

UNIVERSITE PARIS 7 – DENIS DIDEROT

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 DOS MATERIAIS - PPGEM

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO POLIPIRROL SOBRE AÇO
AISI 1010 EM PRESENÇA DE TiO₂ E DO PIGMENTO
FOSFATO DE ZINCO COMERCIAL. APLICAÇÃO NA
PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO**

Denise Maria Lenz

Tese para obtenção do título de:

DOCTOR EM ENGENHARIA

Porto Alegre

1999

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

UNIVERSITE PARIS 7 – DENIS DIDEROT

**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 dos Materiais -
PPGEM**

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO POLIPIRROL SOBRE AÇO AISI 1010 EM
PRESENÇA DE TiO_2 E DO PIGMENTO FOSFATO DE ZINCO COMERCIAL.
APLICAÇÃO NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO**

Denise Maria Lenz

Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais e no Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes da Université Paris 7 - Denis Diderot, dentro do Programa CAPES-COFECUB 184/96.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

1999

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 no Curso de Pós-Graduação

Orientador:



Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

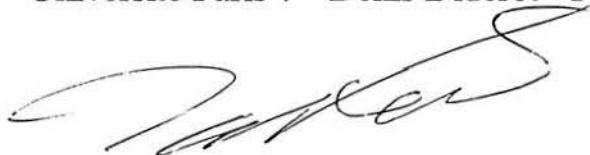
PPGEM- UFRGS

Banca Examinadora:



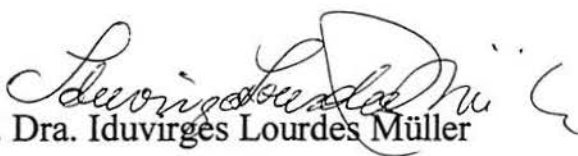
Prof. Dr. Michel Delamar

Université Paris 7 - Denis Diderot - França



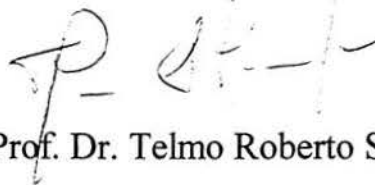
Prof. Dr. Hisasi Takenouti

CNRS - França



Prof. Dra. Iduvirges Lourdes Müller

PPGEM - UFRGS



Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

"Todo trabalho, para ser bem realizado, necessita do apoio de diversas pessoas, muitas delas nem ligadas ao mesmo."

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira e ao Prof. Dr. Michel Delamar pela orientação, incentivo e amizade que estiveram presentes na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. M. H. Takenouti e à Prof. Dra. Iduvirges Lourdes Müller por concordarem em fazer parte da Banca Examinadora e ao Prof. Dr. Claude Deslouis pela revisão desta tese.

Ao Professor Dr. P. C. Lacaze pela oportunidade de desenvolvimento de parte deste trabalho em seus laboratórios no Institute de Topologie et Dynamique des Systèmes (Paris, França).

Aos Professores Dr. F. Fievet e Dr. J- P. Ciabrini pela colaboração na realização da moagem do pigmento fosfato de zinco e análises quantitativas do mesmo.

Aos queridos colegas e amigos Mariângela Camargo, Letícia Socal, Celso Fornari Jr., Tatiana de Campos, Adriana Salani, Jorge Eduardo, Alexsandro Helgueira, Rodrigo Rigon do LAPOL e Simone Stülp, Elis Regina Beltrame, Ivone Dadalt e Virgínia Diehl do LACOR pela amizade e incentivo demonstrados.

Aos colegas franceses Christian Perruchot, Eric Hermelin, Claire, Corine e Jean-François pela receptividade, carinho e atenção demonstrados em terras estrangeiras.

Aos amigos e colegas brasileiros na França: Elizabeth Geler e Álvaro Meneguzzi pelo companheirismo.

A Michel Leclerc pela amizade e pelo grande auxílio nos trabalhos de ESCA, merci.

Aos estagiários Glédison Fonseca e Vinícius Veronese pela colaboração na execução deste trabalho.

Em especial, a meus pais, pela compreensão e grande apoio em todos os momentos.

Ao CNPq e ao projeto CAPES-COFECUB 184/96, pelo auxílio financeiro.

