAN-5,1 apresentado na Figura 48 b).	52
Figura 50 - Variação do potencial de repouso em NaCl 3% de uma placa de aço carbono coberta com um filme de PAN-5,1 obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M.	53
Figura 51 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a 50 $mV.s^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono. Meio: $HClO_4$ 1M + DAN-1,5 2.10^{-3} M. área = $1cm^2$	56
Figura 52 - Espectro IR <i>ex-situ</i> por reflexão do PDAN-1,5 obtido sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em $HClO_4$ 1M + DAN-1,5 2.10^{-3} M. 10 min. entre 600-3600 cm^{-1}	58
Figura 53 - Espectros XPS a) C_{1s} , b) N_{1s} , c) Cl_{2p} e d) Geral de um filme de PDAN-1,5 obtido sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em $HClO_4$ 1M + DAN-1,5 2.10^{-3} M.	59
Figura 54 - a) Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,3 e +0,9 V/ECS em $HClO_4$ 1 M. de um filme de PDAN-1,5 obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + DAN-1,5 2.10^{-3} M entre +0,30 e +0,90 V/ECS. b) variação da intensidade do pico de corrente catódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura.	60
Figura 55 - Voltamograma cíclico da formação da PANi a 50 $mV.s^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono Meio, $HClO_4$ 1M + anilina 10^{-1} M. área do eletrodo $1cm^2$	64
Figura 56 - Esquema da conversão das unidades benzenóicas em quinóides por reação de oxiredução da PANi (107).	65
Figura 57 - Espectro IR <i>ex-situ</i> por reflexão entre 600-4000 cm^{-1} da PANi obtida sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em $HClO_4$ 1M + anilina 10^{-1} M. por 10 min.	66
Figura 58 - Espectros XPS a) C_{1s} , b) N_{1s} , c) Cl_{2p} e d) Geral de um filme de PANi obtido sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em $HClO_4$ 1M + anilina 10^{-1} M.	67
Figura 59 - a) Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,3 e +0,9 V/ECS em $HClO_4$ 1 M. de um filme de PANi obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + anilina 10^{-1} M. entre +0,30 e +0,90 V/ECS. b) variação da intensidade do pico de corrente catódica pela velocidade de varredura.	68
Figura 60 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5/PANi a 50 $mV.s^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + DAN-1,5 2.10^{-3} M + anilina 10^{-1} M. Área = $1cm^2$	70
Figura 61 - Espectro IR <i>ex-situ</i> por reflexão entre 600-4000 cm^{-1} do compósito PDAN-1,5/PANi obtido a 50 $mV.s^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono em $HClO_4$ 1M + (DAN-1,5 2.10^{-3} M + anilina 10^{-1} M).	71

Figura 62 - Espectros XPS a) C _{1s} , b) N _{1s} , c) Cl _{2p} e d) Geral de um filme de compósito PDAN-1,5/PAni obtido a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono em HClO ₄ 1M + DAN-1,5 2.10 ⁻³ M + anilina 10 ⁻¹ M.....	73
Figura 63 - Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,3 e +0,9 V/ECS em HClO ₄ 1 M. de um filme compósito PDAN-1,5/PAni obtido a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono em HClO ₄ 1M + DAN-1,5 2.10 ⁻³ M + anilina 10 ⁻¹ M.....	76
Figura 64 - Variação da intensidade do pico de corrente catódica do par redox II/II': do compósito PDAN-1,5/PAni obtido a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono.	76
Figura 65 - a) Resposta eletroquímica de um eletrodo de Fe nu em modo potenciostático em H ₂ SO ₄ 2M a 20 mV.s ⁻¹ entre -0,6 e +1,5 V/ECS, b) ampliação entre +0,25 e 1,5 V/ECS.	78
Figura 66 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio: H ₂ SO ₄ 2M + DAN-1,5 10 ⁻³ M. Diâmetro do eletrodo; 0,5cm.....	79
Figura 67 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5 preparado a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de a) Fe b) Pt (vista a 30 ^o) c) Fe d) Pt (vista a 75 ^o) durante 30 min.. Meio, H ₂ SO ₄ 2M + DAN-1,5 10 ⁻³ M.	80
Figura 68 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio: H ₂ SO ₄ 2M + DAN-1,5 10 ⁻³ M. Área do eletrodo 0,3 cm ²	81
Figura 69 - Voltamograma cíclico da formação da PAni a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio: H ₂ SO ₄ 2M + anilina 5.10 ⁻² M. a) primeiros 10 minutos b) após 10 minutos. Diâmetro do eletrodo 0,5cm.....	82
Figura 70 - Voltamograma cíclico dos primeiros minutos da formação da PAni a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio: H ₂ SO ₄ 2M + anilina 5.10 ⁻² M. Área do eletrodo 0,5 cm ²	83
Figura 71 - Imagem MEV de topo de um filme de PAni preparado a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de a) Fe b) Pt, durante 20 min. Meio: H ₂ SO ₄ 2M + anilina 5.10 ⁻² M.	84
Figura 72 - Imagem MEV de perfil de um filme de PAni preparado a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio: H ₂ SO ₄ 2M + anilina 5.10 ⁻² M. ...	84
Figura 73 - Voltamogramas cíclicos da formação do PDAN-1,5/PAni a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio: H ₂ SO ₄ 2M + DAN-1,5 10 ⁻³ M + anilina 5.10 ⁻² M. a) primeiros 20 minutos de varredura b) varreduras subsequentes. Diâmetro do eletrodo 0,5cm.....	85
Figura 74 - Voltamogramas cíclicos da formação do PDAN-1,5/PAni a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio: H ₂ SO ₄ 2M + DAN-1,5 10 ⁻³ M + anilina 5.10 ⁻² M. a) primeiras 7 varreduras b) varreduras subsequentes. Área do eletrodo 0,5 cm ²	86
Figura 75 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5/PAni preparado a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio, H ₂ SO ₄ 2M + DAN-1,5 10 ⁻³ M + anilina 5.10 ⁻² M.	87
Figura 76 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5/PAni preparado a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe, na situação final do voltamograma mostrado na Figura 73 a). Meio: H ₂ SO ₄ 2M + DAN-1,5 10 ⁻³ M + anilina 5.10 ⁻² M...	88
Figura 77 - Imagem MEV de um filme de PAni preparado a 50 mV.s ⁻¹ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Pt, na situação final do voltamograma mostrado na Figura 74 a) . Meio: H ₂ SO ₄ 2M + DAN-1,5 10 ⁻³ M + anilina 5.10 ⁻² M.....	89

Figura 78 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5/PAni a) ,c) e PAni b), d) preparado a 50 mV.s^{-1} entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe, na situação final dos voltamogramas mostrados na Figura 73 b) e na Figura 74 b) . Meio: H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina 5.10^{-2} M.....	89
Figura 79 - Imagem de AFM de um filme de a) PDAN-1,5, b)PDAN-1,5/PAni preparados a 50 mV.s^{-1} entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe durante 20 min. Meio: H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M.(+ anilina 5.10^{-2} M para o caso do PDAN-1,5/PAni). ..	90
Figura 80 - Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,35 e +0,95 V/ECS em H_2SO_4 2M. de um filme de a) PDAN-1,5 obtido sobre Fe por VC durante 15 minutos em H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M b) PDAN-1,5/PAni obtido sobre Fe por VC durante os primeiros 15 minutos de síntese em H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina 5.10^{-2} M, a diferentes velocidades de varredura.	91
Figura 81 - Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,35 e +0,95 V/ECS em H_2SO_4 2M. de um filme de a) PAni obtida sobre Fe por VC durante 20 minutos em H_2SO_4 2M + anilina 5.10^{-2} M b) PDAN-1,5/PAni obtido sobre Fe por VC após 60 minutos de síntese em H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina 5.10^{-2} M, a diferentes velocidades de varredura.	92
Figura 82 - - Variação da intensidade do pico de corrente catódica pela velocidade de varredura na resposta da voltametria cíclica dos filmes de a) PDAN-1,5, b) PDAN-1,5/PAni obtido durante os primeiros 15 minutos de síntese, c) PAni, d) PDAN-1,5/PAni obtido após 60 minutos de síntese conforme Figura 80 a) e b) e Figura 81 a) e b) respectivamente.....	93
Figura 83 - Espectros FTIR <i>ex situ</i> por reflexão externados filmes eletropolimerizados sobre Fe, no estado seco. a) PDAN-1,5 , b) PAni , c) PDAN-1,5/PAni.	95
Figura 84 – Descrição esquemática da célula espectroeletróquímica utilizada na técnica MIRFTIRS.	96
Figura 85 – Espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos durante a eletrosíntese do PDAN-1,5/PAni pela técnica MIRFTIRS sobre prisma de Zn/Se recoberto com tiras de Pt pulverizada nas condições descritas anteriormente. 20 primeiras varreduras de potencial.	96
Figura 86 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos durante a eletrosíntese do PDAN-1,5/PAni pela técnica MIRFTIRS sobre prisma de Zn/Se recoberto com tiras de Pt pulverizada nas condições descritas anteriormente. 5 primeiras varreduras de potencial.....	97
Figura 87 - Espectros XPS a) C_{1s} , b) N_{1s} , de um filme de PDAN-1,5 preparado a 50 mV.s^{-1} entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe, Meio: H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M.	98
Figura 88 - Espectros XPS a) C_{1s} , b) N_{1s} , c) S_{2p} de um filme de PAni preparado a 50 mV.s^{-1} entre +0,35 e +0,95 V/ECS por 20 minutos sobre eletrodo de Fe. Meio: H_2SO_4 2M + anilina 5.10^{-2} M.....	99
Figura 89 Espectros XPS a) C_{1s} , b) N_{1s} , c) S_{2p} de um filme de PDAN-1,5/PAni preparado a 50 mV.s^{-1} entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe durante 60 minutos. Meio: H_2SO_4 2M + anilina 5.10^{-2} M + DAN-1,5 10^{-3} M.....	100
Figura 90 – Resposta eletroquímica de um eletrodo de Fe nu em modo potenciostático em K_2SO_4 0,1 M (pH 4) acidificado com H_2SO_4 . Velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1}	101
Figura 91 – Potencial de circuito aberto vs. Tempo de exposição em K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 para um eletrodo de Fe recoberto por um filme de PDAN-1,5 preparado durante 30 minutos a 50 mV.s^{-1} entre +0,35 e +0,95 V/ECS.....	102
Figura 92 - Potencial de circuito aberto vs. Tempo de exposição em K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 para um eletrodo de Fe recoberto por um filme de PAni preparado durante 30 minutos a 50 mV.s^{-1} entre +0,35 e +0,95 V/ECS.....	103

Figura 93 - Potencial de circuito aberto vs. Tempo de exposição em K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 para um eletrodo de Fe recoberto por um filme de PDAN-1,5/PAni preparado durante 105 minutos a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS.	104
Figura 94 – Esquema da montagem para o experimento Raman <i>in situ</i>	105
Figura 95 – Espectro Raman <i>in situ</i> de um filme de PDAN-1,5/PAni obtido sobre eletrodo de Fe durante 105 minutos a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS e mantido em solução K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 para $E\sim+0,35\text{ V/ECS}$ (na situação onde o filme protege anodicamente o eletrodo) e $E\sim-0,65\text{ V/ECS}$ (após que a passivação anódica oferecida pelo PIC cessou). $\lambda_{\text{exc}} = 514.5\text{ nm}$	106
Figura 96 – Espectros de impedância na representação de Nyquist entre 0,01 e 100.000 Hz obtidos com um filme de a) PDAN-1,5/PAni e b) PAni sobre eletrodo de Fe durante 105 minutos e 30 minutos respectivamente a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS e mantidos em solução K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 no potencial de circuito aberto.	108
Figura 97 – Espectros de impedância na representação de Nyquist entre 0,01 e 100.000 Hz obtidos com um filme de PDAN-1,5/PAni e com um filme de PAni sobre eletrodo de Fe durante 105 minutos e 30 minutos respectivamente a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS, mantidos em solução K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 no potencial de circuito aberto, após o fim da passivação ($E\sim-0,65\text{ V/ECS}$) e de um eletrodo de Fe nu.....	109
Figura 98 - Espectros de impedância na representação de Nyquist entre 0,01 e 100.000 Hz obtidos com um filme de PDAN-1,5 sobre eletrodo de Fe (30 minutos a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS), mantido em solução K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 no potencial de +0,37 V/ECS e no potencial de corrosão do Fe ($\pm -0,65\text{V/ECS}$).....	110

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Densidades de correntes de corrosão (j_{cor}) em solução de HCl 0,1M + NaCl 0,4M em função do tempo de formação do filme.	54
Tabela 2 – Densidades de correntes de corrosão (j_{cor}) em solução de HCl 0,1M + NaCl 0,4M em função do tempo de formação do filme.	62
Tabela 3 – ensaio de névoa salina de placas de aço carbono revestidas segundo ASTM B-117.	62
Tabela 4 – principais bandas observadas para os filmes de PDAN-1,5, PANi e PDAN-1,5/PAni obtidos sobre aço carbono em HClO ₄	71
Tabela 5 – ligações atribuídas para os filmes de PDAN-1,5, PANi e PDAN-1,5/PAni obtidos sobre aço carbono em HClO ₄ a partir dos espectros XPS dos três filmes.	73
Tabela 6 – Sistematização dos valores de potencial nos picos de corrente anódica e catódica a 50 mV.s ⁻¹ para o PDAN-1,5, a PANi e o compósito PDAN-1,5/PAni quando da análise do comportamento eletroquímico em HClO ₄ 1M (Figura 54, Figura 59 e Figura 63).	74

Simbologia

1,5-DAN -	1,5-diaminonaftaleno
ABNT -	Associação Brasileira de Normas Técnicas
aço carbono -	Aço carbono AISI 1010
aço inox -	Aço inoxidável SS 430
AFM -	Microscopia de Força Atômica
AN-5,1 -	5-amino 1-naftol
CV -	Carbono vítreo
DMF -	N,N-dimetilformamida
e^- -	Elétron
E_a -	Valor do potencial no pico de corrente anódica
E_c -	Valor do potencial no pico de corrente catódica
ECS -	Eletrodo de calomelano saturado
FTIR -	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GPC -	Cromatografia de permeação de gel
j_{cor} -	Densidade de corrente de corrosão
M -	Metal
MALDI -	Matrix Assisted (UV)-Laser Desorption Ionization
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIRFTIRS -	Multiple Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy
NMP -	1-metil 2-pirrolidona
PAN-5,1 -	Poli 5-amino 1-naftol
PAni -	Polianilina
PC -	Potencial controlado
PDAN-1,5 -	Poli 1,5-diaminonaftaleno
PDAN-1,5/PAni -	Compósito Poli 1,5-diaminonaftaleno/Polianilina
PIC -	Polímero intrinsecamente condutor
Ppy -	Polipirrol
THF -	Tetrahidrofurano
VC -	Voltamograma cíclico
V_{oc} -	Potencial de circuito aberto
XPS -	Espectroscopia de fotoelétrons X
Zn/Se -	Zinco/Selênio

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo da síntese e caracterização de polinaftilaminas substituídas com vistas à sua utilização na proteção contra a corrosão. É mostrada a possibilidade de eletrosíntese de filmes destes polímeros intrinsecamente condutores sobre metais oxidáveis passiváveis em meio aquoso ácido pelos métodos potencioestático e potenciodinâmico sem dissolução dos eletrodos. A caracterização química, morfológica e eletroquímica destes filmes poliméricos demonstrou que não há sensíveis diferenças em relação aos mesmos filmes obtidos sobre eletrodos inertes e que é preservada uma das funções na cadeia polimérica. Os filmes de naftilaminas substituídas oferecem uma barreira parcial contra a corrosão do aço carbono e quando polimerizado o 1,5-diaminonaftaleno juntamente com a anilina forma-se o composto Poli 1,5-diaminonaftaleno/Polianilina que passiva anódicamente o Fe em meio sulfato pH 4. É apresentada também a síntese química do poli 5-amino 1-naftol, que se mostra passivante anódico do aço inox SS 430 em ácido sulfúrico aquoso 1M.

Abstract

In this work it is presented a study of the synthesis and characterization of substituted polynaphthylamines with the aim of protection against the corrosion. The possibility of electrosynthesis of these conducting polymer films on oxidable passivable metals in aqueous acid media by potentiostatic and potentiodynamic methods without dissolution of these electrodes is shown. The chemical, morphologic and electrochemical characterization of these polymeric films have demonstrated that there are no sensible differences in relation to the same films obtained on inert electrodes. It has also been seen that one of the functions in the polymer chain is preserved. The films of substituted naphthylamines offer a small protection against the low carbon steel corrosion and when 1,5-diaminonaphthalene is polymerized together with aniline the Poly 1,5-diaminonaphthalene/polyaniline composite was obtained. This composite offers an anodic passivation against the corrosion of the Fe in sulfate media at pH 4. The chemical synthesis of poly 5-amino 1-naphthol it is also presented, which shows an anodic passivation to stainless steel SS 430 in 1M aqueous sulfuric acid media.

Résumé

Dans ce travail il est présenté une étude de la synthèse et de la caractérisation des polynaphthylamines substituées pour l'utilisation dans la protection contre la corrosion. Il est montré la possibilité d'électrosynthèse des films de ces polymères conducteurs électroniques sur des métaux oxidables passivables dans des milieux aqueux acides par des méthodes potentiostatique et potentiodynamique sans dissolution des électrodes. La caractérisation chimique, morphologique et électrochimique de ces films polymères démontre qu'il n'y a pas des différences sensibles par rapport aux mêmes films obtenus sur des électrodes inertes et qu'une des fonctions est préservé dans la chaîne polymère. Les films des naphthylamines substitués offrent une barrière partielle contre la corrosion de l'acier doux et une fois qu'on polymérise le 1,5-diaminonaphthalène et l'aniline le composite poly-1,5-diaminonaphthalène/polyaniline est formé. Ce composite passive anodiquement le Fe dans un milieu sulfate pH 4. La synthèse chimique du poly 5-amino 1-naphthol est également présentée. Celui passive anodiquement l'acier inoxydable SS 430 dans l'acide sulfurique aqueux 1M.

1 INTRODUÇÃO

Há aproximadamente 20 anos a descoberta de uma nova família de materiais poliméricos, os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), tem motivado a comunidade científica, dado a sua enorme potencialidade de aplicação. Estes novos materiais, também chamados de metais sintéticos, podem alcançar condutividade elétrica da ordem de grandeza próxima à dos metais como o Cu, Al, Fe.

Os PIC podem ser produzidos por reação de síntese química ou por polimerização eletroquímica. Este segundo método conduz à formação de filmes poliméricos diretamente sobre o eletrodo. Teoricamente é possível o controle da espessura destes filmes pelo controle da quantidade de carga fornecida ao sistema.

Atualmente, para cobrir uma superfície metálica com um filme polimérico com vistas a protegê-lo contra a corrosão, tem-se a produção do polímero (tinta) e seu condicionamento e numa segunda etapa a aplicação deste produto sobre a superfície metálica a proteger, normalmente em local distinto do local de produção da tinta. Toda esta operação representa custos e seguidamente problemas ambientais pelo emprego de solventes orgânicos voláteis.

A possibilidade de eletropolimerização dos PIC permite supor a produção dos filmes poliméricos diretamente sobre o produto metálico final (automóveis, eletrodomésticos, etc.), o que eliminaria todas as etapas de produção, condicionamento, transporte e aplicação dos polímeros convencionais sobre estas mercadorias como é feito atualmente, diminuindo custos, simplificando e eliminando etapas e reduzindo os problemas ambientais.

Para tanto, um objetivo perseguido é o de eletrodepositar filmes de PIC que tenham as propriedades necessárias para uma efetiva proteção dos substratos metálicos contra a corrosão. Isso implica obter-se filmes com propriedades mecânicas como aderência, homogeneidade, compactidade, espessura adequada, dentre outras.

Uma outra qualidade que pode ser explorada nos PIC é a sua condutividade, o que faz supor a possibilidade de uma proteção dos substratos metálicos por um efeito de passivação, seja pela produção de uma camada passivante por reações do PIC com o substrato, ou pela capacidade do PIC em preservar a camada natural de óxidos passivantes do metal.

Uma das famílias de PIC é a das polinaftilaminas funcionalizadas. Em um estudo anterior, durante a dissertação de Mestrado (1), foi mostrada a possibilidade de depositar eletroquimicamente filmes de PIC funcionalizados sobre aço carbono em meio aquoso ácido, obtendo-se filmes aderentes, compactos e homogêneos.

Os PIC funcionalizados apresentam uma vantagem suplementar se utilizados como camadas primárias na proteção anticorrosiva, pois a função livre na cadeia polimérica pode favorecer a aderência da camada seguinte, por interação química entre as duas camadas.

Neste trabalho será perseguido o objetivo de depositar filmes de PIC funcionalizados, puros ou copolimerizados, sobre metais oxidáveis passiváveis e estudar suas propriedades protetoras contra a corrosão destes metais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O FENÔMENO DA CORROSÃO

A corrosão é um fenômeno natural comum a todas as estruturas metálicas e é o resultado de reações químicas ou eletroquímicas entre metais ou ligas metálicas e seu ambiente, aliadas ou não a esforços mecânicos (2,3,4).

O combate contra este fenômeno de degradação é extremamente importante pois além dos altos custos econômicos envolvidos, fenômenos de corrosão são seguidamente responsáveis por graves acidentes em pontes, imóveis, veículos, etc., com alto custo em vidas humanas (3).

Estima-se que os custos relacionados com o fenômeno da corrosão, como reposição de materiais, prevenção do fenômeno, emprego de materiais mais resistentes e manutenção, representam em média 3,5% do Produto Nacional Bruto (PNB) (4).

A classificação dos processos de corrosão é feita de diferentes maneiras, devido à variedade de metais, ligas e meios em que ela pode ocorrer, além da diversidade de condições de temperatura, concentração de agentes corrosivos, etc.

Uma das classificações divide o fenômeno em "corrosão seca", associada a altas temperaturas ou envolvendo reações metal/gás ou metal/vapor e "corrosão úmida", que ocorre na presença de líquidos. Porém, a classificação mais aceita é a que divide o fenômeno em corrosão química e corrosão eletroquímica (5). Esta última abrange a maior parte dos fenômenos de corrosão sobre os quais nos deteremos.

A Figura 1 mostra esquematicamente a corrosão de um metal "M" em contato com um eletrólito. Como pode-se constatar, o metal "M" é oxidado no ânodo enquanto uma outra espécie "C" presente no eletrólito é reduzida no cátodo, numa clássica reação de oxi-redução, com o metal perdendo elétrons e a espécie "C" recebendo-os (5).

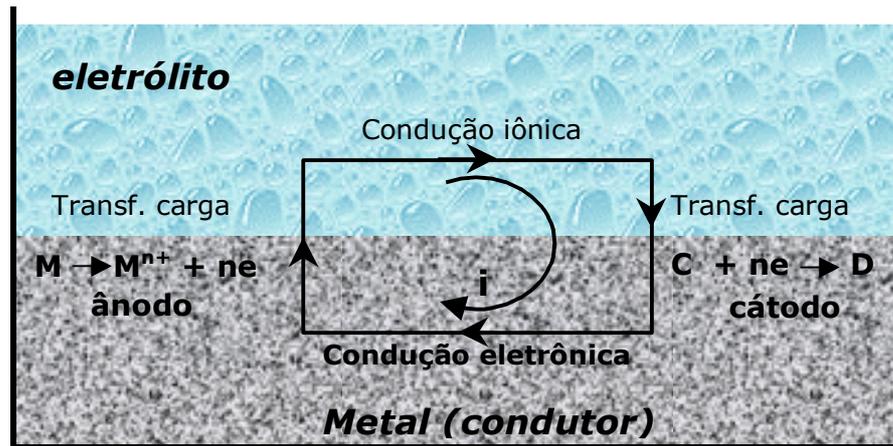


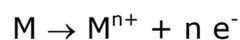
Figura 1 – Representação esquemática de uma reação de oxi-redução (corrosão) eletroquímica (5).

Nas reações de oxi-redução eletroquímicas, diferente das químicas, as espécies doadoras e receptoras de elétrons não precisam encontrar-se a uma distância interatômica, podendo estar separados de micrômetros a quilômetros. No caso da corrosão eletroquímica dos metais, estas reações ocorrem em regiões distintas da sua superfície em contato com um eletrólito. Os elétrons atravessam o metal por condução eletrônica até o eletrólito e por condução iônica encontram a espécie que se reduz.

Como as reações de oxidação e redução ocorrem em regiões distintas, convencionou-se chamar de ânodo a região onde ocorre a oxidação e de cátodo a região onde ocorre a redução e por isso nomeia-se a oxidação de reações anódicas e a redução de reações catódicas (4,5).

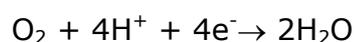
Em meio aquoso as reações de corrosão são de tipo eletroquímicas e acontecem com uma transferência eletrônica entre o metal e seu ambiente. Pode-se distinguir duas classes de reações (3,4,5).

- As reações anódicas (oxidação do metal);

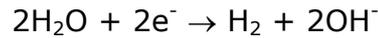
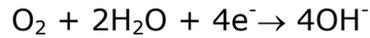


- As reações catódicas, que são função do pH e das substâncias dissolvidas na fase aquosa.

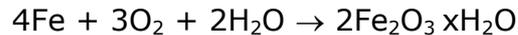
$$\text{pH} < 7$$



$$\text{pH} > 7$$



Como exemplo, a reação global de corrosão do Fe em meio aquoso aerado pode ser escrita como;



2.1.1 Formas de corrosão

A corrosão é um modo de destruição dos metais, progredindo através da sua superfície e pode se apresentar de diversas formas de acordo com a aparência ou forma de ataque, bem como os mecanismos envolvidos. Podemos ter a corrosão nas seguintes formas (4,5):

Uniforme - Também chamada de generalizada, se apresenta em toda a extensão da superfície, com perda uniforme de espessura.

Por placa - Se localiza em regiões delimitadas da superfície.

Alveolar - Produz sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos mas de pouca profundidade.

Por pites - Corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica que se mantém praticamente intacta.

Intercristalina - Se processa entre os grãos da rede cristalina do metal e ocasiona a perda de propriedades mecânicas.

Transcristalina - Se processa nos grãos da rede cristalina e ocasiona a perda de propriedades mecânicas.

Esfoliação - ocorre de forma paralela á superfície do metal. O produto da corrosão é volumoso e ocasiona a separação das camadas contidas entre as regiões que sofreram a ação corrosiva.

Filiforme - Sob a forma de finos filamentos e ocorre normalmente em superfícies revestidas com tintas ou metais, ocasionando o deslocamento do revestimento.

2.1.2 formas de proteção contra a corrosão

De uma maneira simplificada, pode-se dizer que para ocorrer a corrosão eletroquímica, tem-se a necessidade de três componentes: o metal, o eletrólito e o

oxigênio, e para evitar a ocorrência da mesma, basta eliminar um dos três componentes (Figura 2). A partir deste princípio simples, chega-se à maioria dos métodos de proteção contra a corrosão, como a desaeração do eletrólito, a diminuição ou eliminação da umidade do ar, a adição de inibidores de corrosão no eletrólito que eliminam o oxigênio livre, os revestimentos orgânicos (tintas) e inorgânicos (esmaltes cerâmicos) (2,3,4,5,6).

Estes métodos criam uma barreira que separa o metal do eletrólito, do oxigênio ou de ambos. Se o procedimento puder ser executado de forma perfeita, teremos o impedimento da corrosão eletroquímica. Porém, por problemas operacionais, na prática isso não se verifica.

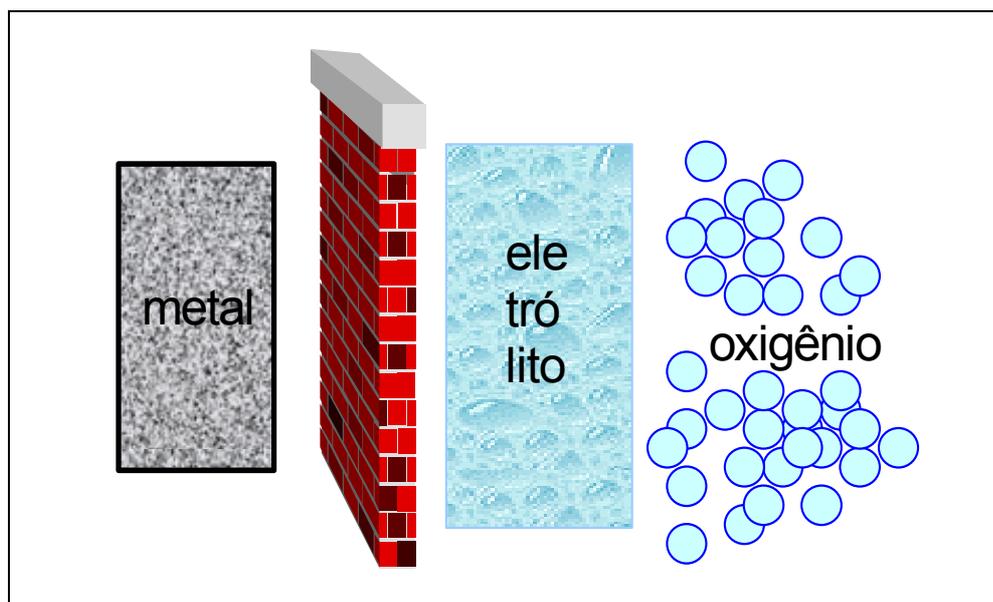


Figura 2 – Ilustração da proteção contra a corrosão por efeito barreira.

Outros métodos de proteção contra a corrosão que merecem ser tratados a parte são:

2.1.2.1 Proteção catódica

Este método que foi experimentado pela primeira vez na Inglaterra, em 1824, por Humphrey Davy para retardar a corrosão das chapas de cobre do casco dos navios mediante a fixação de pedaços de Zn na estrutura, é utilizada no Brasil desde a década de 60 pela Petrobrás (6).

O princípio baseia-se em fazer com que toda a superfície de uma estrutura metálica adquira comportamento catódico, provendo a estrutura de um fluxo de corrente de proteção oriundo de uma fonte externa (ânodo de sacrifício ou corrente impressa), com intensidade tal que seja capaz de anular as correntes de corrosão das diversas

pilhas existentes na superfície metálica. Assim fazendo, a corrosão é transferida para um material metálico de custo relativamente mais baixo que é usado como ânodo (6).

2.1.2.2 Proteção anódica

A possibilidade de proteção anódica foi sugerida em 1954 (7) e baseia-se na formação de um filme de óxido protetor por aplicação de corrente anódica externa, que possibilite a passivação do material metálico.

A aplicação da proteção anódica faz com que a dissolução do filme de óxido seja impossível e qualquer falha que apareça no filme é automaticamente reparada pela formação de novo filme.

Diferente da proteção catódica que pode ser aplicada a qualquer metal, a proteção anódica só pode ser aplicada a metais ou ligas que se passivem, como o Fe, Ni, Cr, Ti e respectivas ligas, não sendo aplicável para Zn, Mg, Cd, Ag, Cu e outros.

Na proteção anódica, a corrente inicialmente aplicada é elevada, mas é pequena para manter a passividade, ao contrário da proteção catódica, o que limita o uso deste último método em meios muito agressivos. Também as condições de operação na proteção anódica são bem definidas por medições eletroquímicas, o que nem sempre se verifica no caso da proteção catódica, onde se utilizam às vezes ensaios empíricos (4).

2.2 OS POLÍMEROS CONDUTORES

A obtenção dos PIC já é conhecida há mais de duas décadas (3,8,9,10,11,12,13,14,15) e nos últimos anos seu estudo vem se intensificando devido as grandes perspectivas de aplicações destes novos materiais, também chamados de metais sintéticos, que podem alcançar condutividade elétrica da ordem de grandeza próxima a dos metais como o Cu, Al, Fe.

Dentre os PIC mais conhecidos tem-se a Polianilina (PAni) (8,13,14,16,17,18,19,20,21,22,23) e o Polipirrol, (PPy) (24,25,26,27,28,29,30,31), cujos estudos encontram-se em estágio bem aprofundado.

O interesse que a PAni recebe prende-se às suas potencialidades de utilização na construção de equipamentos microeletrônicos (32), baterias orgânicas (13,14), metalização de polímeros convencionais (33), proteção de metais contra a corrosão (3,11,34,35), etc.

Contribui para este fato a facilidade com que a PAni é obtida a partir de um monômero de custo relativamente baixo como a anilina, com um elevado rendimento e uma razoável condutividade elétrica, tendo sido relatados valores de condutividade da

ordem de 2 a 100 S.cm⁻¹ (23). A PANi condutora também é muito estável em condição ambiente.

A PANi é um poli(ciclo aromático) contendo ciclos benzênicos ligados entre si nas posições 'para' por átomos de nitrogênio e forma-se segundo o mecanismo apresentado abaixo (Figura 3), onde no início do processo de polimerização o caminho 1 deve ser predominante, por existir alta concentração de monômero e ocorrer uma enorme diferença entre os potenciais de oxidação da anilina e do polímero que está se formando. Já nos últimos estágios da polimerização, quando todo o monômero foi consumido, o caminho 2 é preferencial (36).

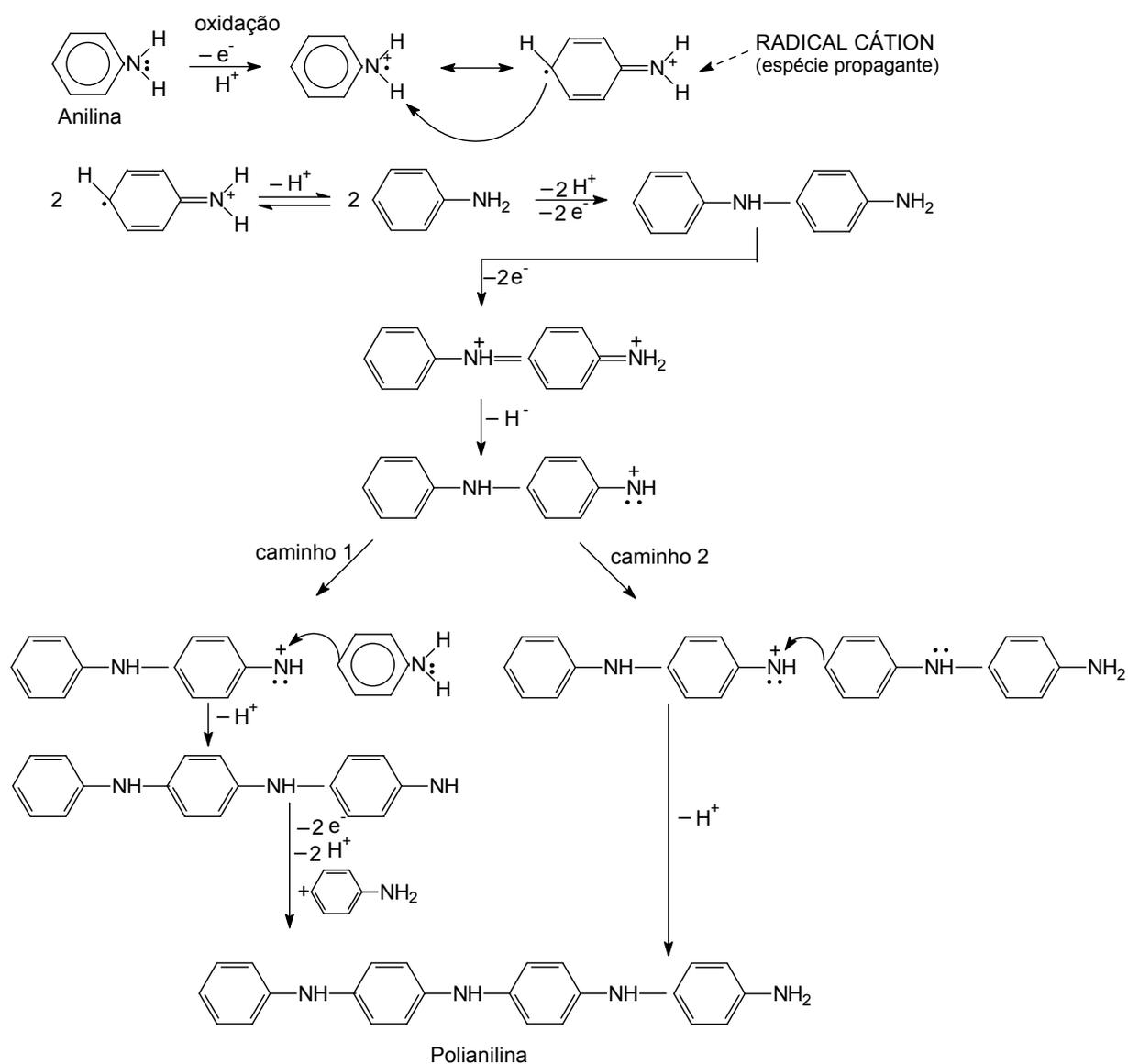


Figura 3 - Mecanismo de formação da PANi (36).

A PANi possui a seguinte fórmula estrutural geral, apresentando xy unidades repetitivas reduzidas e $x(1-y)$ unidades repetitivas oxidadas.

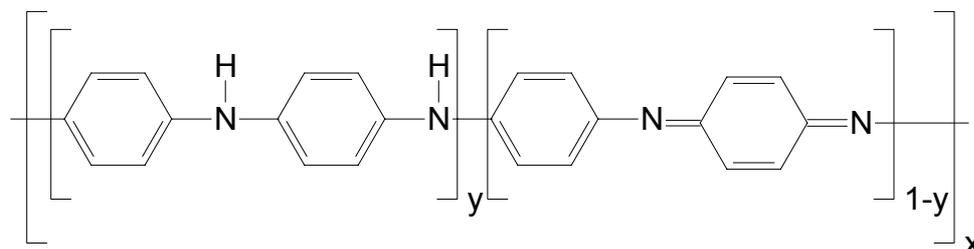


Figura 4 – Fórmula estrutural geral da PANi (22).

A PANi pode se apresentar no estado oxidado e reduzido, sob uma forma protonada ou não protonada (O estado de protonação do polímero depende da acidez do meio). Apenas a forma oxidada e protonada, conhecida como esmeraldina protonada, é condutora.

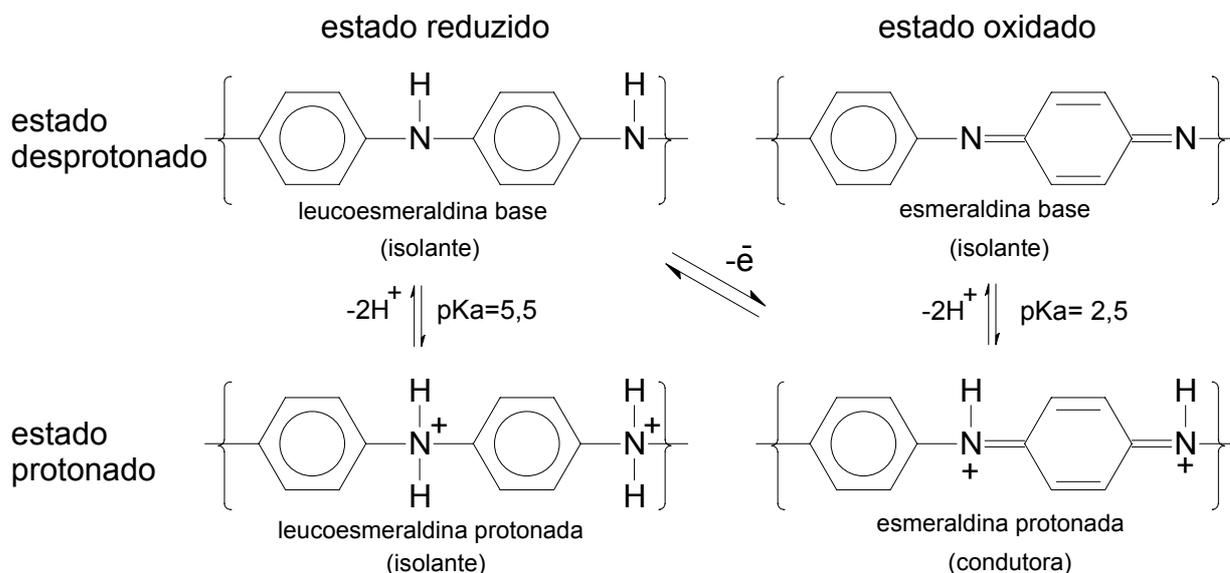


Figura 5 – estruturas (ideais) da PANi (23).

2.2.1 Síntese dos PIC

Os PIC podem ser obtidos por oxidação química ou eletroquímica dos monômeros.

De maneira geral, a síntese química consiste na reação do monômero, em um meio conveniente, com um agente oxidante capaz de produzir um potencial de oxidação igual ou maior ao exigido para a reação de polimerização do respectivo monômero. Como exemplo pode-se citar a oxidação do pirrol pelo FeCl_3 ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ potencial padrão de eletrodo = +0,77V (37)) num solvente adequado (24,38,39).

Após, o produto da reação é filtrado, lavado e purificado. Uma das principais vantagens deste método de síntese é a possibilidade da obtenção de grandes quantidades do polímero.

Já na síntese eletroquímica o monômero é oxidado em uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho), em um eletrólito adequado, pela aplicação de um potencial ou de uma intensidade de corrente suficiente para produzir um potencial igual ou maior que o potencial de oxidação do monômero (13,23).

A polimerização eletroquímica conduz à formação de filmes sobre os eletrodos e sua espessura será função da densidade de corrente e do tempo de síntese utilizados. A nível industrial esta técnica apresenta inúmeras vantagens, como a simplicidade do procedimento, a possibilidade de se trabalhar em meio aquoso, a não necessidade das etapas de separação e purificação do PIC, etc.

De uma maneira geral, um grande número de sistemas solvente - eletrólito conduzem à formação de polímeros uniformes e aderentes sobre superfícies de metais inertes, como Pt, Au ou carbono vítreo.

2.2.2 PIC derivados de naftilaminas substituídas

Mais recentemente iniciou-se o estudo de uma nova família de polímeros condutores obtidos a partir de naftois e naftilaminas substituídas, em especial o 5-amino 1-naftol e o 1,5-diaminonaftaleno (1,15,34,32,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52, 53,54,55,56,57).

O 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN) (Figura 6) e o 5-amino 1-naftol (AN-5,1) (Figura 7), derivados do naftaleno, contém os grupamentos funcionais $-NH_2$ e/ou $-OH$, ambos eletrooxidáveis, podendo ser candidatos interessantes para a polimerização se a reação puder ser efetuada seletivamente sobre uma das funções citadas. Neste caso é possível obter-se polímeros funcionalizados que poderão ser utilizados para futuras reações de superfície.

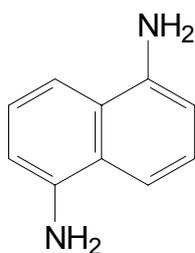


Figura 6 – Estrutura esquemática do 1,5-diaminonaftaleno.

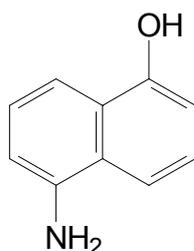


Figura 7 - Estrutura esquemática do 5-amino 1-naftol.

Quando se realiza a síntese eletroquímica destes monômeros sobre eletrodos inertes (Pt, carbono vítreo, grafite, etc.) em meios aquosos ácidos, são obtidos os respectivos polímeros na forma de filmes condutores, compactos, homogêneos e aderentes à superfície dos eletrodos (55,56).

O mecanismo proposto é de uma ligação de dois radicais cátions provenientes da oxidação anódica do monômero, como mostrado na Figura 8 (55).

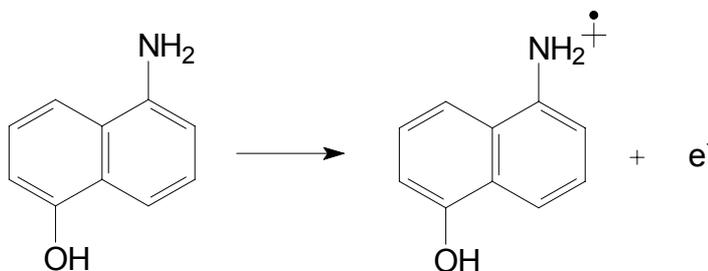


Figura 8 - Mecanismo de formação dos radicais cátions na oxidação anódica do AN-5,1 (55).

Quando estes filmes foram analisados pela técnica MIRFTIRS - (Multiple Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (51,53,54,58), acoplado à uma célula eletroquímica, e também quando realizado o cálculo dos orbitais fronteiros (48,51,52,54,55,56), Pham *et al* determinaram que os polímeros obtidos são do tipo PANi com as ligações ocorrendo via grupamento $-NH_2$, ficando o grupamento $-OH$ (Figura 9) ou o outro grupamento $-NH_2$ (Figura 10) preservados.

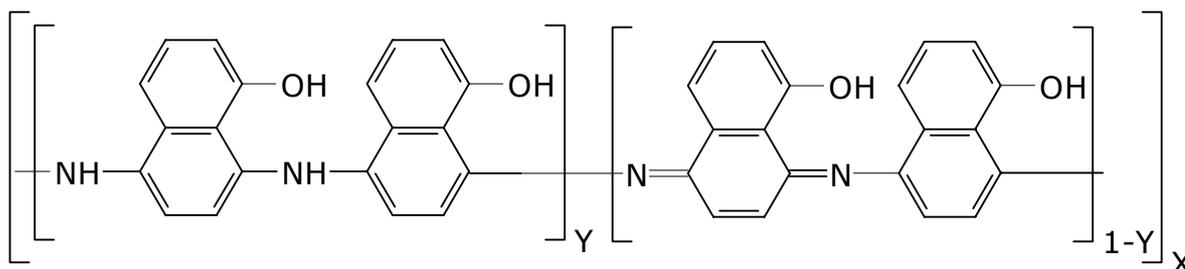


Figura 9 - Estrutura esquemática do poli 5-amino 1-naftol (PAN-5,1) (51).

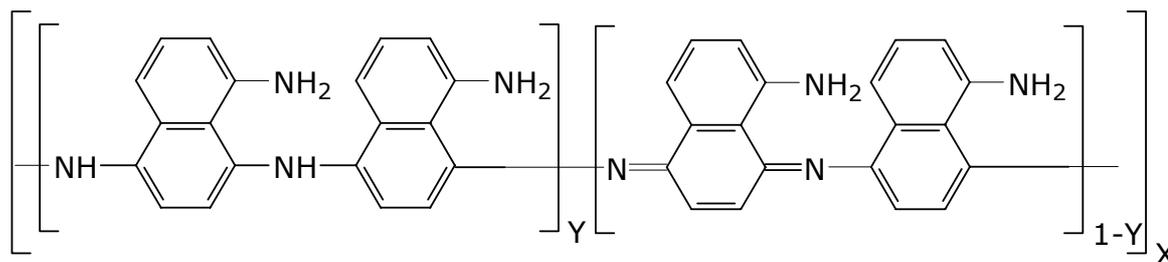


Figura 10 – Estrutura esquemática do poli 1,5-diaminonaftaleno (PDAN-1,5) (54).

Outra confirmação para esta afirmação é obtida quando o grupamento -OH do AN-5,1 é substituído por um grupamento metoxi ($-\text{OCH}_3$), não reativo, formando a 5-metoxi 1-naftilamina e é realizada a eletropolimerização nas mesmas condições. O produto obtido, necessariamente com ligações somente através do grupamento NH_2 , conforme proposta de Pham *et al* possui praticamente as mesmas propriedades que o formado com a utilização do AN-5,1 (55).

2.2.3 Eletrosíntese dos PIC sobre metais oxidáveis

Se a eletrosíntese dos PIC sobre eletrodos inertes é relativamente simples de se operar, as possibilidades de obtenção eletroquímica de filmes destes compostos sobre metais oxidáveis como Fe, Al, Zn, apresenta dificuldades adicionais, pois normalmente na região de potenciais onde ocorre a oxidação dos monômeros, acontece também a dissolução (oxidação) do metal e nesta competição de reações a dissolução do metal se torna o fenômeno preponderante. Para superar esta dificuldade pode-se utilizar as seguintes alternativas:

- Realizar um pré tratamento na superfície do metal. Um exemplo é o tratamento de aço zincado por Na_2S e eletrodeposição de PPy em meio aquoso (59).

- Escolher um eletrólito que iniba a dissolução do metal, como o uso de LiClO_4 em água para a deposição da PANi sobre aço carbono(60).

- Para os metais passiváveis, pode-se escolher um eletrólito conveniente onde o metal se apresente passivo numa faixa de potenciais igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero. Como exemplo pode-se citar a síntese do poli(5-amino 1-naftol) (PAN-5,1) em HClO_4 1M sobre aço carbono entre os potenciais de +0,35 e +1,20 V/ECS (61).

2.3 OS PIC E A PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

Para o caso dos PIC como para os filmes isolantes, os parâmetros que contribuem para uma proteção contra a corrosão são:

- Aderência do PIC sobre o substrato.
- Estrutura morfológica do filme (compacidade, homogeneidade, espessura,...), que poderão proporcionar um efeito barreira, isolando o substrato metálico do meio agressivo.
- A estrutura do monômero. Já que a maioria dos compostos que oferecem boas propriedades anti-corrosivas são moléculas aromáticas contendo um ou mais hetero-átomos. Neste caso o mecanismo de proteção aceito é a adsorção do produto e a complexação da superfície metálica. Estes fenômenos alteram as propriedades redox da superfície metálica, a isolam da solução e retardam as reações de transferência eletrônica (3).

Os monômeros normalmente utilizados na formação dos filmes de PIC (pirrol, anilina, tiofeno, naftilaminas substituídas..) são caracterizados pela presença de hetero-átomos (N, S, O) normalmente presentes em inibidores de corrosão utilizados comercialmente (3), o que leva a pensar que os polímeros destes monômeros possam apresentar boas propriedades anti-corrosivas.

Porém existem mecanismos próprios aos PIC, que tornam o estudo do emprego deste novo material na proteção contra a corrosão muito interessante.

Quando a superfície de um metal oxidável está coberta por um filme de PIC em um meio corrosivo, tem-se nos poros do filme, na interface metal solução, a formação de uma pilha que tende a reduzir o polímero, oxidando o metal (Figura 11) segundo as reações:

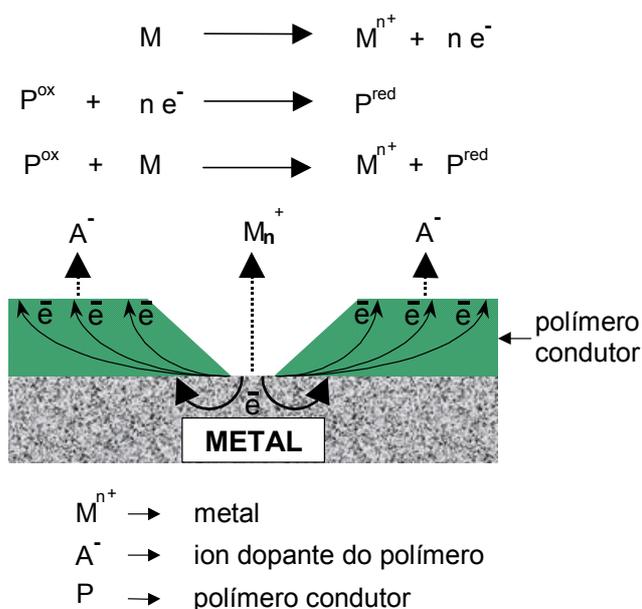


Figura 11 - Esquema descritivo do mecanismo de dedopagem dos polímeros condutores em contato com um metal oxidável (62).

Durante este fenômeno, a superfície metálica é polarizada anodicamente e o potencial estacionário é um potencial misto de origem cinética determinado pelo balanço entre as velocidades de oxidação do metal e de redução do polímero (Figura 11) (3,62,63).

Neste caso, duas situações podem aparecer.

2.3.1 PIC cobrindo um metal passivável

O polímero polariza o metal e o conduz a seu domínio de passivação. Se o meio é favorável (eletrólito, pH, oxigênio,...), forma-se uma camada de óxidos protetora que é automaticamente renovada quando a superfície é deteriorada (Figura 12).

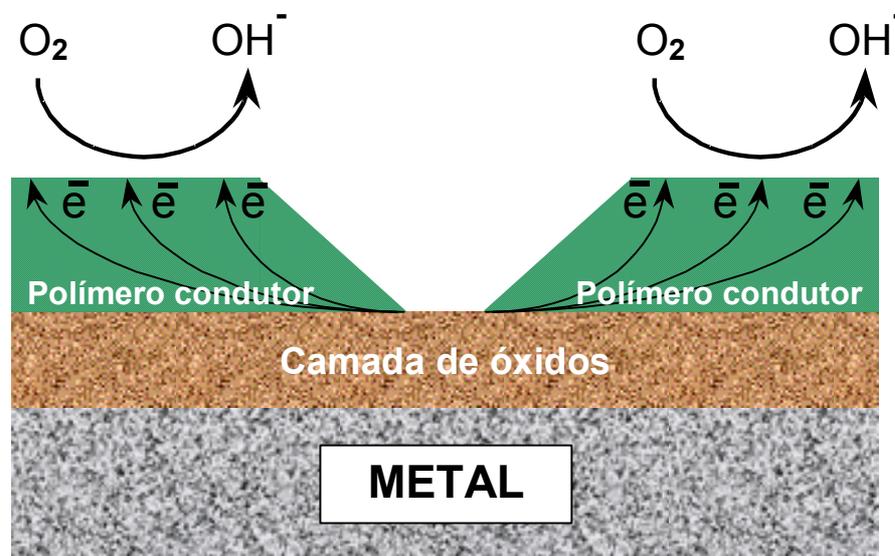


Figura 12 - Esquema descritivo do mecanismo de proteção contra a corrosão de um metal passivável por um filme de PIC (62).

Neste caso, como mostra a Figura 13, o PIC se reduz a um valor de potencial onde a camada de óxidos passivantes do metal é formada e preservada e o valor da corrente de redução do filme (também chamada de densidade de corrente de corrosão, J_{cor}) é pequena. O tempo de proteção é então fixado pelo valor desta corrente de redução que determina o tempo teórico de polarização e portanto de passivação e pela existência de eventuais reações irreversíveis (superóxidação,...) suscetíveis de alterar o caráter eletroativo do depósito (3,35,64,65,66,67).

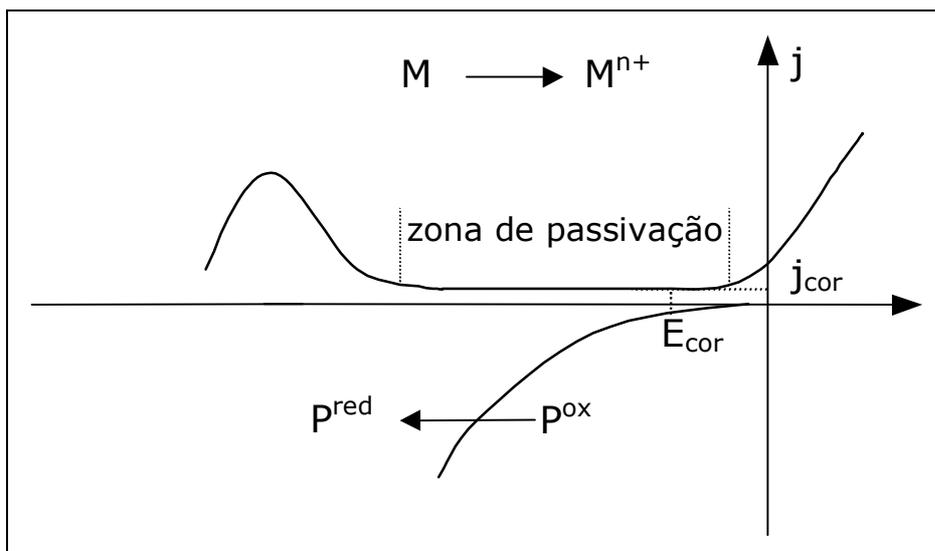


Figura 13- Esquema da polarização de uma superfície oxidável passivável por um polímero condutor.

2.3.2 PIC cobrindo um metal não passivável

Se o potencial do par redox do polímero é menor que o potencial mínimo de passivação do metal ou o metal não é passivável nas condições impostas, a camada de óxidos formada não é passivante e o polímero é rapidamente dedopado/reduzido (Figura 14). Nesta situação pode-se considerar a dedopagem/redução do polímero como uma reação de corrosão suplementar (3). O metal não é protegido contra a corrosão a menos que o polímero apresente um efetivo efeito barreira (67).

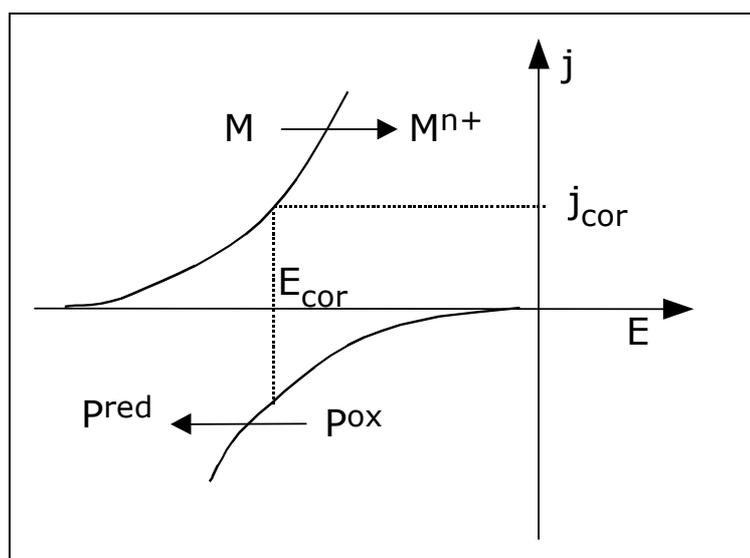


Figura 14 Esquema da polarização insuficiente de uma superfície oxidável passivável ou metal não passivável.

2.3.3 Proteção do Fe pelos PICs

Como pode ser visto no diagrama de Pourbaix para o sistema Fe/H₂O, o ferro forma uma camada de óxidos termodinamicamente estáveis e passivantes para praticamente todo o domínio de pH em valores dados de E (2).

Se o PIC possuir um potencial do par redox maior que o potencial exigido para a formação da camada de óxidos passivantes no pH do meio utilizado, o PIC irá preservar esta camada de óxidos, protegendo o metal. Tal fenômeno foi mostrado por DeBerry (11) e MacDiarmid *et al* (66) para o aço inox SS 430 coberto por um filme de PANi dopado e oxidado em meio aquoso ácido.

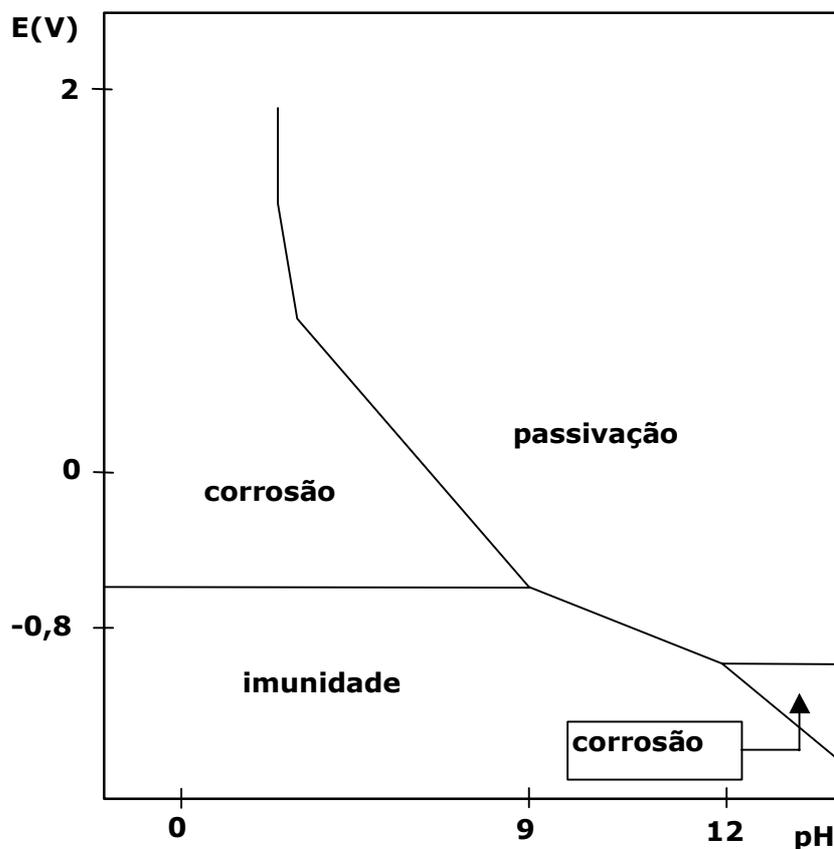


Figura 15 - Circunstâncias teóricas de corrosão, imunidade e passivação do Fe em água (2).

Em função destas características dos PIC, neste trabalho será explorada a propriedade dos PIC obtidos a partir de naftilaminas substituídas, sós ou polimerizadas conjuntamente com outros monômeros, como protetoras do Fe e suas ligas contra a corrosão, por efeito barreira ou passivação anódica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MONÔMEROS

Os monômeros 5-amino-1-naftol e o 1,5-diaminonaftaleno Aldrich foram utilizados após prévia purificação por recristalização. A anilina foi bi-distilada antes de ser utilizada e armazenada sob refrigeração.

3.2 ELETRÓLITOS

Foi utilizado H_2SO_4 95-98% Aldrich, HCl 36% e HClO_4 70% Merck, K_2SO_4 Prolabo. Água destilada e deionizada foi utilizada para o preparo das soluções eletrolíticas.

3.3 SOLVENTES

Os solventes utilizados foram Acetonitrila grau espectrométrico Aldrich, acetona Prolabo Rectapur, n-Metilpirolidona (NMP) e di-Metilformamida (DMF) grau pa Merck e água destilada e deionizada.

3.4 ELETRODOS

Foi utilizada uma montagem eletroquímica clássica constituída de um sistema de três eletrodos em uma célula de um único compartimento, sendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e eletrodo de referência.

Os metais para a confecção dos eletrodos de trabalho foram placas de $40 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$ de aço carbono (AISI 1010) (aço carbono) e aço inoxidável SS 430 (aço inox) (Cr= 16,0; Ni= 0,4; C= 0,05, Mo= 0,1; Mn= 0,5; S< 0,01; Si= 0,46; F= 0,02; Cu= 0,09) Weber Metais (Paris). Antes de cada utilização elas foram polidas com papel abrasivo 1200, lavadas em acetona durante 5 minutos em agitação ultra-sônica, limpas com papel absorvente embebido em acetona, lavadas com água destilada e finalmente secas com jato de ar.

Também utilizou-se placas de 1 mm de espessura e cilindros de 5 mm de diâmetro de Fe puro 99.99% Goodfellow. Os cilindros foram recobertos por uma camada de laca cataforética depositada a 150 V, cozida a 180 °C e encamisada por uma camada espessa de resina epóxi. Antes de cada utilização os eletrodos de Fe puro foram polidos com papel abrasivo 1200, lavados com água e secos com ar comprimido.

Foram utilizadas placas de Pt maciça 99.99% e filmes finos de Pt e Fe depositados por pulverização catódica sobre placas de vidro para os estudos de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) *ex-situ* por reflexão, espectroscopia de fotoelétrons X (XPS), da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Microscopia de Força Atômica (AFM). Antes de cada utilização elas foram lavadas em acetona durante 5 minutos em agitação ultra-sônica e secas com jato de ar.

Para os estudos FTIR *in-situ* por múltipla reflexão interna (MIRFTIRS – Multiple Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy) foram utilizados prismas de Zn/Se cobertos com Pt pulverizada catodicamente. Antes de cada pulverização os prismas foram polidos por 5 minutos com pasta de diamante de 6, 3, 1 e 1/4 μm , nesta ordem.

Os eletrodos auxiliares foram placas ou telas de Pt 99.99% e os eletrodos de referência foram Ag/AgCl construído pela formação de uma camada de AgCl sobre um fio de Ag numa solução de HCl 0,5M através da imposição de uma corrente constante de 0,5 mA/cm² por 1 hora, eletrodo de calomelano saturado (ECS) e sulfato mercurioso (Hg/HgSO₄) Tacusel.

3.5 EQUIPAMENTO ELETROQUÍMICO

Para a síntese eletroquímica dos filmes de PIC e para os estudos eletroquímicos foi utilizado potenciostato EG&G PAR 173/362, controlado por um programa EG&G PAR M 270 e um "Lock-in Amplifier EG&G".

3.6 EQUIPAMENTO DE ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA

3.6.1 Espectroscopia infravermelho

Os espectros de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) *ex-situ* foram obtidos por reflexão sobre filmes depositados sobre placas de Pt, Fe, aço carbono e aço inox no estado seco e os espectros *in-situ* sobre prismas de Zn/Se pela técnica MIRFTIRS em um espectrometro IR a transformada de Fourier de marca Nicolet.

3.6.2 Espectroscopia de fotoelétrons X (XPS)

As análises XPS foram realizadas com a ajuda de espectrômetros V.G. ESCALAB MK1 e MK2 sob uma pressão de 10⁻⁸ mbar em modo de energia constante (200W aplicados ao ânodo de Mg). A energia cinética da radiação MgK α utilizada foi de

1253,6 eV. Os picos são reconstituídos com a ajuda de um programa de informática de simulação do ITODYS.

Os espectros XPS foram calibrados tomando-se um valor de 285 eV para a energia de ligação dos carbonos aromáticos e alifáticos. Para o cálculo da taxa de dopagem dos polímeros utilizou-se a razão das áreas correspondentes às aminas dopadas em relação às aminas totais N^+/N_{total} .

3.6.3 Espectroscopia Raman

Utilizou-se um aparelho Dilor X-Y equipado de um detetor multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier. A vantagem essencial da detecção multicanal é a rapidez de gravação de uma praia espectral e a possibilidade de melhorar a relação sinal/ruído realizando-se varreduras repetitivas.

Utilizou-se raia excitadora a 514.5 nm proveniente de um laser de argônio ionizado Spectra-Phisic modelo 165.

3.7 APARELHOS DE ANÁLISE MICROSCÓPICA

3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Cambridge Stereoscan 250 no Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie de l'Université Paris 6 – Pierre e Marie Curie e num microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL20 no PPGEM - UFRGS.

3.7.2 Microscopia a força atômica (AFM)

A resolução exponencial dos microscópios de efeito de tunelamento foi na origem um conjunto de técnicas fundadas num princípio análogo e agrupadas sob o nome de "microscopia a campo próximo" ou "microscopia a sonda local". O princípio de base é de explorar a superfície de um objeto com a ajuda de uma sonda de pequena dimensão, colocada na extremidade imediata da superfície (Figura 16). A medida local da intensidade de uma das interações que se manifesta entre a sonda e a superfície permite obter um sinal do qual se extrai a cartografia de diferentes grandezas físicas características da superfície. Elas resultam da soma de forças intermoleculares repulsivas de curta distância e atrativas de maior distância.

A grande vantagem de um microscópio a força atômica em relação aos outros microscópios é ela permitir obter-se uma imagem de qualquer superfície, condutora ou não.

As imagens foram obtidas em um nanoscope III Digital Instrument.

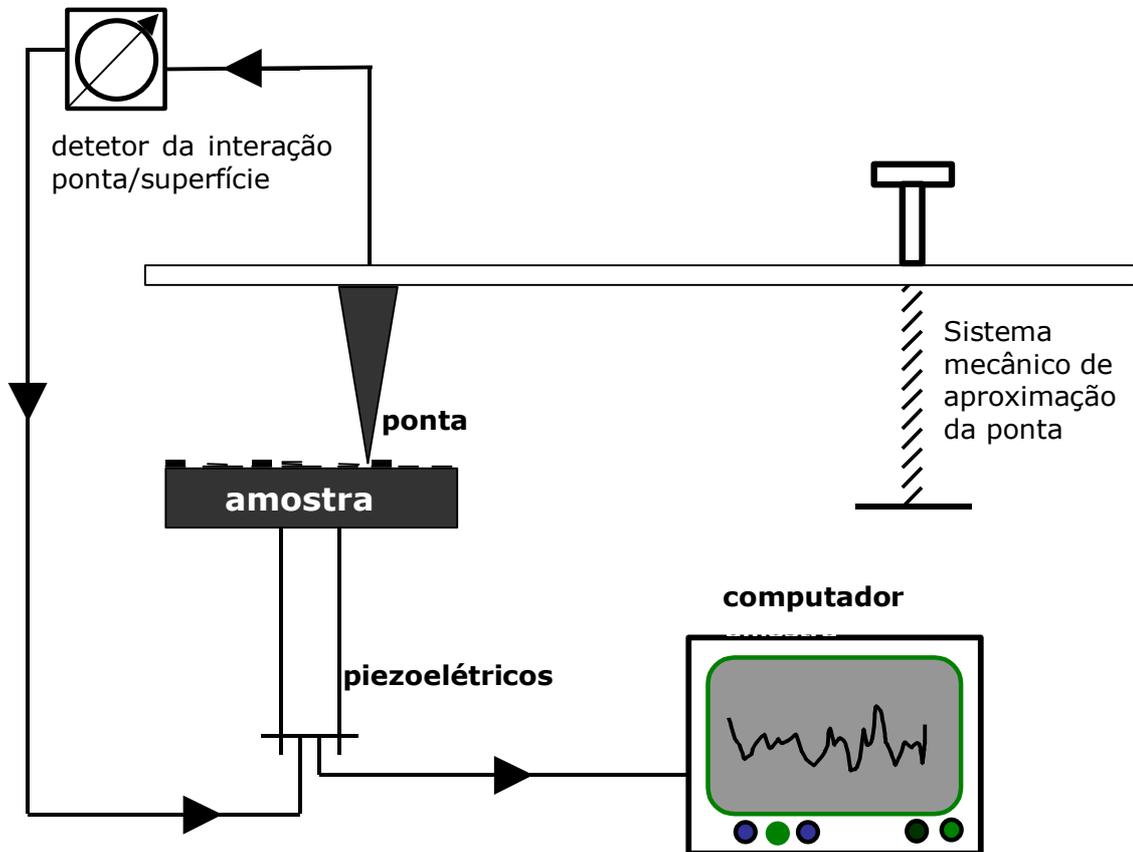
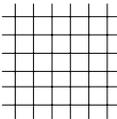
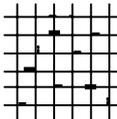
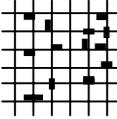
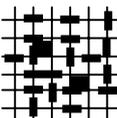
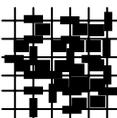


Figura 16 – esquema do princípio de funcionamento de um microscópio a campo próximo.

3.8 ADERÊNCIA

A aderência dos filmes sobre os substratos foi determinada de acordo com a norma DIN 53151, e sua análoga ABNT NBR 11003/1990 que consiste em se cortar o filme 6 vezes em ângulo reto, aplicar uma fita adesiva, pressionar bem sobre os cortes, puxá-la rapidamente e avaliar a quantidade de filme arrancado segundo o código a seguir:

Grau de aderência	Descrição da fita após destacá-la	imagem
Gr ₀	Nenhuma área da película destacada.	
Gr ₁	Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada	
Gr ₂	Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada	
Gr ₃	Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada	
Gr ₄	Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada	

3.9 MEDIDA DA MASSA MOLECULAR

No início dos anos 80, novas técnicas de ionização foram desenvolvidas, entre elas a desorção laser (LD), que consiste a enviar impulsos laser à superfície de uma amostra a analisar, colocada sobre um substrato inerte. A molécula é então expulsa na forma de íons e de moléculas neutras que são em seguida detectadas pelos métodos clássicos de espectrometria de massa, principalmente a detecção a tempo de voo. (TOF; Time of Flight) (Figura 17).

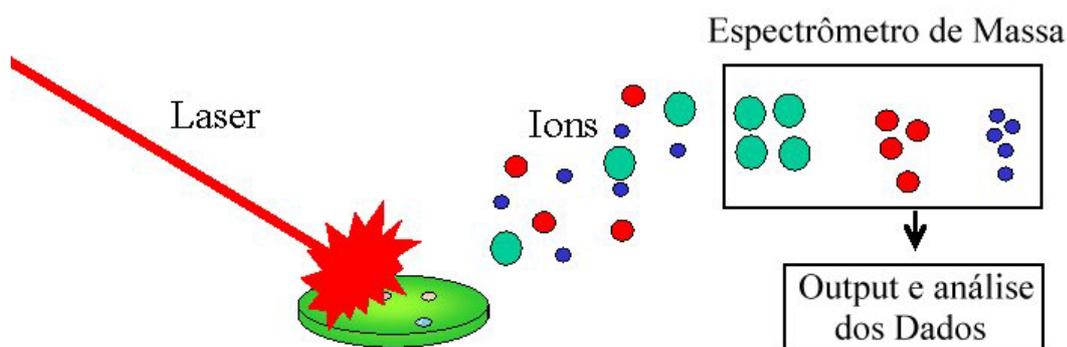


Figura 17 – Esquema de funcionamento do espectrômetro de massa utilizado na técnica MALDI.

A técnica Matrix Assisted (UV)-Laser Desorption Ionization (MALDI) foi descoberta por Karas *et al* (68,69). Em comparação às precedentes técnicas de dessorção laser, a MALDI repousa sobre a idéia de misturar a amostra a analisar a uma solução de pequenas moléculas orgânicas (Matriz) que tem uma forte absorção de ressonância no comprimento de onda do feixe laser incidente. A matriz serve para separar as moléculas a analisar uma das outras e a reduzir assim as forças intermoleculares que possam existir entre elas.

A energia laser é transmitida às moléculas da matriz por excitação eletrônica. A absorção desta energia em fase condensada conduz a uma desintegração explosiva de um pequeno volume matriz-amostra não afetando as moléculas da amostra a analisar. Por consequência, a dessorção das moléculas se dá independentemente da sua propriedade de absorção e de seu tamanho.

A técnica MALDI foi utilizada para a determinação da massa molecular. As análises MALDI foram realizadas no Laboratoire de Chimie Structurale Organique et Biologique da Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

Os espectros de massa foram obtidos utilizando um Espectrômetro de Massa a tempo de vôo linear (PerSeptive Biosystems, Boston, MA, USA). Neste aparelho, o feixe laser (laser N₂ pulsante ($\lambda=337$ nm, duração do pulso de 3 ns, taxa de repetição de 2Hz) é focalizado com um ângulo de incidência de 45° sobre a amostra com a ajuda de lentes de quartzo.

A voltagem foi ajustada em 25 kV. O pulso de voltagem foi ajustado para que se obtenha a melhor resolução de massa possível. O espectro de massa foi registrado obtendo-se a média sobre 32 impulsos de laser por um osciloscópio Tektronic TDS 520 (Beaverton, OR, USA).

3.10 ESTUDO DA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

A determinação do potencial de circuito aberto em diversos meios, foi realizada em um potenciostato EG&G PAR 173/362, controlado por um programa EG&G PAR M 352.

A quantidade de material dissolvido após imersão em uma solução agressiva (HCl 10⁻¹ M + NaCl 4.10⁻¹ M) de uma placa coberta de filme de PIC em comparação com um eletrodo nu foi utilizada para avaliar as propriedades de proteção dos filmes.

A quantidade de Fe⁺² que passou em solução foi medida utilizando-se um Espectrofotômetro UV-Vis Perkin-Elmer lambda 2 utilizando-se o método da o-fenantrolina (70), que consegue determinar traços de Fe e é pouco sensível a

interferentes. Os resultados do teste não serão expressos em concentração de Fe dissolvido mas em j_{cor} associada, que é uma grandeza normalmente utilizada para avaliar-se a velocidade do processo de dissolução de substratos mergulhados em um meio agressivo. A j_{cor} é deduzida a partir da lei de Faraday;

$$Q = 2 F n_{Fe}$$

onde n_{Fe} representa o número de mols de Fe^{2+} que passaram em solução e

$$j_{corr.} = \frac{Q}{t} = \frac{2 F n_{Fe}}{t}$$

onde t representa a duração do teste.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DO POLI(5-AMINO 1-NAFTOL)

O poli(5-amino 1-naftol) (PAN-5,1) é um novo polímero condutor sintetizado em meio orgânico e aquoso ácido sobre platina (Pt), carbono vítreo (CV) (51,55) e em meio orgânico neutro (57) a partir da oxidação eletroquímica do AN-5,1 (Figura 7) e apresenta a particularidade de uma polimerização seletiva sobre os grupos NH_2 quando a eletrosíntese é realizada em meio ácido. O polímero obtido possui uma estrutura do tipo PANi (46,48,51,52,55) com os grupamentos -OH livres na cadeia polimérica (Figura 9). Esta estrutura foi confirmada pelo método do cálculo dos orbitais fronteiros (55).

A síntese química deste novo polímero foi realizada de forma original nos nossos laboratórios (1), tendo permitido a construção de um dispositivo controlador de potencial (32,71).

4.1.1 PAN-5,1; Síntese química

O monômero AN-5,1 apresenta-se na forma de um pó violáceo, praticamente insolúvel em água e soluções aquosas ácidas (solubilidade da ordem de $5 \cdot 10^{-3}$ M) e solúvel em praticamente todos os solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona, THF, ...).

Apesar do monômero AN-5,1 não ser solúvel em água, a síntese do PAN-5,1 é possível de ser conduzida neste solvente e o meio aquoso foi escolhido por motivos de preço e de meio ambiente.

Em estudos precedentes na síntese eletroquímica com este monômero, vários ácidos foram experimentados (HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,) (46,48,51,52,55). Em todos eles é possível chegar-se ao PAN-5,1, porém os melhores resultados do ponto de vista das propriedades necessárias para a formação de filmes protetores contra a corrosão, como condutividade, solubilidade, homogeneidade e compacidade foram obtidos com o HClO_4 em meio aquoso. Por estes motivos e para poder comparar nossos resultados com os já obtidos na eletropolimerização deste monômero, este meio foi adotado.

Na sua síntese eletroquímica neste meio sobre eletrodos de Pt pelo método da voltametria cíclica, na primeira varredura de potencial um pico é visível a +0,64 V/ECS, que corresponde ao potencial de oxidação deste monômero neste meio (51,55,

ver também página 41). Portanto o agente oxidante a utilizar deve oferecer um potencial levemente superior a este valor, necessário à reação, porém não muito maior, para não se correr o risco de superoxidação do monômero, com conseqüente perda das propriedades do polímero obtido.

Para esta ordem de grandeza de potencial de oxidação, o agente oxidante escolhido foi o FeCl_3 , facilmente encontrado no mercado, de baixo custo e hidro-solúvel, o que facilitará a eliminação do meio reacional de possível excesso de FeCl_3 e do FeCl_2 , subproduto da reação através de simples lavagem do polímero obtido com água.

Em um copo tipo becker de 500 ml se obtém uma suspensão de 10 gramas de AN-5,1 em 100 ml de HClO_4 1M através de agitação ultra-sônica durante 10 minutos. Em um outro copo tipo becker de 500 ml dissolve-se 10,2 g do agente oxidante FeCl_3 também em 100 ml de HClO_4 1M.

Sob agitação mecânica constante, a temperatura ambiente, adiciona-se gota-a-gota a solução de FeCl_3 sobre a suspensão do monômero. Um produto de cor preta aparece imediatamente. A agitação é mantida por mais duas horas após a total adição do agente oxidante.

O produto resultante é filtrado sob vácuo com o auxílio de uma trompa d'água, lavado abundantemente com água destilada até que o filtrado seja incolor. Leva-se a torta resultante a um dissecador durante 24 horas ou mais, se o mesmo ainda não se apresentar seco após este tempo. O produto é então moído com a ajuda de um gral até que um sólido pulverulento seja obtido.

Para eliminar possíveis sobras do monômero, oligômeros e outras impurezas, este pó é então levado a um filtro e lavado abundantemente com metanol até que o filtrado seja incolor.

O polímero obtido apresenta-se sob a forma de um pó negro, parcialmente solúvel em N,N-dimetilformamida (DMF) e 1-metil 2-pirrolidona (NMP).

4.1.1.1 Caracterização eletroquímica do PAN-5,1 químico

Com a finalidade de estudar o comportamento eletroquímico do PAN-5,1 obtido por síntese química conforme apresentado acima de forma comparativa ao PAN-5,1 obtido por via eletroquímica sobre eletrodos de Pt (46,48,52,55), foram preparados eletrodos de Pt cobertos com o polímero.

O PAN-5,1 foi dissolvido a 3% em NMP com a ajuda de agitação mecânica por 10 minutos e uma gota da solução foi adicionada em $0,5 \text{ cm}^2$ de um eletrodo de vidro recoberto com Pt depositada por pulverização catódica. O eletrodo foi levado a uma

estufa a vácuo mantida a 25 °C e vácuo de 500 mm Hg por 24 horas. Obtém-se assim sobre o eletrodo um filme da ordem de 1 µm de espessura.

Quando se varre o potencial destes eletrodos entre -200 e 500 mV/ECS a diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 50, 100 e 200 mV.s⁻¹) com a ajuda de uma célula de três eletrodos e um compartimento, em HClO₄ 1M (Figura 18) aparece um único, bem definido e reversível sistema redox ((Valor do potencial no pico de corrente catódica) E_c = +20 mV e (Valor do potencial no pico de corrente anódica) E_a = +190 mV/ECS a 50 mV.s⁻¹).

Um comportamento similar é observado para o PAN-5,1 obtido eletroquimicamente sobre Pt neste mesmo meio (51,55). Em um estudo precedente sobre o processo redox do PAN-5,1 obtido eletroquimicamente (52), foi mostrado que os prótons são a espécie dominantes na compensação das cargas.

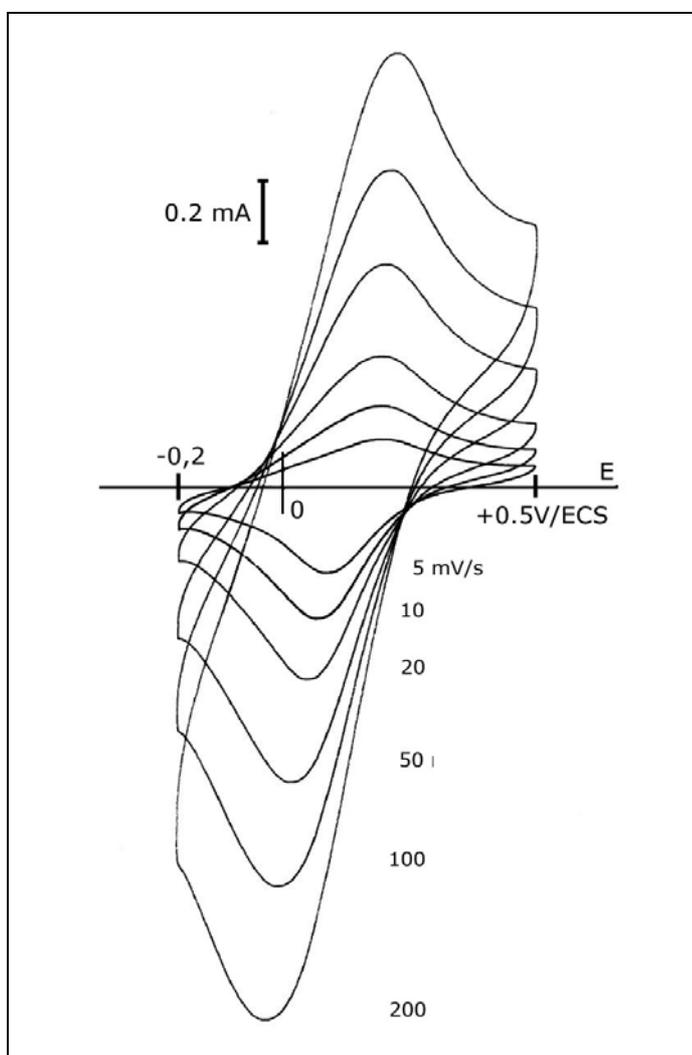


Figura 18 – Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN-5,1 aplicado sobre um eletrodo de Pt a várias velocidades de varredura entre -0,2 e +0,5 V/ECS. Meio: HClO₄ 1M.

Quando se relaciona os valores de pico da corrente catódica (i_c) com a raiz quadrada da velocidade de varredura correspondente, observa-se uma linearidade (Figura 19) indicando um controle difusional no processo de oxidação-redução do PAN-5,1 neste meio (51).

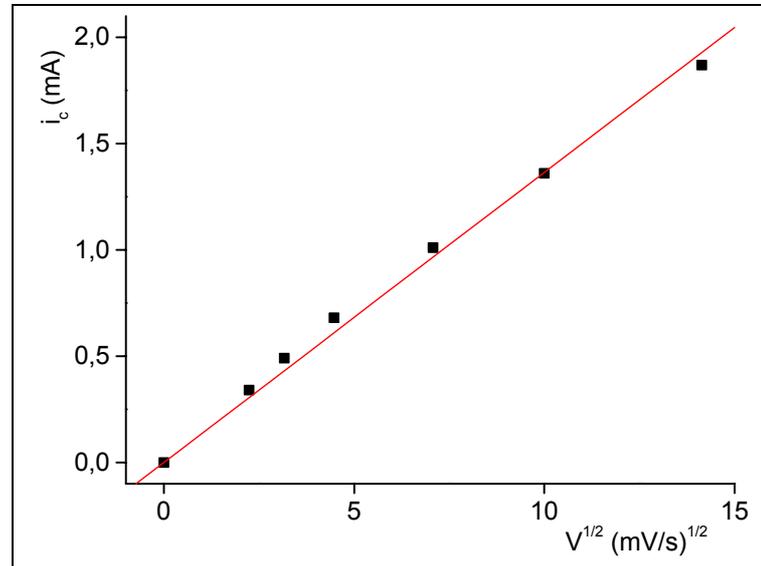


Figura 19 – Variação da intensidade do pico de corrente catódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura na resposta da voltametria cíclica do filme de PAN-5,1 apresentado acima.

Uma propriedade importante que os PIC apresentam é a reversibilidade do sistema redox, visível quando se varre o potencial abaixo e acima dos valores de pico da corrente catódica (i_c) e anódica (i_a) característicos de cada PIC. Se esta reversibilidade for acompanhada de uma estabilidade nos valores de pico de i_c e i_a , abre-se a este PIC um importante campo de aplicação na micro informática e nos dispositivos de detecção, por exemplo.

Eletrodos modificados com PAN-5,1, construídos como apresentado acima foram submetidos à ciclagem repetitiva entre +0,2 e +0,45 V/ECS a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Conforme pode ser observado na Figura 20, após mais de 400 ciclos ainda estavam preservados 85% dos valores de pico da i_a em relação à i_a original, o que representa uma muito boa estabilidade deste PIC à ciclagem repetitiva em meios aquosos ácidos.

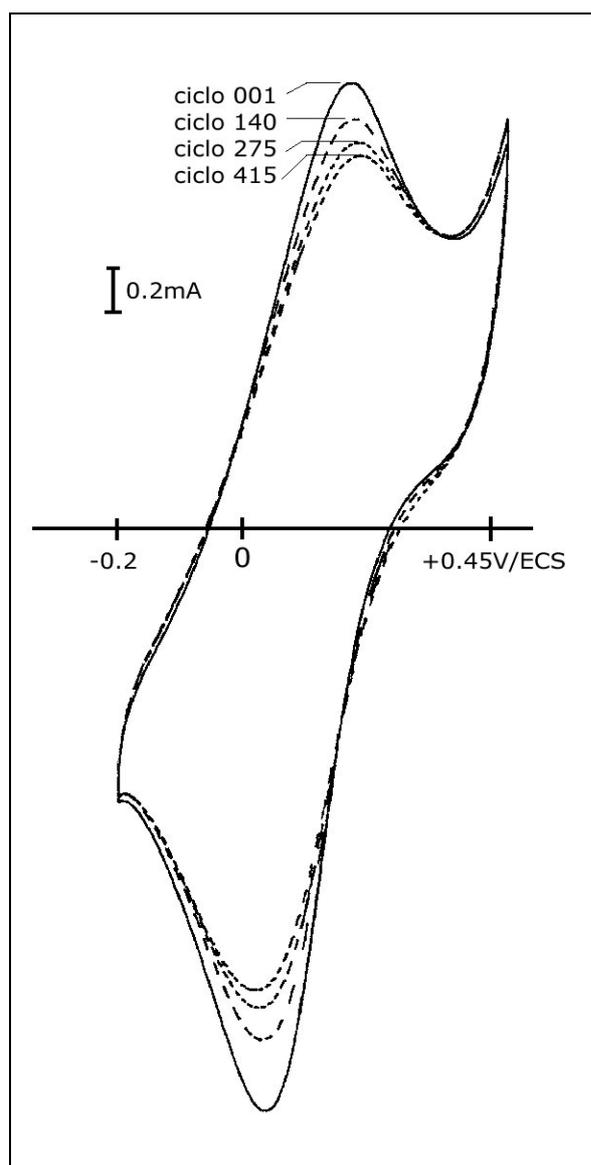


Figura 20 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN-5,1 aplicado sobre um eletrodo de Pt a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $-0,2$ e $+0,45 \text{ V/ECS}$. Meio: HClO_4 1M.

4.1.1.2 Análise IR *ex-situ*

O PAN-5,1 obtido como descrito anteriormente foi analisado por espectroscopia infravermelho *ex-situ* por transmissão e os espectros obtidos (Figura 21) são similares aos do PAN-5,1 obtido eletroquimicamente sobre eletrodos de Pt por Pham *et al* (51,55).

Como pode ser visto no espectro do PAN-5,1 entre 600 e 2000 cm^{-1} mostrado na Figura 21 (a), a banda que aparece a 1633 cm^{-1} é atribuída à presença de uma vibração de alongação das ligações N-H dos grupamentos imina (72,73) e o pequeno pico a 1614 cm^{-1} é atribuído às quinonas (C=O) (72,74). As vibrações de alongação das ligações C=C_{ar} são observadas a 1585 cm^{-1} (51,72,73).

Com relação ao grupamento -OH, a vibração de alongação O-H é visível na banda a 3058 cm^{-1} (Figura 21 b), a alongação C-O a 1047 cm^{-1} e a vibração de deformação a 1186 cm^{-1} (72). Estas bandas mostram que ainda existe o grupamento -OH livre no material obtido (51).

As bandas a 1292 e 1255 cm^{-1} são devidas à alongação das ligações C-N das aminas secundárias (72,73) e a 3223 cm^{-1} observa-se a banda do grupamento imina (72). A presença de aminas secundárias e de iminas (-C=N-) mostram que o grupamento -NH₂ toma parte na polimerização.

A presença de três hidrogênios adjacentes é confirmada pelas duas bandas a 798 e 750 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de deformação C-H fora do plano e os dois hidrogênios adjacentes são identificados pela banda a 820 cm^{-1} (72).

No monômero (Figura 7) temos a presença de 3 H adjacentes nos dois anéis benzênicos. Então o aparecimento das bandas características dos 2 H adjacentes evidencia uma ligação nas posições 'para' e a preservação dos 3 H adjacentes indica que um dos anéis aromáticos do monômero foi preservado. A banda a 1109 cm^{-1} é atribuída ao ClO₄⁻ dopante.

A partir destas informações e dos estudos já realizados sobre este polímero por FTIR *ex-situ* e *in-situ* pelo método MIRFTIRS (51,53,55,58), é razoável afirmar que o PAN-5,1 obtido da maneira descrita acima possui uma estrutura do tipo PANi com os grupamentos -OH preservados na cadeia polimérica conforme apresentado na Figura 22.

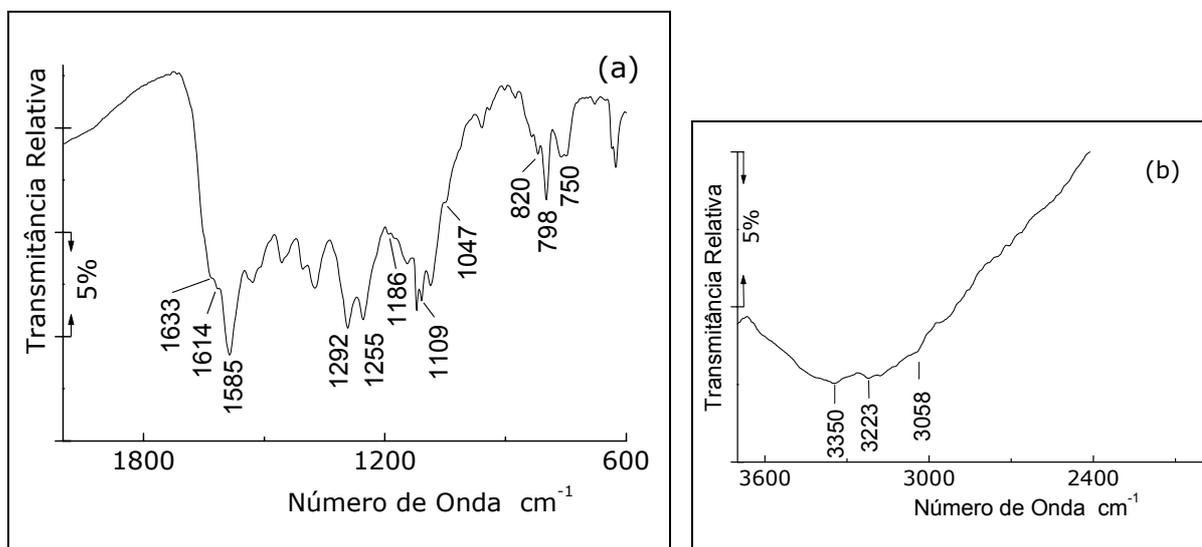


Figura 21 – IR *ex-situ* por transmissão do PAN-5,1 químico. (a) domínio entre $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. (b) domínio entre $2000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$.

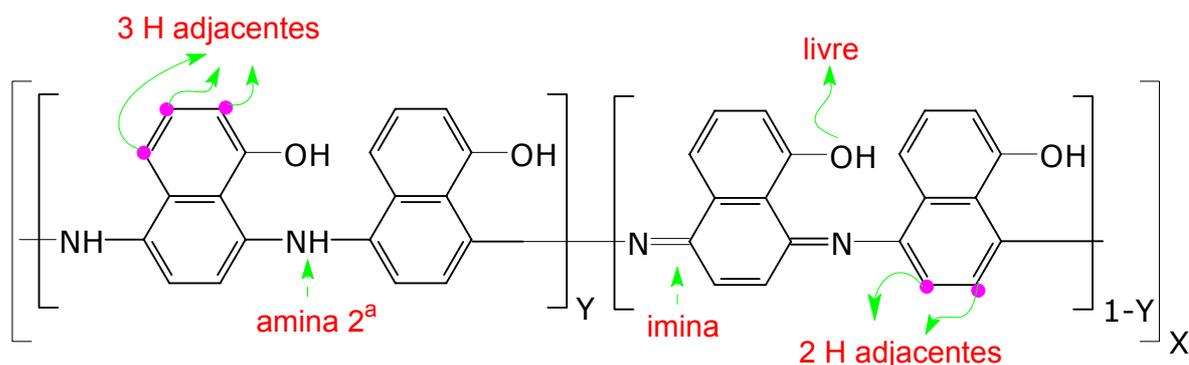


Figura 22 – Formula estrutural esquemática do PAN-5,1 (51) com indicação das principais ligações caracterizadas no FTIR.

4.1.1.3 Análise XPS (Espectroscopia de fotoelétrons X)

Com a finalidade de confirmar as conclusões da análise FTIR e de determinar a taxa de dopagem do polímero foi realizada a análise XPS.

O espectro C_{1s} (Figura 23) mostra três picos, o primeiro, mais intenso, a 285 eV, atribuído aos átomos de carbonos aromáticos e alifáticos ligados com átomos do mesmo tipo. O segundo, menos intenso, a 286,5 eV, é atribuído às ligações simples entre átomos de carbono e oxigênio (C-O) e às ligações do carbono com o nitrogênio (C-N) e (C=N) (75,76,77). O pico a 288,1 eV, de fraca intensidade, pode ser atribuído a presença de grupos quinonas (C=O) em pequena quantidade (75,76).

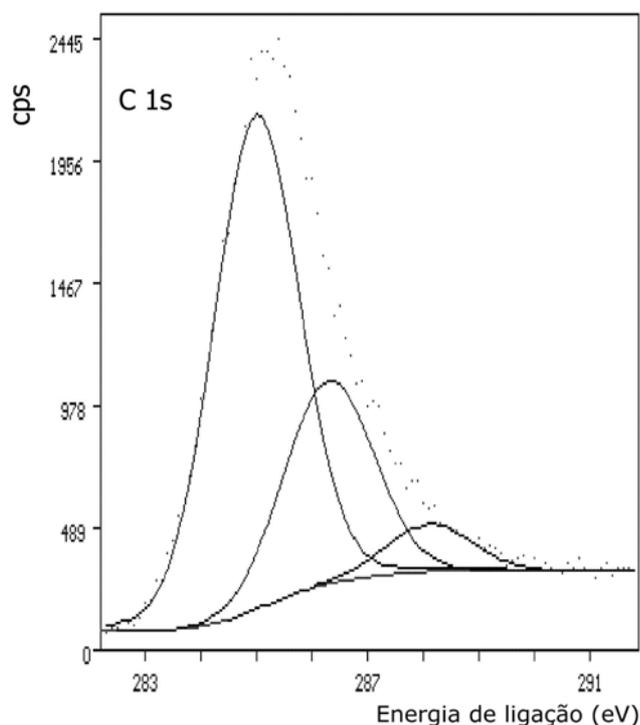


Figura 23 – Espectro XPS C_{1s} do PAN-5,1 obtido por síntese química.

O espectro N_{1s} (Figura 24) apresenta 3 picos, os dois primeiros mais intensos, a 399,1 e 400,2 eV, são atribuídos respectivamente às iminas neutras(-N=) e às aminas (75,76,78). O terceiro pico, menos intenso, a 401,8 eV, assinala a presença das aminas protonadas (78). A taxa de dopagem é de 17%.

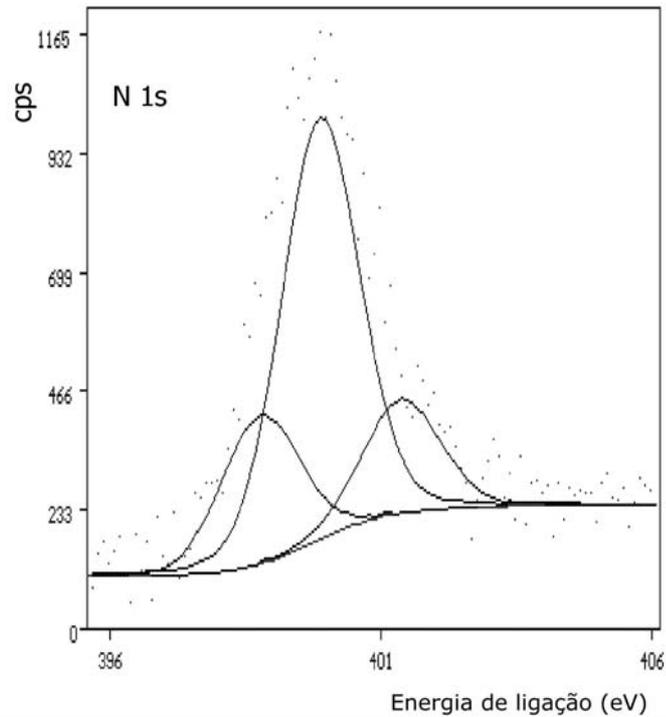


Figura 24 - Espectro XPS N_{1s} do PAN-5,1 obtido por síntese química.

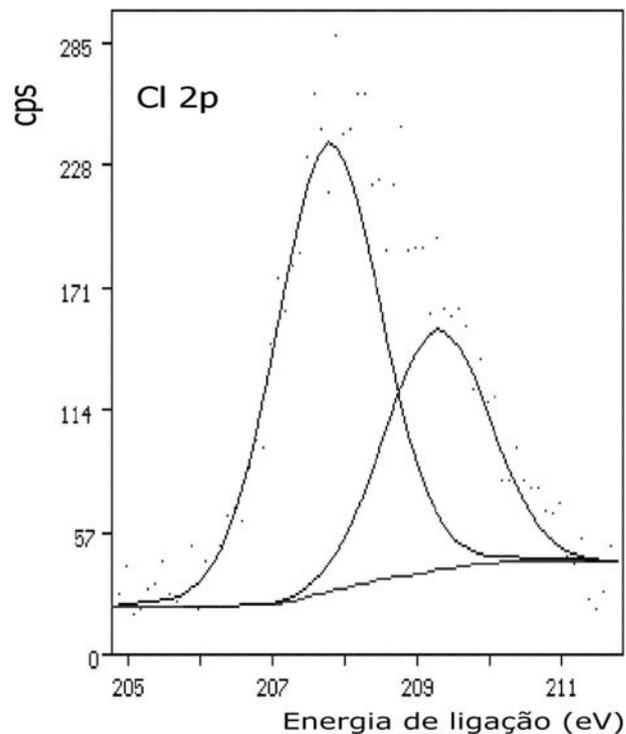


Figura 25 - Espectro XPS Cl_{2p} do PAN-5,1 obtido por síntese química.

O espectro Cl_{2p} (Figura 25) mostra que o ânion ClO_4^- está presente como dopante do polímero. Os dois picos, $\text{Cl}_{2p3/2}$ a 207,8 eV e $\text{Cl}_{2p1/2}$ a 209,3 eV confirmam que os átomos de Cl presentes no polímero estão sob a forma de ClO_4^- (75,76,79).

Estes resultados mostram claramente a presença das aminas, iminas e grupamentos quinóides na cadeia polimérica e a dopagem com o íon ClO_4^- , confirmando os resultados da análise FTIR apresentados anteriormente.

4.1.1.4 Determinação da massa molecular

A massa molecular dos polímeros é uma grandeza característica destes compostos e para sua determinação recorre-se normalmente à técnica da cromatografia de permeação de gel (GPC). Infelizmente, para os polímeros condutores, portadores de carga, os resultados obtidos através desta técnica não são confiáveis, sendo para o caso da PANi mais elevados que na realidade (80,81,82).

Neste trabalho foi determinada a massa molecular do PAN-5,1 pela técnica MALDI, que dá resultados de valor absoluto.

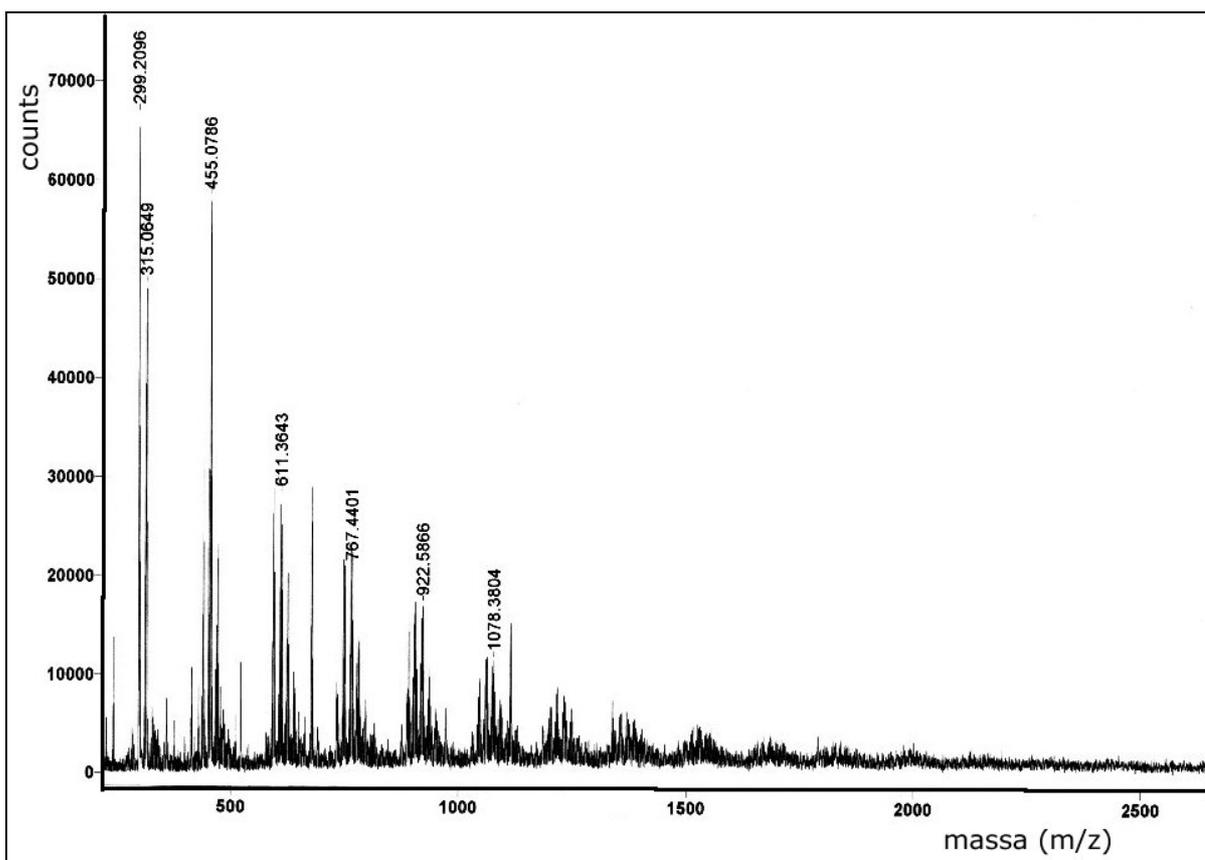


Figura 26 – Espectros de massa MALDI do PAN-5,1 entre 200 e 2000 m/z.