*IL FERAIT DE LA CHUTE UN PAS DE DANCE,
DE LA PEUR UN ESCALIER,
DU SOMMEIL UN PONT, DE LA QUÊTE UNE RENCONTRE.*

*ELE FARIA DA QUEDA UM PASSO DE DANÇA,
DO MEDO UMA ESCADA,
DO SONO UMA PONTE, DA PROCURA UM ENCONTRO.*

Fernando Sabino

SUMÁRIO

	pág.
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE FOTOGRAFIAS.....	XVI
LISTA DE FOTOMICROGRAFIAS.....	XVII
LISTA DE TABELAS.....	XVIII
SIMBOLOGIA.....	XXIII
RESUMO.....	XXIV
ABSTRACT.....	XXV
RESUME.....	XXVI
INTRODUÇÃO.....	1
<i>Capítulo 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</i>	<i>3</i>
1.1 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE PROTEÇÃO ANTICORROSIVA.....	3
1.1.1 Proteção Anódica e Catódica.....	3
1.1.2 Inibidores de Corrosão.....	4
1.1.3 Proteção por Camadas de Conversão, de Polímeros e Camadas Metálicas.....	4
1.2 POLÍMEROS CONDUTORES ELETRÔNICOS UTILIZADOS COMO PROTEÇÃO ANTICORROSIVA.....	5
1.2.1 O Polipirrol como Camada Polimérica Inibidora da Corrosão (CPIC).....	7
1.2.1.2 Métodos de Síntese do Polipirrol.....	8
1.2.1.2.1 Síntese Química Clássica.....	8
1.2.1.2.2 Síntese Eletroquímica.....	8
1.2.1.3 Mecanismo de Eletropolimerização do Pirrol e Estruturas Finais do Polipirrol.....	9
1.2.1.4 Desenvolvimentos Recentes na Síntese Eletroquímica do Ppy sobre Ferro.....	11
1.2.1.5 Emprego de Partículas Sólidas ao Ppy.....	12
a- TiO ₂	13
	VI

b- Fosfato de zinco.....	14
1.2.1.5.1 Modelos de Incorporação de Partículas Sólidas ao Ppy.....	15
1.2.1.5.2 Influência das Variáveis na Codeposição Polipirrol e Óxidos Metálicos.....	17
a- pH e Agitação do Eletrólito.....	17
b- Concentração da Partícula Inerte.....	19
c- Natureza do Eletrólito.....	19
d- Densidade de Corrente.....	20
e- Tamanho de Partícula.....	21
1.2.1.5.3 Propriedades do Compósito Ppy/partículas inertes.....	21
1.2.1.5.3.1 Propriedades Eletroquímicas.....	21
a- Eletroatividade.....	22
b- Resposta Fotoeletroquímica.....	22
c- Eletrocromismo.....	22
1.2.1.5.3.2 Propriedades Não-Eletroquímicas.....	23
a- Propriedades relacionadas à massa e ao volume (bulk): Densidade, Espessura e Porosidade.....	23
b- Morfologia e Textura da Superfície.....	24
c- Condutividade Específica.....	25
d- Resistência à Tração.....	25
<i>Capítulo 2 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</i>	<i>27</i>
2.1 MATERIAIS.....	27
2.1.1 Eletrodo de Trabalho.....	27
2.1.2 Reagentes.....	27
2.1.3 Equipamentos.....	29
2.1.4 Células Eletrolíticas.....	30
2.1.4.1 Célula sem Agitação.....	30
2.1.4.2 Célula com Agitação.....	31
2.2 MÉTODOS.....	32

2.2.1 - Eletrossíntese de Ppy e de Compósitos Ppy/TiO ₂ e Ppy/fosfato de zinco.....	32
2.2.2 - Estudo das Condições Apropriadas para a Melhor Incorporação dos Pigmentos.....	33
2.2.3 - Análise do Comportamento Eletroquímico do Aço Pré-tratado em Diferentes Meios Eletrolíticos em Presença e em Ausência de Monômero.....	34
2.2.4 Determinação da Concentração de Pigmento Incorporado em Cada Condição de Síntese.....	35
2.2.5 Métodos de Determinação da Espessura dos Filmes de Ppy e da Eficiência da Eletropolimerização.....	37
2.2.6 Análise de Superfície do Filme Ppy/pigmento.....	38
2.2.7 Análise da Aderência dos Filmes-compósitos Ppy/TiO ₂ e Ppy/fosfato de zinco.....	39
2.2.8 Análise por Espectroscopia de Infra-vermelho <i>ex-situ</i> dos Filmes Ppy/TiO ₂ e Ppy/fosfato de zinco.....	41
2.2.9 Estudo da Solubilidade dos Pigmentos TiO ₂ e fosfato de zinco nos Meios Eletrolíticos.....	41
2.2.10 Avaliação das Propriedades Protetoras do Filme CPIC através de Técnicas Variadas.....	41
2.2.11 Comparação dos Resultados com o Sistema Clássico: Fosfatização.....	46
 <i>Capítulo 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	47