O espectro de massa do PAN-5,1 para valores entre 200 e 2000 m/z são mostrados na Figura 26. A partir de 315 m/z aparecem grupos de picos separados por

um passo molecular de 156 m/z e representam sucessivamente os dímeros, trímeros, etc. do polímero (mol do AN-5,1=159). A amplitude dos picos (counts) é proporcional à quantidade de cada um destes compostos, o que mostra sem ambigüidade que a amostra de PAN-5,1 analisada é constituída de uma mistura de moléculas de massa compreendida entre 2 e 12 motivos, com predominância de cadeias entre 2 e 7 motivos.

No espectro de massa MALDI entre 250 e 750 m/z Figura 27, pode-se observar que já a partir do primeiro grupo de picos, referente aos dímeros do PAN-5,1, aparecem subgrupos, antes e depois do grupo principal com passo 156 m/z, separados exatamente de 16 m/z. No espectro de massa MALDI entre 750 e 1250 mostrado na Figura 28 fica evidente para cadeias de massa mais alta, que além dos subgrupos a -16 e + 16 m/z, aparecem também subgrupos de picos separados do grupo principal de +32 e -32 m/z. A figura 29 mostra com detalhes a presença destes subgrupos de picos para as cadeias de PAN-5,1 com 5 motivos.

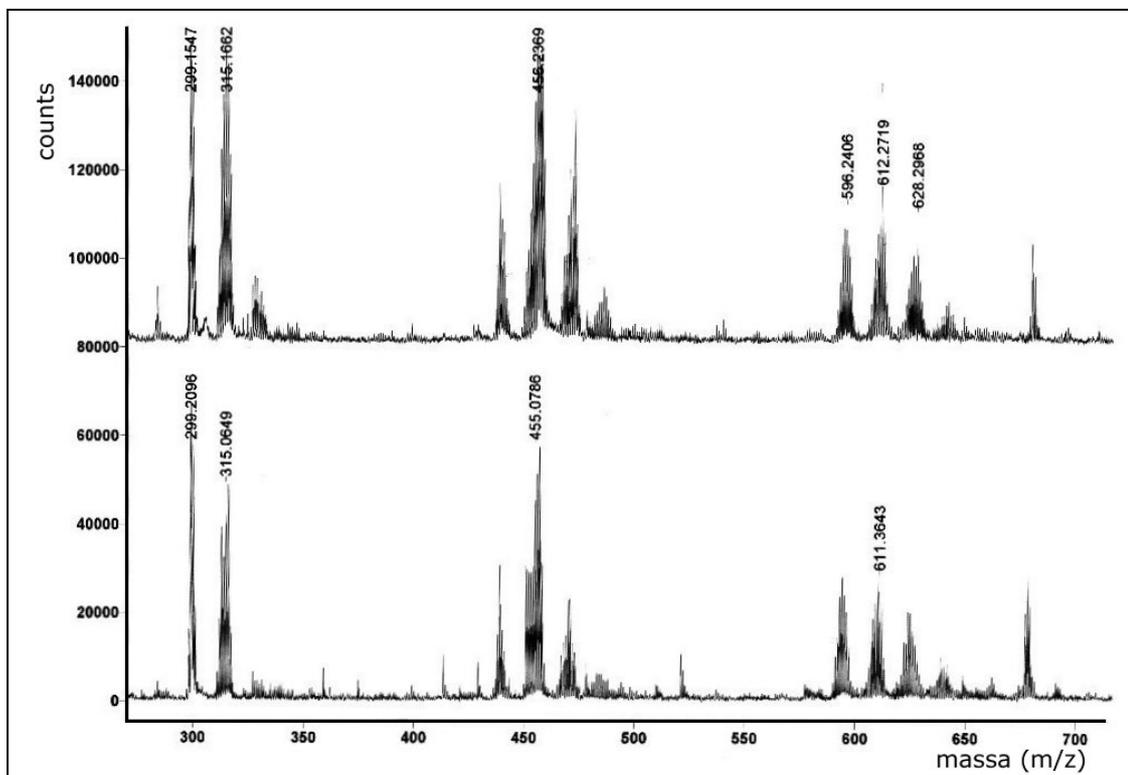


Figura 27 - Espectros de massa MALDI do PAN-5,1 entre 250 e 750 m/z.

Como na técnica MALDI cada grupo de picos representa uma cadeia de massa distinta e o espectro evidencia uma presença regular de cadeias com mais ou menos múltiplos de 16 m/z de massa, a nossa atenção se volta para explicar tal ocorrência pela inclusão ou exclusão do grupamento -OH na(s) terminação(ões) das cadeias.

Tal hipótese foi apresentada de forma original por Camalet *et al* (82,83) quando da interpretação dos resultados MALDI da PANi eletropolimerizada sobre aço carbono em meio aquoso ácido, mas tal fato merece um estudo mais aprofundado, que também dê conta de explicar a provável presença de grupos quinoides, evidenciados nas análises FTIR e XPS apresentadas anteriormente (em torno de 1%) e não previstas no modelo estrutural proposto por Mostefai *et al* para o PAN-5,1 sintetizado eletroquimicamente, (49,51).

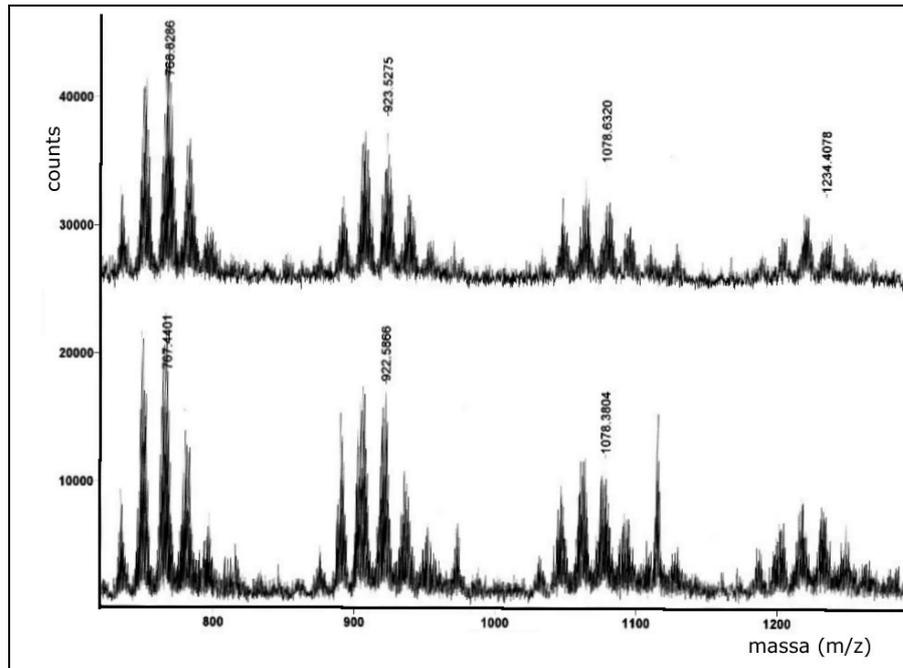


Figura 28 - Espectros de massa MALDI do PAN-5,1 entre 750 e 1250 m/z.

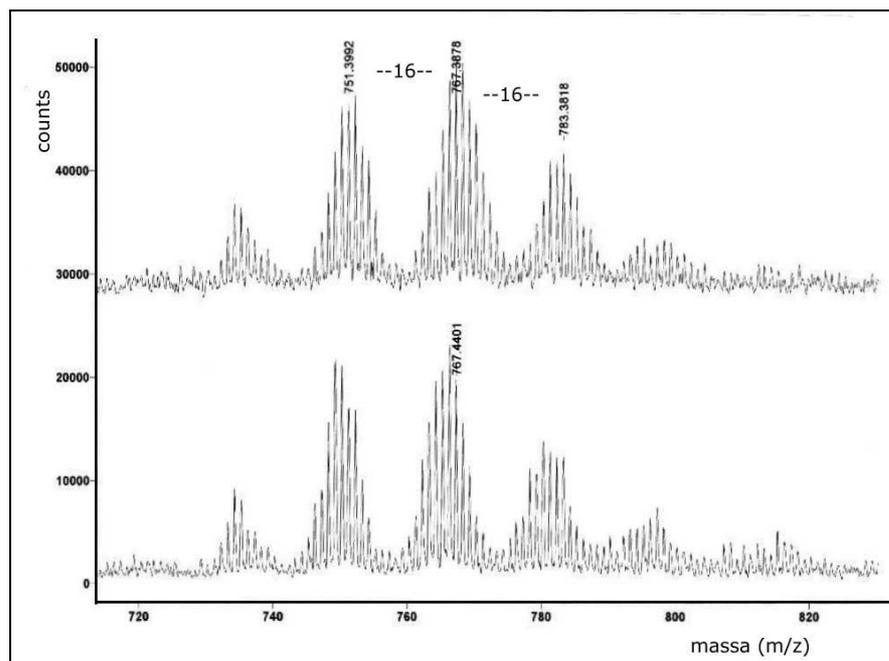


Figura 29 - Espectros de massa MALDI do PAN-5,1 entre 720 e 830m/z.

4.1.1.5 Condutividade do polímero e de seus filmes

Foi isolada com a ajuda de parafina fundida uma superfície de 1 cm² em um eletrodo de aço inox preparado como descrito anteriormente em **3.4**.

Uma amostra do PAN-5,1 obtido como descrito em **4.1.1** foi tratada com NH₄OH para dedopar o polímero. Uma gota deste material previamente dissolvida a 2% em NMP foi adicionada na área isolada da placa de aço inox e seca ao ar durante 24 horas a 40 °C. Desta forma é obtido um filme de aproximadamente 5 μm de espessura.

O filme assim obtido encontra-se dedopado e a medida da condutividade transversal resultou em 1.10⁻¹⁰ S.cm⁻¹, própria de um filme não condutor, o que é coerente com a PANi no estado oxidado dedopado (Figura 5) (23).

Um novo eletrodo obtido do mesmo modo é mergulhado em H₂SO₄ 1M e com a ajuda de uma célula de 3 eletrodos o potencial é levado a +0,5 V/ECS durante 10 minutos. Depois o filme é lavado com uma solução de H₂SO₄ 0,1M e seco com jato de ar. Por analogia à PANi (18,22,23) obtém-se assim um filme protonado e parcialmente oxidado.

O filme assim obtido apresentou uma condutividade transversal da ordem de 1.10⁻⁵ S.cm⁻¹, o que também está de acordo com o comportamento da PANi. O PAN-5,1 obtido sobre Pt por síntese eletroquímica neste mesmo meio apresentou uma condutividade da ordem de 1.10⁻³ S.cm⁻¹.

4.1.1.6 Passivação do aço inox contra a corrosão

O comportamento dos metais oxidáveis passiváveis ao ensaio de potencial de circuito aberto (V_{oc}) é um método confiável para qualificar a capacidade de passivação anódica contra a corrosão conferida pelos PIC, como mostrou DeBerry (11), MacDiarmid *et al* (66) e Joiret *et al* (84). Portanto, a medida do V_{oc} em função do tempo de uma placa de aço inox com e sem filme de PAN-5,1, mergulhada em H₂SO₄ 1M foi utilizada no estudo das propriedades anti-corrosivas dos filmes de PAN-5,1.

Para os metais oxidáveis passiváveis, é possível prever a formação e/ou preservação da camada de óxidos passivantes característica se este metal se encontra recoberto por um filme de PIC que apresenta um par redox a valores de potencial superiores ao mínimo potencial de passivação do referido metal, quando este encontra-se em contato com uma solução corrosiva, conforme mostrado anteriormente em **2.3** e apresentado de forma esquemática na Figura 30.

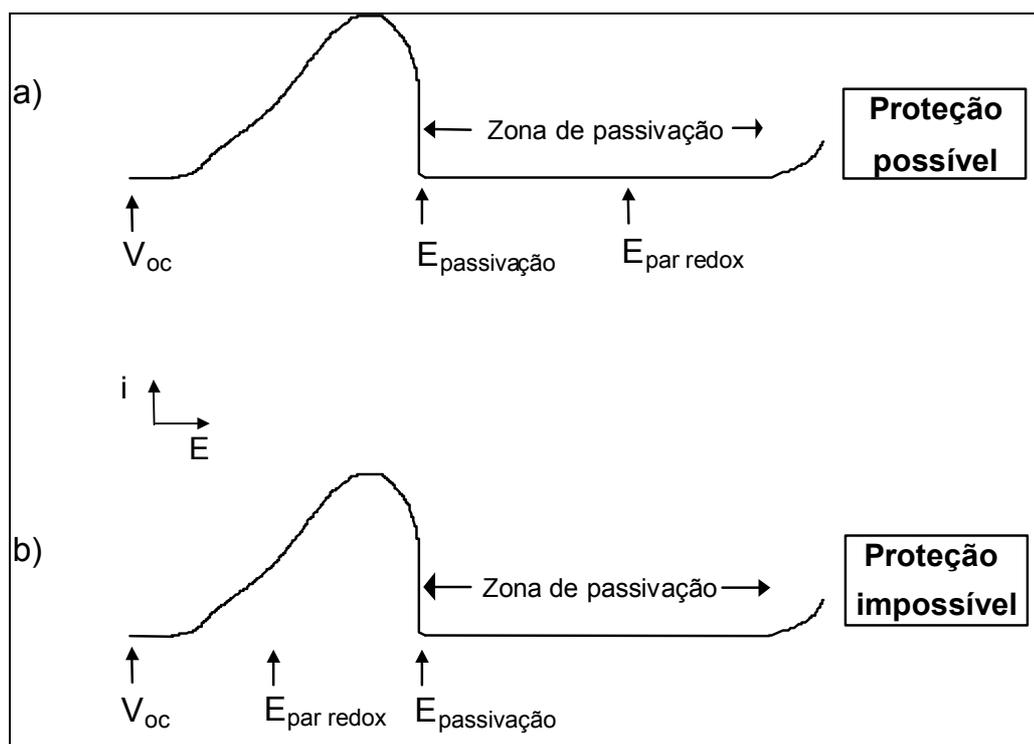


Figura 30 –Esquema da resposta eletroquímica de um metal oxidável passivável genérico em modo potenciodinâmico no caso em que com a cobertura de um filme de PIC em que a passivação anódica contra a corrosão é teoricamente: a) possível, b) impossível.

O aço inox apresenta em H_2SO_4 1M uma região de passivação entre $-0,3$ e $+0,7$ V/ECS aproximadamente (Figura 31), valores similares aos apresentados por outros autores para este mesmo material (66) e seu potencial mínimo de passivação (-160mV/ECS) é inferior ao potencial do par redox do PAN-5,1 ($E \sim +150$ mV/ECS) (Figura 18). A passivação anódica contra a corrosão do aço inox por este polímero é então teoricamente possível.

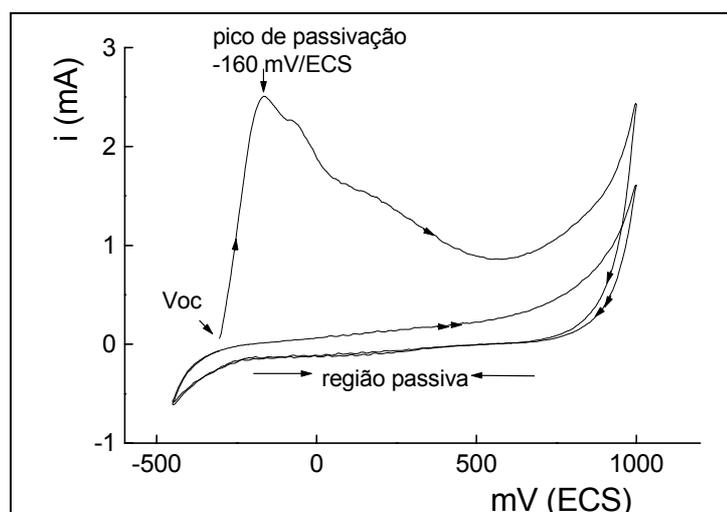


Figura 31 - Resposta da voltametria cíclica de um eletrodo de aço inox 50 mV/ECS entre -500 e $+1000$ mV/ECS. Meio: H_2SO_4 1M.

Para o Fe puro ou aço carbono, este mecanismo de proteção não é viável neste meio com a utilização deste PIC, já que o potencial mínimo de passivação do Fe em H_2SO_4 2M é de $\sim +350$ mV/ECS (Figura 32), ou seja, superior ao valor do potencial do par redox do PAN-5,1.

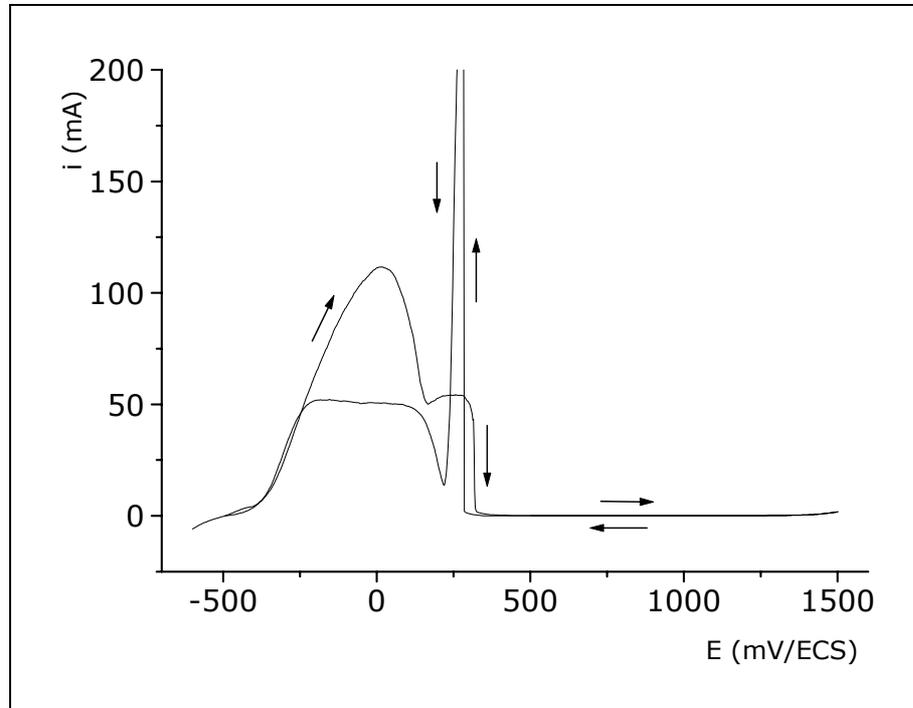


Figura 32 – Resposta eletroquímica de um eletrodo de Fe puro em modo potenciodinâmico em H_2SO_4 2M a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Superfície do eletrodo = $0,196 \text{ cm}^2$.

Como pode ser observado na Figura 33a (B), uma placa de aço inox sem filme mergulhada em H_2SO_4 1M é imediatamente submetida a um ataque corrosivo e seu V_{oc} cai a -300 mV/ECS. Nas horas seguintes, uma camada de óxidos protetores é formada e o V_{oc} aumenta lentamente até um valor estacionário de 285 mV/ECS.

Quando uma placa de aço inox coberta com um filme de PAN-5,1 é mergulhada nesta mesma solução, (Figura 33a (A)), observa-se que a queda do potencial não é instantânea e é bloqueada a valores ao redor de $+150$ mV/ECS, valor que corresponde ao potencial do par redox do PAN-5,1 neste meio. Nas horas subsequentes, o V_{oc} aumenta até atingir $+300$ mV/ECS.

Para a placa de aço inox coberta de PAN-5,1, o potencial não atinge jamais valores onde a camada de óxidos passivantes é destruída, e o eletrodo é protegido contra o ataque corrosivo do meio durante toda a duração do experimento (Figura 33b (A)). O platô de $+300$ mV/ECS é alcançado em cerca de quinze horas. Ao contrário, para as placas de aço inox desprovidas de filme, a zona de potenciais onde o filme protetor é destruído é alcançada nos primeiros segundos após a imersão (Figura 33b (B)) e o platô de 285 mV/ECS é alcançado somente após 85 horas.

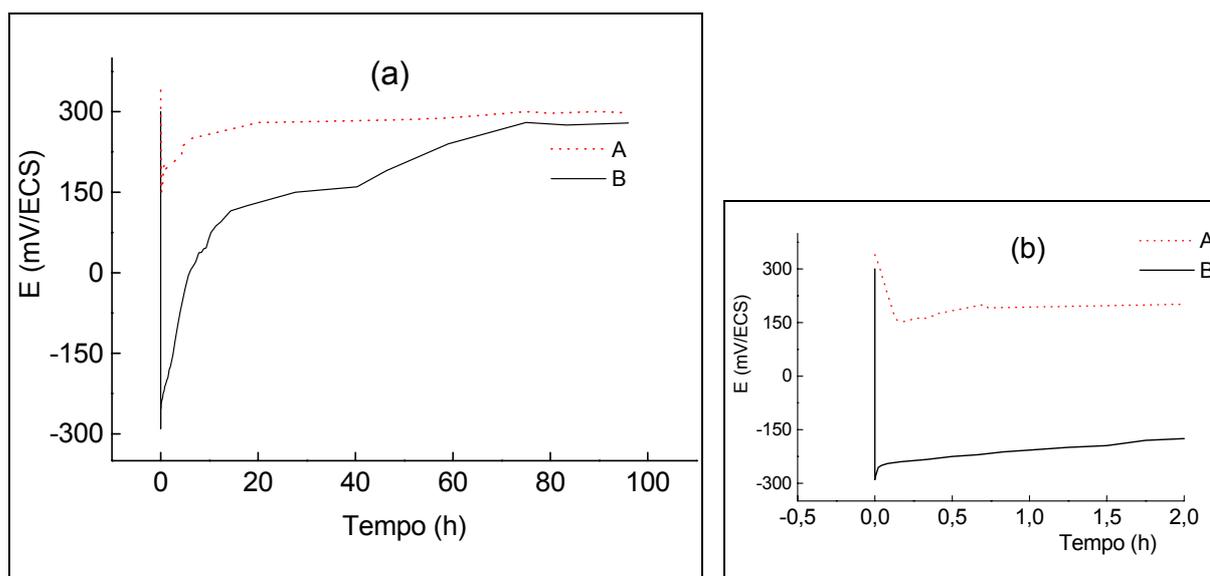


Figura 33 – (a) Monitoramento da corrosão (V_{oc}) em H_2SO_4 1 M aquoso para; A) aço inox coberto com um filme de PAN-5,1. B) aço inox nu. (b) ampliação para as primeiras 2 horas.

Demonstra-se assim que um filme de PAN-5,1 impede que o V_{oc} das placas de aço inox caia a valores onde a camada de óxidos protetores é destruída. Esta propriedade permite ao PAN-5,1 proteger a camada de óxidos passivantes deste metal neste meio. MacDiarmid *et al* (66) e DeBerry (11) observaram propriedades similares para a PANi sobre este mesmo metal neste mesmo meio.

4.1.2 PAN-5,1; Síntese eletroquímica

A eletrosíntese do PAN-5,1 sobre eletrodos de Pt e CV foi conduzida com sucesso por Pham *et al* em meio aquoso ácido e acetonitrila. Os filmes obtidos em meio aquoso ácido apresentaram-se mais homogêneos, aderentes e compactos que os preparados em acetonitrila. Estes filmes apresentaram estrutura do tipo PANi e não foram detectadas ligações do tipo C-O-C (51,55).

Na eletrosíntese sobre materiais inertes os filmes de PAN-5,1 apresentaram-se compactos, aderentes e homogêneos, propriedades benéficas para a proteção contra a corrosão, com a característica adicional de apresentarem o grupamento -OH livre na cadeia polimérica, permitindo pensar-se em futuras reações de superfície nos filmes formados. Em função destas características ficou-se interessado em estudar a possibilidade de obter estes mesmos filmes sobre metais oxidáveis, em especial o aço carbono com vistas a sua utilização como camada primária (primer) na luta contra a sua corrosão.

Os filmes de PAN-5,1 com as características desejadas foram obtidos em meio aquoso ácido, onde também se produz filmes com maior condutividade e este meio

apresenta a grande vantagem de ser compatível com as exigências industriais e ambientais. Em função destas particularidades, os meios aquosos ácidos foram os escolhidos para a formação dos filmes deste PIC.

Se a síntese eletroquímica de PIC sobre eletrodos inertes não oferece grandes dificuldades, quando a mesma é realizada sobre eletrodos metálicos oxidáveis como Fe, aço carbono, aço inoxidável, Zn, Al, etc. o mesmo não se verifica.

Na síntese eletroquímica o monômero deve ser oxidado sobre o eletrodo de trabalho e se no meio eleito o eletrodo também for oxidável, existirá uma competição entre a reação de oxidação do eletrodo e a do monômero, dificultando ou impedindo a formação do filme polimérico.

Para o caso do Fe e suas ligas, como pode ser visto no esquema do diagrama de Pourbaix mostrado na Figura 15, pode-se atingir uma zona de imunidade para toda a faixa de pH, porém os valores de potencial deverão ser negativos, da ordem de -1 V/ECS. Infelizmente, a maioria dos monômeros que dão origem a PIC não se oxida pela imposição de valores negativos de potencial.

No diagrama de Pourbaix da Figura 15 (2) também pode ser visto que o Fe apresenta uma zona de passivação para valores positivos de potencial. Porém, aqui também um obstáculo deve ser superado, pois para um valor dado de pH, para se atingir a zona de passivação pela imposição de um potencial adequado, o metal mergulhado no eletrólito encontra-se no seu potencial de repouso (sobre a linha que divide a zona de passivação e imunidade) e deve obrigatoriamente atravessar toda a zona de corrosão, sendo portanto atacado.

4.1.2.1 Comportamento eletroquímico do aço carbono

Os diagramas de Pourbaix são teóricos, obtidos em condições ideais de equilíbrio termodinâmico (2) e dão uma idéia próxima da real, porém para se compreender o que em realidade se passa com o metal no meio eletrolítico escolhido e se determinar qual é a zona de passivação do metal no meio, um bom expediente é se realizar uma varredura de potencial partindo-se da zona de imunidade até a zona de passivação.

A resposta da voltametria cíclica de um eletrodo de aço carbono em HClO_4 1M a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $-0,6$ e $+1,4$ V/ECS é apresentada na Figura 34. Partindo-se de $-0,6$ V/ECS, o primeiro pico anódico indica a região onde o aço carbono encontra-se no estado ativo e dissolve-se (entre $-0,6$ e $+0,55$ V/ECS). A $+0,55$ V/ECS (potencial de Flade) ocorre a passivação com a formação de uma camada de óxidos férricos. Com o

aumento do potencial o aço continua passivo até aproximadamente +1,2 V/ECS, onde ocorre a transpassivação, com evolução de oxigênio.

Na varredura reversa a passivação se mantém até +0,3 V/ECS, onde um novo pico anódico aparece, indicando a destruição do filme de óxidos passivantes. Uma região passiva aparece entre +0,3 e +1,2 V/ECS, valores que permitem a eletropolimerização da maioria dos PIC (PAni, Ppy, politiofenos, polinaftilaminas).

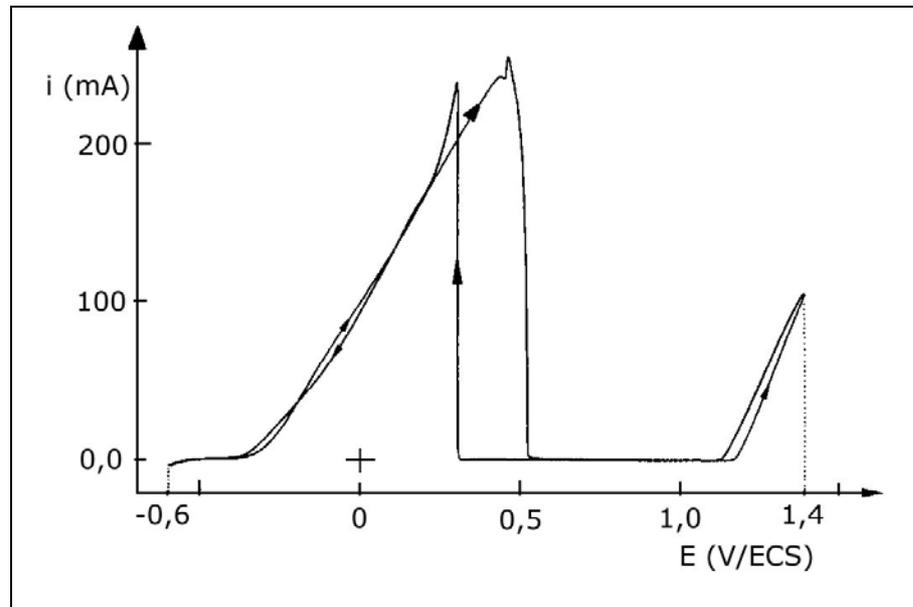


Figura 34 – Resposta eletroquímica do aço carbono polarizado em modo potenciodinâmico em HClO_4 1M; velocidade de varredura: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Área do eletrodo: $0,3 \text{ cm}^2$.

4.1.2.2 Preparação do PAN-5,1

Os filmes poliméricos foram depositados sobre aço carbono por voltametria cíclica (VC) e por potencial controlado (PC).

O método clássico para a síntese dos PIC sobre aço carbono em meio aquoso ácido consiste a introduzir os três eletrodos (eletrodos de referência, trabalho e auxiliar) no eletrólito e lançar a polimerização ligando o potenciostato (60,67,83,84,85,86,87,88,89,90).

Como o aço carbono possui um potencial de repouso ao redor de $-0,6 \text{ V/ECS}$ nos meios aquosos ácidos (Figura 34), o eletrodo parte deste valor de potencial indo até o potencial desejado, passando pela faixa de potenciais onde a dissolução ocorrerá. Uma dissolução química ocorrerá no potencial de repouso, desde a introdução do eletrodo no eletrólito até o momento em que o potenciostato é acionado.

Com a utilização deste método para os meios aquosos ácidos, observa-se sempre uma dissolução dos eletrodos. Normalmente uma fraca dissolução é apresentada como uma vantagem das condições utilizadas (82,83).

Descobrimos que para as sínteses pelos métodos potencioestático e potenciodinâmico é possível diminuir radicalmente a dissolução dos eletrodos de Fe e aço carbono e de produzir óxidos de Fe extremamente passivantes sem no entanto bloquear a superfície do metal para reações eletroquímicas utilizando-se um novo procedimento.

Este novo procedimento consiste em impor à célula eletrolítica um potencial superior ao potencial de passivação do metal no meio escolhido antes da imersão do eletrodo de trabalho no eletrólito. Quando o eletrodo de aço carbono é imerso no eletrólito, ele atinge instantaneamente o valor de potencial onde os óxidos passivantes são produzidos e preservados.

Neste caso, ocorre a formação praticamente instantânea da camada de óxidos passivantes e a quantidade de Fe dissolvida do eletrodo é praticamente toda utilizada para a formação desta camada de óxidos. Análises da presença de Fe em solução no eletrólito pela técnica da o-fenantrolina (70) após a passivação do eletrodo por este procedimento deram negativo e confirmaram esta hipótese.

Outro indicador desta hipótese é um fraco aumento da corrente anódica (unidades de $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) quando da introdução do eletrodo no eletrólito, voltando para valores extremamente pequenos (décimos de $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), característicos das correntes de passivação do aço carbono em meios aquosos ácidos. Esta corrente observada refere-se à formação da camada dos óxidos passivantes.

Utilizando este procedimento pode-se trabalhar com eletrodos de Fe e aço carbono em meios aquosos ácidos entre o potencial de despassivação do metal e o potencial de evolução de oxigênio (entre $\sim+0,3$ e $\sim+1,2$ V/ECS). Nesta situação o comportamento eletroquímico dos eletrodos de Fe e aço carbono são muito próximos aos da Pt.

Este novo procedimento apresenta a vantagem adicional de uma contaminação praticamente inexistente do eletrólito pelos produtos da dissolução do metal.

4.1.2.3 Eletrosíntese por voltametria cíclica

Como mostrado em **4.1.1.1** e na Figura 18, o par redox do PAN-5,1 obtido quimicamente aparece a $E_c = +20$ mV e $E_a = +190$ mV/ECS a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, valores onde o aço carbono não é passivo. A Figura 35 mostra um típico voltamograma cíclico (VC) a 50

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0 e $+0,75$ V/ECS obtido durante a oxidação de AN-5,1 10^{-3} M em HClO_4 1M e o crescimento de um filme de PAN-5,1 sobre um eletrodo de Pt.

Na primeira varredura, entre $+0,4$ e $+0,75$ V/ECS, um pico anódico é observado a $+0,64$ V/ECS, que corresponde à oxidação do AN-5,1. Nos ciclos seguintes, realizados entre 0 e $+0,75$ V/ECS este pico decresce. A potenciais mais negativos observa-se um bem definido sistema redox a $\sim +0,23$ V/ECS que aumenta de intensidade com o decorrer dos ciclos, refletindo o crescimento do filme polimérico. Após 10 ciclos um filme amarelo dourado, compacto, uniforme e aderente é visível sobre o eletrodo.

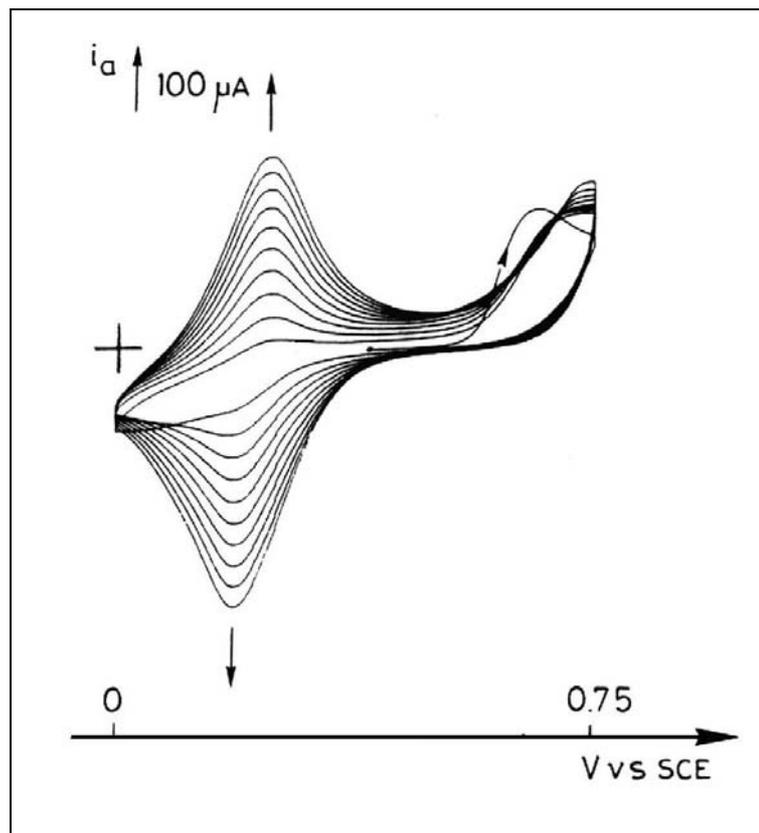


Figura 35 – Voltamograma cíclico da formação do PAN-5,1 a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0 e $+0,75$ V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio, HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M. área do eletrodo 1cm^2 .

A Figura 36 mostra, para o mesmo meio e também com eletrodo de trabalho de Pt, com o primeiro ciclo mantido entre $+0,4$ e $+0,75$ V/ECS que o mesmo pico referente à oxidação do monômero também é observado a $+0,64$ V/ECS. As seguintes varreduras de potencial são conduzidas entre $+0,32$ e $+0,75$ V/ECS. Aqui também, após 10 ciclos um filme amarelo dourado, compacto, uniforme e aderente (grau Gr_0 para a norma ABNT NBR 11003/1990 e 100% para a norma DIN 53151) é visível sobre o eletrodo, como pode-se ver na imagem de AFM (Figura 37).

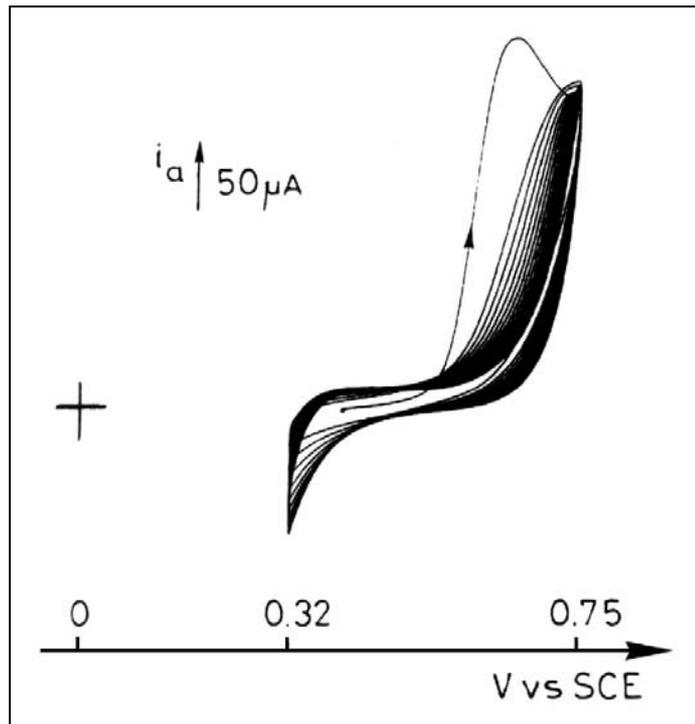


Figura 36 - Voltamograma cíclico da formação do PAN-5,1 a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,32 e +0,75 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio, HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M. área do eletrodo 1 cm^2 .

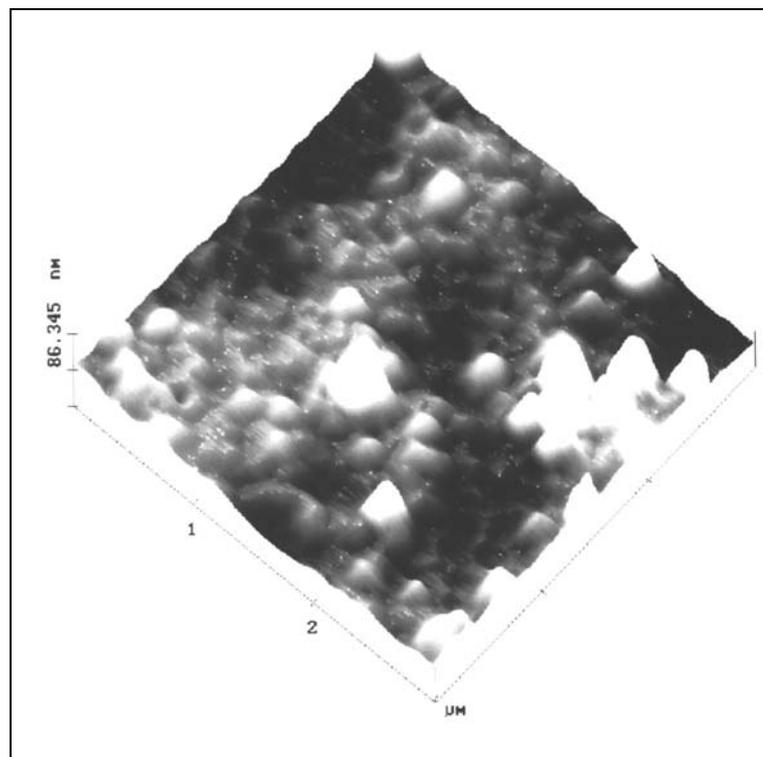


Figura 37 - Imagem de AFM do filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre Pt em HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.

Quando o eletrodo de trabalho é o aço carbono, para o mesmo meio e para as mesmas condições descritas anteriormente, utilizando-se o procedimento descrito em

4.1.2.2 para eletrosíntese de PIC sobre metais oxidáveis passiváveis em meio aquoso ácido, a Figura 38 mostra os VC de formação do PAN-5,1.

Como pode ser observado nesta figura, dentro da região de passivação do aço carbono neste meio (+0,32 e +0,75 V/ECS) os VC são muito semelhantes aos obtidos sobre eletrodos de Pt.

Aqui também os filmes se apresentam de coloração dourada, compactos, uniformes (Figura 39). Os filmes assim obtidos são muito aderentes ao substrato (grau Gr₀ para a norma ABNT NBR 11003/1990 e 100% para a norma DIN 53151).

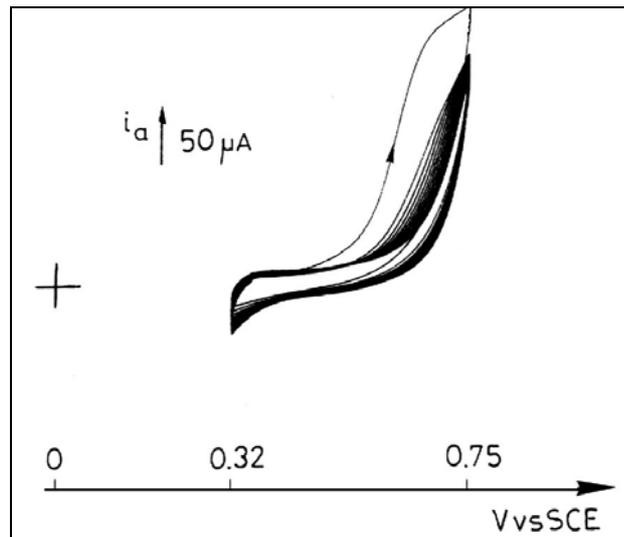


Figura 38 - Voltamograma cíclico da formação do PAN-5,1 a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,32 e +0,75 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono. Meio, HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M. Área do eletrodo 1 cm^2 .

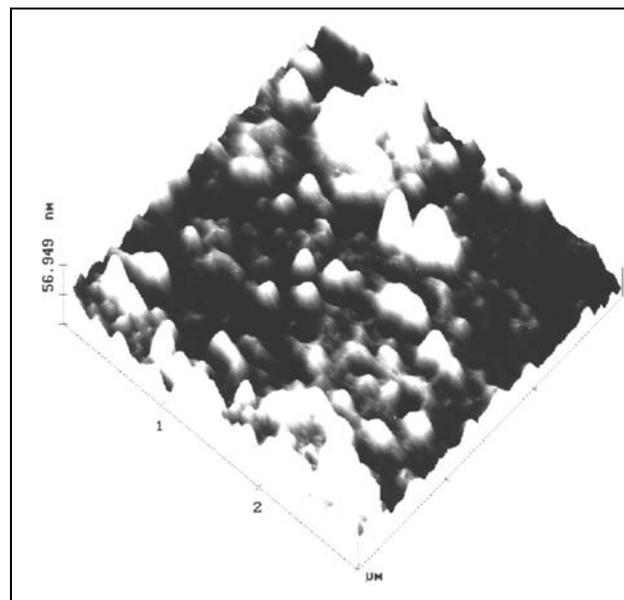


Figura 39 - Imagem de AFM do filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.

4.1.2.4 Eletrosíntese por potencial controlado

O PAN-5,1 foi sintetizado no mesmo meio HClO_4 1M + 10^{-3} M de AN-5,1 sobre aço carbono pela imposição de um potencial de +0,75 V/ECS. Este potencial foi escolhido por ser suficiente para oxidar o monômero neste meio, que é de +0,64 V/ECS conforme visto em 4.1.2.3 e também por ser um valor de potencial dentro da zona de passivação do aço carbono neste meio.

Também nesta etapa o potenciostato foi polarizado antes da introdução do eletrodo de trabalho na célula eletrolítica já que este procedimento permite uma melhor passivação do eletrodo com a mínima dissolução do eletrodo.

Conforme pode ser visto nas curvas cronoamperométricas apresentadas na Figura 40, na ausência do monômero (a) têm-se inicialmente um pico instantâneo de corrente e o eletrodo segue passivo durante toda a duração do experimento, não havendo formação de filme. Já com a presença do monômero (b), nos minutos iniciais observa-se um máximo de corrente, provavelmente devido à nucleação e crescimento do filme polimérico, como já observado para a PANi (91) e pode ser constatado na morfologia dos filmes mostrados na imagem de AFM da Figura 41 e na imagem de MEV (Figura 42).

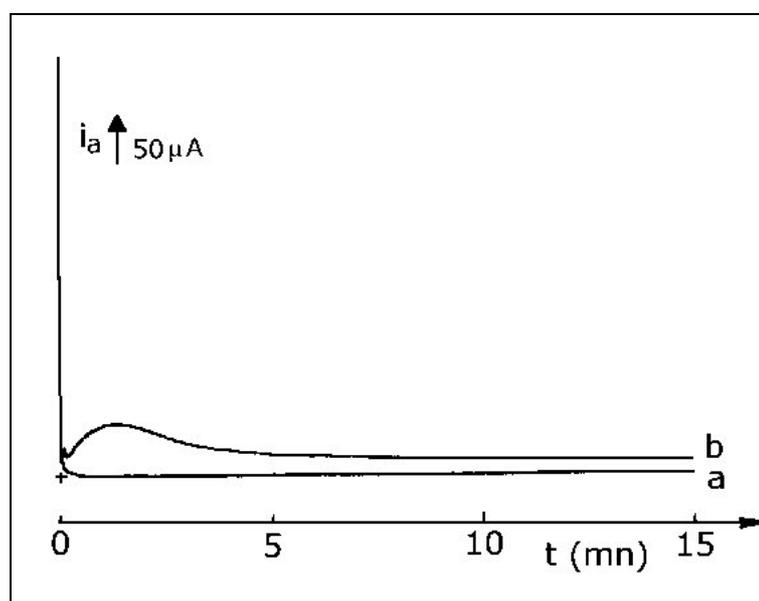


Figura 40 – Curvas cronoamperométricas obtidas com aço carbono (área= 1 cm^2) a +0,75 V/ECS em HClO_4 1M. (a) sem a presença de AN-5,1. (b) com a presença de 10^{-3} M AN-5,1.

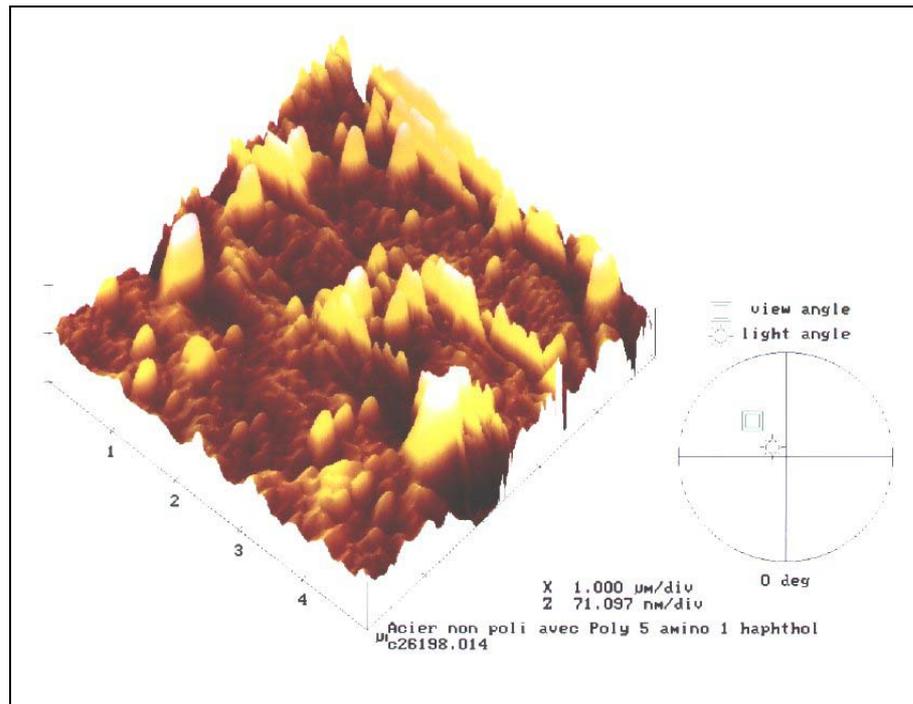


Figura 41 - Imagem de AFM do filme de PAN-5,1 obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M.

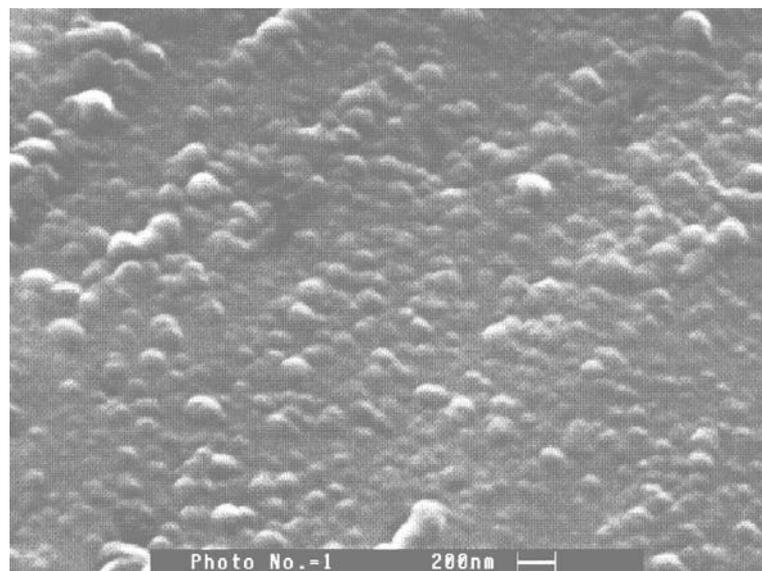


Figura 42 - Imagem de MEV do filme de PAN-5,1 obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M.

Após 15 minutos, o filme obtido apresenta-se amarelo dourado e com 30 minutos de síntese o filme toma a coloração azul. Segundo Park *et al* (92) o mesmo fenômeno de mudança de cor é observado durante a eletropolimerização do 1,8-diaminonaftaleno e seria devida ao aumento do tamanho das cadeias do polímero e/ou da espessura do filme.

Como para o caso do filme formado por VC, o filme de PAN-5,1 é compacto, homogêneo e aderente á superfície (Figura 43). Um filme formado por 15 minutos de polarização apresenta uma espessura ao redor de 0,20 μm quando medido na imagem obtida por MEV e aderência de 100% para a norma DIN 53151 e grau Gr₀ para a norma ABNT NBR 11003/1990.

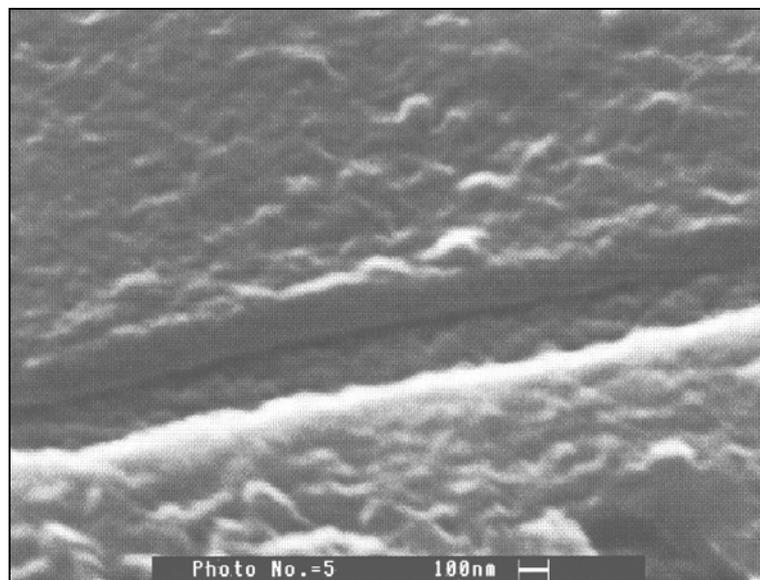


Figura 43 - Imagem de MEV do filme de PAN-5,1 obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M. (O risco observado foi provocado).

4.1.2.5 Análise FTIR dos filmes

Espectroscopia de IR *ex-situ* por reflexão externa foi utilizada para analisar os filmes obtidos sobre aço carbono após 10 ciclos entre +0,32 e +0,75 V/ECS a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

O espectro apresentado na Figura 44 mostra uma banda que aparece a 1660 cm^{-1} , atribuída a presença de uma vibração de alongação das ligações N-H dos grupamentos imina (72,73). As vibrações de alongação das ligações $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ são observadas a 1592 cm^{-1} (51,72,73) e está sobreposta a uma outra banda a 1571 atribuída a vibração de deformação das aminas secundárias (72,73).

As bandas a 1300 e 1257 cm^{-1} estão associadas ao estiramento dos grupamentos aminas aromáticas (72,73). Estas informações do espectro de IR indicam que o grupamento $-\text{NH}_2$ toma parte na reação de eletropolimerização. Em relação ao grupamento hidroxila, as vibrações de estiramento C-O são observadas a 1075 cm^{-1} e a vibração de deformação da ligação O-H a 1120 cm^{-1} . A banda a 1106 cm^{-1} é devido à presença do ânion $-\text{ClO}_4^-$ (72).

Na região de 2000 a 4000 cm^{-1} , o estiramento N-H das amins secundárias e dos grupamentos imina são detectados a 3362 e 3236 cm^{-1} respectivamente. O 'ombro' a 3076 pode ser atribuído ao estiramento O-H.

A análise da região entre 650 e 1000 cm^{-1} é rica em informações sobre as substituições que ocorrem nos núcleos aromáticos. As duas bandas a 800 e 747 cm^{-1} são devidas as vibrações de deformação fora do plano dos três hidrogênios adjacentes do anel aromático e aparecem claramente no espectro do monômero, já que os dois anéis comportam os três H adjacentes (Figura 7). No espectro do filme (Figura 44 a) uma nova banda muito intensa é visível a 841 cm^{-1} , assinalando a presença dos 2 átomos de hidrogênio adjacentes (ver Figura 22).

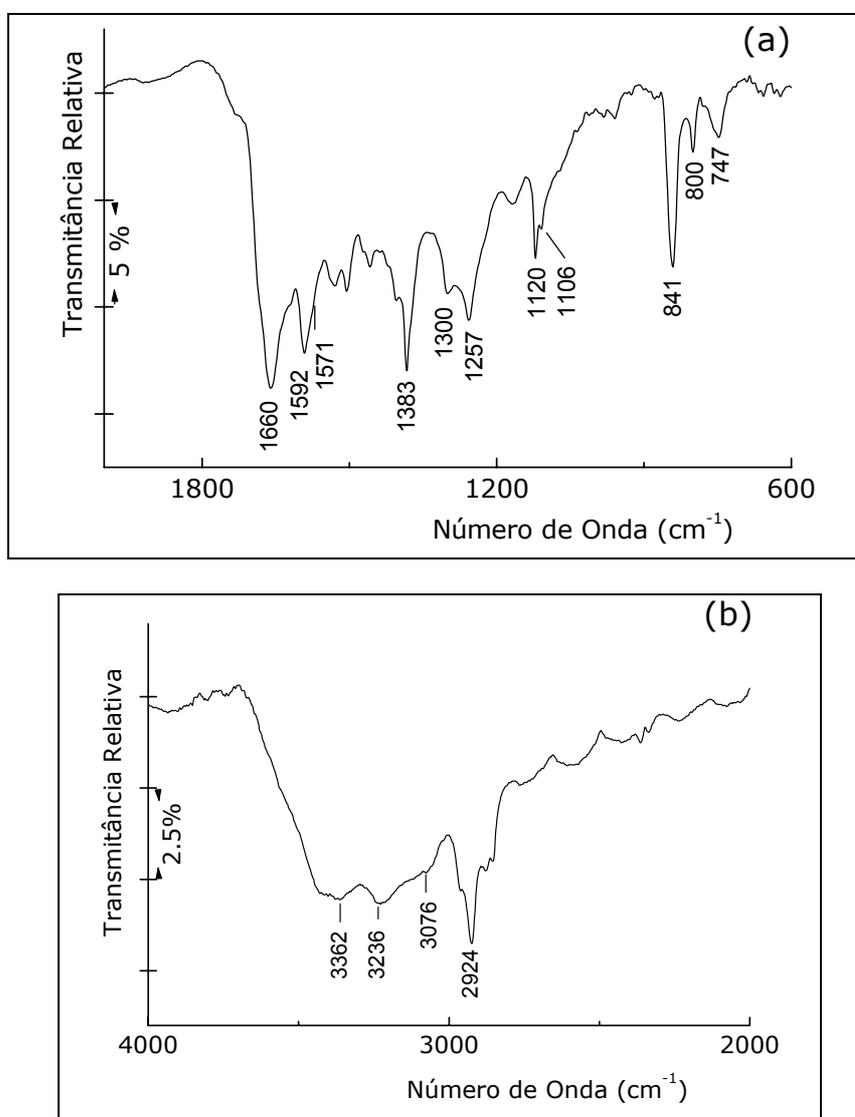


Figura 44 - IR *ex-situ* por transmissão do PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos. (a) domínio entre 600-2000 cm^{-1} . (b) domínio entre 2000-4000 cm^{-1} .

A partir destes dados, é razoável afirmar que restam três hidrogênios adjacentes no núcleo aromático que comporta o grupamento $-OH$ e que a polimerização se dá através dos núcleos que contém os grupamentos $-NH_2$ nas posições *orto* ou *para*, com a conseqüente presença de dois átomos de H adjacentes nestes núcleos, conforme Figura 22.

4.1.2.6 Análise XPS dos filmes

Os filmes de PAN-5,1 obtidos sobre eletrodo de aço carbono por VC foram analisados por espectroscopia XPS.

O espectro C_{1s} (Figura 45) apresenta dois picos, o primeiro, mais intenso a 285 eV devido aos átomos de carbono alifáticos e aromáticos ligados a átomos de carbono do mesmo tipo e o segundo menos intenso, a 286,8 eV, referente aos átomos de carbono ligados por simples ligação com o oxigênio (C-O) ou com átomos de nitrogênio (C-N e C=N) (75,76,79).

Nenhum pico é detectado além de 288 eV, o que prova que não estão presentes grupamentos quinóides na cadeia polimérica destes filmes, resultado idêntico a Pham *et al* e diferente do PAN-5,1 obtido por síntese química, como mostrado em 4.1.1.3.

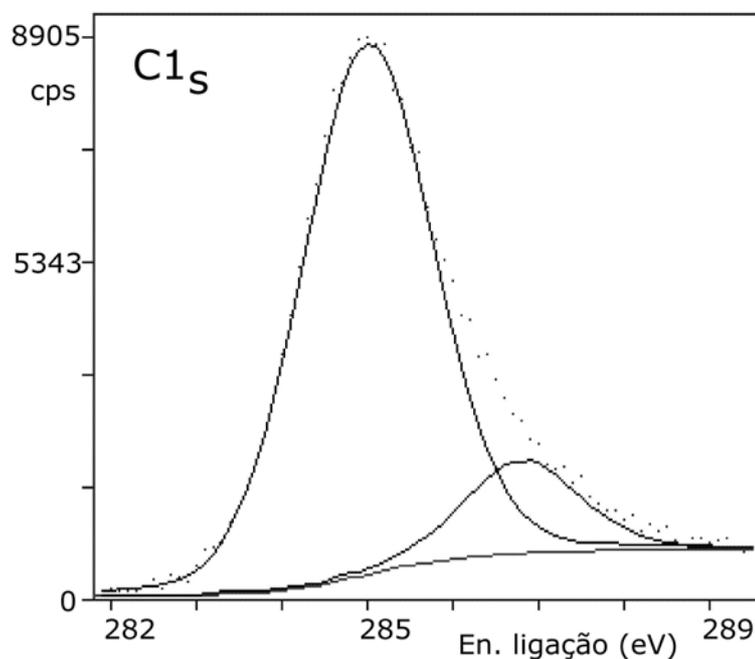


Figura 45 – Espectro C_{1s} XPS de um filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.

O espectro XPS N_{1s} (Figura 46) apresenta três picos, os primeiros dois, a mais baixa energia, centrados em 398,9 e 399,9 eV, podem ser atribuídos aos átomos de

nitrogênio na forma de iminas (-N=) e aminas (-N-) neutras respectivamente (75,76,78). O terceiro pico, de menor intensidade, centrado a 401 eV, é atribuído aos átomos de nitrogênio na forma de aminas protonadas (78). A taxa de dopagem é de 12%.

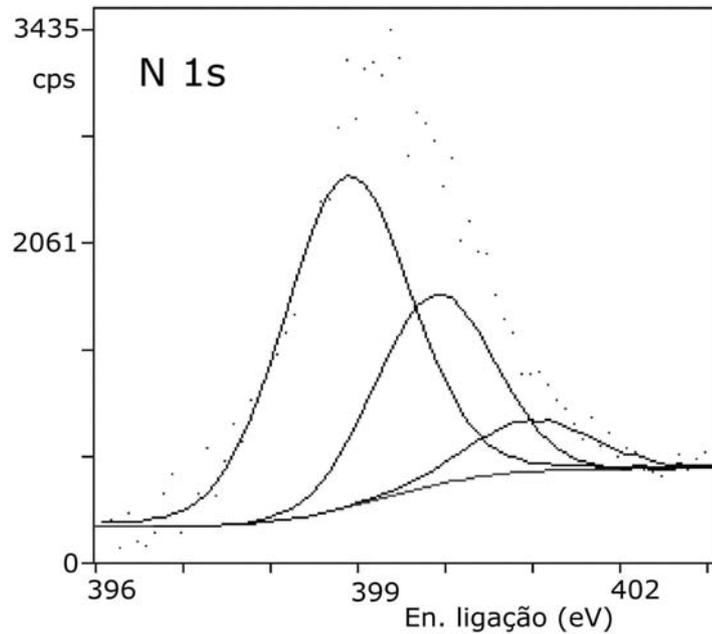


Figura 46 - Espectro XPS N_{1s} de um filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.

O ânion dopante ClO_4^- está presente no filme, o que pode ser visto no espectro $Cl_{2p_{3/2}}$ a 207,7 eV e $Cl_{2p_{1/2}}$ a 209,3 eV (Figura 47). Estes dois picos aparecem no espectro do Cl_{2p} na posição referente ao íon ClO_4^- (76).

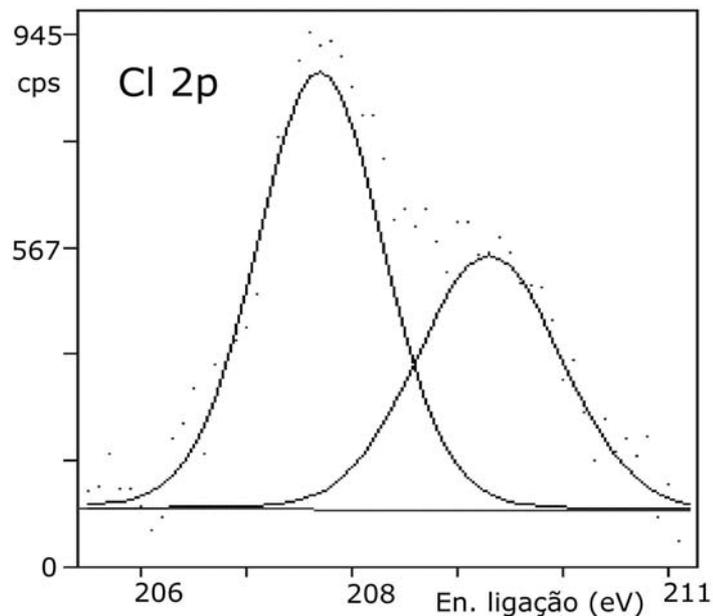


Figura 47 - Espectro XPS Cl_{2p} de um filme de PAN-5,1 obtido por VC sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre +0,32 e +0,75 V/ECS. 10 ciclos.

Não foram encontrados traços de Fe na camada externa do filme, indicando que o eletrodo não sofre dissolução durante a eletropolimerização.

4.1.2.7 Eletroatividade do filme

Para estudar o comportamento eletroquímico do filme de PAN-5,1 obtido eletroquimicamente sobre aço carbono conforme apresentado acima e compará-lo ao PAN-5,1 obtido por via eletroquímica sobre eletrodos de Pt (46,48,52,55), foram preparados eletrodos de Pt cobertos com o polímero. Tal procedimento se faz necessário pois como visto na Figura 35 o par redox do PAN-5,1 aparece em uma faixa de potenciais onde o eletrodo de aço carbono não é passivável nos meios aquosos ácidos (Figura 34).

Eletrodos de aço carbono cobertos de PAN-5,1 eletropolimerizado como descrito anteriormente, por VC e PC foram dissolvidos com NMP e a solução resultante foi adicionada em igual área de eletrodos de vidro recobertos com Pt depositada por pulverização catódica. Os eletrodos foram levados a uma estufa a vácuo mantida a 25 °C e vácuo de 20 pol Hg por 24 horas. Obtém-se assim sobre os eletrodos um filme de espessura semelhante à original.

Quando se varre o potencial destes eletrodos entre -200 e 500 mV/ECS a diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 50, 100, 200 e 500 mV.s⁻¹, em HClO₄ 1M aparecem para o PAN-5,1 obtido tanto por VC (Figura 48 a) como por PC (Figura 48 b) um único, bem definido e reversível sistema redox a E_c = +125 mV e E_a = +165 mV/ECS a 50 mV.s⁻¹ para o filme obtido por PC e a E_c = +125 mV e E_a = +210 mV/ECS a 50 mV.s⁻¹ para o filme obtido por VC.

Um comportamento similar é observado para o PAN-5,1 obtido eletroquimicamente sobre Pt neste mesmo meio (51,55). As correntes de pico catódicas i_c crescem linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando para estes filmes, como para os obtido por síntese química (4.1.1.1) e eletroquimicamente sobre Pt (51,55) uma cinética difusional (Figura 49).

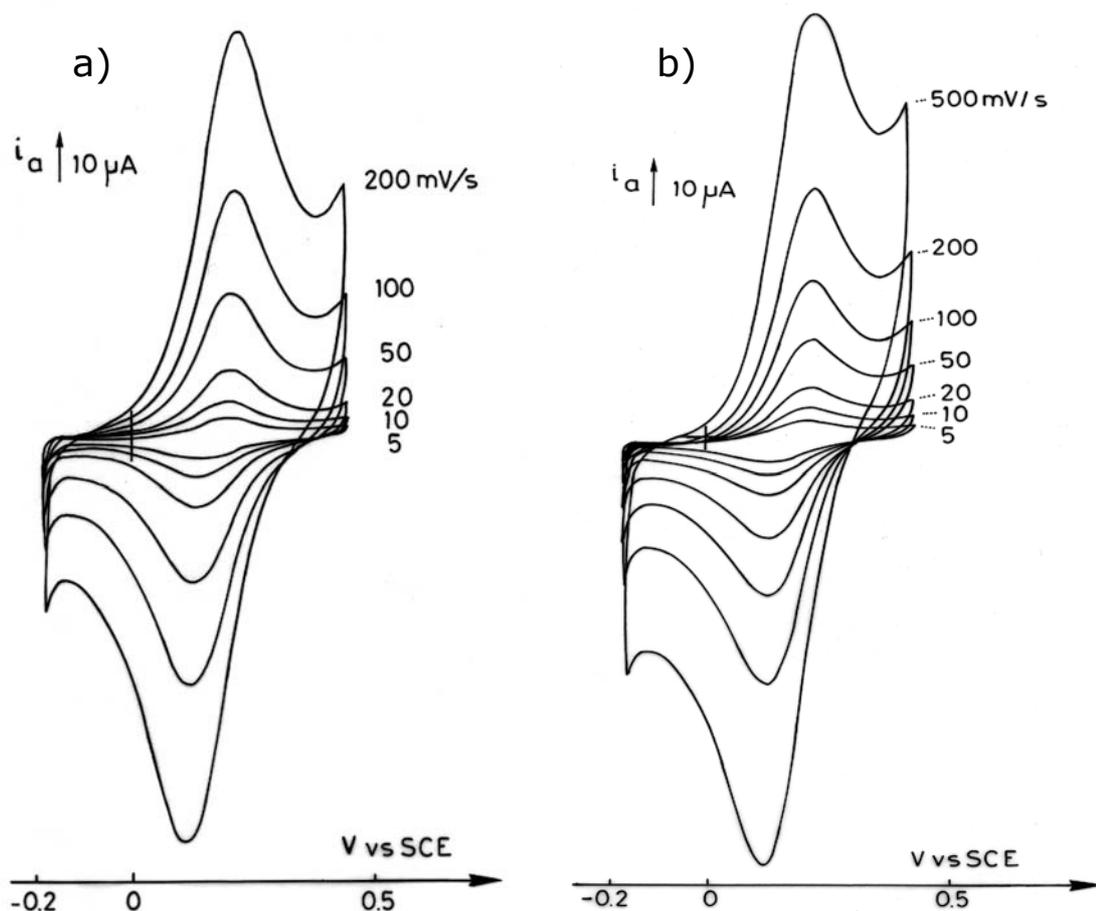


Figura 48 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN-5,1 aplicado sobre Pt a várias velocidades de varredura entre $-0,2$ e $+0,5$ V/ECS. Meio: HClO_4 1M. a) obtido a $+0,75$ V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M. b) obtido por VC sobre aço carbono em HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M. entre $+0,32$ e $+0,75$ V/ECS. 10 ciclos.

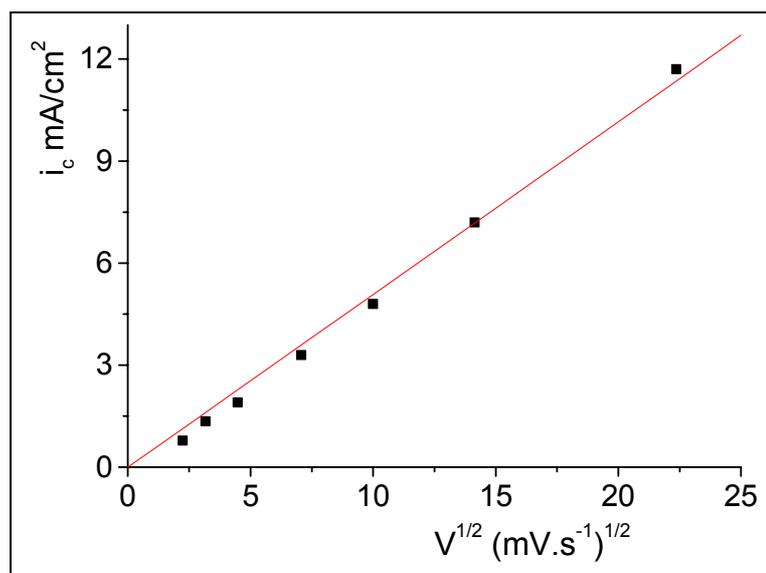


Figura 49 - Variação da intensidade do pico de corrente catódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura na resposta da voltametria cíclica do filme de PAN-5,1 apresentado na Figura 48 b).

4.1.2.8 Proteção do aço carbono contra a corrosão

A utilização do PAN-5,1 como depósito "primer" sobre aço carbono baseia-se na expectativa de que ele possa substituir os tratamentos de conversão utilizados atualmente (fosfatação e cromatação) e portanto devem produzir um aumento da resistência à corrosão do metal.

Para avaliar a proteção de filmes poliméricos aplicados sobre metais existem inúmeros métodos, cada qual com vantagens e inconvenientes. Como para este PIC é teoricamente impossível um mecanismo de proteção anódica do aço carbono, optou-se por realizar medidas do V_{oc} e medidas indiretas da densidade de corrente de corrosão (j_{cor}) das placas quando mergulhadas em meios agressivos como método de avaliação da proteção proporcionada por estes filmes. Estes métodos nos pareceram mais adequados para o estudo de um possível efeito barreira ou retardador proporcionado pelo PAN-5,1 sobre este metal.

a) Determinação do potencial de corrosão

Foi medido o V_{oc} de uma placa de aço carbono mergulhada em NaCl 3% coberta com um filme de PAN-5,1 obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min. em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M.

Como pode-se observar na Figura 50, o potencial do eletrodo cai rapidamente e após pouco mais de meia hora se estabiliza a aproximadamente -700 mV/ECS, valor do V_{oc} do aço carbono nu neste meio. Este resultado demonstra como esperado, que os filmes de PAN-5,1 depositados sobre aço carbono não oferece proteção anódica e um efetivo efeito barreira, com uma rápida difusão do meio aquoso à superfície (82).

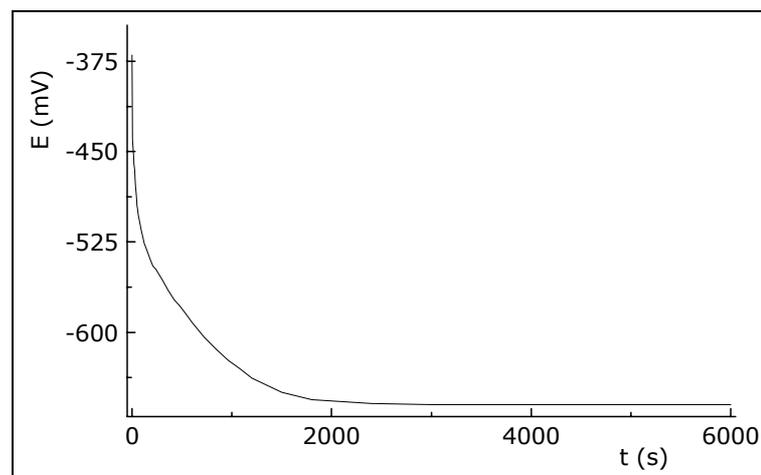


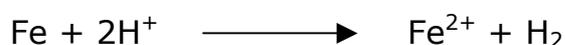
Figura 50 – Variação do potencial de repouso em NaCl 3% de uma placa de aço carbono coberta com um filme de PAN-5,1 obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min. sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M.

O ensaio de V_{oc} é qualitativo e resta a determinar a velocidade de dissolução do metal para uma avaliação quantitativa da proteção oferecida pelo PAN-5,1.

b) Determinação da corrente de corrosão

A determinação j_{cor} nos dará informações sobre a velocidade do processo de dissolução do metal no meio corrosivo, permitindo-se uma comparação da proteção que o filme de PAN-5,1 oferece com relação a uma placa do mesmo material desprovida de filme. Para tanto, utilizou-se placas nuas do mesmo material como referências. As placas foram mergulhadas em uma solução agressiva de HCl 0,1M + NaCl 0,4M em água.

Quando a placa de aço carbono nu é mergulhada na solução agressiva, uma vigorosa evolução de H_2 é observada e corresponde à reação:



Nas placas cobertas com PAN-5,1 o mesmo fenômeno não é observado.

Após 5 horas de imersão das placas, a quantidade de Fe presente na solução foi determinado utilizando-se o método da o-fenantrolina (70).

Para os casos das placas cobertas com o filme de PAN-5,1, as j_{cor} serão expressas a partir da densidade de corrente da placa de aço carbono desprovida de filme (j_0).

Para dois filmes preparados a PC pela aplicação de +0,75 V/ECS, durante 15 e 30 minutos e para um filme obtido por VC. entre +0,32 e +0,75 V/ECS durante 15 min. em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M, as j_{cor} são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Densidades de correntes de corrosão (j_{cor}) em solução de HCl 0,1M + NaCl 0,4M em função do tempo de formação do filme.

	Ferro nu	Filme de PAN-5,1 preparado por PC a +0,75 V/ECS em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M	Filme de PAN-5,1 preparado por VC entre +0,32 e +0,75 V/ECS em $HClO_4$ 1M + AN-5,1 10^{-3} M.
tempo	-	15 min.	30 min.
Q (mC/cm ²)	-	7,9	16,08
j_{cor}	J_0	$J_0 / 2,1$	$J_0 / 3,3$

Os resultados mostram que apesar do PAN-5,1 não oferecer um efetivo efeito barreira contra a corrosão do aço carbono, ele consegue reduzir em até 3 vezes a dissolução deste material em relação ao aço carbono não protegido. Os filmes produzidos por VC apresentam menor dissolução de Fe e o aumento da espessura do filme, obtida dobrando-se o tempo de síntese, não apresenta vantagens na proteção que estes filmes podem oferecer ao aço carbono.

4.2 POLI(1,5-DIAMINONAFTALENO)

O poli(1,5-diaminonaftaleno) (PDAN-1,5) é um outro novo polímero condutor, resultante da oxidação do 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN) (Figura 6), (54,56,93,94,95,96,97,98,99,100), tendo sido objeto de um profundo estudo por Pham et al na síntese eletroquímica sobre eletrodos de carbono vítreo e Pt (54,56,99).

Aqui também, pelos mesmos motivos relacionados ao PAN-5,1, pode-se pensar que o PDAN-1,5 é bastante promissor na proteção contra a corrosão, como "primer coat". Um fator positivo adicional é que seu par redox aparece a potenciais dentro da faixa de potenciais onde o ferro e suas ligas comerciais, como os aços carbono podem ser passiváveis.

4.2.1 Síntese do PDAN-1,5 sobre aço carbono

O aço carbono apresenta nos meios aquosos ácidos uma região de potenciais onde ele se apresenta passivado e na qual é possível a eletrooxidação do DAN-1,5 (4.1.2.1).

O PDAN-1,5 foi sintetizado sobre aço carbono em meio aquoso HClO_4 H_2SO_4 e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1M + DAN-1,5 10^{-3} M. Verificou-se que o meio HClO_4 permitiu a obtenção de filmes de melhor qualidade com vistas a proteção contra a corrosão (56). Este meio ácido permite também a dissolução do monômeros a concentrações da ordem de 10^{-1} M enquanto que os meios H_2SO_4 e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solubilizam o monômero no máximo a 10^{-2} M. A quantidade de monômero que se consegue solubilizar pode ser determinante para obter-se uma maior espessura de filme.

A Figura 51 mostra o voltamograma de formação do PDAN-1,5 em meio HClO_4 1M. O eletrodo foi mergulhado na solução eletrolítica após polarização da célula a +0,4 V/ECS.

A primeira varredura de potencial entre +0,40 V/ECS e +1,10 V/ECS mostra a oxidação irreversível do monômero a +0,74 V/ECS. No decorrer das varreduras de potencial seguintes, entre +0,30 e +0,90 V/ECS, um só, bem definido e reversível par

redox aparece a +0,48 (E_{pa}) e +0,44 V/ECS (E_{pc}). A intensidade da corrente de pico deste par aumenta ao longo das varreduras enquanto que aquela do pico de oxidação do monômero diminui rapidamente.

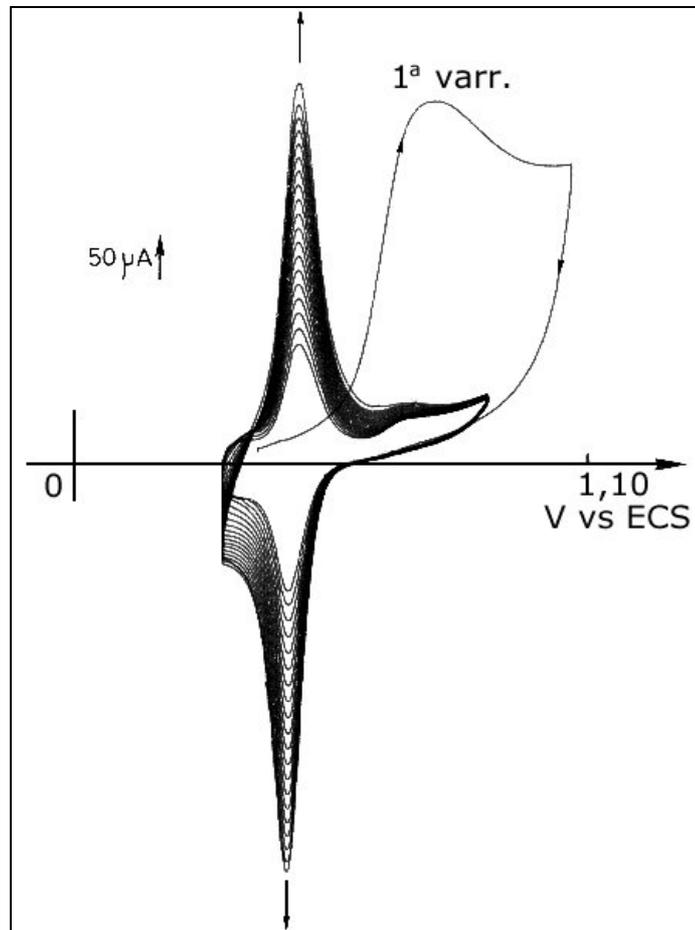


Figura 51 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono. Meio: HClO_4 1M + DAN-1,5 $2\cdot 10^{-3}$ M. área = 1 cm^2 .

Os filmes assim obtidos são homogêneos e compactos. Eles são amarelos dourados para 10 minutos de síntese e começam a tomar coloração azul se a eletrosíntese é conduzida por mais tempo. Eles são finos ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) e apresentam aderência de 100% para a norma DIN 53151 e grau Gr_0 para a norma ABNT NBR 11003/1990. O mesmo é observado por Oulahyane *et al* quando se utiliza eletrodos de Pt para este mesmo meio (54,56,99).

Como o objetivo perseguido é o de obter um filme adequado à proteção do aço carbono da corrosão e a aderência, compacidade e homogeneidade foram alcançadas, procuramos uma maneira de aumentar a espessura dos filmes. Tentou-se então aumentar a concentração do monômero, ao seu limite de solubilidade neste meio (10^{-1} M).

Porém os resultados não foram os esperados e a espessura permaneceu na mesma ordem de grandeza da obtida como descrito anteriormente, com o inconveniente de o par redox do filme praticamente desaparecer quando se trabalhou com alta concentração de monômero. Tal fenômeno talvez possa ser oriundo da baixa condutividade do filme de PDAN-1,5 obtido.

Neste meio o filme de PDAN-1,5 pode ser formado também pela imposição de um potencial superior a +0,74 V/ECS, valor maior que o potencial de oxidação do monômero neste meio, conforme pode ser visto na Figura 51. Para a obtenção do filme por potencial controlado, a célula eletrolítica foi polarizada a +0,90 V/ECS e o eletrodo de aço carbono mergulhado na solução.

Como por voltametria cíclica, um filme fino é obtido sobre um eletrodo de aço carbono pela imposição de +0,90 V/ECS em uma solução de HClO₄ 1M + DAN-1,5 2.10⁻³ M. Com o aumento da concentração do DAN-1,5 a 10⁻¹ M não se consegue aumento significativo da espessura, que fica o redor de 0,2 μm, mesmo se o tempo de polarização for da ordem da hora.

4.2.1.1 Caracterização FTIR

O espectro IR de um filme de PDAN-1,5 obtido por VC a 50 mV.s⁻¹ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono em HClO₄ 1M + DAN-1,5 2.10⁻³ M é mostrado na Figura 52.

As vibrações de alongação C-N das aminas primárias são detectadas a 1294 cm⁻¹ e aquelas das aminas secundárias a 1230 cm⁻¹ (72,73). As vibrações de alongação C=C aromáticas são visíveis a 1583 e 1529 cm⁻¹ (72,73). O ombro a 1654 cm⁻¹ pode ser atribuído às alongações C=N dos grupamentos iminas (72,74).

O domínio compreendido entre 650 e 1000 cm⁻¹ permite que se esclareça a forma de substituição sobre os anéis aromáticos. A banda a 752 cm⁻¹ é devida às deformações das ligações C-H fora do plano dos três hidrogênios adjacentes do anel aromático (Figura 10). Como para o caso do PAN-5,1, (ver 4.1.2.5) uma nova banda é visível a 809 cm⁻¹, que identifica a presença de dois hidrogênios adjacentes (72). Esta banda não é visível no espectro do monômero (56).

Na região entre 2000 e 3600 cm⁻¹, as bandas situadas a 3323 e 3237 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de alongação N-H das aminas primárias e a banda a 3360 é atribuída às vibrações de alongação das ligações N-H entre dois anéis benzenóicos (10,17,72,73). A banda situada a 3063 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de alongação das aminas primárias protonadas (-NH₃⁺) (72). A banda do íon dopante aparece a 1110 cm⁻¹ (72).

Estes resultados são comparáveis aos obtidos por Oulahyane *et al* (54,56,99) para este mesmo filme obtido sobre Pt nas mesmas condições.

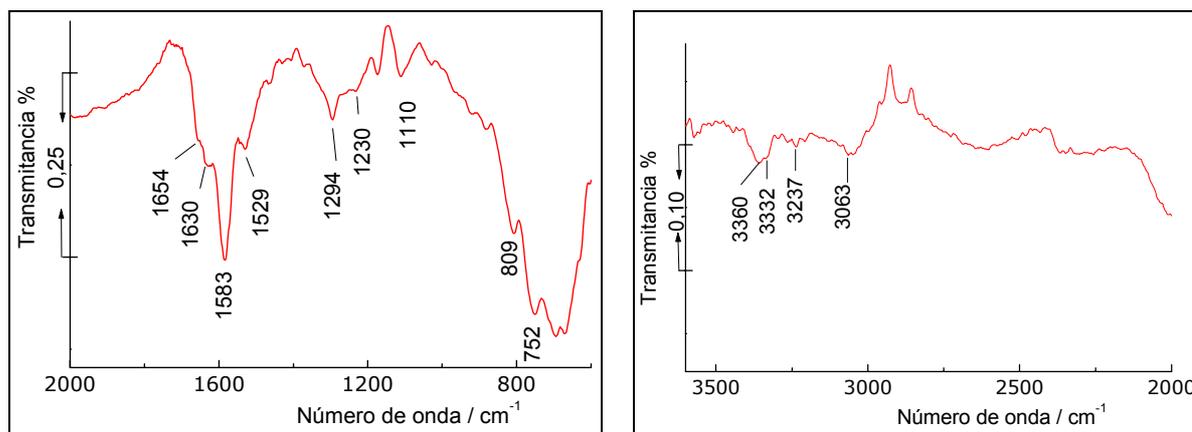


Figura 52 - Espectro IR *ex-situ* por reflexão do PDAN-1,5 obtido sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em HClO₄ 1M + DAN-1,5 2.10⁻³ M. 10 min. entre 600-3600 cm⁻¹.

4.2.1.2 Caracterização XPS

Como complemento à caracterização FTIR realizamos também a análise XPS de um filme de PDAN-1,5 no estado oxidado dopado obtido sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em HClO₄ 1M + DAN-1,5 2.10⁻³ M (Figura 53).

O espectro C1s (Figura 53 a) é constituído de três componentes, o primeiro mais amplo a 285 eV, atribuído aos carbonos aromáticos e alifáticos ligados aos carbonos de mesmo tipo (C-C e C=C), um segundo pico, de menor intensidade, a 286 eV, devido ao C ligado por simples ligação ao O (C-O) ou ao N (C-N e C=N) (75,76,77).

Um pico de fraca intensidade é detectado a 287,6 eV, que corresponde a grupos quinônicos fixados à cadeia polimérica. Estes grupamentos podem ser originados de uma degradação do PDAN-1,5 em meio aquoso ácido. O mesmo fenômeno foi observado por Kobayashi *et al* (101) para poliaminas aromáticas e estes propuseram a hipótese da hidrólise das formas iminas em quinonas e a seguir em hidroquinonas solúveis. Outra possibilidade seria a degradação das poliaminas aromáticas resultando majoritariamente em p-benzoquinonas (13). O mesmo fenômeno foi observado por Oulahyane *et al* para o PDAN-1,5 eletropolimerizado neste mesmo meio sobre Pt e no estado oxidado (56).

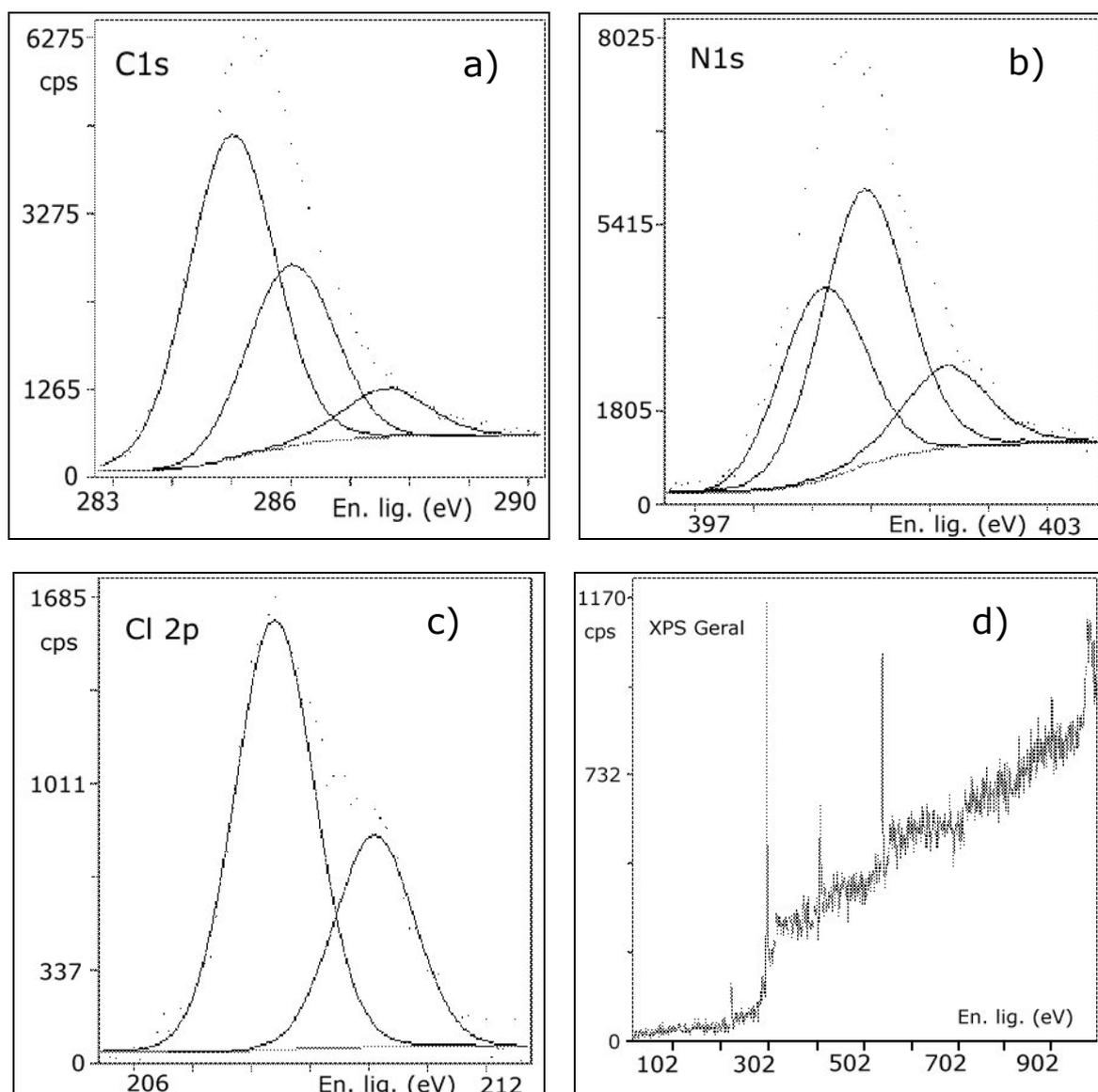


Figura 53 – Espectros XPS **a)** C_{1s} , **b)** N_{1s} , **c)** Cl_{2p} e **d)** Geral de um filme de PDAN-1,5 obtido sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em $HClO_4$ 1M + DAN-1,5 $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Na Figura 53 b) é apresentado o espectro N_{1s} do filme e observa-se três picos, os dois primeiros a 399,2 e 399,9 eV, atribuídos respectivamente às iminas ($-N=$) e aminas ($-N-$) neutras (75,76,78). O terceiro pico, de menor intensidade, aparece a 401,3 eV e é atribuído aos átomos de nitrogênio das aminas protonadas (78). A taxa de dopagem calculada é de 16%.

O ânion dopante está presente no filme, o que é confirmado pelo espectro Cl_{2p} (Figura 53 c) onde aparecem dois picos a 208,4 ($Cl_{2p_{3/2}}$) e 210,1 ($Cl_{2p_{1/2}}$) eV, característicos do cloro na forma do íon perclorato (79). Não observa-se no espectro XPS do cloro picos suplementares situados ao redor de 200 eV devidos ao íon Cl^- presos no filme ou participando de ligações covalentes com o ciclo aromático (C-Cl) (Figura 53 d). O espectro geral (Figura 53 d) mostra que nenhum pico é visível na região entre 700 e

730 eV, mostrando a ausência de produtos da dissolução do aço carbono na superfície do filme.

4.2.1.3 Comportamento eletroquímico do PDAN-1,5

Diferentemente dos casos anteriores com o PAN-5,1 (4.1.1.1 e 4.1.2.7), para o estudo do comportamento eletroquímico do filme de PDAN-1,5 eletrosintetizado sobre aço carbono conforme apresentado acima não é necessário retirá-lo do eletrodo de aço e aplicá-lo sobre um eletrodo de Pt, já que o PDAN-1,5 apresenta o seu par redox a valores de potencial onde o aço carbono é passivo nos meios de estudo.

O único cuidado que se deve ter é o de trabalhar unicamente na faixa de potenciais onde o eletrodo de aço é passivo no meio e utilizar-se o artifício exposto anteriormente de introduzir o eletrodo recoberto com o filme polimérico só após prévia polarização da célula eletrolítica a um valor dentro da zona de passivação do eletrodo de trabalho. No nosso caso a célula foi polarizada a +0,4 V/ECS antes da introdução do eletrodo de trabalho.

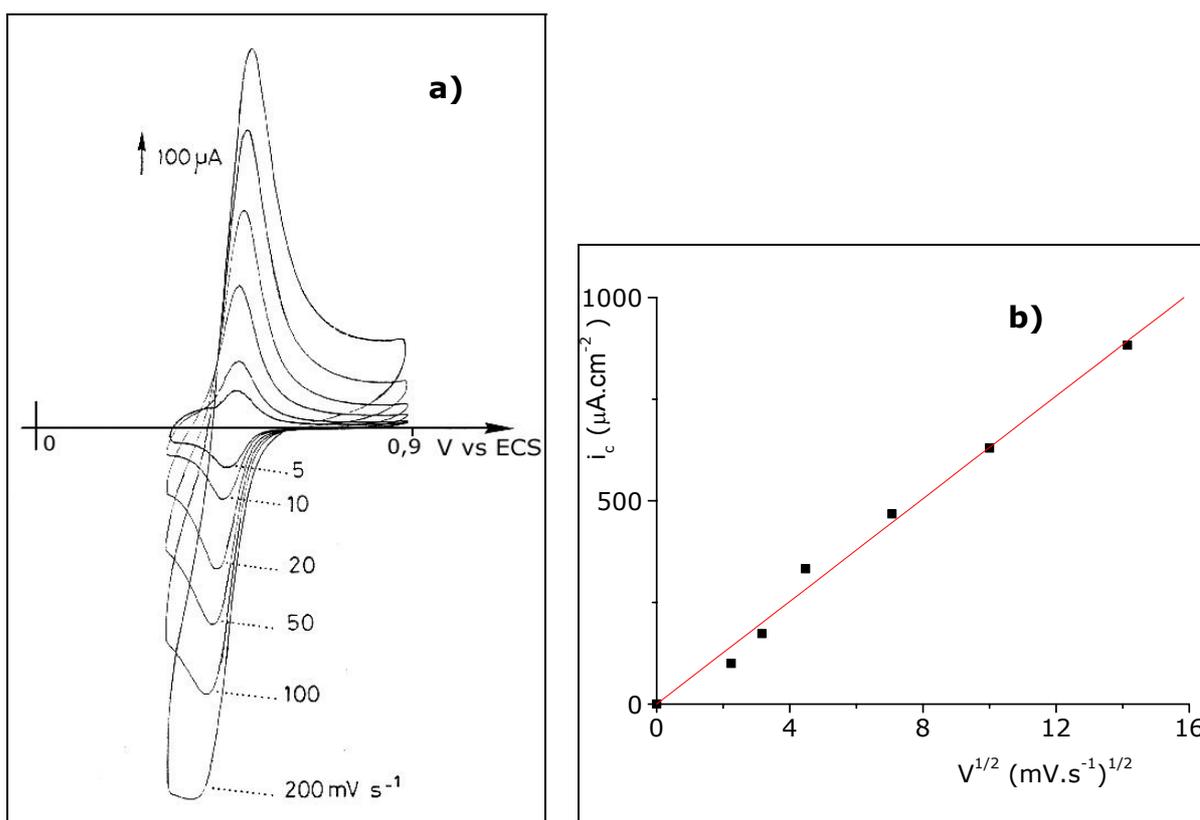


Figura 54 - **a)** Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,3 e +0,9 V/ECS em HClO₄ 1 M. de um filme de PDAN-1,5 obtido por VC sobre aço carbono em HClO₄ 1M +DAN-1,5 2.10⁻³ M entre +0,30 e +0,90 V/ECS. **b)** variação da intensidade do pico de corrente catódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

Quando se varre o potencial de um eletrodo de aço carbono recoberto de um filme de PDAN-1,5 obtido por VC durante 15 minutos em HClO_4 1M + DAN-1,5 $2 \cdot 10^{-3}$ M a diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 50, 100 e 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) entre +300 e +900 mV/ECS em HClO_4 1M obtém-se um único, bem definido e reversível sistema redox ($E_c = +425$ mV e $E_a = +500$ mV/ECS a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) (Figura 54 a).

Um comportamento similar foi observado por Oulahyane *et al* para o PDAN-1,5 obtido eletroquimicamente sobre Pt e CV neste mesmo meio (54,56,99). Observa-se na Figura 54 b) que as correntes de pico catódicas i_c crescem linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando para estes filmes uma cinética difusional (51).

4.2.1.4 Proteção contra a corrosão

A utilização do PDAN-1,5 como depósito "primer" sobre aço carbono também baseia-se na expectativa de que ele possa substituir os tratamentos de conversão utilizados atualmente (fosfatação e cromatação) e portanto deve produzir um aumento da resistência à corrosão do metal.

Como as características morfológicas do PDAN-1,5 obtido das formas descritas acima são semelhantes aos do PAN-5,1 (ver **4.1.2**), realizamos também aqui os ensaios de medidas indiretas da densidade de corrente de corrosão (j_{cor}) das placas quando mergulhadas em meios agressivos já utilizados anteriormente para o PAN-5,1 (ver **4.1.2.8**).

Para dois filmes preparados a PC pela aplicação de +0,75 V/ECS, durante 15 e 30 minutos e para um filme obtido por VC. entre +0,32 durante 15 min. em HClO_4 1M + AN-5,1 10^{-3} M as j_{cor} são apresentadas na Tabela 1 e pode-se ver que como para o PAN-5,1, o PDAN-1,5 consegue reduzir em até 3 vezes a velocidade de corrosão. Os filmes produzidos por VC apresentam propriedades protetoras semelhantes aos produzidos por PC e o aumento da espessura do filme, obtida dobrando-se o tempo de síntese por VC, não apresenta vantagens na proteção que estes filmes oferecem ao aço carbono.

Um segundo ensaio de avaliação das propriedades de "primer" dos filmes de PDAN-1,5 consistiu em aplicar-se uma camada de tinta cataforética sobre placas de aço carbono cobertos de PDAN-1,5 obtidos por VC como exposto anteriormente e realizar ensaios comparativos com placas cobertas somente com uma camada cataforética em névoa salina segundo a norma ASTM B-117 (NBR 8094; DIN 50021).

Tabela 2 – Densidades de correntes de corrosão (j_{cor}) em solução de HCl 0,1M + NaCl 0,4M em função do tempo de formação do filme.

	Aço carbono nu	Filme de PDAN-1,5 preparado por PC a +0,90 V/ECS em HClO ₄ 1M + DAN-1,5 2.10 ⁻³ M	Filme de PDAN-1,5 preparado por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em HClO ₄ 1M + DAN-1,5-1,5 2.10 ⁻³ M.
tempo	-	15 min.	30 min.
j_{cor}	J_0	$J_0 / 2,3$	$J_0 / 1,8$
			15 min.
			$J_0 / 2,1$

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 3 observa-se que quando uma placa de aço carbono é revestida com um filme de PDAN-1,5 da ordem de 0,2 µm e posteriormente revestida com um filme cataforético da ordem de 2 µm, ela resiste durante mais tempo ao aparecimento de bolhas, quando comparados a placas de aço carbono onde não foi depositado PDAN-1,5, porém esta melhora não é significativa.

O grau de enferrujamento e a migração subcutânea se equivalem para as placas com e sem PDAN-1,5 como “primer”.

Tabela 3 – ensaio de névoa salina de placas de aço carbono revestidas segundo ASTM B-117.

Amostra/ revestimento	Duração do ensaio (horas)										Avaliação da cobertura*	
	24	72	96	168	192	216	240	264	336	356	GE	MS
PDAN-1,5 + cataforese 1	T0 D0	T0 D0	T0 D0	T0 D0	T2 D2	T2 D2	T2 D2	T2 D2	T2 D2	T2 D2	F2	1.0
PDAN-1,5 + cataforese 2	T0 D0	T0 D0	T0 D0	T0 D0	T0 D0	T0 D0	T0 D0	T2 D2	T2 D2	T2 D2	F1	1.0
Cataforese 1	T0 D0	T0 D0	T0 D0	T0 D0	T2 D2	T2 D2	T2 D2	T2 D3	T2 D3	T2 D3	F1	0.8

Cataforese	T0	T0	T0	T0	T2	T2	T2	T2	T2	T2	F1	0.9
2	D0	D0	D0	D0	D2	D2	D2	D3	D3	D3		

ESCALA DAS NORMAS ABNT PARA AVALIAÇÃO DE PINTURAS		
NORMAS	PARÂMETROS	GRAU
NBR 5841/81	Tamanho de bolhas	T0 → T5
NBR 5841/81	Densidade de bolhas	D0 → D5
NBR 5770/84	Grau de enferrujamento	F0 → F5
MB 787/76	Migração subcutânea	mm

4.3 POLIMERIZAÇÃO DO DAN-1,5 COM ANILINA

Como os resultados com a utilização do PDAN-1,5 puro não são animadores para a proteção contra a corrosão, particularmente devido a baixa espessura dos filmes obtidos, optou-se por polimerizar o DAN-1,5 com ou outro PIC que permitisse o controle da espessura do filme pelo controle do tempo de síntese.

A escolha recaiu na anilina, monômero de baixo custo, hidro-solúvel, facilmente eletrosintetizada em meio aquoso ácido em condições compatíveis com a eletrosíntese do PDAN-1,5 e que apresenta par redox em valores de potencial próximos aos do PDAN-1,5.

Para um estudo comparativo entre os dois monômeros, anilina e DAN-1,5, realizamos anteriormente a eletrosíntese e caracterização da PANi nas mesmas condições mostradas anteriormente para o PDAN-1,5.