3.1-ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DO TiO₂ AO Ppy.....47

3.1.1 Grau de Incorporação do TiO ₂ no Ppy em Células Eletrolíticas Com Agitação da Solução em Looping e Sem Agitação.....	47
3.1.2- Influência do Tempo de Polimerização na Incorporação de TiO ₂ no Compósito.....	50
3.1.3- Variação da Eficiência de Corrente de Eletropolimerização do Pirrol no Meio KNO ₃ 0,1M em Função da Agitação da Solução e da Presença de TiO ₂	52

3.1.4- Influência da Concentração de TiO_2 no Meio Eletrolítico KNO_3 0,1M Com Agitação na Incorporação de TiO_2 ao Ppy.....	54
3.1.5- Influência da Concentração de TiO_2 no Meio Eletrolítico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M Com Agitação na Incorporação de TiO_2 ao Ppy.....	56
3.1.6- Variação da Eficiência de Corrente de Eletropolimerização do Pirrol no Meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M em Função da Agitação da Solução e Presença de TiO_2	58
3.1.7- Influência da Concentração de TiO_2 no Meio Eletrolítico KNO_3 0,001 M Com Agitação em Presença ou Não de Tensoativo na Incorporação de TiO_2 ao Ppy.....	61
3.1.8- Estudo da Solubilidade do TiO_2 em Alguns Meios Eletrolíticos.....	64
3.1.9- Testes de Corrosão.....	65
3.1.9.1-Ensaio de Perda de Massa.....	65
3.1.9.2- Ensaio de Névoa Salina ou <i>Salt Spray</i>	68
3.1.9.3- Impedância Eletroquímica.....	72
3.1.10- Espectroscopia de Infra-Vermelho.....	78
3.1.11- Microscopia Eletrônica de Varredura.....	80
3.1.12- Espectroscopia de Fotoelétrons X.....	84

3.2- ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DO FOSFATO DE ZINCO AO Ppy.....88

3.2.1- Determinação de Condições Experimentais para Incorporação do Fosfato de Zinco.....	88
3.2.1.1 Curvas Cronopotenciométricas.....	89
a- Ácido Tosílico.....	89
b- Tosilato de Sódio.....	91
c- Salicilato de Sódio.....	94
3.2.1.2- Voltametria Cíclica nos Meios Eletrolíticos em Presença de Pirrol 0,5 M Com e Sem Fosfato de Zinco.....	95
a-Nitrato de Potássio 0,1 M.....	96
b- Ácido Oxálico 0,1 M.....	96
c- Ácido Tosílico 1 M.....	102
d- Tosilato de Sódio 0,5 M.....	105

e- Salicilato de sódio 1 M.....	105
3.2.2- Determinação da Concentração de Fosfato de Zinco Incorporada nos Filmes de Ppy em Função da Natureza do Meio Eletrolítico.....	108
3.2.3 - Influência do Aumento da Concentração de Fosfato de Zinco no Eletrólito na Concentração do mesmo no Filme de Ppy.....	112
3.2.4- Teor de Molibdênio nos Filmes de Ppy.....	113
3.2.5- Influência do Tamanho Médio das Partículas na Taxa de Incorporação do Pigmento ao Ppy.....	114
3.2.6 - Estudo da Solubilidade do Fosfato de Zinco ZMP em Alguns Meios Eletrolíticos.....	118
3.2.7- Ensaio de Corrosão.....	122
3.2.7.1 - Perda de Massa.....	122
3.2.7.2- Curvas potencial de corrosão Versus tempo	126
3.2.7.3 Ensaio de Névoa Salina ou <i>Salt Spray</i>	127
3.2.7.4 - Impedância Eletroquímica.....	130
3.2.8 - Espectroscopia de Infra-Vermelho.....	138
3.2.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	141
3.2.10- Espectroscopia de Fotoelétrons X.....	143
<i>Capítulo 4 - CONCLUSÃO</i>	148
ANEXO I.....	152
ANEXO II.....	153
ANEXO III.....	154
ANEXO IV.....	155
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156

LISTA DE FIGURAS

pág.