4.3.1 Eletrosíntese da PANi sobre aço carbono

Os voltamogramas típicos obtidos durante a eletrooxidação da anilina em HClO_4 1M são mostrados na Figura 55. Na primeira varredura de potencial, entre + 0,4 e +1,10 V/ECS aparece claramente um pico de corrente anódica a +1,05 V/ECS, resultante da oxidação da anilina. Já na primeira varredura de retorno observa-se o aparecimento de dois picos de i_c .

A partir da segunda varredura, o limite superior de potencial é diminuído para +0,90 V/ECS para se prevenir a formação de um polímero superoxidado e observa-se o aparecimento de dois nítidos e reversíveis pares redox, o par I, a +0,50 (E_{pa}) / +0,45 V/ECS (E_{pc}) e o par II a +0,81 (E_{pa}) e +0,76 V/ECS (E_{pc}). Os valores dos picos das correntes anódicas e catódicas aumentam com relação ao tempo refletindo o crescimento do filme polimérico. Voltamogramas similares são obtidos em meios aquosos ácidos para a formação da PANi sobre eletrodos inertes de Pt (102,103,104,105), de ITO (106) e de carbono vítreo (19).

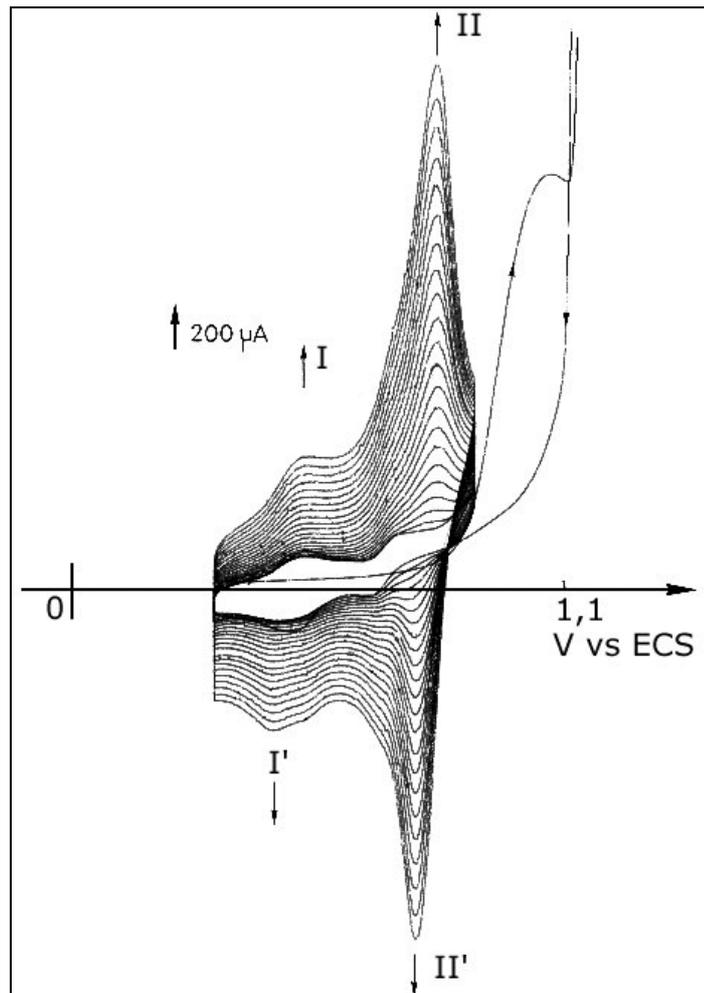


Figura 55 - Voltamograma cíclico da formação da PANi a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono Meio, HClO_4 1M + anilina 10^{-1} M. área do eletrodo 1cm^2 .

O filme obtido apresenta coloração verde, típica da PANi oxidada e dopada (16), é homogêneo, sua espessura cresce com o aumento do número de ciclos, porém resta pulverulento e pouco aderente, o que não permite um efetivo efeito barreira na proteção contra a corrosão.

Observa-se que como para o PDAN-1,5, (4.2.1), o par redox aparece a valores superiores aos necessários para a passivação do aço carbono em meios aquosos

ácidos, o que permite vislumbrar a possibilidade de uma proteção anódica do material por este filme.

4.3.1.1 Caracterização FTIR

O espectro FTIR de um filme de PANi obtido sobre aço carbono por VC a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS em HClO_4 1M + anilina 10^{-1} M é mostrado na Figura 57 e apresenta as mesmas bandas características da PANi eletrosintetizada sobre eletrodos de Pt (17,72,73,107,108,109) ou ITO (10).

A banda a 1597 cm^{-1} é atribuída às vibrações de alongação dos $\text{C}=\text{C}_{\text{aromáticos}}$ quinônicos e o pico a 1506 cm^{-1} às vibrações de alongação $\text{C}=\text{C}_{\text{aromáticos}}$ benzenóicos (10,72,73,107) (Figura 56). Como pode ser observado, a proporção relativa entre grupos quinóides e benzenóicos mostra uma maior quantidade de unidades benzenóicas no polímero, diferente da forma ideal de PANi, com 50% de cada motivo, a esmeraldina base. Tal fato deve ser oriundo de uma oxidação do eletrodo de aço carbono após a formação do filme e a conseqüente redução da PANi. O ombro a 1454 cm^{-1} é atribuído ao estiramento $\text{C}-\text{C}_{\text{aromático}}$ (110).

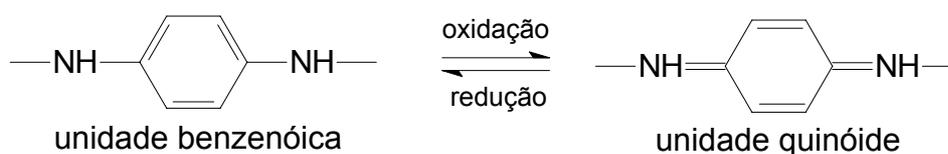


Figura 56 – Esquema da conversão das unidades benzenóicas em quinóides por reação de oxiredução da PANi (107).

As bandas a 1258 e 1160 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongação das aminas aromáticas secundárias (10,17,72,73,107) e a banda a 1291 às aminas primárias das terminações de cadeia. A banda a 820 cm^{-1} é atribuída à deformação fora do plano das ligações C-H dos ciclos aromáticos substituídos em 1-4 (10,17,72,107,110).

Para a região entre 2000 e 4000 cm^{-1} , a banda a 3374 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongação da ligação N-H ligados entre dois anéis benzenóicos (10,17,72,73), e a banda a 3023 cm^{-1} às vibrações C-H (72,73).

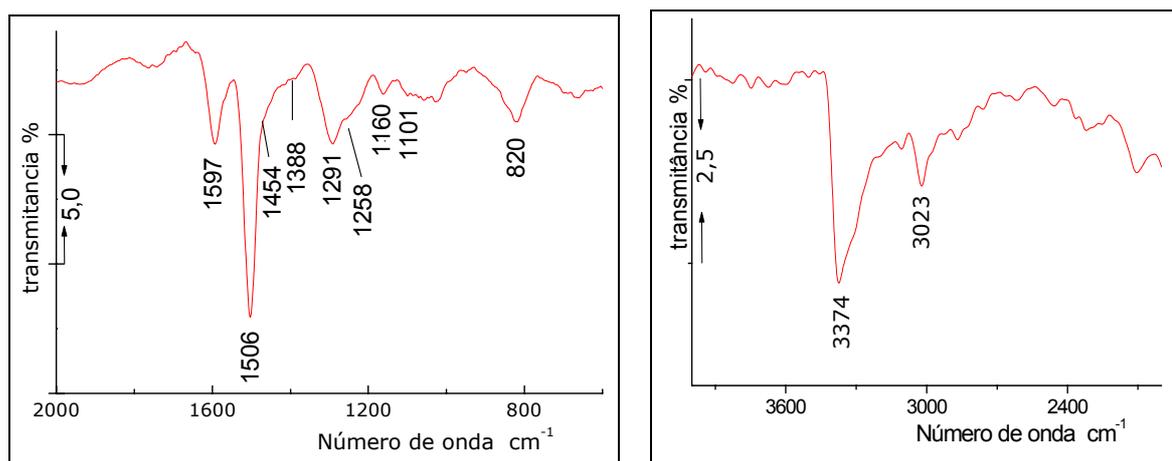


Figura 57 - Espectro IR *ex-situ* por reflexão entre 600-4000 cm^{-1} da PANi obtida sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em HClO_4 1M + anilina 10^{-1} M. por 10 min.

4.3.1.2 Caracterização XPS

Como complemento à caracterização FTIR realizamos também para este filme a análise XPS de um filme de PDAN-1,5 no estado oxidado dopado obtido sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em HClO_4 1M + anilina 10^{-1} M.

O espectro C1s (Figura 58 a) é constituído de dois componentes, o primeiro mais amplo a 285 eV, atribuído aos carbonos aromáticos e alifáticos ligados aos carbonos de mesmo tipo (C-C e C=C), um segundo pico, de menor intensidade, a 286,7 eV, devido ao C ligado por simples ligação ao N (C-N e C=N) (75,76,79).

Na Figura 58 b) é apresentado o espectro N_{1s} do filme e observa-se três picos, os dois primeiros a 398,8 e 399,9 eV, atribuídos respectivamente às iminas (-N=) e aminas (-N-) neutras (75,76,78). O terceiro pico, de menor intensidade, aparece a 401,5 eV e é atribuído aos átomos de nitrogênio das aminas protonadas (78). A taxa de dopagem calculada a partir de N^+/N_{total} é de 7%.

O ânion dopante está presente no filme, o que é confirmado pelo espectro Cl_{2p} (Figura 58 c)) onde aparecem dois picos a 207,8 (Cl_{2p3/2}) e 209,5 (Cl_{2p1/2}) eV, característicos do cloro na forma do íon perclorato (75,76,79). Não observa-se no espectro XPS do cloro picos suplementares situados ao redor de 200 eV devido a íons Cl⁻ presos no filme ou participando de ligações covalentes com o ciclo aromático (C-Cl) (Figura 58 d)). O espectro geral mostra um pico na região entre 700 e 730 eV, indicando a presença de produtos da dissolução do aço carbono na superfície do filme (76).

Como não foi observada dissolução do eletrodo durante o processo de formação da PANi sobre o eletrodo, a explicação desta presença de óxidos de Fe na superfície do polímero provém de uma oxidação posterior do aço e a conseqüente

redução da PANi, o que explica a desproporção entre grupamentos quinóides e benzenóicos observada no espectro de FTIR.

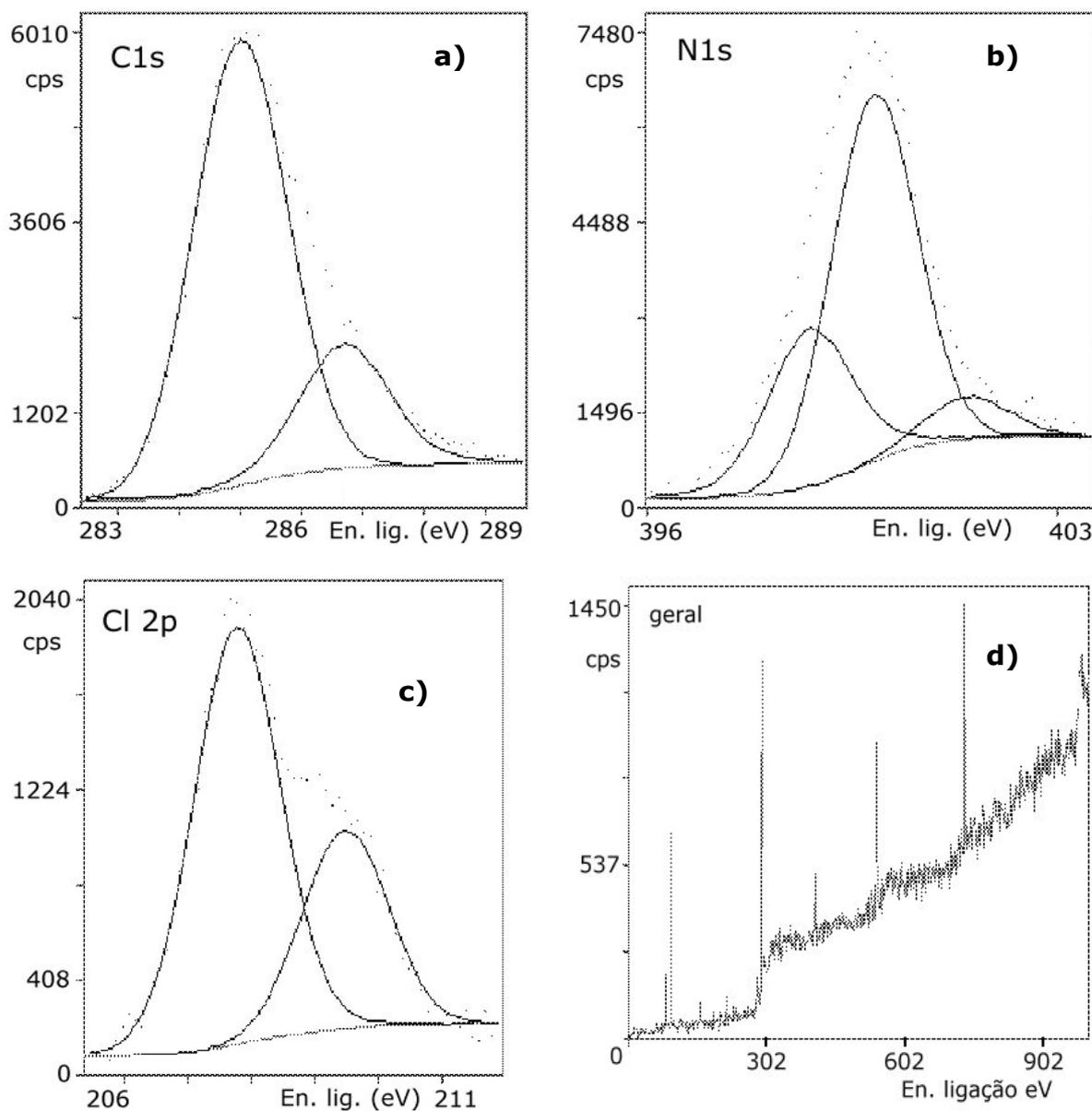


Figura 58 - Espectros XPS **a)** C_{1s}, **b)** N_{1s}, **c)** Cl_{2p} e **d)** Geral de um filme de PANi obtido sobre aço carbono por VC entre +0,30 e +0,90 V/ECS em HClO₄ 1M + anilina 10⁻¹ M.

4.3.1.3 Comportamento eletroquímico da PANi

Quando se varre o potencial de um eletrodo de aço carbono recoberto com um filme de PANi obtido por VC em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 50, 100 e 200 mV.s⁻¹) entre +300 e +900 mV/ECS em HClO₄ 1M, observa-se dois reversíveis sistemas redox (sistema I/I' E_c = +495 mV e E_a = +545 mV/ECS e sistema II/II' E_c = +775 mV e E_a = +805 mV/ECS a 50 mV.s⁻¹) (Figura 59 a).

Um comportamento similar é observado para a PANi obtida eletroquimicamente sobre Pt em meios aquosos ácidos (13,16,19,20,104,111). Observe-se na Figura 59 b) que as correntes de pico catódicas i_c crescem linearmente com a velocidade de varredura, indicando para estes filmes um transporte de carga rápido.

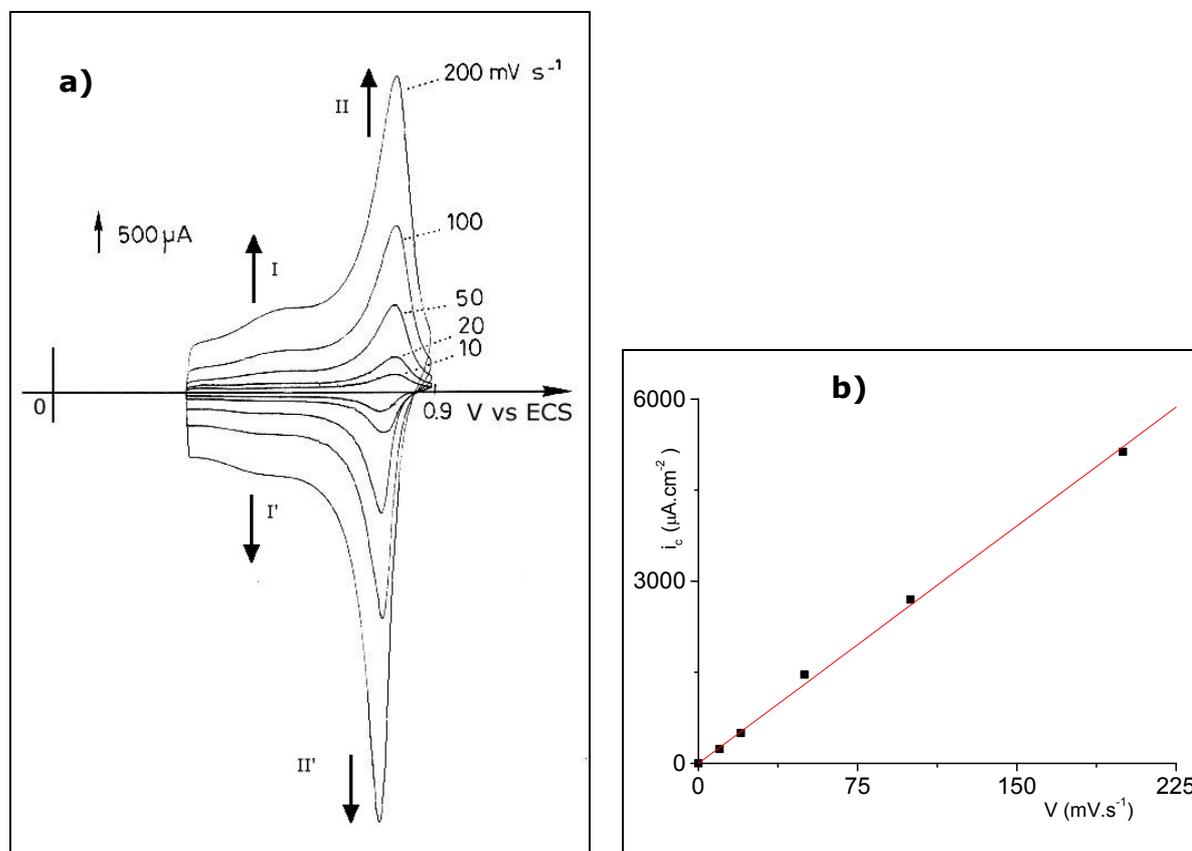


Figura 59 - **a)** Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,3 e +0,9 V/ECS em HClO₄ 1 M. de um filme de PANi obtido por VC sobre aço carbono em HClO₄ 1M + anilina 10⁻¹ M. entre +0,30 e +0,90 V/ECS. **b)** variação da intensidade do pico de corrente catódica pela velocidade de varredura.

4.3.2 Eletrosíntese do PDAN-1,5/PAni sobre aço carbono

Com o objetivo de obter um filme com as propriedades eletroquímicas do PDAN-1,5 e da PANi (reversibilidade do par redox, valor do potencial do par redox, etc), com as vantagens morfológicas do PDAN-1,5 (aderência, homogeneidade e compacidade) e com a espessura da PANi, realizou-se a obtenção eletroquímica sobre aço carbono de um filme do copolímero ou composto PDAN-1,5/PAni.

Em HClO₄ 1M com a presença de 2.10⁻³ M de DAN-1,5 + 10⁻¹ M de anilina, sobre aço carbono, utilizando o recurso de pré-polarização da célula a +0,4V/ECS, varremos o potencial entre +0,4 e +1,1 V/ECS para a primeira varredura e entre +0,3 a

+0,9 V/ECS para as varreduras subsequentes e obtivemos o voltamograma mostrado na Figura 60.

Na primeira varredura de potencial, um primeiro pico de oxidação é observado a +0,74 V/ECS, que corresponde à oxidação do DAN-1,5 neste meio, conforme visto anteriormente em **4.2.1** quando só o DAN-1,5 está presente no eletrólito. A 1 V/ECS observa-se um segundo pico, devido à oxidação da anilina, que também foi visto anteriormente em **4.3.1** para quando a anilina está presente no eletrólito como único monômero.

Já na segunda varredura, um muito bem definido sistema redox é obtido, a $E_c = +440$ mV e $E_a = +480$ mV/ECS (par I/I'). Após alguns ciclos, um segundo sistema redox começa a aparecer, a $E_c = +750$ mV e $E_a = +790$ mV/ECS (par II/II').

Na medida em que a anilina e o DAN-1,5 são ambos oxidados, pode-se prever a formação de um copolímero ou de um composto a partir dos dois monômeros.

No início da eletrosíntese ocorre provavelmente a formação predominante de PDAN-1,5, visto que o par redox I/I' aparece imediatamente e a valores de potencial praticamente idênticos aos da síntese do PDAN-1,5 como visto anteriormente. A progressão deste par redox é rápida, indicando a formação de um filme.

Num segundo momento, observa-se o aparecimento de um segundo par redox (II/II'), a valores de pico de potencial catódico e anódico típicos da PANi neste meio, conforme demonstrado anteriormente (Figura 56).

Após 30 ciclos, obtém-se sobre o eletrodo de aço carbono um filme verde, homogêneo e compacto, semelhante à PANi. Se a síntese é interrompida após 10 ciclos, um filme amarelo/esverdeado, homogêneo e muito fino (da ordem de 0,2 μ m) semelhante ao PDAN-1,5 é obtido.

Destas observações pode-se apresentar uma primeira interpretação do fenômeno de formação do filme como ocorrendo em um primeiro momento a formação de um filme de PDAN-1,5 que bloqueia parcialmente a superfície do eletrodo e dificulta a formação da PANi. Com o decorrer das varreduras de potencial, inicia-se lentamente a formação da PANi, juntamente com o PDAN-1,5 e após algum tempo têm-se a formação preponderante de PANi sobre uma camada rica em PDAN-1,5.

Conclui-se preliminarmente ser mais provável ter-se obtido um composto ao invés de um copolímero PDAN-1,5/PAni. Tentaremos desvendar isto através da caracterização FTIR, XPS e do comportamento eletroquímico do material obtido.

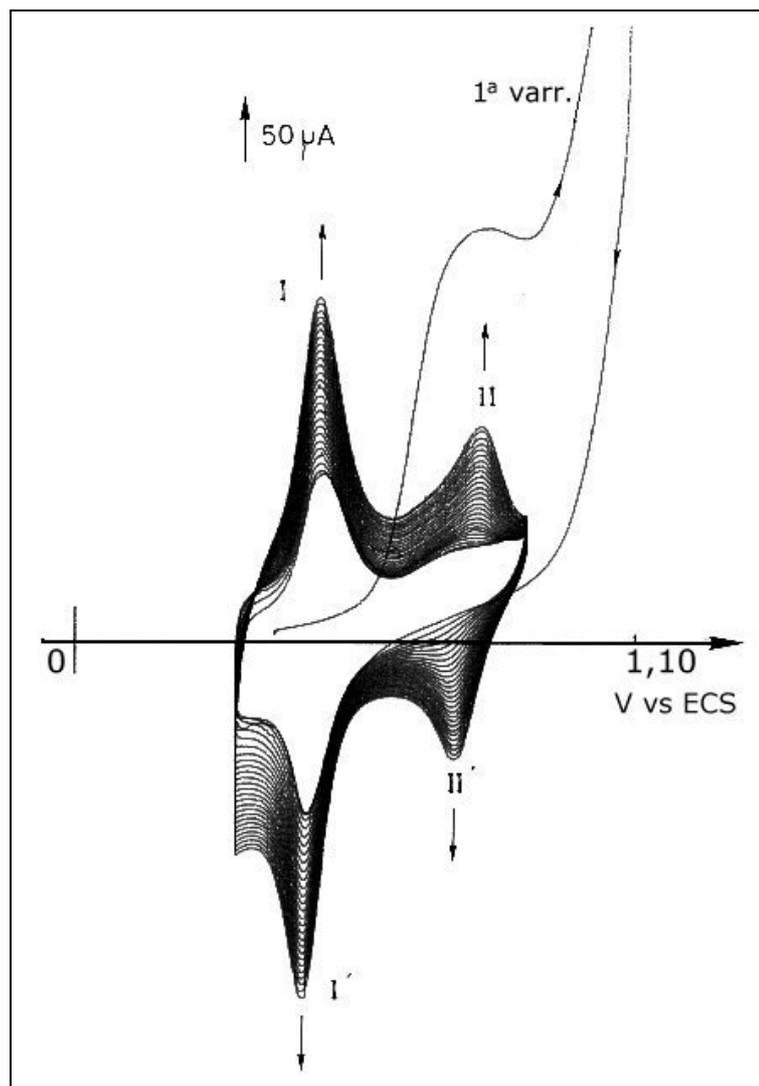


Figura 60 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5/PAni a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre aço carbono em HClO_4 1M + DAN-1,5 $2\cdot 10^{-3}$ M + anilina 10^{-1} M. Área = 1cm^2 .

4.3.2.1 Caracterização FTIR

O espectro de FTIR *ex situ* do filme obtido como apresentado em **4.3.2** é mostrado na Figura 60. Comparando-se este espectro com os mostrados anteriormente para o PDAN-1,5 e a PAni (**4.2.1.1** e **4.3.1.1** respectivamente) pode-se concluir que o polímero obtido é uma mistura da PAni com o PDAN-1,5, visto que a banda atribuída às elongações C=N dos grupamentos iminas que não é visível no espectro da PAni e aparece a 1654 cm^{-1} para o PDAN-1,5, no espectro da Figura 60 é visível a 1647 cm^{-1} . A banda atribuída às vibrações de elongação C=C_{ar} aromáticas quinóides e benzenóicas, que para a PAni aparecem em 1597 e 1506 cm^{-1} respectivamente, são visíveis no espectro abaixo a 1583 e 1499 cm^{-1} . No espectro do PDAN-1,5 vê-se a vibração de elongação C=C_{ar} a 1583 e 1529 cm^{-1} .

A banda dos dois H adjacentes que deve aparecer tanto para a PANi como para o PDAN-1,5 ao redor de $810 - 820 \text{ cm}^{-1}$ aparece neste espectro a 809 cm^{-1} e a banda da vibração de deformação fora do plano dos três H adjacentes que deve aparecer para o PDAN-1,5 se sua estrutura é aquela proposta por Pham *et al* é visível a 758 cm^{-1} .

Para a região do espectro entre 2000 e 4000 cm^{-1} , observa-se a banda das vibrações de alongação N-H das aminas primárias a 3312 cm^{-1} e a 3023 cm^{-1} as vibrações C-H.

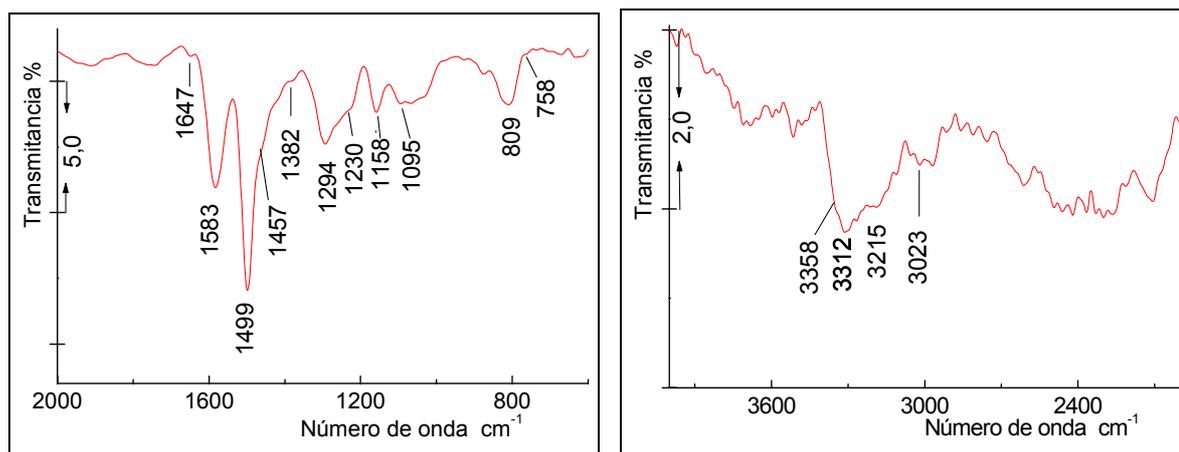


Figura 61 – Espectro IR *ex-situ* por reflexão entre $600-4000 \text{ cm}^{-1}$ do compósito PDAN-1,5/PAni obtido a 50 mV.s^{-1} entre $+0,30$ e $+1,10 \text{ V/ECS}$ sobre eletrodo de aço carbono em HClO_4 $1 \text{ M} + (\text{DAN-1,5 } 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{anilina } 10^{-1} \text{ M})$.

A observação destes resultados, apresentados comparativamente na Tabela 4, reforça a hipótese já evidenciada pela voltametria de formação mostrada anteriormente de que o fenômeno presente na polimerização do PDAN-1,5/PAni é a formação inicial de um filme rico em PDAN-1,5 e no final da síntese de um filme rico em PAni.

Tabela 4 – principais bandas observadas para os filmes de PDAN-1,5, PAni e PDAN-1,5/PAni obtidos sobre aço carbono em HClO_4 .

Atribuições	PDAN-1,5 cm^{-1}	PAni cm^{-1}	Compósito cm^{-1}
Elongação C=N	1654	-	1647
Elongação C=C _{ar}	1583 e 1529	1597 e 1506	1583-1499
Elongação C-C _{ar}		1454	1457
Elongação C-N	1294	1291 (terminação)	1494

amina 1 ^{ria}			
Elongação N-H amina 1 ^{ria}	3323 e 3237	-	3312 e 3215
Elongação C-N (-NH ₃ ⁺) amina 1 ^{ria} protonada	3360	-	3358
Elongação C-N amina 2 ^{ria}	1230	1250 e 1160	1230 e 1158
3 H vibração C-H fora do plano	752	-	758
2 H vibração C-H fora do plano	809	820	809
Íon dopante	1110	1101	1095

4.3.2.2 Caracterização XPS

Os espectros C_{1s}, N_{1s}, Cl_{2p} e geral do filme obtido como descrito acima é mostrado na Figura 62. Para o espectro C_{1s}, três picos são visíveis, a 285, 286,1 e 287,5 eV, o primeiro, mais intenso, atribuído aos carbonos aromáticos e alifáticos ligados aos carbonos de mesmo tipo (C-C e C=C), o segundo atribuído aos átomos de C ligados ao N (C-N e C=N) (75,76,77).

Como para o PDAN-1,5 mostrado em 4.2.1.2 aparece um terceiro pico de fraca intensidade, atribuído aos grupos quinóides da cadeia polimérica, que podem ser oriundos de degradação do polímero em meio aquoso ácido (13,101). Este mesmo fenômeno foi observado para o PDAN-1,5 puro e não foi observado para a PANi pura.

O espectro N_{1s} apresenta 3 picos, o primeiro a 399,3 eV atribuído às iminas (-N=) e o segundo a 400,3 eV às aminas neutras (-N-). O terceiro pico aparece a 401,5 eV e é atribuído aos átomos de N das aminas protonadas (75,76,78). A taxa de dopagem calculada a partir de N⁺/N_{total} é de 13%.

O espectro Cl_{2p} confirma a presença do íon dopante na estrutura do filme e o espectro geral mostra a ausência de Fe na superfície do filme e a ausência de cloro na forma de íons Cl⁻ (75,76,79).

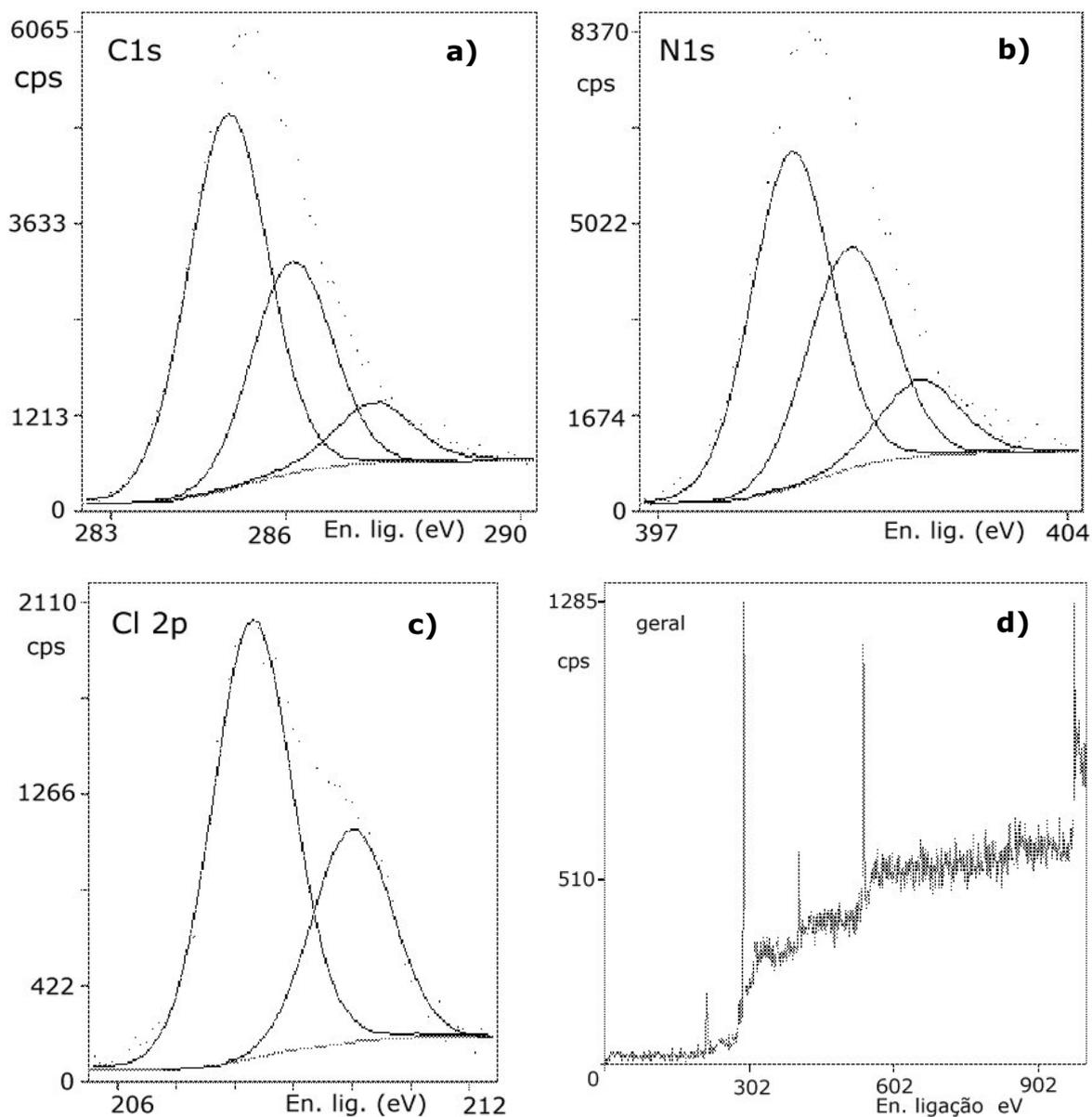


Figura 62 - Espectros XPS **a)** C_{1s}, **b)** N_{1s}, **c)** Cl_{2p} e **d)** Geral de um filme de compósito PDAN-1,5/PAni obtido a 50 mV.s⁻¹ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono em HClO₄ 1M + DAN-1,5 2.10⁻³ M + anilina 10⁻¹ M.

Tabela 5 – ligações atribuídas para os filmes de PDAN-1,5, PAni e PDAN-1,5/PAni obtidos sobre aço carbono em HClO₄ a partir dos espectros XPS dos três filmes.

Atribuições	PDAN-1,5 eV	PAni eV	Compósito eV
C=C e C-C	285	285	285
C-O, C-N, C=N	286	286,7	286,1

C quinônico	287,6	-	287,5
-N= neutra	399,2	398,8	399,3
-N- neutra	399,9	399,9	400,3
-N= protonada	401,3	401,5	401,5
Cl como ClO_4^-	208,4 e 210,1	207,8 e 209,5	208,3 e 210
Presença de Fe	não	sim	não
Taxa de dopagem	16%	7%	13%

A Tabela 5 possibilita uma comparação entre as atribuições realizadas para os três filmes e estão em sintonia com as conclusões extraídas da voltametria de formação e da espectroscopia de FTIR de que o filme obtido quando da presença dos monômeros DAN-1,5 e anilina no eletrólito trata-se de um composto PDAN-1,5/PAni.

4.3.2.3 Comportamento eletroquímico do composto

Tomando-se o cuidado de introduzir o eletrodo coberto com o filme composto no eletrólito com a célula já polarizada a +0,4V/ECS, varreu-se o potencial entre +0,3 e +0,9 V/ECS a diferentes velocidades de varredura em HClO_4 1M.

Para um eletrodo de aço carbono coberto com um filme obtido de forma idêntica à mostrada em 4.3.2, os mesmos dois sistemas redox são visíveis, o sistema I/I' a $E_c = +440$ mV e $E_a = +490$ mV/ECS e o sistema II/II' a $E_c = +760$ mV e $E_a = +810$ mV/ECS a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 63).

Tabela 6 – Sistematização dos valores de potencial nos picos de corrente anódica e catódica a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para o PDAN-1,5, a PAni e o composto PDAN-1,5/PAni quando da análise do comportamento eletroquímico em HClO_4 1M (Figura 54, Figura 59 e Figura 63).

Filme polimérico	Sistema I/I'		Sistema II/II'	
	mV/ECS para $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$		mV/ECS para $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	
	E_c	E_a	E_c	E_a
PDAN-1,5 formação	+440	+480	-	-
PDAN-1,5 atividade	+425	+500	-	-

PAni formação	+450	+500	+760	+810
PAni atividade	+495	+545	+775	+805
Compósito formação	+440	+480	+750	+790
Compósito atividade	+440	+490	+760	+810

A Tabela 6 apresenta a sistematização dos valores de potencial nos picos de corrente anódica e catódica a 50 mV.s^{-1} para o PDAN-1,5, a PAni e o compósito PDAN-1,5/PAni quando da análise do comportamento eletroquímico em HClO_4 1M. Desta tabela e da Figura 63 pode-se deduzir que para o filme obtido na presença de anilina 10^{-1} e DAN-1,5 10^{-3} M, os potenciais do par redox I/I' tem valores e forma (Figura 54) compatíveis com o PDAN-1,5 e os potenciais do par II/II'' se apresenta a valores de potencial e forma (Figura 59) compatíveis com o filme de PAni.

Da análise dos mecanismos de transporte no sistema redox II/II', visto na Figura 64, observa-se que o par II/II' apresenta tendência à proporcionalidade dos picos de corrente catódica com a velocidade de varredura, compatível com a PAni.

Tais constatações reforçam a hipótese de que o filme obtido na presença de anilina 10^{-1} e DAN-1,5 10^{-3} M é um compósito PDAN-1,5/PAni apresentando os dois polímeros conjuntamente.

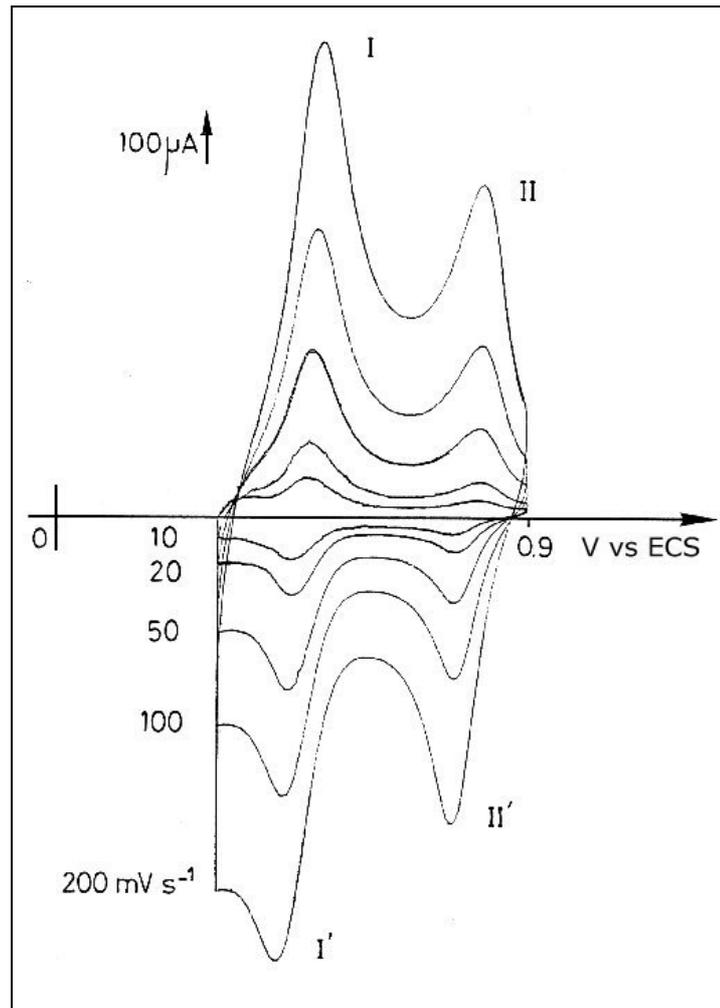


Figura 63 - Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,3 e +0,9 V/ECS em HClO_4 1 M. de um filme compósito PDAN-1,5/PAni obtido a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono em HClO_4 1M + DAN-1,5 $2 \cdot 10^{-3}$ M + anilina 10^{-1} M.

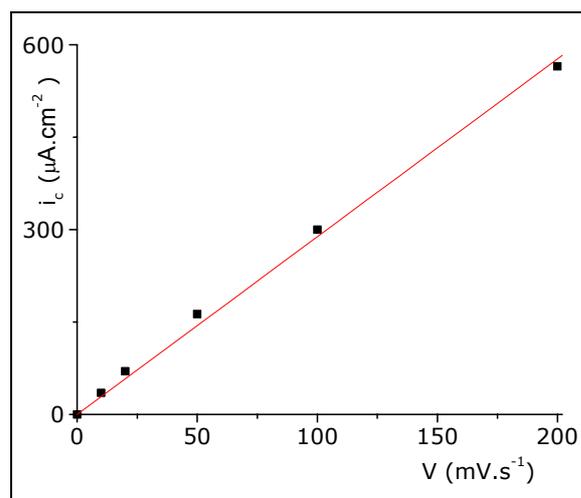


Figura 64 - Variação da intensidade do pico de corrente catódica do par redox II/II': do compósito PDAN-1,5/PAni obtido a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,30 e +1,10 V/ECS sobre eletrodo de aço carbono.

4.3.3 Proteção contra a corrosão

A síntese eletroquímica dos filmes de PDAN-1,5, PANi e PDAN-1,5/PAni apresentada não permite vislumbrar a possibilidade de um efeito barreira na proteção dos metais oxidáveis, já que o PDAN-1,5 apresentou-se sem a espessura necessária a PANi sem a homogeneidade, compacidade e aderência e o PDAN-1,5/PAni sem a homogeneidade e compacidade requeridas.

Porém um outro mecanismo pode ser explorado com a utilização destes três filmes: a passivação anódica do Fe em meios aquosos ácidos, conforme mostrado em **4.1.1.6** e no esquema da Figura 30, já que estes três filmes apresentam o seu par redox dentro da zona de passivação deste metal para estes meios.

Como a presença de Cl^- é um grande problema quando se pensa em proteção contra a corrosão, neste estudo decidimos trabalhar em ambiente isento de cloretos, para que num momento posterior se possa determinar a influência de sua presença na proteção anódica de metais passiváveis com a utilização de PIC. Em função disso as sínteses foram realizadas sobre eletrodos de Fe em meio H_2SO_4 aquoso.

4.3.4 Síntese dos PIC sobre Fe

Com vistas a verificar a possibilidade de síntese eletroquímica pelos métodos potenciodinâmico e potencioestático do PDAN-1,5, PANi e PDAN-1,5/PAni e a posterior possibilidade de passivação anódica do Fe com a utilização destes três filmes de PIC, foi utilizado o mesmo procedimento já descrito anteriormente para conhecer-se o comportamento eletroquímico do Fe puro em H_2SO_4 aquoso.

4.3.4.1 Comportamento eletroquímico do Fe em H_2SO_4

A Figura 65 mostra a primeira varredura de potencial de um eletrodo de Fe nu em modo potenciodinâmico em H_2SO_4 2M a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $-0,6$ e $+1,5$ V/ECS. Partindo-se de $-0,6$ V/ECS, o primeiro pico anódico indica a região onde o Fe encontra-se no estado ativo e dissolve-se (entre $-0,6$ e $+0,4$ V/ECS). A $+0,4$ V/ECS (potencial de Flade) ocorre a passivação com a formação de uma camada de óxidos férricos. Com o aumento dos valores do potencial, o Fe continua passivo até aproximadamente $+1,25$ V/ECS, onde ocorre a transpassivação, com evolução de oxigênio.

Na varredura reversa a passivação se mantém até $+0,3$ V/ECS, onde um novo pico anódico aparece, indicando a destruição do filme de óxidos passivantes.

Este comportamento mostra que após conseguir a passivação do Fe neste meio, ultrapassando o potencial de $+0,4$ V/ECS, o óxido férrico passivante é preservado

e uma região passiva aparece entre +0,3 e +1,2 V/ECS, permitindo que se conduza a eletrooxidação de monômeros em toda esta janela de potenciais.

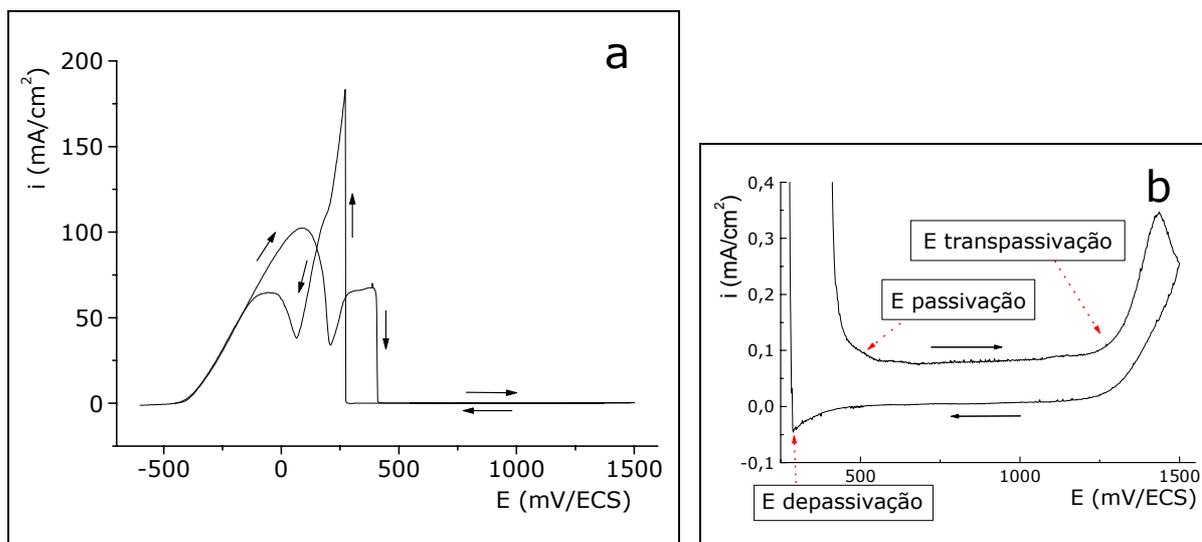


Figura 65 – a) Resposta eletroquímica de um eletrodo de Fe nu em modo potenciodinâmico em H_2SO_4 2M a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $-0,6$ e $+1,5$ V/ECS, b) ampliação entre $+0,25$ e $1,5$ V/ECS.

Portanto, a análise deste voltamograma mostra que tanto a síntese do PDAN-1,5, da PANi e do PDAN-1,5/PAni, bem como a passivação anódica do Fe pelos filmes destes 3 PICs é possível nestas condições de trabalho.

4.3.4.2 Eletrosíntese do PDAN-1,5 sobre Fe

A síntese do PDAN-1,5, PANi e PDAN-1,5/PAni sobre os eletrodos de Fe foi realizada por voltametria cíclica utilizando-se do mesmo procedimento descrito em 4.1.2.2.

A Figura 66 mostra o voltamograma de formação do PDAN-1,5 em meio H_2SO_4 2M. O eletrodo foi mergulhado na solução eletrolítica após polarização da célula a $+0,45$ V/ECS.

A primeira varredura de potencial entre $+0,45$ V/ECS e $+0,95$ V/ECS mostra a oxidação irreversível do monômero a $\sim +0,7$ V/ECS. No decorrer das varreduras de potencial seguintes, entre $+0,35$ e $+0,95$ V/ECS, um só, bem definido e reversível par redox aparece a $+0,52$ (E_{pa}) e $+0,42$ V/ECS (E_{pc}). A intensidade da corrente de pico deste par aumenta ao curso das varreduras, refletindo o crescimento de um filme polimérico, enquanto que aquela do pico de oxidação do monômero diminui rapidamente.

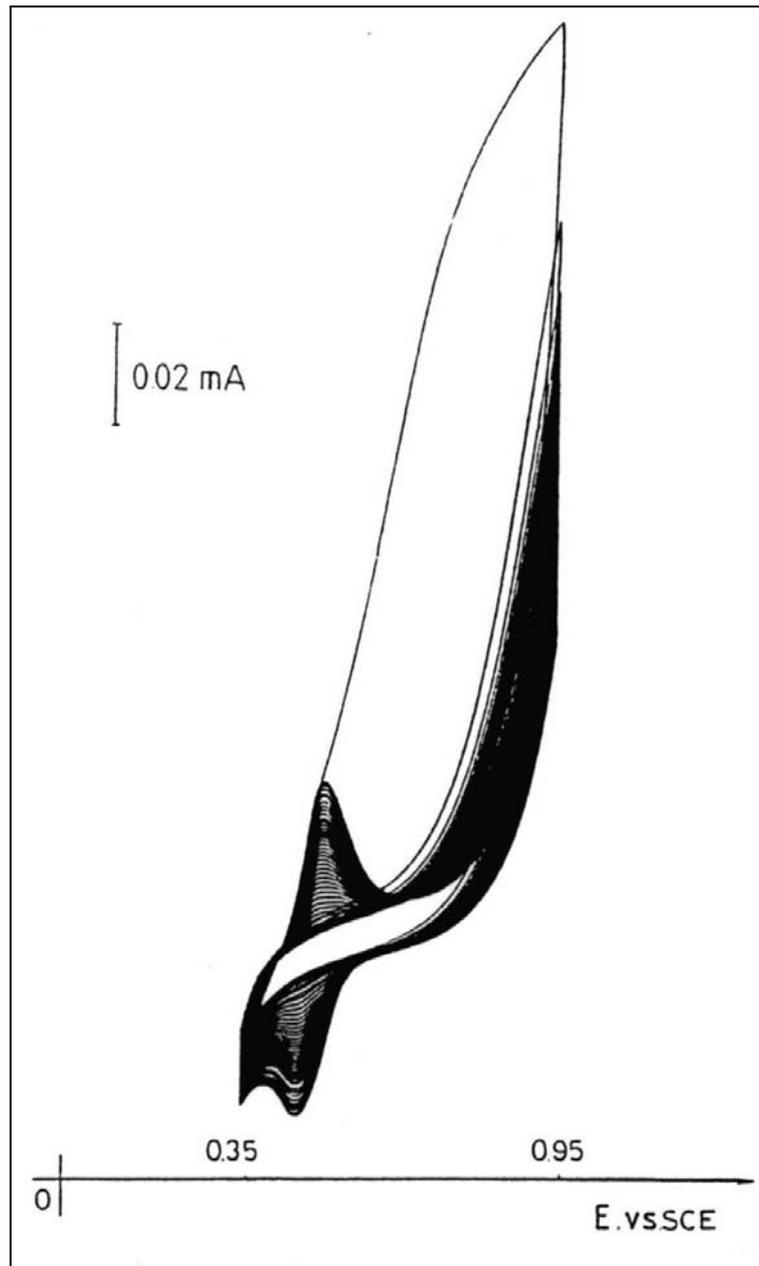


Figura 66 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio; H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M. Diâmetro do eletrodo; 0,5cm.