Capítulo 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1.1 - Fórmula Geral da Estrutura Química do Polipirrol.....	8
Figura 1.2 - Mecanismo de Eletropolimerização do Pirrol.....	10
Figura 1.3 - Estruturas da Unidade Repetitiva do Ppy - polaron e bipolaron.....	11
Figura 1.4 - Mecanismo de Formação do Complexo Protetor a partir do fosfato de zinco tetra hidratado.....	14
Figura 1.5 - Modelo Mecânico de Captura das Partículas: (A) estado inicial, (B) estado final com dois tipos de partículas capturadas.....	15

Capítulo 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 2.1 - Desenho Esquemático da Célula sem Agitação.....	31
Figura 2.2 - Desenho Esquemático da Célula com Agitação.....	32
Figura 2.3 - Fluxograma da Síntese dos Filmes-compósitos sobre o Aço 1010.....	33
Figura 2.4 - Representação Esquemática dos Componentes da Impedância.....	43
Figura 2.5 - Representação Esquemática da Impedância de um Sistema Eletroquímico: (a) circuito equivalente, (b) diagrama de Nyquist, (c) diagrama de Bode, sendo $R = R_e + R_p$ e R' a resistência de transferência de carga.....	45

Capítulo 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 3.1 - Relação entre Eficiência de Corrente de Polimerização e Densidade de Corrente no Meio KNO_3 0,1M, Pirrol 0,1 M, meio Sem Agitação em Ausência de TiO_2 e Tempo de polimerização: 10 minutos	53
Figura 3.2 - Curva Cronopotenciométrica no Meio Pirrol 0,1M, KNO_3 0,1M, Tensoativo TMDD $2 \times 10^{-3}M$, 50 g/l de TiO_2 (pH= 7,5-8,0), 5 mA/cm ² e 20 minutos de polimerização...54	

Figura 3.3 - Relação entre Concentração de TiO_2 no Compósito Ppy/ TiO_2 e Concentração do Mesmo no Eletrólito para o Meio KNO_3 0,1 M.....	56
Figura 3.4 - Relação entre Concentração de TiO_2 no Compósito Ppy/ TiO_2 e Concentração do Mesmo no Eletrólito para o Meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pH=2,0.....	57
Figura 3.5 - Curva Cronopotenciométrica no Meio Pirrol 0,1M, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M, Tensoativo TMDD 2×10^{-3} M, 400 mg/l de TiO_2 (pH= 2,0), 5 mA/cm ² e 30 minutos de polimerização....	60
Figura 3.6 - Curva Cronopotenciométrica no Meio Pirrol 0,1M, KNO_3 0,001M, Tensoativo TMDD 2×10^{-3} M, 20 g/l de TiO_2 (pH=7,5-8,0), 2 mA/cm ² e 30 minutos de polimerização....	63
Figura 3. 7 - Quantidade de Ferro (mg/200ml) em Função do Tempo de Imersão em Solução de NaCl 3,5%. Meio Eletrolítico de Síntese do Ppy: Ácido oxálico 0,1 M. Condições experimentais: 5 mA/cm ² , 30 minutos de polimerização. Filmes de Ppy dedopados.....	68
Figura 3.8 - Diagramas de Nyquist para amostras de Ppy sem TiO_2 . (a) no momento inicial, (b) após 24 horas e (c) após 48 horas.....	74
Figura 3.9- Diagramas de Nyquist para amostras de Ppy com TiO_2 . (a) no momento inicial, (b) após 24 horas e (c) após 48 horas.....	75
Figura 3.10- Espectro Infra-vermelho do Filme de Ppy sintetizado em Ácido oxálico 0,1 M em ausência de TiO_2	79
Figura 3.11- Espectro Infra-vermelho do Filme-compósito Ppy/ TiO_2 sintetizado em Ácido oxálico 0,1 M em presença de pigmento na concentração de 40 g/l no eletrólito.....	79
Figura 3.12a – Espectro de ESCA do Titânio do Filme de Ppy antes da Decapagem com Argônio.....	84