Após 30 minutos de varredura a síntese é finalizada no potencial superior (+0,95 V/ECS) e um filme amarelo dourado, compacto e uniforme é obtido, conforme pode ser observado na imagem MEV mostrada na Figura 67 a) e c). A medida de aderência segundo a norma DIN 53151 apresentou índice de 100% e grau Gr0 para a norma ABNT NBR 11003/1990. Sua espessura média medida a partir das imagens MEV é de 75 nm. A camada de óxidos passivantes do Fe retarda o início da formação do filme de PDAN-1,5, o que é demonstrado pela demora no aparecimento do par redox característico no voltamograma.

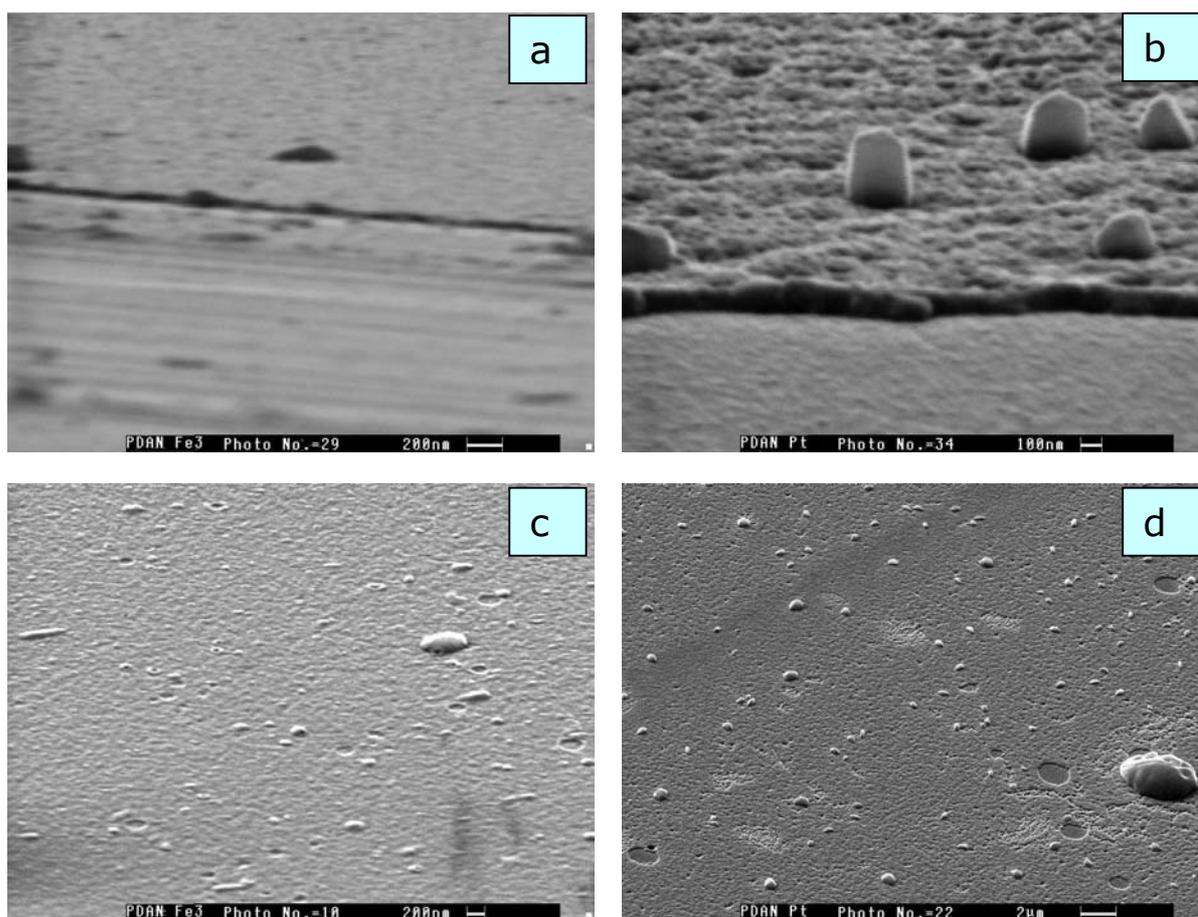


Figura 67 – Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5 preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de **a) Fe** **b) Pt** (vista a 30°) **c) Fe** **d) Pt** (vista a 75°) durante 30 min.. Meio, H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M.

No caso da utilização de eletrodos de Pt, similares VCs são obtidos porém o par redox do filme polimérico aparece já a partir da segunda varredura de potencial, como pode ser visto na Figura 68. O filme obtido sobre Pt apresenta também o mesmo aspecto (Figura 67 d) e para o mesmo tempo de síntese alcança-se o dobro da espessura que sobre Fe (Figura 67 b)).

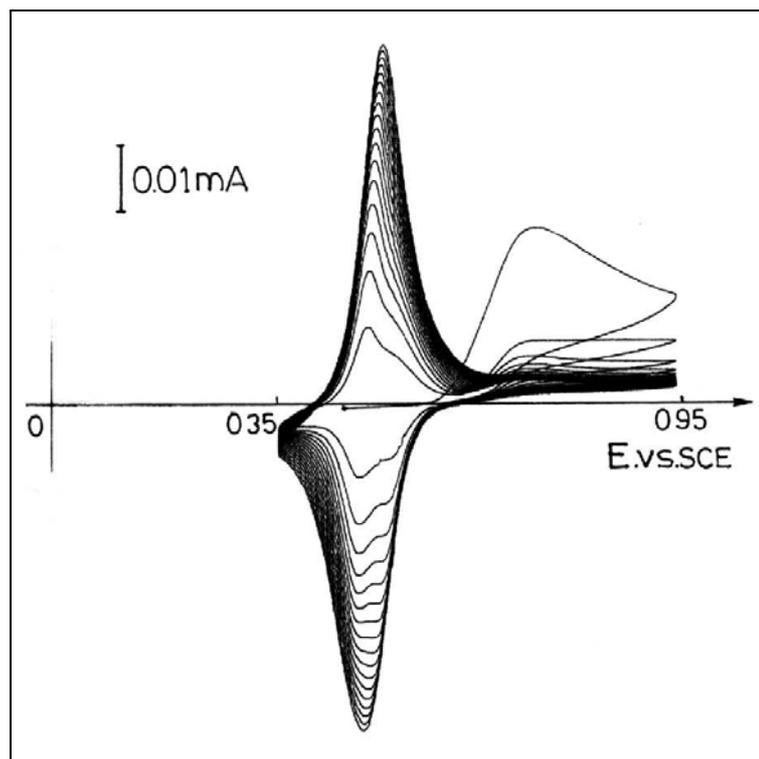


Figura 68 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio: H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M. Área do eletrodo $0,3 \text{ cm}^2$.

4.3.4.3 Eletrosíntese da PANi sobre Fe

A Figura 69 a) mostra os VCs obtidos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante a oxidação da anilina sobre eletrodos de Fe puro. A primeira varredura entre +0,45 e +0,95 V/ECS mostra um pico anódico atribuído à oxidação do monômero, que aparece a potenciais mais elevados em relação ao mostrado para o DAN-1,5 ($\sim +0,7$ V/ECS).

Nas varreduras seguintes, ao contrário do PDAN-1,5, a intensidade do pico de oxidação decresce em um primeiro momento para depois voltar a crescer e um bem definido sistema redox composto de três picos aparece, o sistema I a +0,48 V/ECS (E_{pa}) e +0,46 V/ECS (E_{pc}), o sistema II a +0,58 V/ECS (E_{pa}) e +0,56 V/ECS (E_{pc}) e o sistema III a +0,83 V/ECS (E_{pa}) e +0,75 V/ECS (E_{pc}) como pode ser visto na Figura 69 a) e b). As correntes de pico catódicas e anódicas dos três pares redox aumentam com o decorrer do tempo, indicando a formação do filme de PANi.

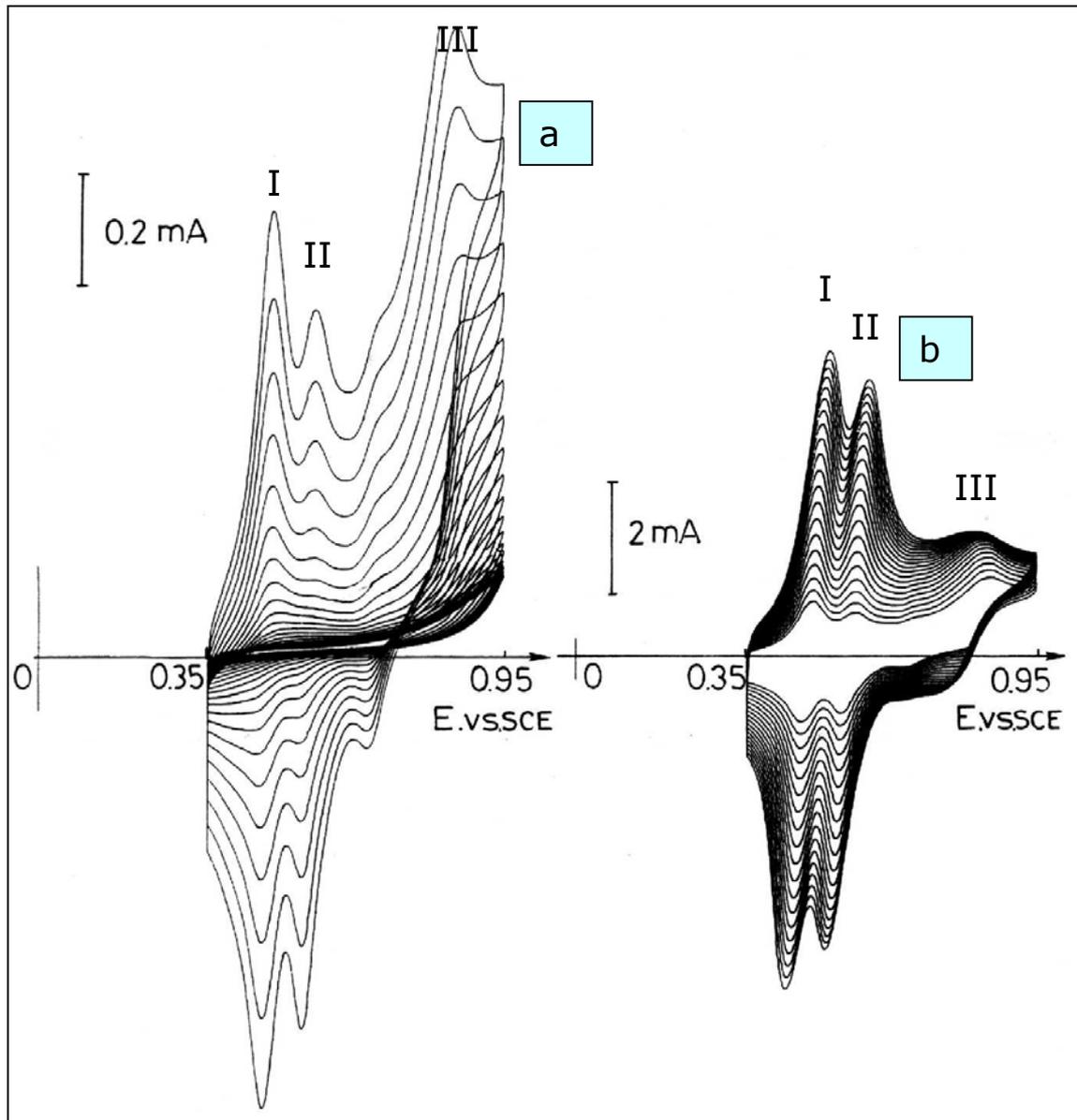


Figura 69 - Voltamograma cíclico da formação da PANi a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio: H_2SO_4 2M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M. **a)** primeiros 10 minutos **b)** após 10 minutos. Diâmetro do eletrodo 0,5cm.

VCS similares são obtidos quando se emprega eletrodos de Pt nas mesmas condições anteriores (Figura 70) sendo também observado por outros autores quando da utilização do mesmo meio eletrolítico para eletrodos inertes (Pt, CV, ...) (13,14,19,21,102,105,112,113). Também neste caso a formação do filme se dá mais rapidamente sobre Pt, já que sobre este metal não aparece a camada de óxidos passivantes como observado com os eletrodos de Fe.

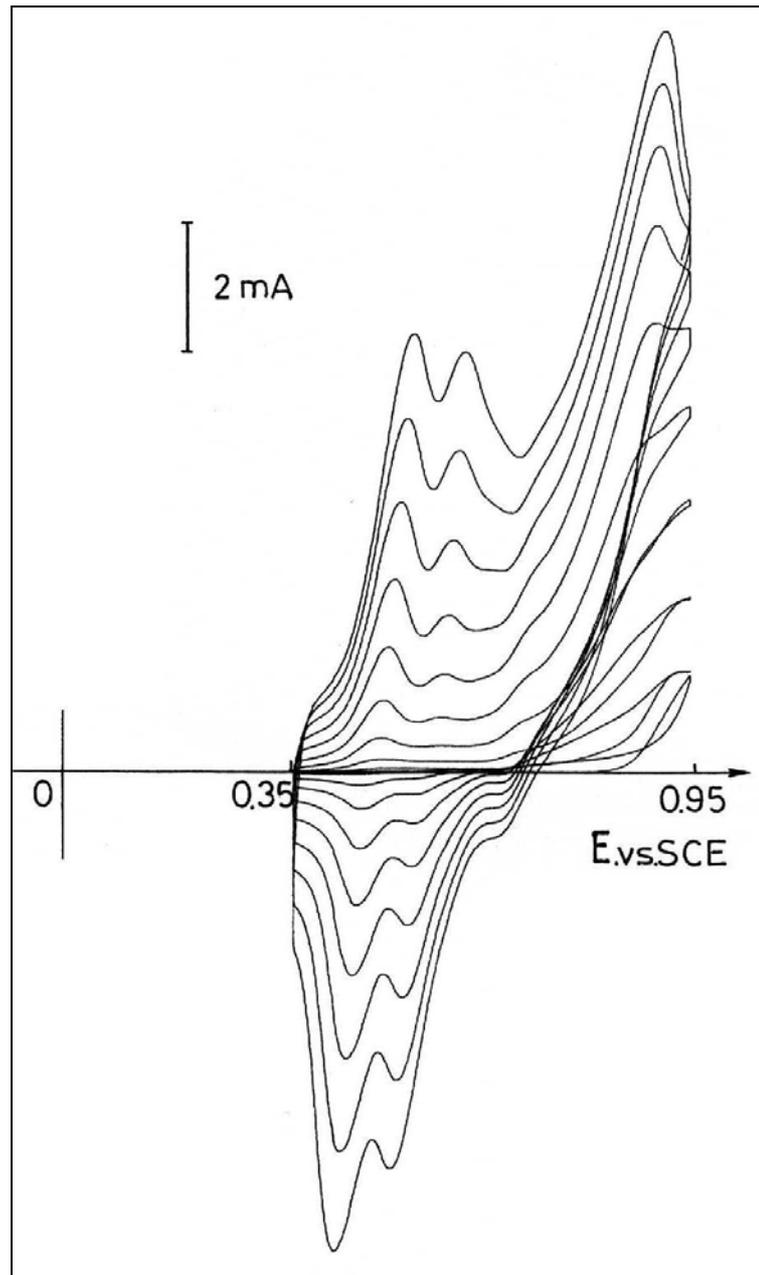


Figura 70 - Voltamograma cíclico dos primeiros minutos da formação da PANi a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio: H_2SO_4 2M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M. Área do eletrodo $0,5 \text{ cm}^2$.

Após 20 minutos de varredura, a síntese sobre eletrodo de Fe é finalizada no potencial superior (+0,95 V/ECS) e um filme de cor verde escuro, espesso, uniforme e fibroso é obtido, como mostra a imagem MEV da Figura 71 a). Esta morfologia de filme é a mesma observada quando a síntese é conduzida sobre eletrodos de Pt para as mesmas condições (Figura 71 b)) e já foi observada por outros autores quando a síntese se efetuou sobre eletrodos inertes (11,12,16,19,104,105,109,110,114).

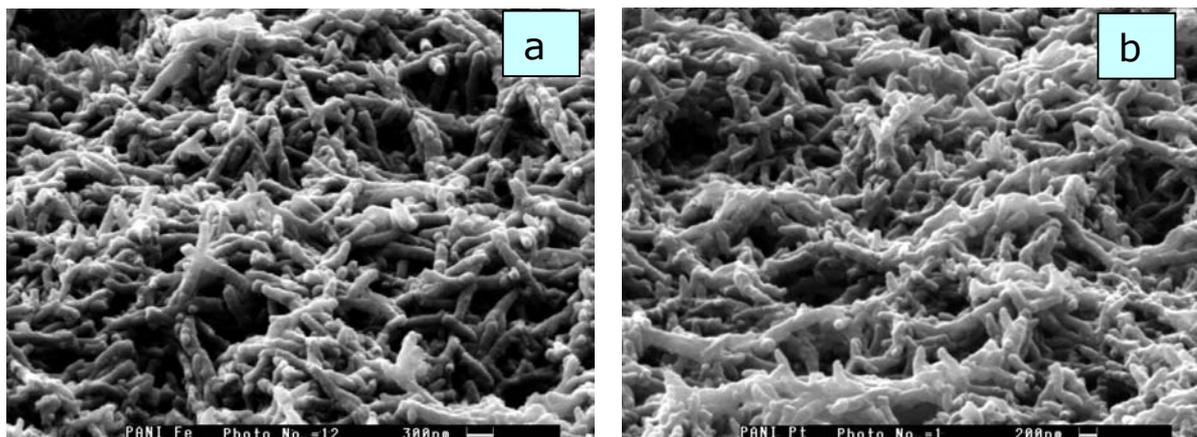


Figura 71 - Imagem MEV de topo de um filme de PANi preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de **a)** Fe **b)** Pt, durante 20 min. Meio: H_2SO_4 2M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M.

Os filmes de PANi não são aderentes à superfície dos eletrodos, quer sejam estes de Fe ou Pt e sua espessura é de aproximadamente $5 \mu\text{m}$, como pode ser observado na Figura 72.

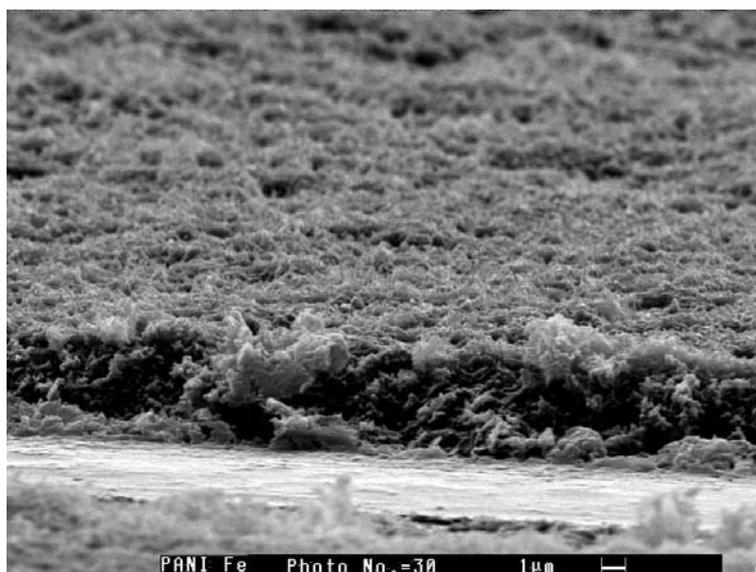


Figura 72 - Imagem MEV de perfil de um filme de PANi preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio: H_2SO_4 2M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M.

4.3.4.4 Eletrosíntese do PDAN-1,5/PAni sobre Fe

Os VCs obtidos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante a oxidação de DAN-1,5 10^{-3} M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M sobre eletrodos de Fe em H_2SO_4 2M são apresentados na Figura 73. A primeira varredura entre +0,45 e +0,95 V/ECS mostra um pico anódico devido à oxidação dos monômeros. Com o decorrer das varreduras de potencial, um bem definido par redox começa a se formar, a +0,50 (E_{pa}) e +0,44 (E_{pc}) (Figura 73 a), a valores similares aos apresentados quando só o monômero DAN-1,5 estava presente no meio eletrolítico,

conforme visto em **4.3.4.2** e também obtido por Oulahyane *et al*/ sobre eletrodos de CV e Pt (54,56,99).

Após aproximadamente 20 minutos, para as varreduras seguintes, o par redox a +0,50 (E_{pa}) e +0,44 (E_{pc}) aumenta sua velocidade de crescimento (aumento das correntes de pico anódicas e catódicas) e dois sistemas redox suplementares aparecem, a +0,57 (E_{pa}) e +0,52 (E_{pc}) e a +0,83 (E_{pa}) e +0,76 (E_{pc}) (Figura 73 b), como já apresentado em **4.3.4.3** para o caso da anilina ser o único monômero presente no meio para estas mesmas condições de síntese.

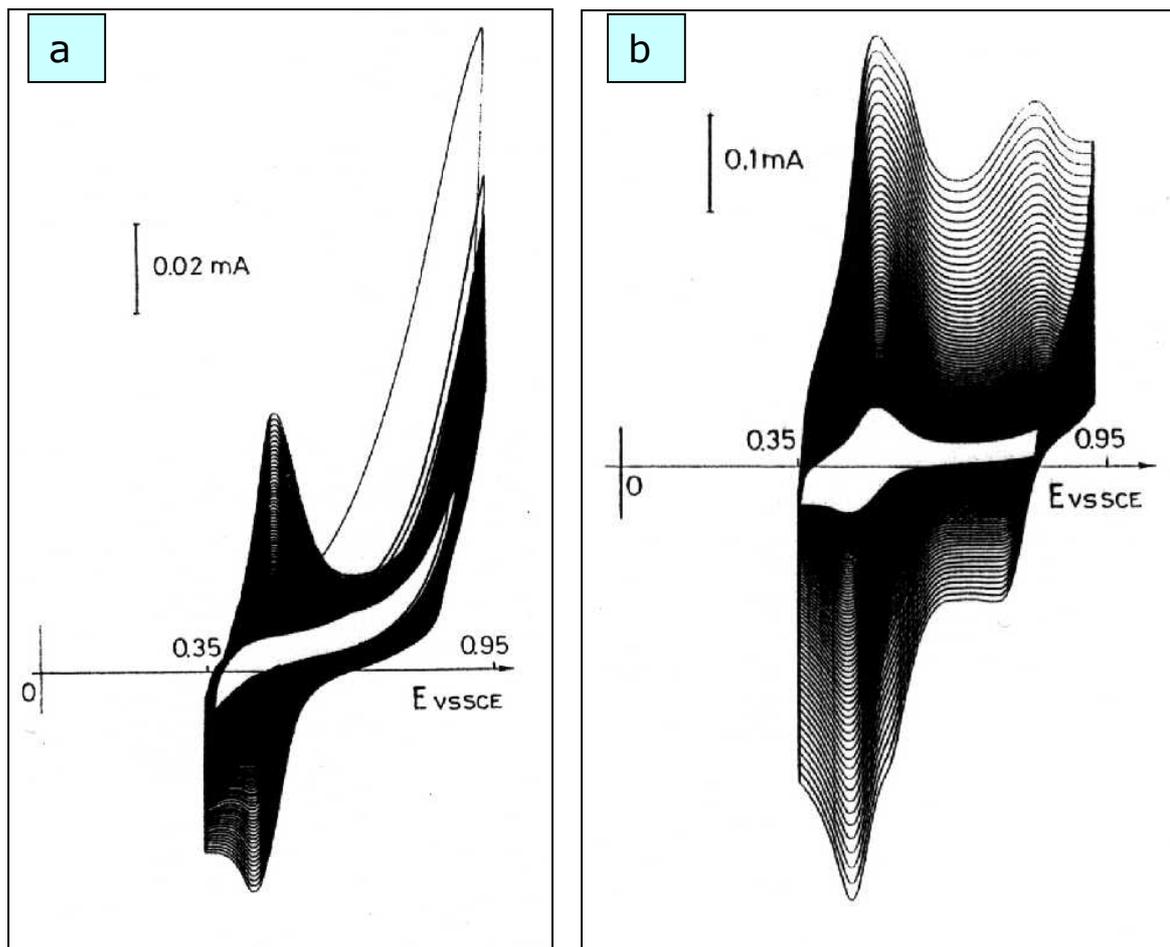


Figura 73 - Voltamogramas cíclicos da formação do PDAN-1,5/PAni a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio: H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M. **a)** primeiros 20 minutos de varredura **b)** varreduras subsequentes. Diâmetro do eletrodo 0,5cm.

O mesmo fenômeno é observado para estas mesmas condições quando são utilizados eletrodos de Pt, como pode ser visto na Figura 74 a) e b) abaixo. Aqui também, como já exposto em **4.3.4.2** e **4.3.4.3**, a formação do filme de PDAN-1,5/PAni se dá mais rapidamente que sobre eletrodos de Fe já que sobre a Pt não aparece a camada de óxidos passivantes.

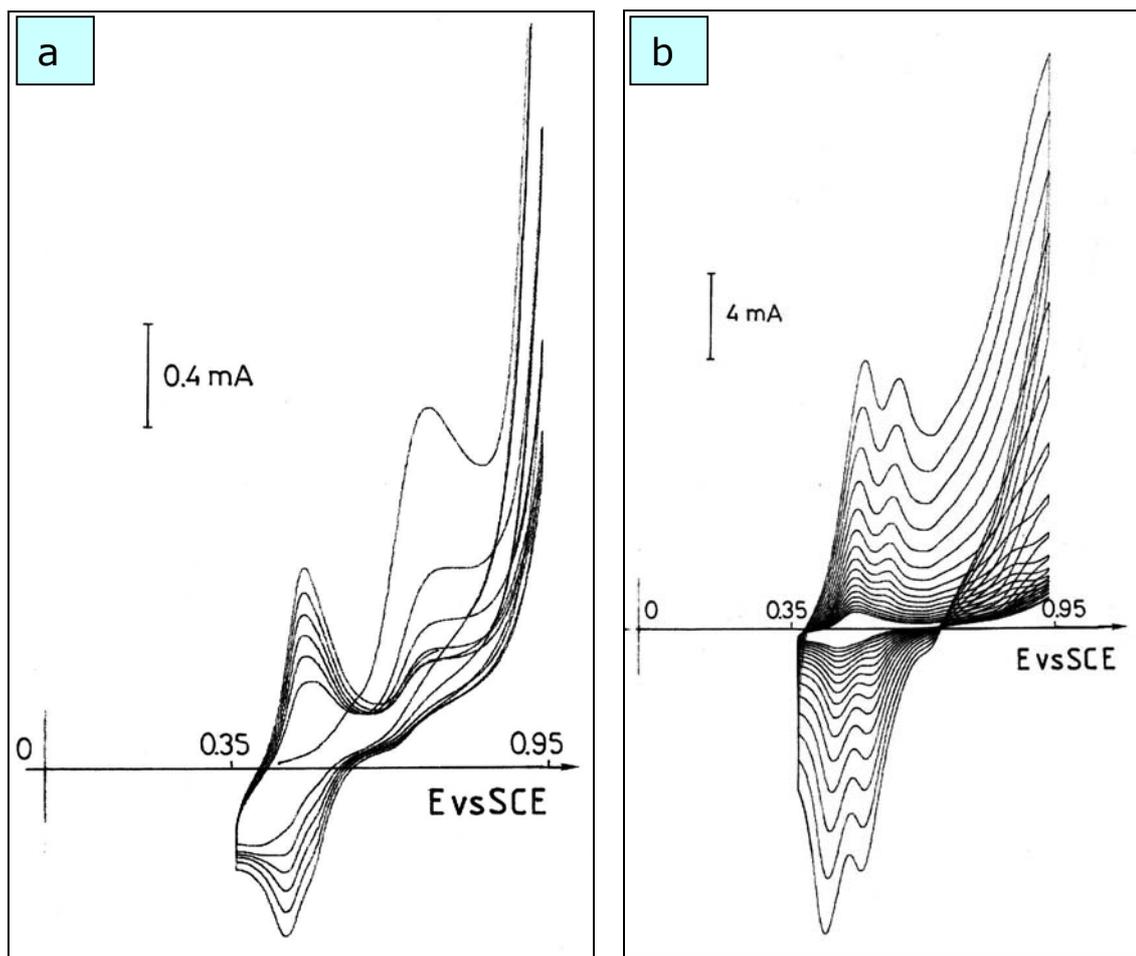


Figura 74 - Voltamogramas cíclicos da formação do PDAN-1,5/PAni a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio: H_2SO_4 2M + DAN- $1,5 \cdot 10^{-3}$ M + anilina $5 \cdot 10^{-2}$ M. **a)** primeiras 7 varreduras **b)** varreduras subsequentes. Área do eletrodo $0,5 \text{ cm}^2$.

Após 105 minutos de varredura a síntese sobre Fe é interrompida no potencial superior (+0,95 V/ECS), para se obter o filme no estado oxidado e dopado, onde ele é condutor. Obtém-se assim um filme verde escuro, fibroso e não aderente, de espessura aproximada de $5 \mu\text{m}$ (Figura 75), de aspecto semelhante ao filme de PAni apresentado anteriormente (Figura 71). Se a síntese for interrompida na última varredura da Figura 73 a), um filme amarelo dourado, compacto, homogêneo, aderente e delgado é obtido. O mesmo se observa quando eletrodos de Pt são utilizados.

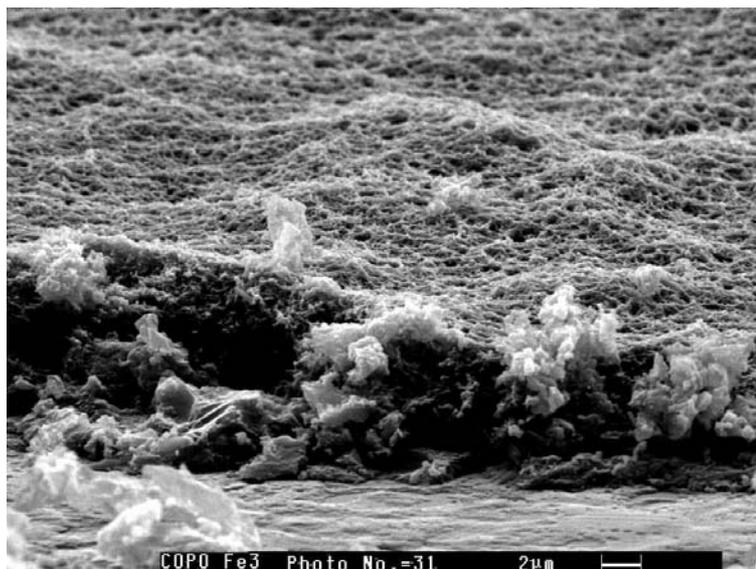


Figura 75 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5/PAni preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe. Meio, H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M.

A partir destes voltamogramas de formação do filme de PDAN-1,5/PAni é possível apresentar a hipótese de que nestas condições, no início da reação tem-se a formação principal de um filme de PDAN-1,5 (Figura 73 a) e só após alguns minutos começa a ocorrer a formação de um filme de PAni sobre este primeiro filme (Figura 73 b). Durante a segunda etapa a formação do filme de PAni ocorre a uma taxa muito maior que a da formação do PDAN-1,5, que tudo indica deve se formar concomitantemente.

Para tanto, as imagens MEV e o comportamento eletroquímico dos filmes em H_2SO_4 2M que serão apresentados adiante ajudarão a confirmar esta hipótese.

4.3.4.5 Imagens MEV do PDAN-1,5/PAni

Uma análise dos voltamogramas de formação dos filmes de PDAN-1,5, PAni e PDAN-1,5/PAni sobre Fe e Pt em H_2SO_4 simultânea à observação das imagens MEV em cada etapa das respectivas sínteses apresenta uma coerência com a hipótese acima levantada de que a formação do PDAN-1,5/PAni tanto sobre Fe como sobre Pt se dá em duas etapas, uma primeira onde ocorre a formação de um filme de PDAN-1,5 e uma segunda onde a formação de um filme de PAni sobre este filme de PDAN-1,5 é preponderante.

Já mostramos o voltamograma de formação do PDAN-1,5 (Figura 66) e a imagem MEV respectiva (Figura 67), onde se observa a morfologia deste filme. O mesmo foi mostrado para a PAni, (voltamograma da Figura 69 e imagens MEV Figura 71 e Figura 72). Mostramos também que os voltamogramas do início da síntese do PDAN-1,5/PAni são extremamente semelhantes aos obtidos quando da oxidação eletroquímica do DAN-1,5.

Se compararmos a imagem MEV do filme de PDAN-1,5/PAni obtida quando a síntese é interrompida antes de aparecerem os pares redox suplementares (situação apresentada nos voltamogramas das Figura 73 a) e Figura 74 a)), (as imagens dos filmes que se obtém são mostradas abaixo), vemos que tanto para o Fe (Figura 76) como para a Pt (Figura 77) um filme de morfologia e espessura compatível com o PDAN-1,5 mostrado anteriormente em **4.3.4.2** é formado e que um segundo polímero, de morfologia fibrilar começa a se formar sobre este primeiro depósito.

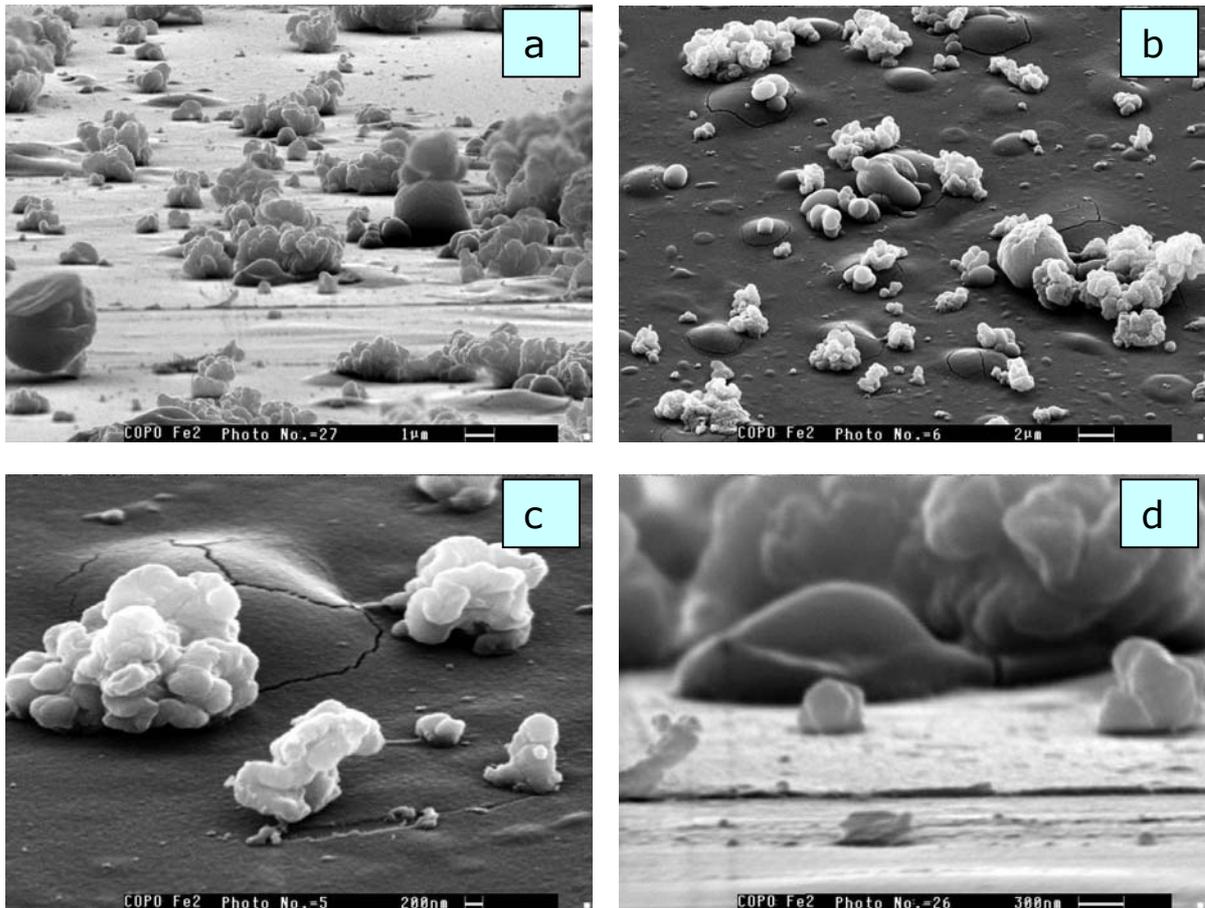


Figura 76 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5/PAni preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe, na situação final do voltamograma mostrado na Figura 73 a).
Meio: H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M.

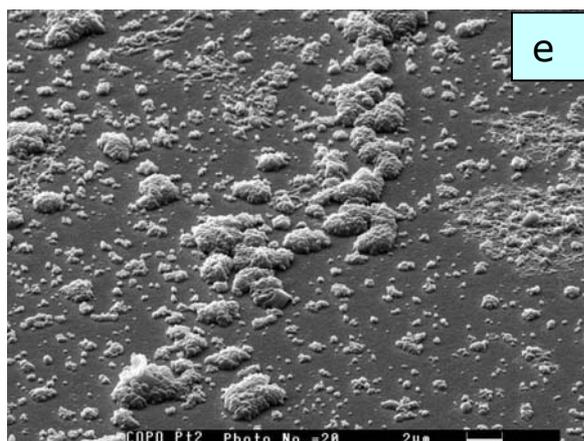


Figura 77 - Imagem MEV de um filme de PANi preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $+0,35$ e $+0,95 \text{ V/ECS}$ sobre eletrodo de Pt, na situação final do voltamograma mostrado na Figura 74 **a**). Meio: H_2SO_4 2M + DAN- $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + anilina $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Já se analisarmos simultaneamente os voltamogramas mostrados nas Figura 73 b) e Figura 74 b) com as imagens MEV dos respectivos filmes obtidos Figura 78 a) e c) para PDAN-1,5/PANi e Figura 78 b) e d) para PANi, fica evidente que no fim da

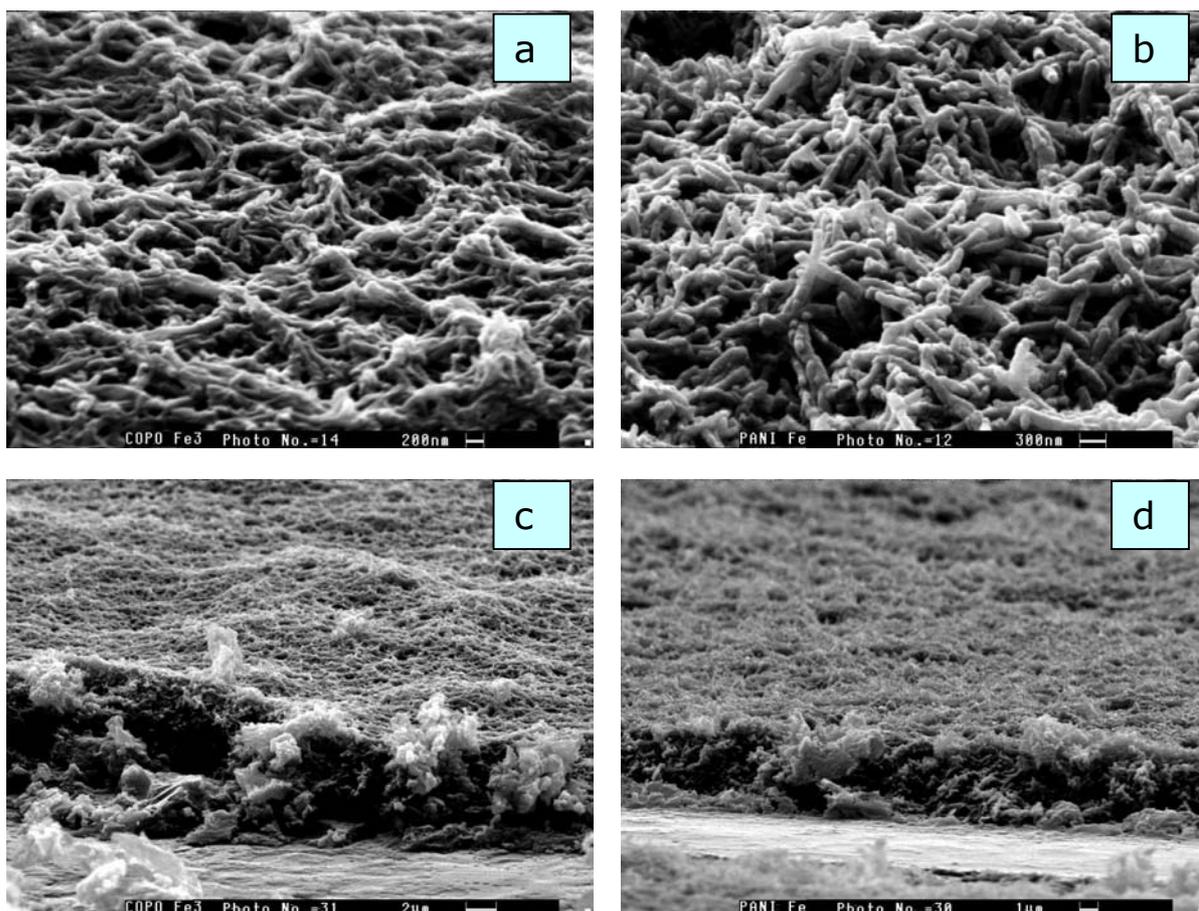


Figura 78 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5/PANi **a**), **c**) e PANi **b**), **d**) preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $+0,35$ e $+0,95 \text{ V/ECS}$ sobre eletrodo de Fe, na situação final dos voltamogramas mostrados na Figura 73 **b**).e na Figura 74 **b**). Meio: H_2SO_4 2M + DAN- $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + anilina $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

síntese mostrada nos voltamogramas citados, quando os pares redox do PDAN-1,5/PAni são semelhantes aos da PAni, a morfologia do filme polimérico de PDAN-1,5/PAni é praticamente idêntica à da PAni, quer para uma vista de topo ou para uma vista de perfil, e a espessura dos dois filmes também se equivalem, ficando na ordem de 5 μm .

As imagens AFM apresentadas na Figura 79 também referendam esta interpretação para o mecanismo de formação do filme de PDAN-1,5/PAni, já que a morfologia do filme de PDAN-1,5 obtido como antes descrito e apresentado na Figura 79 a) apresenta-se extremamente semelhante à morfologia do filme apresentado na Figura 79 b), obtido no início das varreduras de formação do PDAN-1,5/PAni, quando só um par redox está presente, conforme visto na Figura 73 a) apresentada anteriormente.

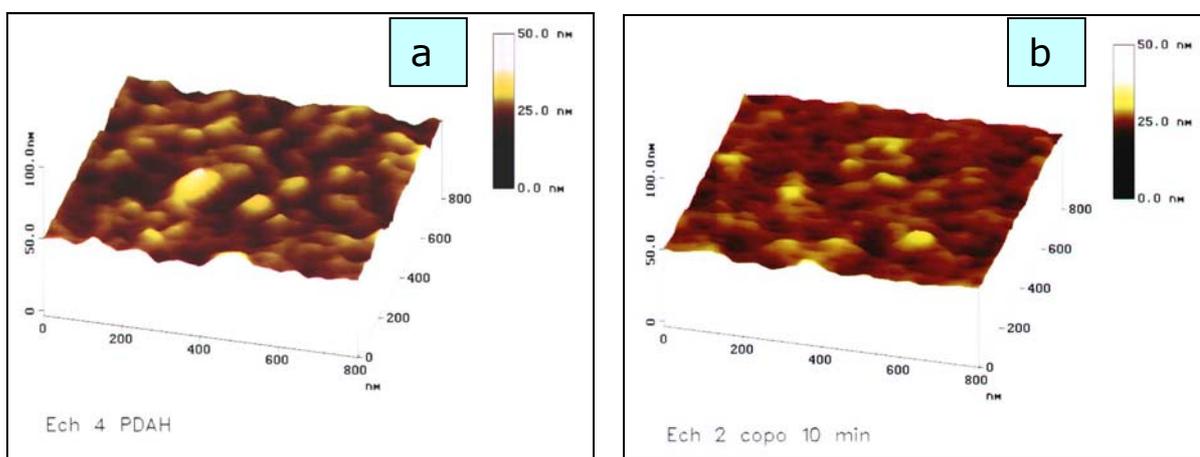


Figura 79 - Imagem de AFM de um filme de a) PDAN-1,5, b) PDAN-1,5/PAni preparados a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe durante 20 min. Meio: H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M. (+ anilina $5\cdot 10^{-2}$ M para o caso do PDAN-1,5/PAni).

4.3.4.6 Comportamento eletroquímico dos filmes

Com o objetivo de verificar o comportamento eletroquímico dos filmes de PDAN-1,5, PAni e PDAN-1,5/PAni em H_2SO_4 2M aquoso livre dos respectivos monômeros, foram preparados eletrodos de Fe recobertos destes filmes.

Quando se varre o potencial de um eletrodo de Fe recoberto com um filme de PDAN-1,5 obtido por VC durante 15 minutos em H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M a diferentes velocidades de varredura (20, 50, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) entre +0,35 e +0,95 V/ECS em H_2SO_4 2M, obtém-se um único, bem definido e reversível sistema redox (+0,44 V/ECS (E_{pa}) e +0,52 (E_{pc}) a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) (Figura 80 a)).

Um comportamento similar foi observado por Oulahyane *et al* para o PDAN-1,5 obtido eletroquimicamente sobre Pt e CV neste mesmo meio (54,56,99).

Já para um eletrodo de Fe recoberto com um filme de PDAN-1,5/PAni obtido por VC durante os primeiros 15 minutos de síntese, em H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina $5 \cdot 10^{-2}$ M como mostrado na Figura 73 a), a varredura de potencial a 10, 20, 50, 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em H_2SO_4 2M (Figura 80 b)) mostra VCs muito similares ao filme de PDAN-1,5, apoiando a hipótese de que no início da eletrosíntese do PDAN-1,5/PAni é preponderantemente um filme de PDAN-1,5 que se forma.

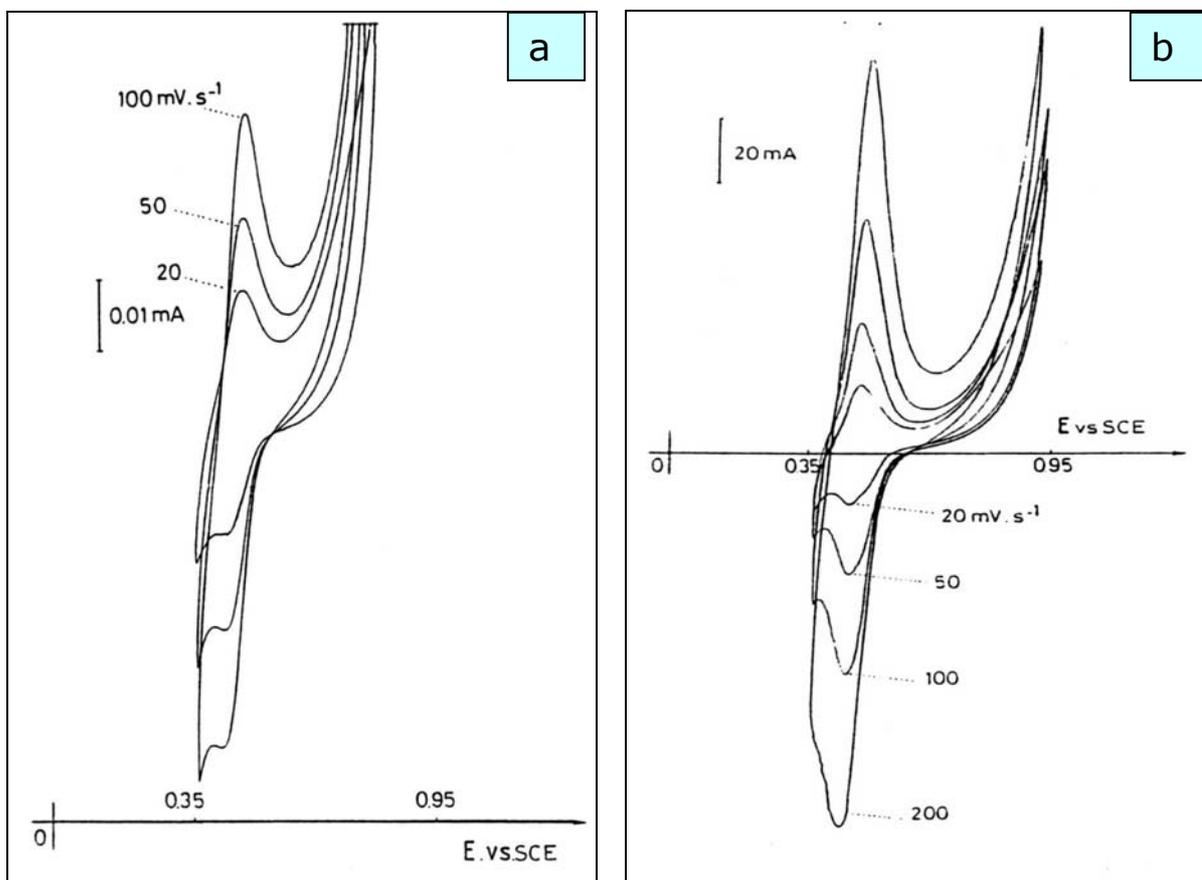


Figura 80 - Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,35 e +0,95 V/ECS em H_2SO_4 2M. de um filme de **a)** PDAN-1,5 obtido sobre Fe por VC durante 15 minutos em H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M **b)** PDAN-1,5/PAni obtido sobre Fe por VC durante os primeiros 15 minutos de síntese em H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina $5 \cdot 10^{-2}$ M, a diferentes velocidades de varredura.

O mesmo procedimento só que agora para um filme de PAni obtido sobre Fe por VC durante 20 minutos em H_2SO_4 2M + anilina $5 \cdot 10^{-2}$ M (Figura 81 a)) comparativamente a um filme de PDAN-1,5/PAni obtido sobre Fe por VC após 60 minutos de síntese em H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina $5 \cdot 10^{-2}$ M mostra claramente os mesmos pares redox já observados durante a formação dos respectivos filmes, vistos em **4.3.4.3** e **4.3.4.4** respectivamente, sendo que para o PDAN-1,5/PAni os CVs são semelhantes aos obtidos ao final da síntese, conforme Figura 73 b).

Constata-se facilmente que há uma grande semelhança entre os CVs da PANi e do PDAN-1,5/PAni formado após 60 minutos de ciclagem, o que reforça a hipótese de que na parte final da síntese do PDAN-1,5/PAni é um filme preponderantemente composto de PANi que se forma.

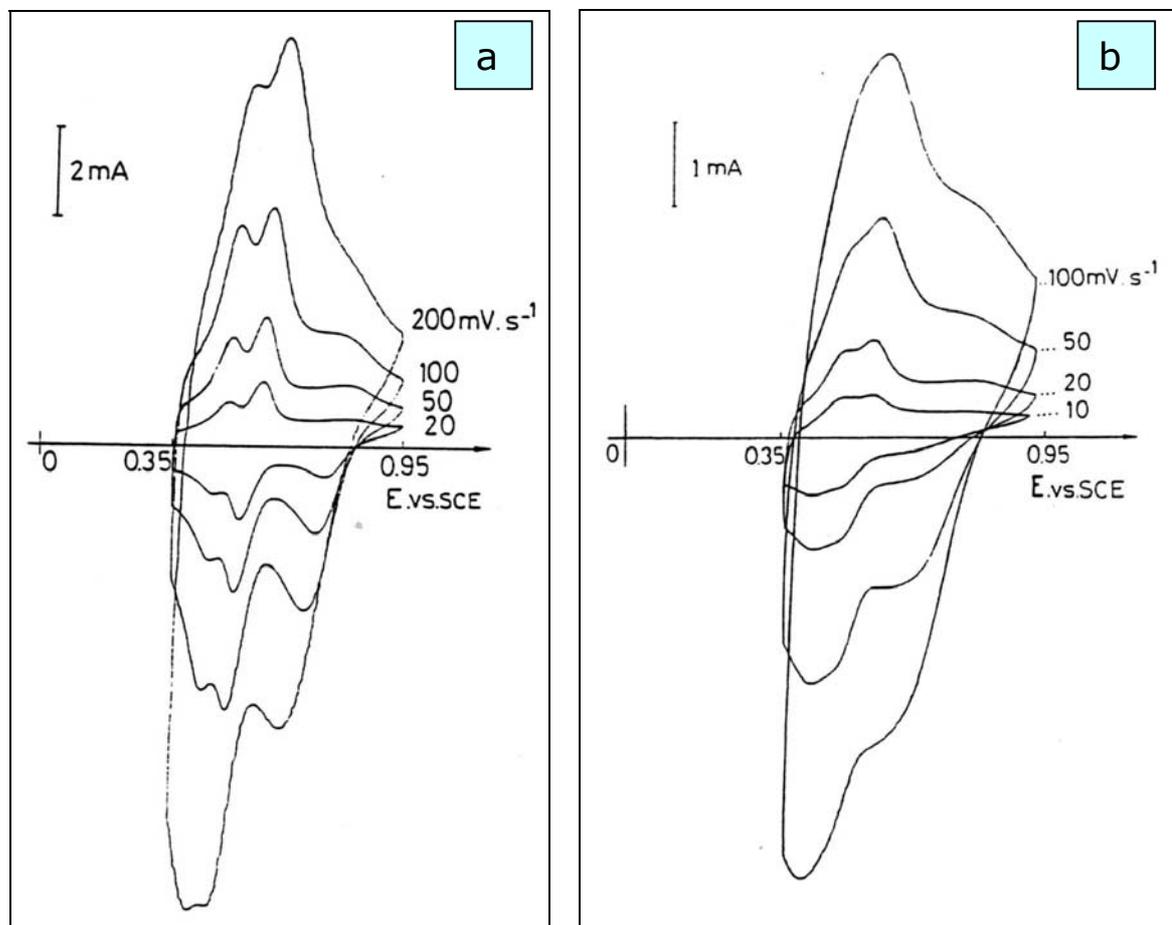


Figura 81 - Resposta da voltametria cíclica a várias velocidades de varredura entre +0,35 e +0,95 V/ECS em H_2SO_4 2M. de um filme de **a)** PANi obtida sobre Fe por VC durante 20 minutos em H_2SO_4 2M + anilina $5 \cdot 10^{-2}$ M **b)** PDAN-1,5/PAni obtido sobre Fe por VC após 60 minutos de síntese em H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M + anilina $5 \cdot 10^{-2}$ M, a diferentes velocidades de varredura.

Quando relacionamos os valores de pico das correntes catódicas dos pares redox dos CVs do comportamento eletroquímico dos filmes de PDAN-1,5 e PDAN-1,5/PAni obtido nos primeiros 15 minutos de síntese e da PANi com o PDAN-1,5/PAni obtido após 60 minutos de síntese, apresentados acima, observamos que há uma coerência entre os valores obtidos e que para ambos os casos detecta-se uma transferência de carga rápida nos filmes (51).

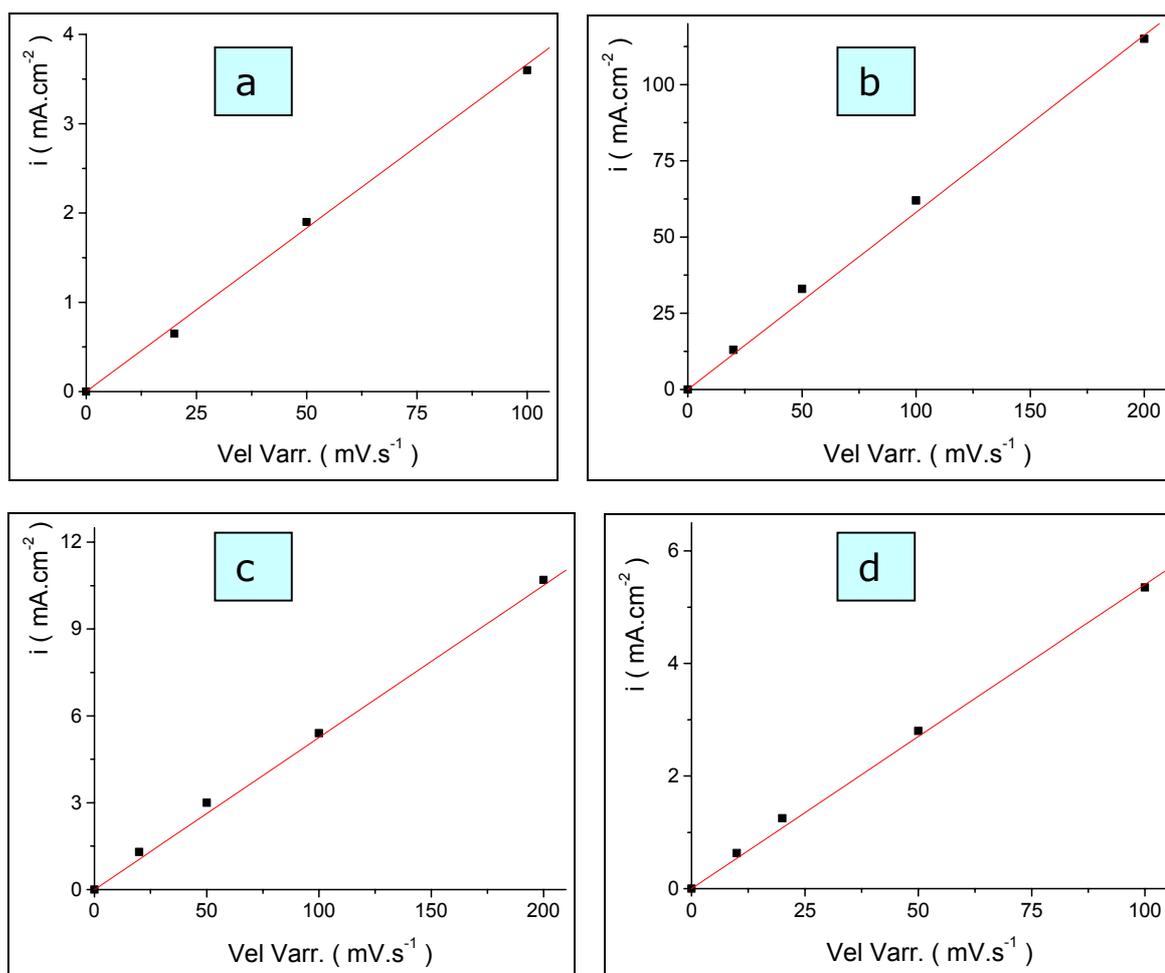


Figura 82 - - Variação da intensidade do pico de corrente catódica pela velocidade de varredura na resposta da voltametria cíclica dos filmes de **a)** PDAN-1,5, **b)** PDAN-1,5/PAni obtido durante os primeiros 15 minutos de síntese, **c)** PAni, **d)** PDAN-1,5/PAni obtido após 60 minutos de síntese conforme Figura 80 a) e b) e Figura 81 a) e b) respectivamente.

Do exposto até aqui, pode-se já afirmar com certa segurança que o filme até agora nomeado PDAN-1,5/PAni trata-se de um compósito de PAni + PDAN-1,5, com um filme rico em PDAN-1,5 junto ao substrato, com aproximadamente 100 nm de espessura, compacto, homogêneo e aderente, e sobre esta primeira camada uma outra composta preponderantemente de PAni, de cor verde escura, fibrilar e porosa.

Para melhor confirmar ou negar esta hipótese, apresenta-se a seguir a caracterização química dos filmes de PIC em questão.

4.3.4.7 Análise FTIR dos filmes

No espectro *ex situ* do PDAN-1,5 (Figura 83 a)), todas as bandas características do polímeros estão presentes. A pronunciada banda a 1660 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações C=N dos grupamentos imina e as bandas a 1334 e

1295 cm^{-1} são devidas ao estiramento C-N dos grupamentos amins primárias (72,73,74).

A faixa de número de onda entre 600 e 1000 cm^{-1} que fornece muitas informações referentes à substituição no anel aromático mostra duas bandas a 766 e 820 cm^{-1} . A banda a 766 cm^{-1} é atribuída às vibrações fora do plano para as ligações C-H em anéis aromáticos com três hidrogênios adjacentes e a banda a 820 cm^{-1} é devida a esta mesma vibração para dois hidrogênios adjacentes (72).

Este espectro é coerente com os resultados obtidos por Oulahyane *et al* sobre eletrodos de Pt e CV (54,56,99) e com os anteriormente observados quando o PDAN-1,5 foi obtido sobre aço carbono em HClO_4 1M (**4.2.1.1**).

No espectro da PANi apresentado na Figura 83 b), a banda larga a 1613-1593 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-C aromática na forma quinóide e a banda a 1511 cm^{-1} é atribuída para a mesma ligação na forma benzenóide. A banda larga a 1345-1322 cm^{-1} é devida ao estiramento das amins secundárias e a banda a 1150 cm^{-1} é relativa à vibração de ligação N=Anel. As bandas presentes neste espectro indicam que a PANi apresenta-se na sua forma parcialmente oxidada (condutora) (15). A banda a 846 cm^{-1} é originada pelas vibrações C-H fora do plano do anel quando da presença de 2 hidrogênios adjacentes.

O espectro do PDAN-1,5/PAni (Figura 83 c)) indica claramente a presença de PDAN-1,5 e PANi no filme e reforça a hipótese anteriormente levantada que este filme trata-se de um compósito e não copolímero.

Já os espectros da análise FTIR *in situ* pela técnica MIRFTIRS obtidos sobre prisma de Zn/Se pulverizados com Pt segundo a técnica original desenvolvida por Pham (41) obtidos durante a formação do filme de PDAN-1,5/PAni em H_2SO_4 2M são apresentados nas Figura 85 e Figura 86.

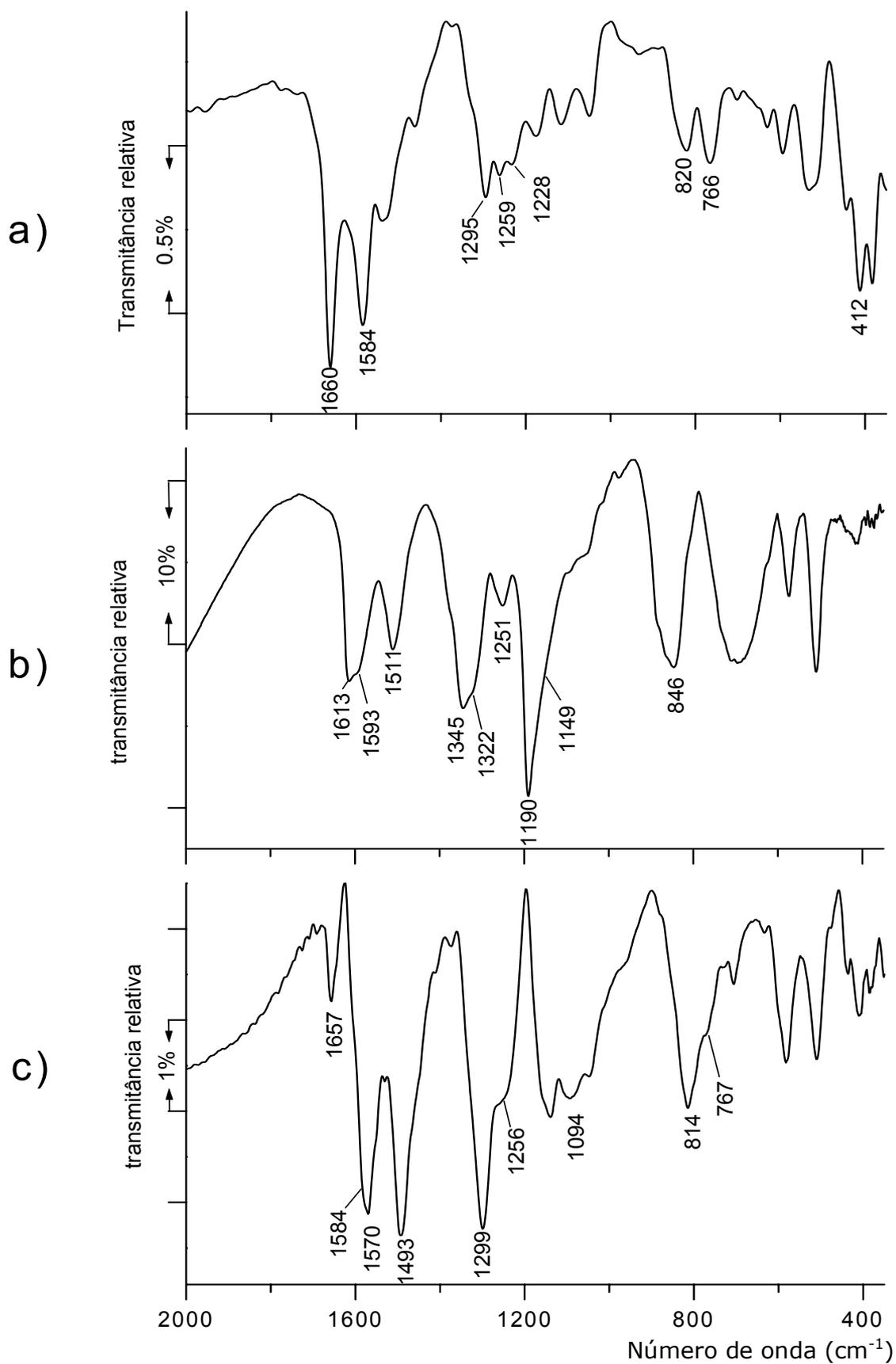


Figura 83 - Espectros FTIR *ex situ* por reflexão externa dos filmes eletropolimerizados sobre Fe, no estado seco. **a)** PDAN-1,5, **b)** PANi, **c)** PDAN-1,5/PANi.

Por esta técnica, a radiação IR atinge a amostra pela face interior do prisma, onde o PIC começa a ser formado (Figura 84) e pela hipótese anteriormente apresentada, na superfície do prisma têm-se preponderantemente um filme de PDAN-1,5. Os espectros obtidos durante a formação do PDAN-1,5/PAni mostram espectros cada vez mais com as características de um filme de PDAN-1,5.

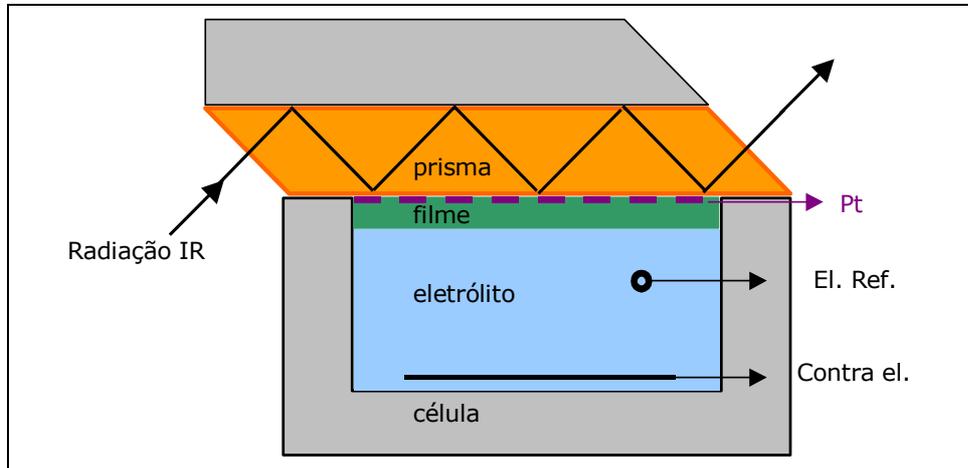


Figura 84 – Descrição esquemática da célula espectroeletróquímica utilizada na técnica MIRFTIRS.

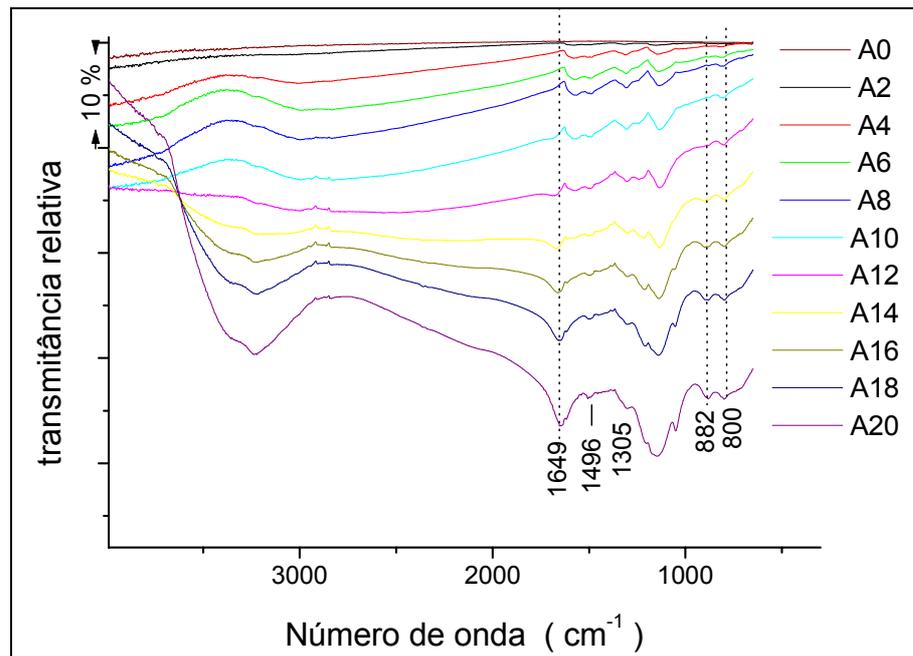


Figura 85 – Espectros de FTIR *in situ* obtidos durante a eletrosíntese do PDAN-1,5/PAni pela técnica MIRFTIRS sobre prisma de Zn/Se recoberto com tiras de Pt pulverizada nas condições descritas anteriormente. 20 primeiras varreduras de potencial.

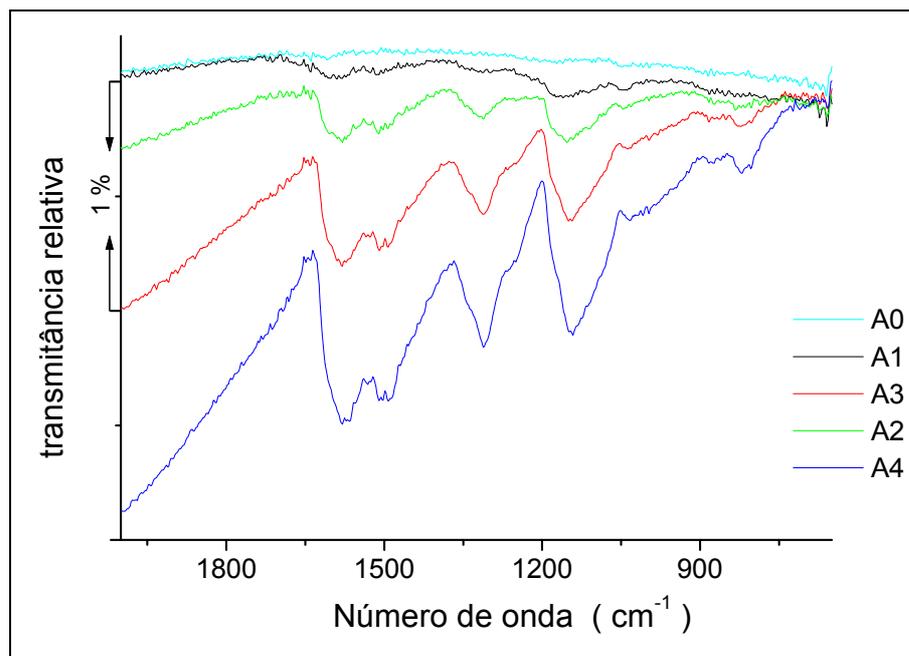


Figura 86 - Espectros de FTIR *in situ* obtidos durante a eletrosíntese do PDAN-1,5/PAni pela técnica MIRFTIRS sobre prisma de Zn/Se recoberto com tiras de Pt pulverizada nas condições descritas anteriormente. 5 primeiras varreduras de potencial.

4.3.4.8 Análise XPS dos filmes

Um filme de PDAN-1,5 formado sobre Fe como descrito em **4.3.4.2** foi analisado por XPS. O espectro C_{1s} apresentado na Figura 87 a) mostra três picos, o primeiro a 285 eV, atribuído aos átomos de carbono aromáticos e alifáticos ligados a átomos do mesmo tipo. O segundo pico, menos intenso, a 286.8 eV, é atribuído às ligações simples entre átomos de carbono e oxigênio (C-O) e às ligações com o nitrogênio (C-N e C=N) (75,76,77). O pico a 288.7 eV, de fraca intensidade, é atribuído a uma pequena presença de quinonas (C=O) provavelmente oriundas de grupos terminais da cadeia polimérica (115). Uma outra explicação para o aparecimento desta pequena quantidade de ligações quinônicas é de uma degradação do PDAN-1,5 em meio aquoso ácido. O mesmo fenômeno foi observado por Kobayashi *et al* (101) para poliaminas aromáticas e estes propuseram a hipótese da hidrólise das formas iminas em quinonas e a seguir em hidroquinonas solúveis. Outra explicação seria a degradação das poliaminas aromáticas resultando majoritariamente em p-benzoquinonas (13). O mesmo fenômeno foi observado por Oulahyane *et al* para o PDAN-1,5 eletropolimerizado neste mesmo meio sobre Pt e no estado oxidado (56) e por este quando da síntese do PDAN-1,5 em $HClO_4$ sobre aço carbono (**4.2.1.2**).

O Espectro N_{1s} (Figura 87 b)) mostra três picos, os dois primeiros, a 398.5 e 399.4 eV, são atribuídos respectivamente à presença dos grupamentos imina (-N=) e às aminas neutras. O terceiro, a 400,5 eV assinala a presença das aminas protonadas (56).

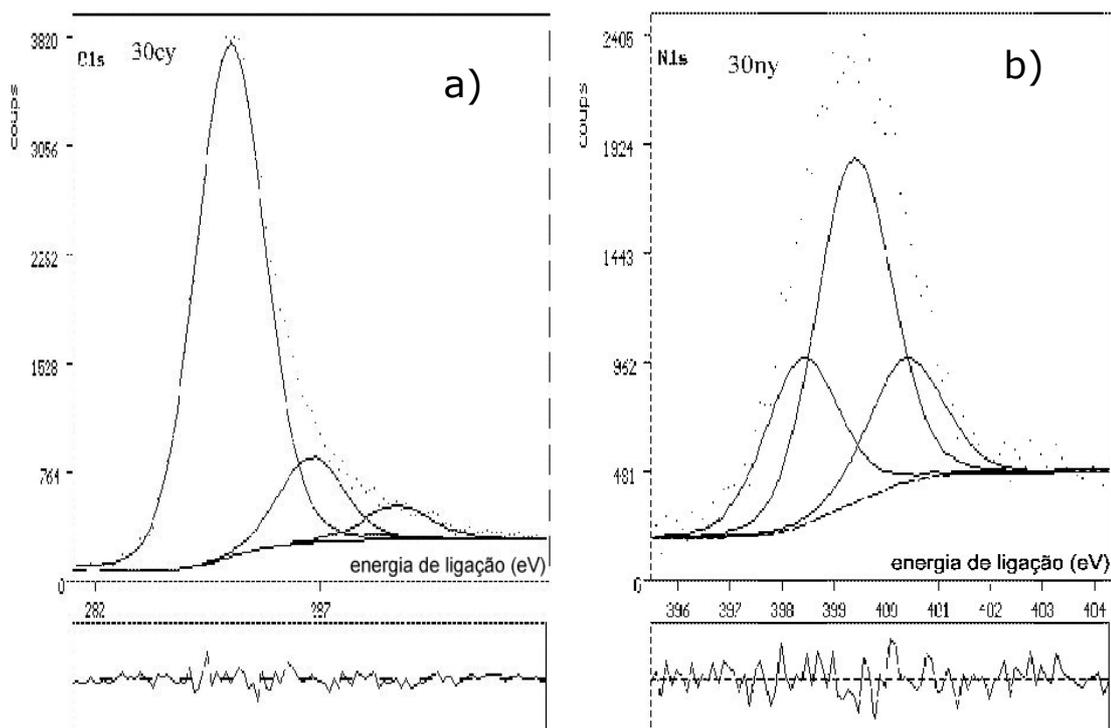


Figura 87 - Espectros XPS **a)** C_{1s} , **b)** N_{1s} , de um filme de PDAN-1,5 preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe, Meio: H_2SO_4 2M + DAN-1,5 10^{-3} M.

XPS é uma técnica espectrográfica que analisa a superfície dos materiais, até a profundidade de alguns nm. Portanto, se analisarmos por XPS a PANi obtida sobre Fe por VC durante 20 minutos em H_2SO_4 2M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M e o PDAN-1,5/PAni preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe durante 60 minutos em H_2SO_4 2M + anilina $5\cdot 10^{-2}$ M + DAN-1,5 10^{-3} M, o resultado para os dois filmes deverá ser muito semelhante, se a hipótese até agora apresentada como mecanismo de formação destes filmes for correta.

De fato, se analisarmos os espectros XPS C_{1s} , N_{1s} e S_{2p} destes dois filmes (Figura 88 e Figura 89 a), b) e c) respectivamente), veremos que os mesmos são extremamente parecidos, como se fossem fruto do mesmo filme.

Para a PANi e o PDAN-1,5/PAni, o espectro C_{1s} (Figura 88 a) e Figura 89 a) respectivamente) são idênticos e mostram 3 picos, o primeiro a 285 eV, atribuído aos átomos de carbono aromáticos ligados a átomos de mesmo tipo, um segundo a 286.5 eV, atribuído às ligações simples entre átomos de carbono e oxigênio (C-O) e às ligações com o nitrogênio (C-N e C=N) (75,76,77,78). O terceiro pico, de pouca intensidade, é atribuído a uma pequena presença de grupamentos quinônicos (C=O) em pequena quantidade provavelmente oriundas de grupos terminais da cadeia polimérica (13,101,116).

Os espectros N_{1s} dos dois filmes (Figura 88 b) e Figura 89 b)) também são idênticos e apresentam quatro picos, o primeiro a 399 eV, atribuído aos grupamentos imina ($-N=$) e o segundo, mais intenso, a 400,2 eV, atribuído às aminas neutras. O terceiro e o quarto picos, a 401.9 e 403.5 eV, são atribuídos respectivamente às aminas e iminas protonadas (76,77). A taxa de dopagem N^+/N_{total} é de 35% para a PANi e 40% para o PDAN-1,5/PAni.

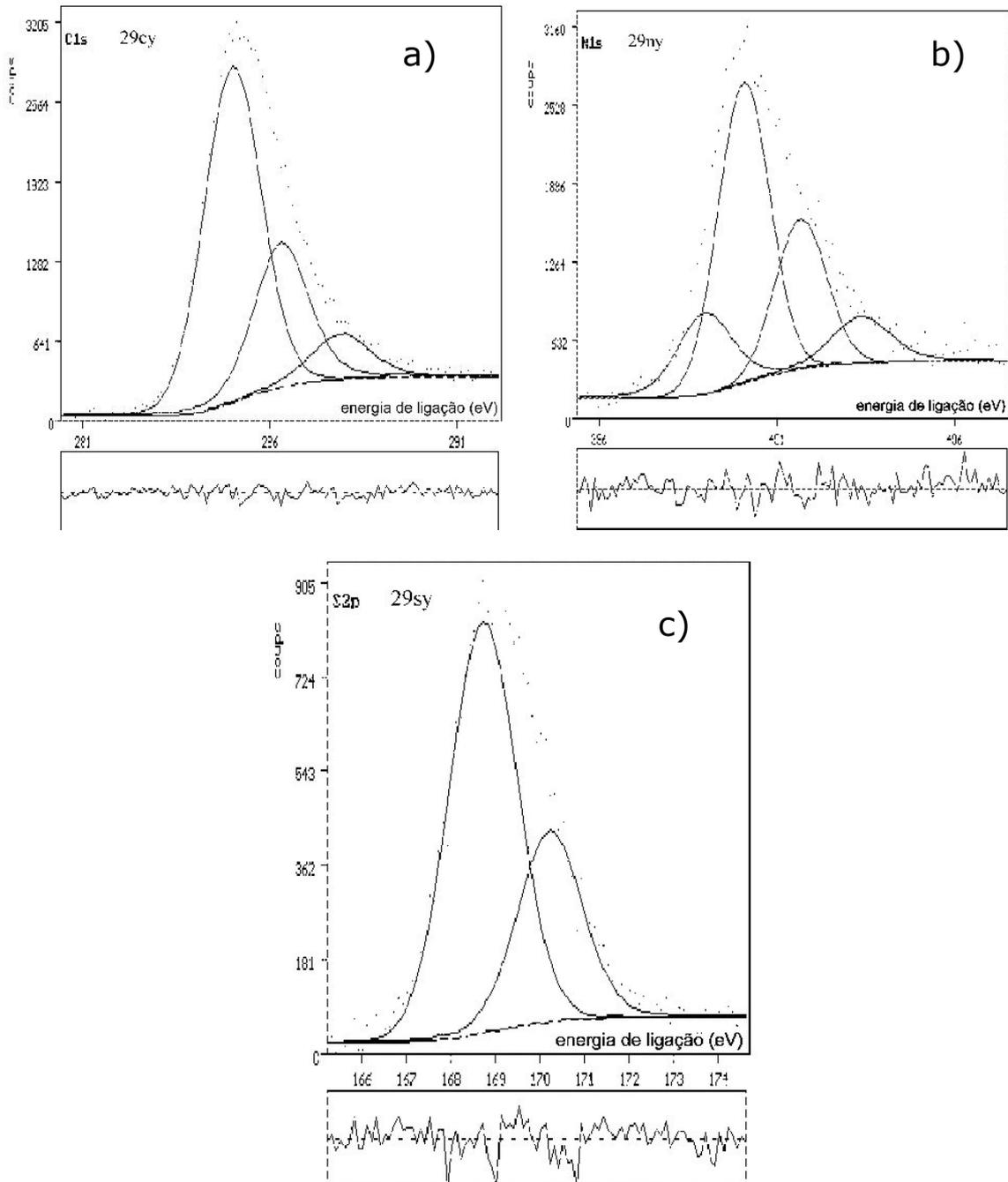


Figura 88 - Espectros XPS **a)** C_{1s} , **b)** N_{1s} , **c)** S_{2p} de um filme de PANi preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS por 20 minutos sobre eletrodo de Fe. Meio: H_2SO_4 2M + anilina $5 \cdot 10^{-2}$ M.

Os espectros S_{2p} (Figura 88 c) e Figura 89 c) respectivamente) mostram que o ânion dopante está presente nos polímeros. A proporção S/N^+ é de 0,86 para a PANi e de 1,0 para o PDAN-1,5/PANi, o que representa que as aminas e iminas são dopadas, na sua maior parte, pelo íon HSO_4^- . Os dois picos a 169,1 e 170,4 eV confirmam que os átomos de enxofre presentes nos filmes estão sob a forma de HSO_4^- (76,78).

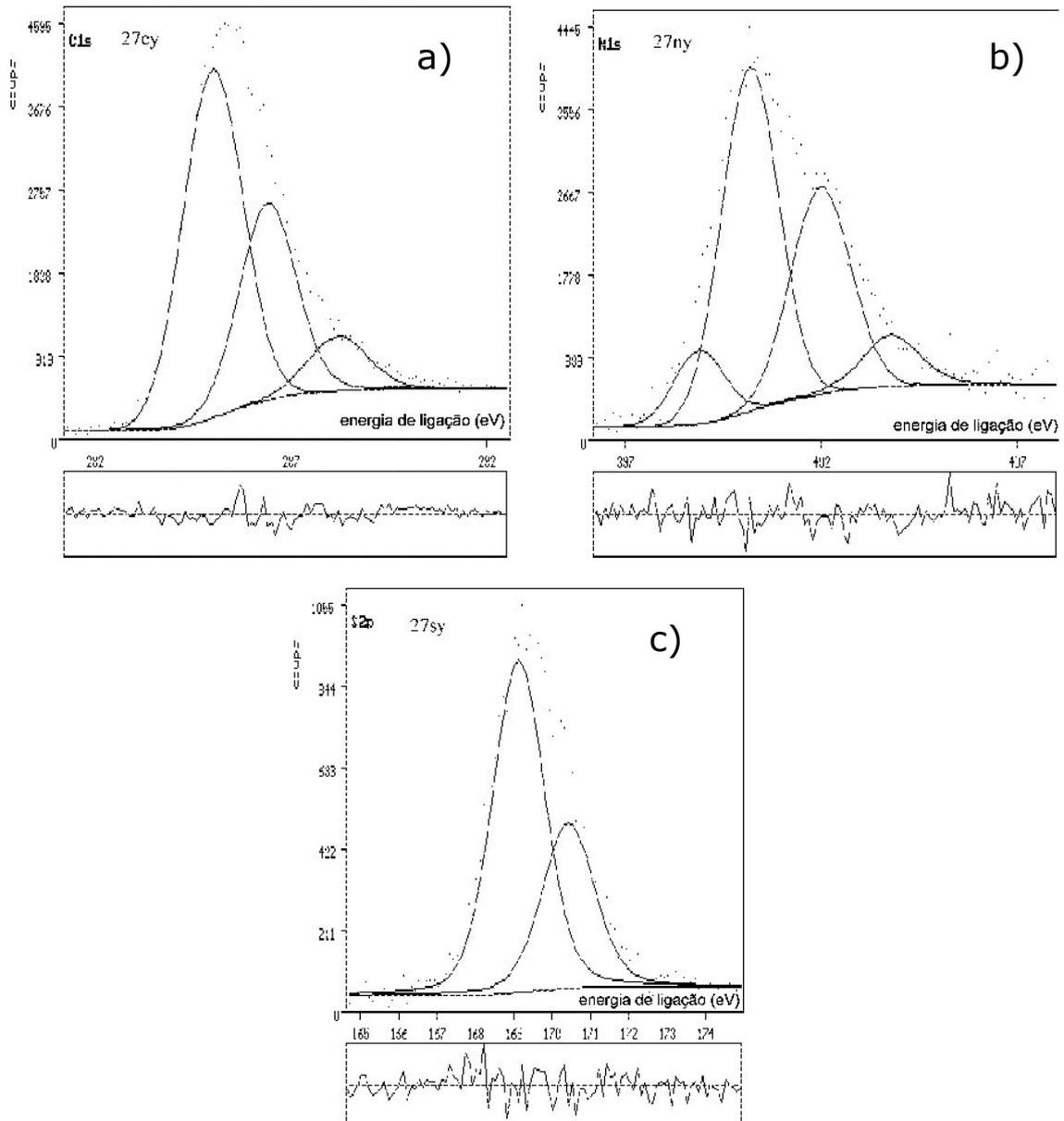


Figura 89 Espectros XPS **a)** C_{1s} , **b)** N_{1s} , **c)** S_{2p} de um filme de PDAN-1,5/PANi preparado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS sobre eletrodo de Fe durante 60 minutos. Meio: H_2SO_4 2M + anilina $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + DAN-1,5 10^{-3} M .

4.3.5 Passivação do Fe em meio sulfato

O V_{oc} em função do tempo foi utilizado para a avaliação da possibilidade de passivação do Fe proporcionado por estes três filmes acima caracterizados em um meio K_2SO_4 0,1 M a pH 4.0 acidificado com H_2SO_4 .

Como pode ser visto na Figura 90, em K_2SO_4 0,1 M a pH 4.0 o Fe se passiva a aproximadamente +0,45 V/ECS e permanece passivo até aproximadamente +1.3 V/ECS. Na varredura de volta, a despassivação é observada a aproximadamente +0,1 V/ECS e portanto este metal apresenta uma região passiva compreendida entre +0,1 e +1,3 V/ECS. Seu potencial mínimo de despassivação (+0,1 V/ECS) é inferior ao potencial do par redox do PDAN-1,5, da PANi e do PDAN-1,5/PANi ($\sim +0,45$ V/ECS) (Figura 68, Figura 69, Figura 73 e Figura 74) e a passivação anódica contra a corrosão do Fe por estes três filmes neste meio é teoricamente possível.

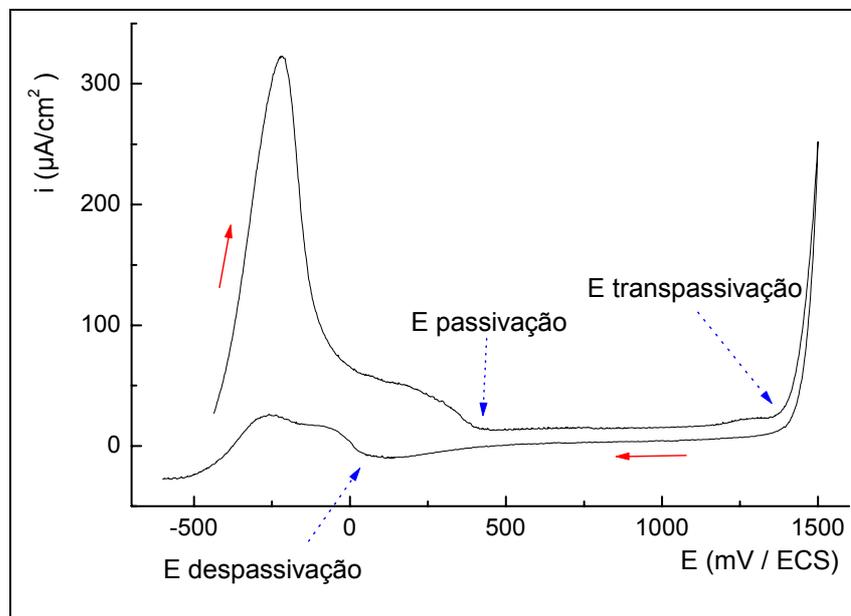


Figura 90 – Resposta eletroquímica de um eletrodo de Fe nu em modo potenciodinâmico em K_2SO_4 0,1 M (pH 4) acidificado com H_2SO_4 . Velocidade de varredura de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.3.5.1 Passivação do Fe com filme de PDAN-1,5

Os eletrodos de Fe recobertos com um filme de PDAN-1,5 no estado oxidado/dopado obtidos como descrito anteriormente em 4.3.4.2 foram mergulhados em uma solução de K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 e o potencial foi medido em função do tempo. Como pode ser observado na Figura 91, o V_{oc} se mantém durante alguns minutos a valores de potencial para os quais a camada de óxidos protetores é preservada e após este pequeno período de tempo o V_{oc} cai rapidamente a valores ordinários de potencial de corrosão para o Fe neste meio ($\sim -0,7$ V/ECS).

Apesar de sua boa aderência e homogeneidade e da presença de um bem reversível par redox a valores de potencial na zona de passivação do Fe neste meio, este filme proporciona uma muito fraca passivação anódica ao Fe, o que pode ser explicado pela sua fraca taxa de dopagem, sua baixa condutividade e sua baixa espessura, que representa uma pequena quantidade de polímero sobre o eletrodo.

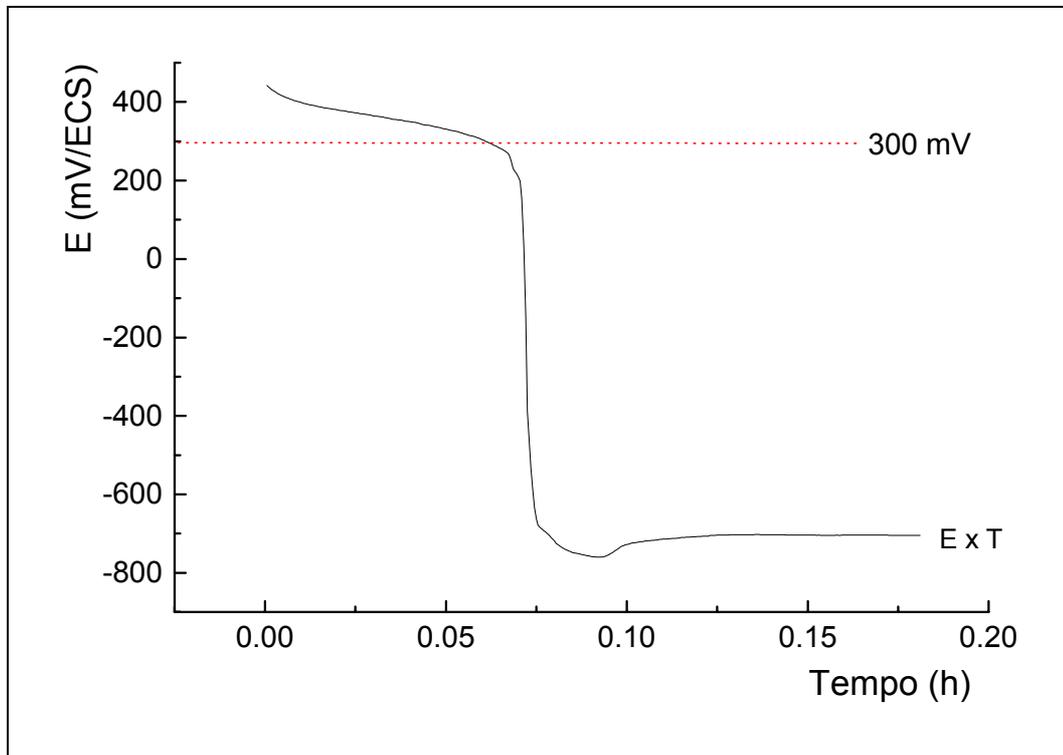


Figura 91 – Potencial de circuito aberto vs. Tempo de exposição em K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 para um eletrodo de Fe recoberto por um filme de PDAN-1,5 preparado durante 30 minutos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS.

4.3.5.2 Passivação do Fe com filme de PAni

Quando os eletrodos de Fe recobertos com um filme de PAni no estado oxidado/dopado obtido como descrito anteriormente são mergulhados na mesma solução, o V_{oc} se mantém a valores de potencial onde a camada de óxidos férricos protetores é preservada e somente após 28 horas esta camada é destruída e o V_{oc} cai a valores ordinários de potencial de corrosão do Fe para este meio ($\sim -0,7 \text{ V/ECS}$) (Figura 92).

Este fenômeno, já observado para a PAni sobre aço inox por McDiarmid (66) e DeBerry (11) (uma dezena de dias de passivação) e por Hugot-LeGoff (84) para o Fe (8 horas), é devido ao fato que a PAni apresenta seus pares redox a valores de potencial onde o Fe permanece passivo neste meio e a redução do filme mantém o potencial a

valores próximos a +0,3 V/ECS. Quando todo o filme é reduzido, o V_{oc} cai a valores ordinários do potencial de corrosão para o Fe neste meio.

Se um eletrodo de Fe é recoberto de PANi no estado reduzido e mergulhado neste mesmo meio, nenhuma passivação é observada e a curva E x T é idêntica a de um eletrodo de Fe.

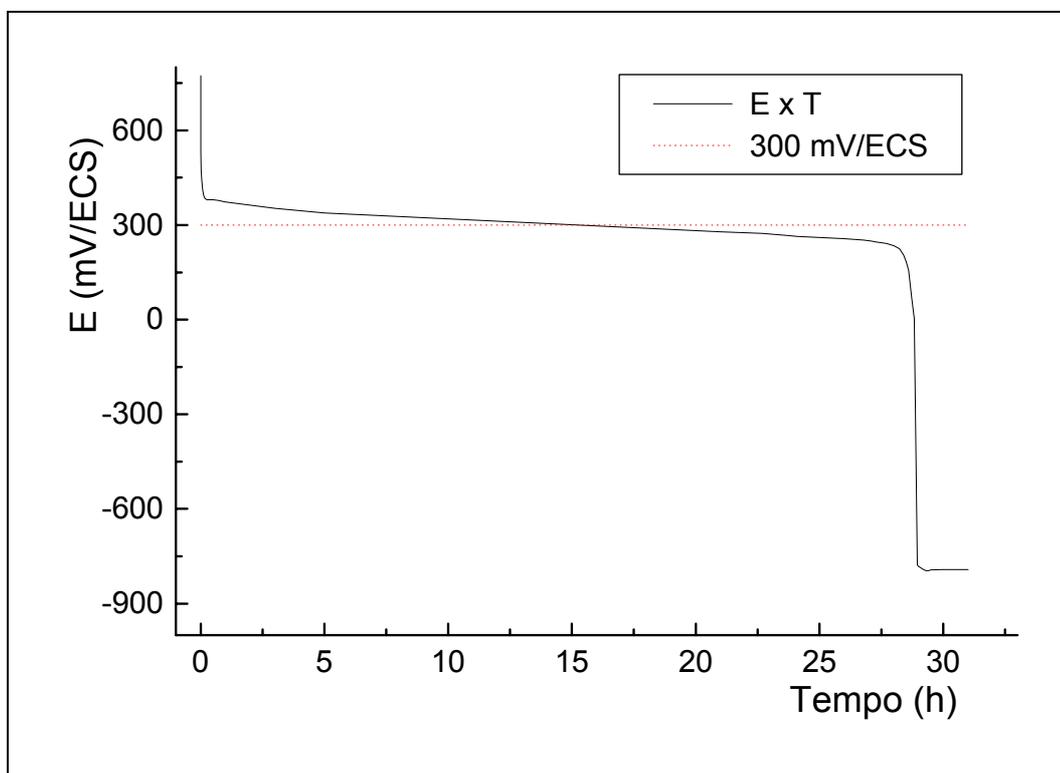


Figura 92 - Potencial de circuito aberto vs. Tempo de exposição em K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 para um eletrodo de Fe recoberto por um filme de PANi preparado durante 30 minutos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS.

4.3.5.3 Passivação do Fe com PDAN-1,5/PAni

Para os eletrodos de Fe recobertos de um filme de PDAN-1,5/PAni no estado oxidado/dopado obtidos como descrito anteriormente mergulhados nesta mesma solução (Figura 93), o V_{oc} se mantém a valores onde a camada de óxidos protetores é preservada e somente após mais de 200 horas o V_{oc} cai aos valores ordinários de potencial de corrosão para o Fe neste meio.

O fenômeno de proteção neste caso é o mesmo que para o filme de PANi mas a duração da passivação, muito superior, não pode ser explicada sem levar-se em conta o papel do filme de PDAN-1,5 cuja presença neste filme foi demonstrada anteriormente.

Uma explicação possível para este grande aumento do tempo de passivação para o PDAN-1,5/PAni em relação à PAni é que a formação da primeira camada de PDAN-1,5, compacta, aderente e homogênea, forma uma barreira sobre o eletrodo.

Sem a presença da PAni sobre esta camada, este efeito barreira não é importante, como se demonstrou anteriormente para o filme de PDAN-1,5 isoladamente. Mas ocorrendo a presença conjunta de um filme de PAni como demonstrado para o PDAN-1,5/PAni, a camada de óxidos protetores não é destruída e portanto o filme de PDAN-1,5 depositado sobre esta camada resta preservado e executa seu papel de camada passivante, diminuindo a superfície de eletrodo em contato com o meio eletrolítico. Desta maneira, a redução do filme de PAni, necessária para proporcionar a passivação anódica do Fe ocorrerá mais lentamente, o que explicaria o aumento do tempo de passivação quando o PDAN-1,5/PAni é utilizado.

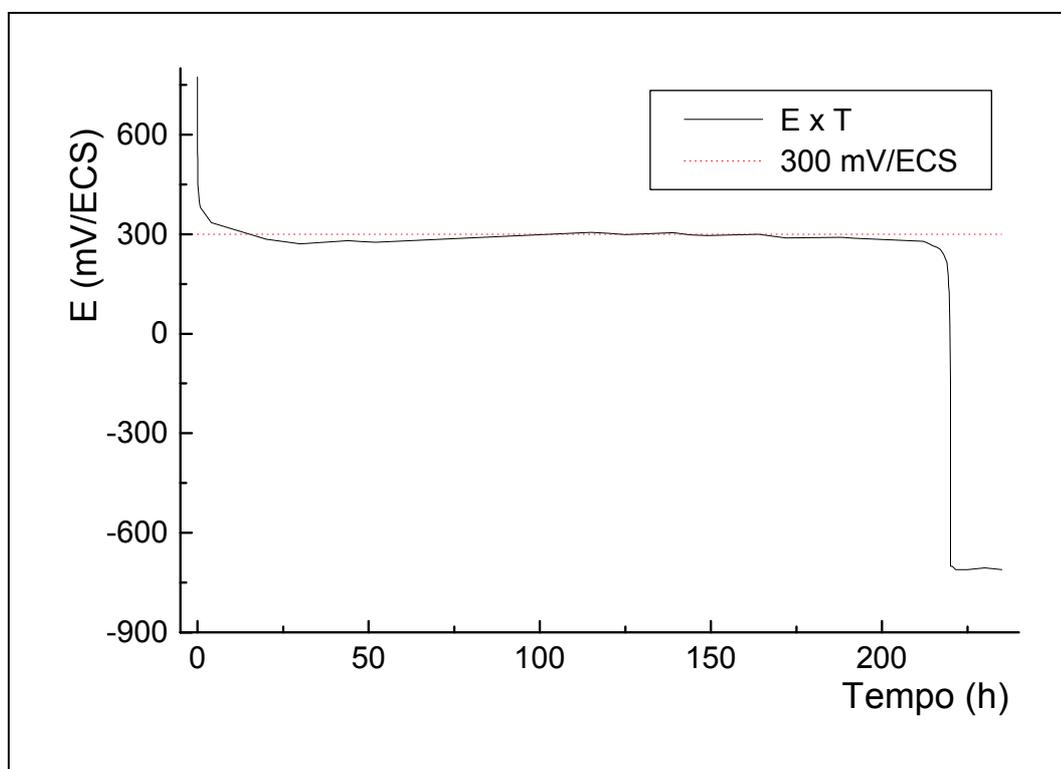


Figura 93 - Potencial de circuito aberto vs. Tempo de exposição em K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 para um eletrodo de Fe recoberto por um filme de PDAN-1,5/PAni preparado durante 105 minutos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS.

Um fato a ser destacado, é que mesmo para um filme de PAni sobre Fe, sem qualquer tratamento superficial anterior que não seja a sua limpeza e desengraxe com acetona, o tempo de passivação anódica é bastante superior que os anunciados até a presente data, o que deve ser debitado no método alternativo de trabalho com eletrodos oxidáveis passiváveis descrito anteriormente em **4.1.2.1**.

Agora resta comprovar que o fenômeno de passivação anódica está mesmo presente, o que será feito através das espectroscopias Raman *in situ* e impedância.

4.3.6 Espectroscopia Raman *in situ*

A espectroscopia Raman é uma potente arma para se analisar as modificações que ocorrem em filmes de PIC quando em meio aquoso, já que nesta técnica a água não interfere de maneira significativa.

No nosso caso, utilizou-se a espectroscopia Raman *in situ* durante o ensaio de potencial de circuito aberto do Fe protegido pelo PDAN-1,5/PAni em meio K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 , apresentado em **4.3.5.3**, segundo a montagem apresentada na Figura 94. Os espectros Raman foram obtidos durante todo o tempo em que o experimento foi conduzido, ou seja, quando o PIC mantinha o Fe protegido anodicamente e após esta passivação haver cessado.

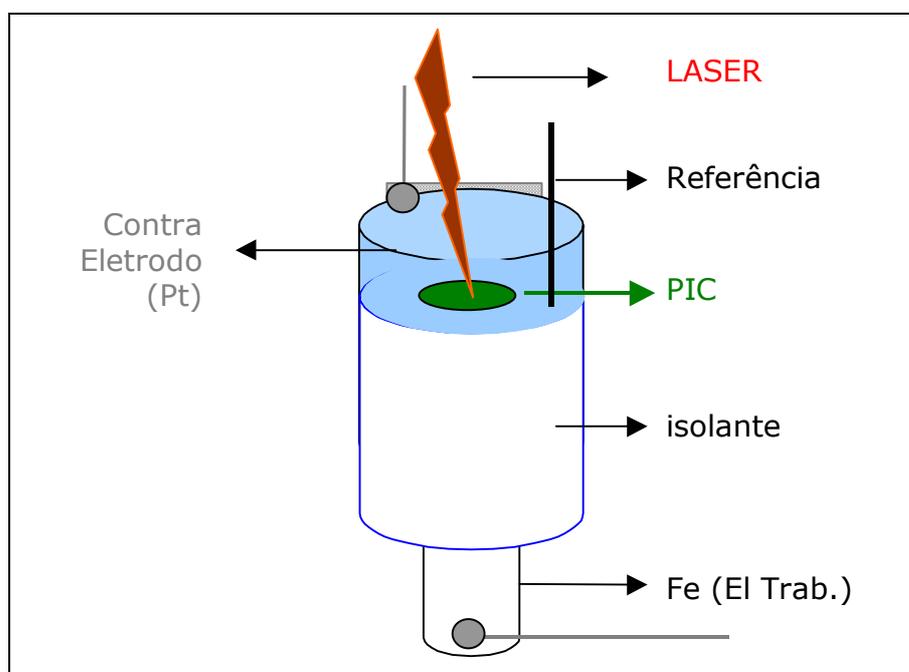


Figura 94 – Esquema da montagem para o experimento Raman *in situ*.

Como pode ser observado nos espectros da Figura 95, típicos da PAni, enquanto o potencial de circuito aberto do sistema se manteve a valores onde a camada de óxidos férricos passivantes é preservada, a PAni componente do PDAN-1,5/PAni se mantém em seu estado oxidado, o que pode ser constatado pela banda a 1588 e 1622 cm^{-1} atribuídas respectivamente aos estiramentos C=C do anel quinônico e benzóico, pela banda a 1494 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=N da PAni oxidada, pela banda 1418 cm^{-1} do estiramento C-C quinônico, da banda a 1320 cm^{-1} do estiramento C-H quinônico, do

estiramento C-N a 1220 cm^{-1} e da deformação C-H quinônica que aparece a 1167 cm^{-1} (62, 117,118,119,120,121).

Já quando a passivação anódica cessa e o potencial de circuito aberto cai ao redor de $-0,65\text{ V/ECS}$, o espectro Raman mostra claramente um filme de leucoesmeraldina base, a forma reduzida da PANi (117,122).

A banda a 1588 cm^{-1} deslocou-se para 1622 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-C do anel e a banda a 1167 cm^{-1} deslocou-se para 1187 cm^{-1} , atribuída a deformação C-H benzóica (117,122).

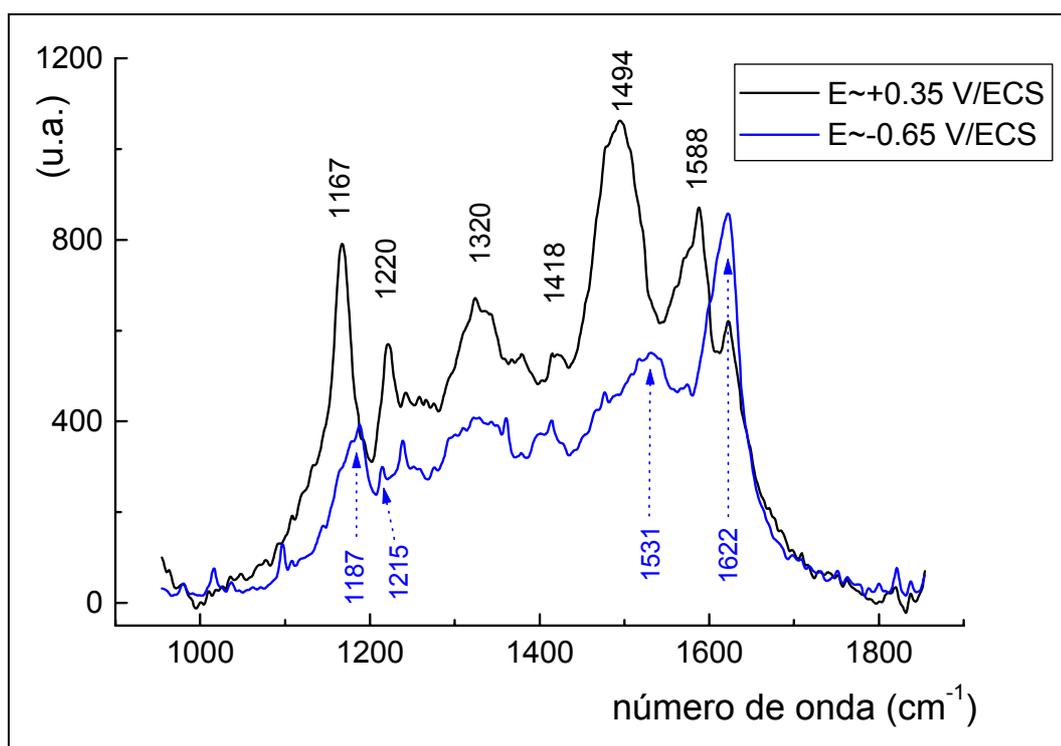


Figura 95 – Espectro Raman *in situ* de um filme de PDAN-1,5/PAni obtido sobre eletrodo de Fe durante 105 minutos a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $+0,35$ e $+0,95\text{ V/ECS}$ e mantido em solução K_2SO_4 $0,1\text{ M}$ a pH 4 acidificado com H_2SO_4 para $E \sim +0,35\text{ V/ECS}$ (na situação onde o filme protege anodicamente o eletrodo) e $E \sim -0,65\text{ V/ECS}$ (após que a passivação anódica oferecida pelo PIC cessou). $\lambda_{\text{exc}} = 514,5\text{ nm}$.

Os espectros apresentados acima mostram claramente que enquanto protege, o filme de PDAN-1,5/PAni permanece no seu estado oxidado e que o fim da passivação anódica do Fe ocorre quando o filme passa ao seu estado reduzido, situação em que ele é isolante (Figura 5) e não apresenta mais o par redox dentro da faixa de potenciais onde ocorre a passivação do Fe neste meio.

Adicionalmente estes espectros reforçam a hipótese de que a camada externa do PDAN-1,5/PAni é constituída majoritariamente por PANi, já que os espectros

Raman são obtidos na superfície do filme, como demonstrado no esquema apresentado na Figura 84.

4.3.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para melhor se compreender o mecanismo de proteção contra a corrosão do Fe pelos PICs em questão, uma técnica poderosa é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (3). Em função disso, foram feitos ensaios com os eletrodos de Fe nu e cobertos com os respectivos filmes de PANi e PDAN-1,5/PAni durante o período em que os PICs estiveram atuando sobre o metal e após o fim da passivação oferecida.

O espectro de impedância eletroquímica obtido quando um eletrodo de Fe coberto por um filme de PANi ou PDAN-1,5/PAni é mergulhado na solução corrosiva (Figura 96) apresenta três regiões distintas: um arco em alta frequência, uma reta com inclinação $\pi/4$ em médias frequências e uma reta vertical ascendente no limite de baixas frequências.

A partir das características do semicírculo a altas frequências (capacitância calculada de $\sim 2,5 \cdot 10^{-6}$ F/cm²) pode-se atribuí-lo a um processo interfacial de transferência de cargas entre o filme de PIC e o eletrodo. (123,124). Já a reta a 45° na região em médias frequências representa o comportamento clássico de uma difusão iônica, que é devida ao transporte dos íons dopantes HSO₄⁻ dentro do filme (123,124). O fato de observar-se no limite de baixas frequências uma reta vertical ascendente mostra que esta difusão é bloqueada em uma das extremidades do sistema (interface filme/eletrodo) (3,123,124).

O valor da capacitância calculada nos arcos a altas frequências ($\sim 2,5 \cdot 10^{-6}$ F/cm²) é menor que o correspondente da dupla camada (da ordem de $50 \cdot 10^{-6}$ F/cm²), o que indica uma inibição do processo de transporte de carga, provavelmente pela existência do filme.

Estes resultados são coerentes com os apresentados anteriormente e corroboram a hipótese da passivação anódica do Fe pelos filmes de PANi e PDAN-1,5/PAni, na medida em que a transferência de cargas e a difusão observados são concordantes com o fenômeno de redução/dedopagem do PIC para a manutenção do potencial a valores onde a camada de óxidos férricos passivantes é preservada.

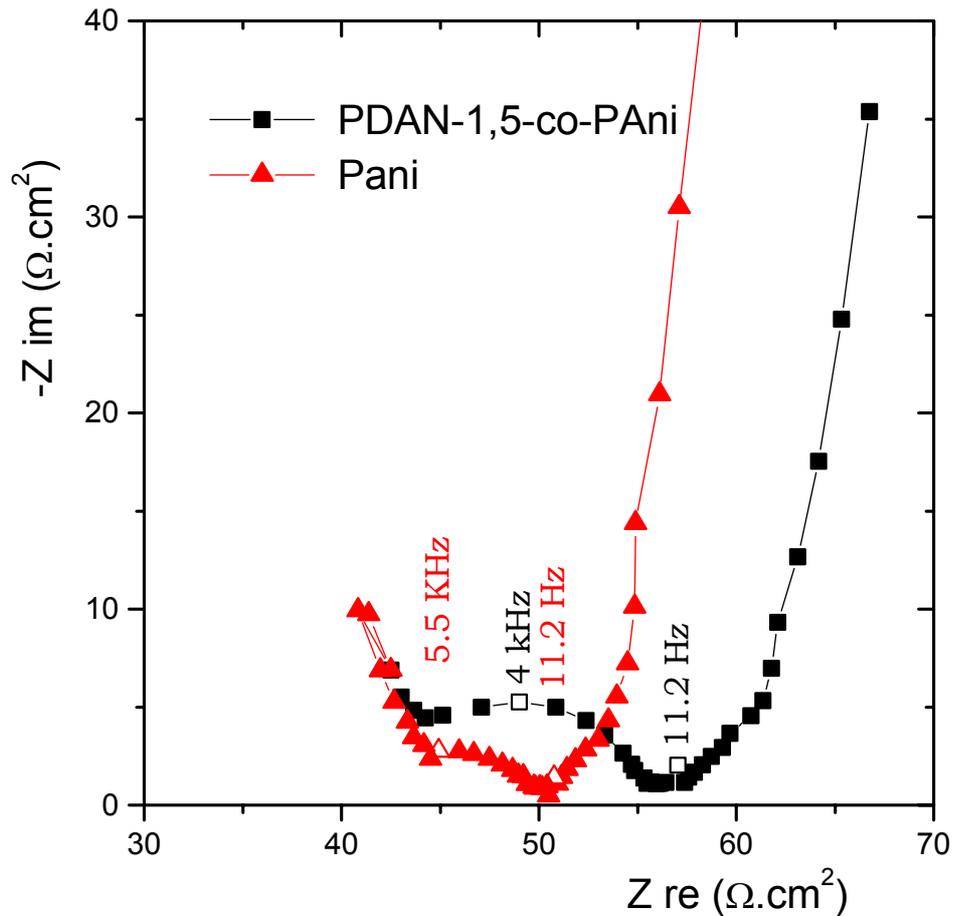


Figura 96 – Espectros de impedância na representação de Nyquist entre 0,01 e 100.000 Hz obtidos com um filme de **a)** PDAN-1,5/PAni e **b)** PAni sobre eletrodo de Fe durante 105 minutos e 30 minutos respectivamente a 50 mV.s^{-1} entre +0,35 e +0,95 V/ECS e mantidos em solução K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 no potencial de circuito aberto.

Os espectros de impedância dos mesmos eletrodos acima, quando a proteção oferecida pelos PIC cessou, são apresentados abaixo na Figura 97, juntamente com o espectro de impedância do Fe nu no seu potencial de corrosão.

Para os dois espectros, onde os filmes de PIC presentes sobre o Fe estão dedopados/reduzidos, não observa-se mais a presença das três regiões vistas anteriormente para os filmes dopados/oxidados. Ao invés disso, arcos com valores de resistência da ordem de $1\text{K } \Omega.\text{cm}^2$ são observados. Comportamento similar é observado para um eletrodo de Fe nu, com um arco com valores de resistência da ordem de $5\text{K } \Omega.\text{cm}^2$. Estes espectros mostram que o processo de corrosão está já instalado nos eletrodos quando o potencial cai para valores da ordem do potencial de corrosão do Fe.

As frequências características dos arcos do PDAN-1,5/PAni, da PAni e do Fe nu são respectivamente 3,26, 7,4, 0,18 Hz e as capacitâncias calculadas são respectivamente $4,0 \cdot 10^{-5}$, $2,7 \cdot 10^{-5}$ e $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ F/cm}^2$.

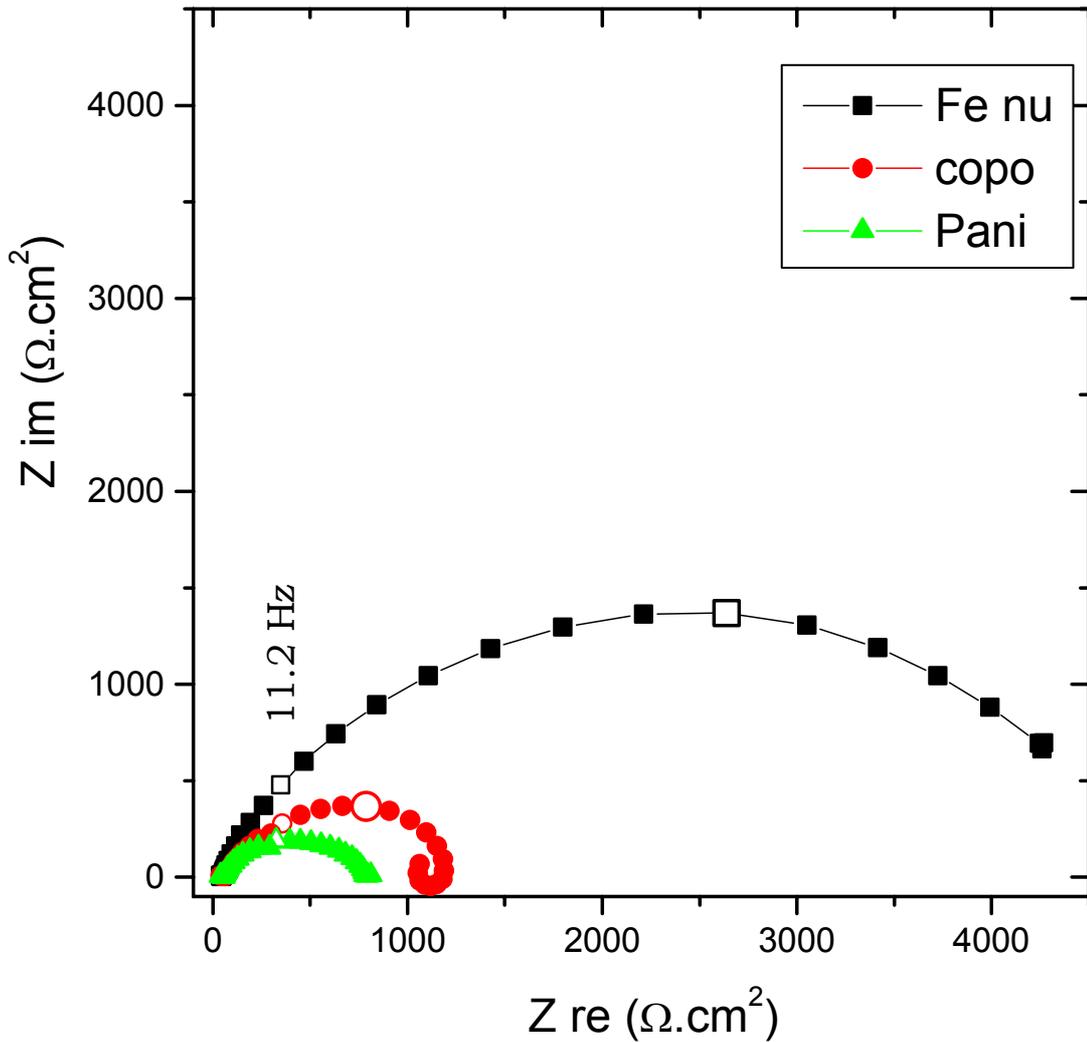


Figura 97 – Espectros de impedância na representação de Nyquist entre 0,01 e 100.000 Hz obtidos com um filme de PDAN-1,5/PAni e com um filme de PAni sobre eletrodo de Fe durante 105 minutos e 30 minutos respectivamente a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS, mantidos em solução K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 no potencial de circuito aberto, após o fim da passivação ($E \sim -0,65 \text{ V/ECS}$) e de um eletrodo de Fe nu.

Quando realiza-se os ensaios de impedância para um eletrodo de Fe coberto com um filme de PDAN-1,5, mergulhando-se o eletrodo já no seu potencial de passivação (+0,37V/ECS), o espectro (Figura 98) apresenta-se diferentemente que para os filmes de PDAN-1,5 e PDAN-1,5/PAni, coerentemente com a ausência de passivação anódica que este filme proporciona ao Fe neste meio. O espectro de impedância quando se abandona o mesmo eletrodo no seu potencial de circuito aberto ($\sim -0,65 \text{ V/ECS}$), apresentado na mesma figura, tem comportamento similar a um eletrodo nu deste mesmo metal (Figura 97).

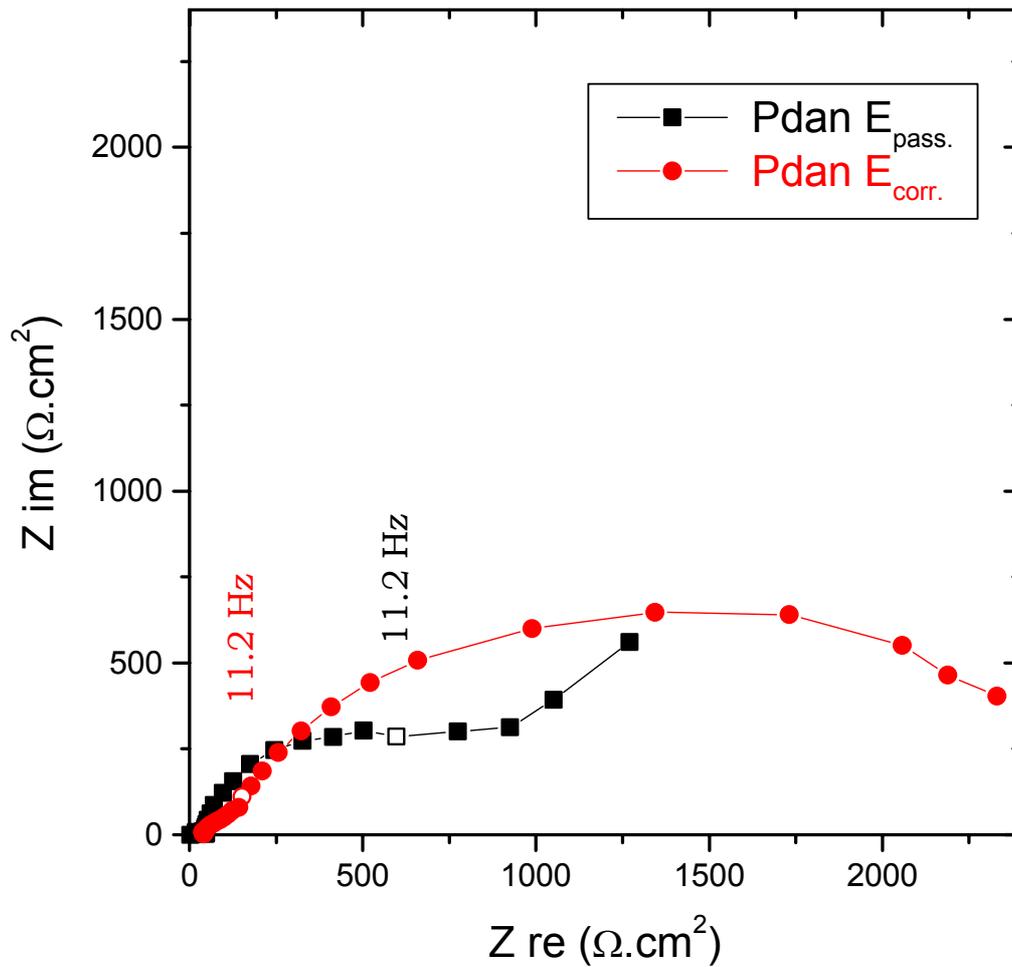


Figura 98 - Espectros de impedância na representação de Nyquist entre 0,01 e 100.000 Hz obtidos com um filme de PDAN-1,5 sobre eletrodo de Fe (30 minutos a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ entre +0,35 e +0,95 V/ECS), mantido em solução K_2SO_4 0,1 M a pH 4 acidificado com H_2SO_4 no potencial de +0,37 V/ECS e no potencial de corrosão do Fe ($\pm -0,65\text{V/ECS}$).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentada a elaboração de filmes de polímeros sobre aço carbono e ferro através da oxidação de naftilaminas substituídas por um grupo funcional (-OH, NH₂) e de compósitos poli(1,5-diaminonaftaleno)/polianilina. As estruturas dos filmes foram caracterizados por diferentes técnicas como FTIR, XPS, MEV, AFM.

No caso do poli(5-amino-1-naftol) ki(PAN-5,1) foi igualmente realizada a síntese por via química. O PAN-5,1 obtido por esta via apresenta as mesmas propriedades eletroquímicas que o polímero sintetizado eletroquimicamente. Por outro lado, o polímero químico apresenta uma massa molecular menor se comparado ao eletroquímico e a sua solubilidade permite obter filmes estáveis sobre diferentes substratos metálicos.

Um novo processo pode ser utilizado quando se deseja realizar a eletropolimerização por método potenciostático ou potenciodinâmico em meio aquoso ácido sobre eletrodos de metal oxidável passivável sem a dissolução do eletrodo, através de sua pré-polarização num valor de potencial onde o metal é passivável, antes de sua introdução no eletrólito.

São obtidos sobre eletrodos de aço carbono filmes de PAN-5,1, PDAN-1,5, PANi e filmes compósitos PDAN-1,5/PANi com propriedades químicas e eletroquímicas equivalentes as dos filmes obtidos sobre eletrodos inertes de Pt e de carbono vítreo. Os filmes de PAN-5,1 e de PDAN-1,5 apresentam uma diminuição da dissolução do aço AISI 1010 numa solução HCl 0,1M + NaCl 0,4M.

Foram obtidos eletroquimicamente sobre eletrodos de Fe em meio aquoso ácido o PDAN-1,5 e a PANi com as mesmas estruturas que quando a síntese é efetuada sobre eletrodos inertes (Pt, carbono vítreo). O filme de PDAN-1,5 é compacto, homogêneo, aderente a superfície do eletrodo e extremamente delgado. Por outro lado, o filme de PANi é espesso, apresenta um aspecto globular porém não é aderente.

Para combinar as propriedades dos filmes de PDAN-1,5 e de PANi, a eletrosíntese a partir destes 2 monômeros produziu um compósito PDAN-1,5/PANi que é formado sobre o eletrodo em camadas sucessivas: inicialmente uma camada predominantemente de PDAN-1,5 e uma segunda camada sobre esta primeira camada, predominante em PANi. As características espectroscópicas e eletroquímicas sustentam estes resultados.

O filme de PANi e o filme do compósito(PDAN-1,5/PANi) apresentaram uma passivação anódica do Fe em meio sulfato em pH 4. O filme de polímero durante sua

redução mantém a camada de óxidos de ferro que é passivante. O tempo de passivação do compósito é dez vezes superior a da PANi sozinha.

Os mecanismos deste fenômeno devem ainda ser elucidados. A hipótese plausível é a morfologia particular de um filme em dupla camada, a primeira na interface metal-polímero é compacta, homogênea e aderente (predominantemente em PDAN-1,5). A segunda camada é mais espessa e é predominantemente PANi. A primeira camada poderia apresentar um efeito barreira reduzindo a área do eletrodo exposta ao eletrólito e a segunda camada atuaria por passivação anódica, mantendo o potencial do sistema em valores onde a camada de óxidos passivante é preservada.

As perspectivas futuras deste trabalho são:

Verificar as possibilidades de aplicação do PAN-5,1 obtido por via química associado a sua estabilidade a ciclagem repetitiva;

No caso do filme compósito PDAN-1,5/PAni, elucidar o papel do PDAN-1,5 na melhoria da proteção;

Otimizar as condições da síntese do PDAN-1,5/PAni sobre Fe e suas ligas para melhorar as propriedades dos filmes como aderência e compacidade;

Estudar as propriedades protetoras do PDAN-1,5/PAni contra a corrosão do Fe e suas ligas em meios corrosivos diversos;

Estudar a eletrosíntese de outras naftilaminas substituídas com outros grupos funcionais que poderiam conduzir a filmes condutores mais espessos e que assegurem uma melhor proteção.

6 BIBLIOGRAFIA

- 1 - Meneguzzi, A., "Caracterização do poli(5-amino 1-naftol) obtido por síntese eletroquímica sobre aço carbono 1010 e por síntese química. Estudo das propriedades protetoras contra a corrosão". Porto Alegre, 1997. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Ufrgs.
- 2 - Pourbaix, M.*et al* , "Atlas D'Equilibres Electrochimiques", Gauthier-Villars & Cie, Paris, 1963.
- 3 - Lu, W-K.; Basak, S.; Elsenbaumer, RL.; "Corrosion Inhibition of Metals by Conductive Polymers"; Handbook of Conducting Polymers; (Ed.: T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds); Marcel Dekker, New York (1998).
- 4 - Gentil, V., "Corrosão", LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 3 edição, 1994.
- 5 - Panossian Z., "Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas", Volume I, IPT, São Paulo, SP, 1 edição, 1993.
- 6 - Gentil, V., "Proteção catódica", IEC – Instalação e Engenharia de Corrosão LTDA, 1977, RJ, RJ.
- 7 - Edeleanu C., Metallurgia, 50, 113, 1954.
- 8 - Chiang, C.K., Fincher. C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G., "Electrical-Conductivity In Doped Polyacetylene". Physical Review Letters, 39: (17), 1098-1101, 1977.
- 9 - Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., "Synthesis Of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives Of Polyacetylene, (CH)X", Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications, (16), 578-580, 1977.
- 10 - Ohsaka, T., Ohnuki, Y., Oyama, N., Katagiri, G., Kamisako, K., "IR absorption spectroscopic identification of electroactive and electroinactive polyaniline films prepared by the electrochemical polymerization of aniline"., J. Electroanal. Chem., 161, 399-405, 1984.
- 11 - DeBerry, D.W.; "Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steel with an Electroactive Coating".; J. Electrochem. Soc., 132,5, 122-126, 1985.

-
- 12 - Genies, E.M., Tsintavis, C.; "Redox Mechanism and Electrochemical Behavior of Polyaniline Deposits"; J. Electroanal. Chem., 195, 109-128, 1985.
- 13 - Stilwell, D.E., Park, S-M.; "Electrochemistry of Conductive Polymers II- Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline", J. Electrochem. Soc., 135, 9, 2254-2262, 1988.
- 14 - Stilwell, D.E., Park, S-M.; "Electrochemistry of Conductive Polymers IV- Electrochemical studies on polyaniline degradation, Product Identification and coulometric studies", J. Electrochem. Soc., 135, 10, 2497-2502, 1988.
- 15 - Pham, M.C., Moslih, J., Lacaze, P-C., "New Conducting Films by Electrochemical oxidation of 1-Naphthol, In-situ MIRFTIRS Study of the Electropolymerisation Mechanism". J. Electroanal. Chem. 278, 415-423, 1990.
- 16 - Huang, W-S., Humphrey, D.B., MacDiarmid, A.G.; "Polyaniline, a Novel Conducting Polymer", J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1, 82, 2385, 1986.
- 17 - Brahma, S.K., "An observation on vibrational behavior of undoped and doped poly(aniline) prepared by electrochemical polymerization of aniline", Solid, State Communications, 57, 8, 673-675, 1986.
- 18 - Angelopoulos M.; Ray A.; Mac Diarmid A.G.; Epstein A.J.; "Polyaniline, Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity", Synth. Met., 21, 21, 1987
- 19 - Zotti, G., Cattarin, S., Comisso, N., "Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline . The role of anions in the polymerization mechanism", J. Electroanal. Chem., 239, 387-396, 1988.
- 20 - Li, Y.; Yan, B.; Yang, J.; Cao, Y.; Qian, R.; "Spectroelectrochemical studies of polyaniline", Synth. Met., 25, 79, 1988.
- 21 - Genies, E.M., Lapkowski, M., "Electrochemical in situ EPR evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline", J. Electroanal. Chem., 236, 199-208, 1987
- 22 - MacDiarmid, A.G., Epstein, J.A., "Polianilines; a novel class of conducting polymers", Faraday Discussions of the Chemical Society, 88, 317-331, 1989.
- 23 - Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., "Polyaniline: A historical survey", Synth. Met., 36, 139-182, 1990.
- 24 - Armes, S.P., "Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution"., Synth. Met., 20, 365-371, 1987.

-
- 25 - Asavapiriyant, S., Chandler, G.K., Gunawardena, C.A., Pletcher, D.; "The Electrodeposition of Polypyrrole films from aqueous solutions"; J. Electroanal. Chem., 177, 229-244, 1984.
- 26 - Asavapiriyant, S., Chandler, G.K., Gunawardena, C.A., Pletcher, D.; "The Electrodeposition of Poly-n-Methyl Polypyrrole films from aqueous solutions"; J. Electroanal. Chem., 177, 245-251, 1984.
- 27 - Downard, A.J., Pletcher, D.; "The Influence of Water on the Electrodeposition of Polypyrrole in Acetonitrile"; J. Electroanal. Chem., 206, 139-145, 1986.
- 28 - Ko, J.M., Rhee, H.W., Park, S.M., Kim, C.Y., "Morphology and electrochemical properties of polypyrrole films prepared in aqueous and nonaqueous solvents", J. Electrochem. Soc., 137, 3, 905-909, 1990.
- 29 - Hülser, P., Bech, F., "Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminium from aqueous electrolyte", J. of Applied Electrochem, 20, 596-605, 1990.
- 30 - Ferreira, C.A., Aeyach, S., Delamar, M. and Lacaze, P.C.; "Electropolymerisation of pyrrole on Fe and Pt electrodes in methanol and acetonitrile. Evidence of weak cohesive interfacial layers resulting from accumulation and decomposition of the supporting electrolyte"; Surf. Interf. Anal. 20, 749, 1993.
- 31 - Ferreira CA, Aeyach S, Delamar M, Lacaze PC., "Electropolymerization of Pyrrole on Iron Electrodes - Influence of Solvent and Electrolyte on the Nature of the Deposits" *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 1990, 284: (2), 351-369.
- 32 - Arias, A. C., Hummelgen, I. A., Meneguzzi, A., Ferreira, C.A., "A Conjugated Polymer-Based Voltage-Regulator Device, *Advanced Materials*", 9, 972-974, 1997.
- 33 - Lenz, D.M., Schultz, M.E. Ferreira, C.A. " Metallization of plastics by using conducting polymers", J. Polym. Engin., 16, 295, (1996/97).
- 34 - Meneguzzi, A., Pham, M.C., Ferreira, C.A., Lacroix, J.C., Aeyach, S., Lacaze, P.C., "Electroactive poly(aromatic amine) films deposited on mild steel"., *Synth. Met.*, 102, 1390-1391, 1999.
- 35 - Kinlen, P.J., Silverman, D.C., Jefreys, C.R., "Corrosion protection using polyaniline coating formulations"., *Synth. Met.*, 85, 1327-1332, 1997.
- 36 - Wei, Y., Tang, X., Sun, Y., "a study of the mechanism of aniline polymerization", *Journal of polymer Science, part A, polymer Chemistry*, 27, 2385-2396, 1989.
- 37 - Antelman, M.S., "The Encyclopedia of chemical electrode potentials", Plenum, New York, 1982.

-
- 38 - Rabek, J.F., Lucki, J., Kereszti, H., Krische, B., Qu, B.J., Shi, F.W., "Polymerization of pyrrole on polyether, polyester and polyetherester-iron(III) chloride coordination complexes", *Synth. Met.*, 45, 335-351, 1991.
- 39 - Kovac, S., Sak-Bosnar, M., Budimir, M.V., "The application of zero-current potentiometry in chemical synthesis and characterization of polypyrrole using electrochemical sensors"., *Synth. Met.*, 39, 359-365, 1991.
- 40 - Pham, M.C.; Mostefai, M., Lacaze, P.C., "Synthesis and characterization of electrodes modified by poly(1-naphthol) films doped with heteropolyanions", *Synth. Met.*, 52, 305-317, 1992.
- 41 - Pham, M.C., Moslih, "An *in situ* infrared study of the electrochemical doping-undoping process of poly(1-naphthol) film"., *Synth. Met.*, 39, 109-115, 1990.
- 42 - Pham, M.C., Moslih, Barbero, C.; Haas, O., "Influence of the cation size on the charge compensation process in poly(1-naphthol) coated electrodes – Multiple internal reflection FTIR spectroscopy (MIRFTIRS) and probe beam deflection (PBD) study", *J. Electroanal. Chem.*, 316, 143-154, 1991.
- 43 - Pham, M.C., Moslih, J., Lacaze, P-C., "Electrochemical Oxidation of 2-Naphthol, In-situ MIRFTIRS Study of the Mechanism and the film structure". *J. Electroanal. Chem.* 303, 297-305, 1991.
- 44 - Pham, M.C., Moslih, J., Lacaze, P-C., "Synthesis and characterization of modified electrodes by electrochemical oxidation of naphthols in various electrolytic solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 138,2, 449-454, 1991.
- 45 - Pham, M.C., "Synthesis and characterization of modified electrodes by electrochemical oxidation of naphthols in various electrolytic solutions", *Current Topics in Electrochemistry*, 2, 107-129, 1993.
- 46 - Pham, M.C., Mostefai, M., Lacaze, P-C., Dao, L.H., "A novel conducting polymer film by electrochemical oxidation of 5-amino 1-naphthol in organic and aqueous solution", *Synth. Met.*, 68, 39-47, 1994.
- 47 - Pham, M.C. ; Lacaze, P.C. ;Genoud, F.; Dao, L.H. ; Nyguyan,M.; "Electrosynthesis and Characterization of a Novel Polymer Film from 2-Naphthol", *J. Electrochem. Soc.*, 140, 912, 1993
- 48 - Pham, M.C., Bouallala, S., Lé, L. A., Dang, V.M., Lacaze, P-C., "Study of a heteropolyanion-doped poly(5-amino 1-naphthol) film electrode and its catalytic activity". *Electrochim. Acta*, 42, 3, 439-447, 1997.

-
- 49 - Lacroix, J.C. ;Mostefai, M.; Havard, G.; Pham, M.C.; Doucet, J.P.; Feilleaubeis, E.J.; Lacaze, P.C., "Approche du mécanisme d'électropolymérisation du 5-amino2-naphthol par le modèle des orbitales frontières", P.C.; New J. Chem, 19, 47, 1995.
- 50 - Mostefai, M.; Lacroix, J.C.; Havard, G.; Pham, M.C.; Doucet, J.P.; Feilleaubeis, E.J.; Lacaze, P.C., "Approche du mécanisme d'électropolymérisation du 1-naphthol par le modèle des orbitales frontières", P.C.; New J. Chem, 19, 979-988, 1995.
- 51 - Pham, M.C., Mostefai, M., Simon, M., Lacaze, P-C., "Electrochemical synthesis and study of poly(5-amino 1-naphthol) film in aqueous and organic media", Synth. Met., 63, 7-15, 1994.
- 52 - Barbero, C.; Haas, O.; Mostefai, M.; Pham, M.C.; "Ion Exchange in Poly 5-amino 1-naphthol probe Beam Deflection and Multiple Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies", J. Electrochem. Soc., 1995, 142, 1829.
- 53 - Pham, M.C.; Mostefai, M.; Lacaze, P.C.; Dao, L.H.; "A novel conducting polymer film by electrochemical oxidation of 5-amino 2-naphthol in organic and aqueous solution", Synth.Met., 1994, 68, 39.
- 54 - Pham, M.C., Oulahyane, M., Mostefai, M., Chehimi, M.M., "Multiple internal reflection FT-IR spectroscopy (MIRFTIRS), study of the electrochemical synthesis and the redox process of poly(1,5-diaminonaphthalene)"., Synth. Met, 93/2, 89-96, 1998.
- 55 - MOSTEFAI, M.; "Les poly(amino-naphthol): une nouvelle famille de polymères conducteurs synthétisés par voie électrochimique. Etude des mécanismes d'électropolymérisation, des propriétés physico-chimiques et des processus de dopage-dédopage". Paris,1995, 210p. Tese de Doutorado, Université Paris 7 - Denis Diderot.
- 56 - OULAHYANE, M.; "Electrodes modifiées par des films de polymères obtenus par électropolymérisation des dérivés du diaminonaphtalène. Propriétés électrocatalytiques. Application en capteur ampérométrique de l'acide ascorbique" Paris,1998, 162p. Tese de Doutorado, Université Paris 7 - Denis Diderot.
- 57 - Ohsaka, T.; Ohba,M.; Sato, M.; Oyama, N.; Tanaka, S.; Nakamura, S.; "Formation of a novel electroactive film by electropolymérisation of 5-amino 1-naphthol", J. Electroanal. Chem., 1991, 300, 51.
- 58 - Pham, M.C., Adami, F., Lacaze, P.C., Doucet, J.P., Dubois, J.E., "in situ investigation of the film growth mechanism using multiple internal reflection fourier transform infrared spectroscopy (MIRFTIRS), Part I, behaviour of iron and platinum electrodes in alkaline methanolic solution, J. Electroanal. Chem., 201, 413-421, 1986.

-
- 59 - Ferreira, C.A., Zaid, B., Aeiyaeh, S., Lacaze, P.C., "Strongly adherent polypyrrole coatings obtained by electropolymerization of pyrrole on oxidizable metals in aqueous electrolytic media. II. Zinc and zinc coated steel"., *Organic Coatings*, P.C. Lacaze (editor), AIP Conference Proceedings 354, New York, 159-164, 1995.
- 60 - Nguyen, T.D., Camalet, J-L., Lacroix, J-C., Aeiyaeh, S., Pham, M.C., Lacaze, P-C., "Polyaniline electrodeposition from neutral aqueous media: Application to the deposition on oxidizable metals"., *Synth. Met.*, 102, 1388-1389, 1999.
- 61 - Meneguzzi, A., Ferreira, C.A., Pham, M.C., Delamar, M., Lacaze, P.C., Electrochemical synthesis and characterization of poly(5-amino-1-naphthol) on mild steel electrodes for corrosion protection., *Electrochim. Acta*, 44, 2149-2156, 1999.
- 62 - Deslouis, C., Keddam, M., "Les polymères conducteurs dans la lutte anticorrosion", *Lettres de Sciences Chimiques*, 69, 09-12, 1999.
- 63 - Beck, F., Haase, V., Schrötz, M., "Polyheteroaromatic layers on commodity metals (CIPL) – Passivation, corrosion protection"., *Organic Coatings*, P.C. Lacaze (editor), AIP Conference Proceedings 354, New York, 115-134,1995.
- 64 - Wessling, B., "Passivation of metals by Coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes"., *Advanced Materials*, 6, 226-228, 1994.
- 65 - Beck, F., Barsch, U., Michaelis, R., "Corrosion of conducting polymers in aqueous media", *J. Electroanal. Chem.*, 351, 169-184, 1993.
- 66 - Ahmad, N., MacDiarmid, A.G., "Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers"., *Synth. Met.*, 78, 103-110, 1996.
- 67 - Krstajic, V.N., Grgor, B.N., Jovanovic, S.M., Vojnovic, M.V., "Corrosion protection of mild steel by polypyrrole coatings in acid sulfate solutions"., *Electrochim. Acta*, 44, 1685-1691, 1997.
- 68 - Karas, M., Bachmann, D., Hillenkamp, F., "Advances in Mass Spectrometry", Part B, J.F.J. Todd (ed), Wiley, Chichester, 1986.
- 69 - Karas, M., Bahr U, Ingendoh A, Et Al., "Principles And Applications Of Matrix-Assisted Uv Laser Desorption Ionization", *Mass-Spectrometry, Anal Chim Acta* 241 (2), 175-185, 1990.
- 70 - Vogel, A.J. "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", 3rd, Longman, London, 1961.
- 71 - Arias, A., Toniolo, N.K., Kuromoto, K., C., Hummelgen, I. A., Meneguzzi, A., Ferreira, C.A., "A Voltage-Regulator Device Constructed Using Poly(5-amino 1-

naphthol)", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 12-18 July 1998, 115, Montpellier, France.

72 - G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, second edition, Willey, New York, 1994.

73 - Stewart, J.E., "Vibrational Spectra of Primary and secondary aliphatic Amines", *The j. of. Chem Phis.*, 30, 5, 1259-1265, 1959.

74 - Chevalier, J.W., Bergeron, J.Y., Dao, L.H., "Synthesis, Characterization and properties of Poly(N-alkylanilines)", *Macromolecules*, 25,13, 3325-3331, 1992.

75 - Dilks, A., "Electron Spectroscopy; Theory, techniques and Applications", vol. 4, Academic Press, London, 1981.

76 - Chastain, J., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minneapolis, Minnesota, 1992.

77 - Tan, K.L., Kang, E.T., Neoh, K.G., "X-ray, Photoelectron Spectroscopy Studies of Charge Transfer Interactions in Electroactive Polyaniline", *Pol. For Advanced Technol.*, 5, 171-177, 1994.

78 - Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, K.L., "X-Ray, Photoelectron Spectroscopy Studies Electroactive Polymers", *Advanced in Pol Sci.*, 106, 137-190, 1993.

79 - Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, K.L., Tan, T.G., *Synth. Met.*, 46, 227-233, 1992.

80 - Adams, P.N., Monkman, A.P., Apperley, D.C. "A Comparison Of The Molecular-Weights Of Polyaniline Samples Obtained From Gel-Permeation Chromatography And Solid-State N-15 Nuclear-Magnetic-Resonance Spectroscopy", *Synth. Met.*, 55: (1) 725-730, 1993.

81 - Adams, P.N., Monkman, A.P., Apperley, D.C. "A Comparison Of The Molecular-Weights Of Polyaniline Samples Obtained From Gel-Permeation Chromatography And Solid-State N- -Spectroscopy", *Polymer*, 34, (2), 328-332, 1993.

82 - J.L. Camalet, *Electrodéposition de Films Polyaniline sur Electrodes de Fer et Zinc. Caractérisation et Evaluation de Leurs Propriétés Anticorrosion*, Ph.D. Thesis, Université Paris 7-Denis Diderot. Paris, 1996, 305 pages.

83 - Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiych, S., Chane-Ching, K., Lacaze, P.C. "Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium", *Synth. Met.*, 93: (2), 133-142, 1998.

-
- 84 - Bernard, M.C., Hugot-Le Goff, A., Joiret, S., Dinh, N.N., Toan, N.N., "Polyaniline layer for iron protection in sulfate medium" *J. Electrochem. Soc.* 146: (3), 995-998, 1999.
- 85 - Mengoli, G., Musiani, M.M., "Protective coatings on iron by anodic oxidation of phenols in oxalic acid medium", *Electrochim Acta*, 31, 2, 201-210, 1986.
- 86 - Beck, C.K., Michaelis, R., Shloten, F., Zinger, B., "Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid", *Electrochim. Acta*, 39, 2, 229-234, 1994.
- 87 - Bernard, M-C., Hugot-LeGoff, A., Joiret, S., "Polyaniline layer for iron protection in sulfate medium", *Synth. Met.*, 102, 1383-1384, 1999.
- 88 - Haase, V., Beck, F., "Electrodeposition of N-substituted polypyrroles on iron and the CIPL strategy", *Electrochim. Acta*, 39, 8/9, 1195-1205, 1994.
- 89 - Grgur, B.N., Krstajic, N.V., Vojnovic, M.V., Lacnjevac, C., Gajic-Krstajic, Lj., "The influence of polypyrrole films on the corrosion behavior of iron in acid sulfate solutions", *Progress in Org. Coatings*, 33, 1-6, 1998.
- 90 - Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaeh, S., Chane-Ching, K., Lacaze, P.C. "Electrodeposition of polyaniline on mild steel in a two step process", *Synth. Met.*, 102, 1386-1387, 1999.
- 91 - Kalaji, M., Nyholm, L., Peter, L.M., "Chronopotentiometric Studies Of Polyaniline Films", *J. Electroanal. Chem.*, 325: (1-2), 269-284, 1992.
- 92 - Lee, J-W., Park, D-S., Shim, Y-B., Park, S-M., "Electrochemical Characterization of poly(1,8-diaminonaphthalene): A functionalized polymer", *J. Electrochem. Soc.*, 139, 12, 3507-3514, 1992.
- 93 - Azzem, M.A., Yousef, U.S., Limosin, D., Et Al. "Electropolymerization Of 1,5-Diaminonaphthalene In Acetonitrile And In Aqueous-Solution", *Synth. Met.* 63: (1) 79-81, 1994.
- 94 - Jin, C.S., Shim, Y.B., Park, S.M., "Electropolymerization Acid Spectroelectrochemical Characterization Of Poly(1,5-Diaminonaphthalene)", *Synth. Met.* 69: (1-3), 561-562, 1995.
- 95 - Abdel-Azzem. M., Yousef, U.S., Pierre, G. "A cyclic voltammetric and coulometric study of a modified electrode prepared by electrooxidative polymerization of 1,5-diaminonaphthalene in aqueous acidic medium, *Eur. Polym. J.*, 34: (5-6), 819-826, 1998
- .

-
- 96 - Jackowska, K., Bukowska, J., Jamkowski, M., "Synthesis, Electroactivity And Molecular-Structure Of Poly(1,5-Diaminonaphthalene)", J. Electroanal. Chem., 388 (1-2), 101-108, 1995.
- 97 - Azzem, M.A., Yousef, U.S., Limosin, D., et al., "Electro-oxidative oligomerization of 1,5-diaminonaphthalene in acetonitrile medium". J. Electroanal. Chem. 417: (1-2), 163-173, 1996.
- 98 - Jackowska, K., Skompska, M., Przymuska, E., "Electro-oxidation of 1,5 and 1,8 diaminonaphthalene: An RDE study", J. Electroanal. Chem. 418: (1-2) 35-39, 1996.
- 99 - Pham MC, Oulahyane M, Mostefai M, et al. "Electrosynthesis and in situ Multiple Internal Reflection FTIR spectroscopic (MIRFTIRS) study of poly(1,5-diaminonaphthalene)" Synth. Met., 84 (1-3), 411-412, 1997.
- 100 - Shim. YB., Park. J.H., "Humidity sensor using chemically synthesized poly(1,5-diaminonaphthalene) doped with carbon", J. Electrochem. Soc. 147: (1) 381-385, 2000.
- 101 - Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., "Electrochemical Reactions Concerned With Electrochromism Of Polyaniline Film-Coated Electrodes", J. Electroanal. Chem. 177 (1-2), 281-291, 1984.
- 102 - Shim, Y.B., Won, M.S., Park, S.M., "Electrochemistry of Conductive Polymer VIII, In Situ Spectroelectrochemical Studies of polyaniline Growth mechanisms", J. Electrochem. Soc., 137, 538-544, 1990.
- 103 - Ye, S., Besner, S., Dao, L.H., Vijh, A.K., "Electrochemistry of poly(aniline-co-N-Butylaniline) copolymer: comparison with polyaniline and poly(N-butylaniline)", J. Electroanal. Chem., 381, 71-80, 1995.
- 104 - Bernard, M-C., Hugot-Le Goff, A., Bich, V.T., Zeng, W., "Study by optical multichannel analysis of the electrochromic phenomena in polyaniline doped with camphorsulfonic acid", Synth. Met., 81, 215-219, 1996.
- 105 - Yang, :H., Bard, A.J., "The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solution", J. Electroanal. Chem., 339, 423-449, 1992.
- 106 - Wudl, F., Angus Jr., R.O., lu, F.L., Allemand, M., Vachon, D.J., Nowak, M., Liu, Z.X., Heeger, A.J., " Poly(*p*-phenyleamineimine): Synthesis and comparison to polyaniline", J. Am. Chem. Soc., 109, 3677-3684, 1987.
- 107 - Habib, M.A., Maheswari, S.P., "Electrochromism of polyaniline: An in situ FTIR study", J. Electrochem. Soc., 136, 1050-1053, 1988.

-
- 108 - Ye, S., Do, N.T., Dao, L.H., Vijh, A.K., "Electrochemical preparation and characterization of conducting copolymers: poly(aniline-co-N-butylaniline), Synth. Met., 88, 65-72, 1997.
- 109 - Osaka, T., Kakajima, T., Shiota, K., Momma, T., "Electroactive polyaniline film deposited from nonaqueous media", J. Electrochem. Soc., 138, 2853-2858, 1991.
- 110 - Storrier, G.D., Colbran, S.B., Hibbert, D.B., "Chemical and electrochemical syntheses, and characterization of poly(2,5-dimethoxyaniline)(PDMA): a novel, soluble, conducting polymer", Synth. Met., 62, 179-186, 1994.
- 111 - Barbero, C., Kötz, R., Kajali, M., Nyholm, L., Peter, L.M., "Ion exchange and memory effects in polyaniline", Synth. Met., 55-57, 1545-1551, 1993.
- 112 - Glarum, S.H., Marshall, J.H., "The In situ ESR and Electrochemical Behavior of Poly(aniline) Electrode Film", J. Electrochem. Soc , 134, 9, 2160-2165, 1987.
- 113 - Yamada, K., Teshima, K., Kobayashi, N., Hirohashi, R., "Electropolymerization of aniline derivatives in non-aqueous solution without a proton donor", J. Electroanal. Chem, 394, 71-79, 1995.
- 114 - Ruckenstein, E., Sun, Y., "Polyaniline-containing electrical conductive composite prepared by two inverted emulsion pathways", Synth. Met. , 74, 107-113, 1995.
- 115 - Snauwaert P, Lazzaroni R, Riga J, Verbist Jj, Gonbeau D "A Photoelectron Spectroscopic Study Of The Electrochemical Processes In Polyaniline", J. Chem. Phys. 92 (4) 2187-2193, 1990.
- 116 - Snauwaert P, Lazzaroni R, Riga J, Verbist Jj, Gonbeau D "A Photoelectron Spectroscopic Study Of The Electrochemical Processes In Polyaniline", J. Chem. Phys. 92 (4) 2187-2193, 1990.
- 117 - Quillard, S., Louarn, G., Buisson, J.P.,Lefrant, S., Masters, J., MacDiarmid, A.G., "Vibrational Analysis Of Reduced And Oxidized Forms Of Polyaniline", Synth. Met., 55-57, 475-480, 1993.
- 118 - Engert, C., Umapathy, S., Kiefer, W., Hamaguchi, H., "Dynamic structure of charge carrier in polyaniline by near-infrared excited resonance Raman spectroscopy", Chem. Phys. Lett., 218, 87-92, 1994.
- 119 - Hugot-Le-Goff, A., Bernard, M.C., "Protonation and oxidation processes in polyaniline thin films studies by optical multichannel analysis and *in situ* Raman spectroscopy", Synth. Met., 60, 115-131, 1993.

120 - Bernard, M.C., Hugot-Le-Goff, A., "Raman spectroscopy for the study of polyaniline", *Synth. Met.*, 85, 1145-1146, 1997.

121 - Bernard, M.C., Deslouis, C., El Moustafid, T., Hugot-Le-Goff, A., Joiret, S., Tribollet, B., "Combined impedance and Raman analysis in the study of corrosion protection of iron by polyaniline", *Synth. Met.*, 102, 1381-1382, 1999.

122 - Quillard, S., Louarn, G., Buisson, J.P., Lefrant, S., Masters, J., MacDiarmid, A.G., "Vibrational Analysis Of Reduced Forms Of Polyaniline: the leucoemeraldine base", *Synth. Met.*, 49-50, 525-530, 1992.

123 - Hunter, T.B., Tyler, P.S., Smyrl, W.H., White, H., "Impedance Analysis of Poly(Vinylferrocene) Films, The Dependence of Diffusional Charge Transport and Exchange Current Density on Polymer Oxidation State", *J. Electrochem. Soc.*, 134-9, 2198-2204, 1987.

124 - Osaka, T., Momma, T., "Impedance Analysis of Electropolymerized Conducting Polymers for Polymer Battery Cathodes", *Electrochim. Acta*, 38, 14, 2011-2014, 1993.