Figura 3.12b- Espectro de ESCA do Titânio presente no filme de Ppy após Decapagem de 15 minutos.....	85
Figura 3.13- Representação esquemática da Distribuição do TiO ₂ ao longo do Ppy.....	87
Figura 3.14- Curva Cronopotenciométrica Típica da Polimerização do Pirrol em Meio Ácido tosilico 1M com fosfato de zinco, $j = 50 \text{ mA/cm}^2$	91
Figura 3.15- Curva Cronopotenciométrica Típica da Polimerização do Pirrol em Meio Tosilato de sódio 0,5 M com fosfato de zinco, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$	93
Figura 3.16- Curva Cronopotenciométrica Típica da Polimerização do Pirrol em Meio Salicilato de sódio 1 M com fosfato de zinco, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$	95
Figura 3.17 - Voltamogramas Cíclicos em KNO ₃ 0,1 M e Pirrol 0,5 M a1) primeira varredura em ausência de pigmento, a2) demais varreduras em ausência de pigmento, b1) primeira varredura em presença de 20 g/l de pigmento e b2) demais varreduras em presença de 20 g/l de pigmento. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.....	97
Figura 3.18 - Voltamogramas Cíclicos em Ácido oxálico 0,1M, pH 6, e Pirrol 0,5 M em presença de 20 g/l de pigmento: a1) primeira varredura e a2) demais varreduras	99
Figura 3.19a - Voltamogramas Cíclicos em Ácido oxálico 0,1M, pH 2, e Pirrol 0,5 M em ausência de pigmento: a1) primeira varredura, a2) segunda varredura a3) demais varreduras.....	100
Figura 3.19b - Voltamogramas Cíclicos em Ácido oxálico 0,1M, pH 2, e Pirrol 0,5 M em presença de 20g/l de pigmento: b1) primeira e segunda varreduras e b2) demais varreduras. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.....	101

Figura 3.20a - Voltamogramas Cíclicos em Ácido tosilico 1M e Pirrol 0,5 M em ausência de pigmento. a1) primeira varredura, a2) segunda varredura a3) demais varreduras. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.....	103
Figura 3.20b - Voltamogramas Cíclicos em Ácido tosilico 1M e Pirrol 0,5 M em presença de 20 g/l de pigmento. b1) primeira varredura, b2) segunda varredura e b3) terceira e quarta varreduras e b4) demais varreduras. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.....	104
Figura 3.21 - Voltamogramas Cíclicos em Tosilato de sódio 0,5 M e Pirrol 0,5 M a1) primeira varredura em ausência de pigmento, a2) demais varreduras em ausência de pigmento, b1) primeira varredura em presença de 20 g/l de pigmento e b2) demais varreduras em presença de 20 g/l de pigmento. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.....	106
Figura 3.22 - Voltamogramas Cíclicos em Salicilato de sódio 1 M e Pirrol 0,5 M a1) primeira varredura em ausência de pigmento, a2) demais varreduras em ausência de pigmento, b1) primeira varredura em presença de 20 g/l de pigmento e b2) demais varreduras em presença de 20 g/l de pigmento.....	107
Figura 3.23 – Histograma das Partículas de Fosfato de Zinco ZMP antes da moagem.....	115
Figura 3.24 – Histograma das Partículas de Fosfato de Zinco ZMP após 5 horas de moagem.....	116
Figura 3.25 - Quantidade de Ferro (mg/200ml) em Função do Tempo de Imersão em Solução de NaCl 3,5%. Meio Eletrolítico de Síntese do Ppy: Salicilato de sódio 1M, $C_e=40$ g/l para a placa com pigmento. Condições experimentais: 10 mA/cm^2 , 10 minutos de polimerização. Filmes de Ppy não dedopados.....	123

Figura 3.26- Quantidade de Ferro (mg/200ml) em Função do Tempo de Imersão em Solução de NaCl 3,5%. Meio Eletrolítico de Síntese do Ppy: Salicilato de sódio 1M, $C_e=40$ g/l para a placa com pigmento. Condições experimentais: 10 mA/cm^2 , 10 minutos de polimerização. Filmes de Ppy dedopados.....	124
Figura 3. 27- Potencial de Corrosão em Função do Tempo em Meio NaCl 3,5%.....	127
Figura 3.28 - Diagramas de Nyquist para amostras de Ppy sem pigmento fosfato de zinco. (a) no momento inicial, (b) após 24 horas e (c) após 48 horas.....	133
Figura 3.29 - Diagramas de Nyquist para amostras de Ppy com pigmento. (a) no momento inicial, (b) após 24 horas e (c) após 48 horas.....	134
Figura 3.30 – Espectro Infra-vermelho do Filme de Ppy sintetizado em Salicilato de sódio 1 M sem fosfato de zinco.	140
Figura 3.31- Espectro Infra-vermelho do Filme-compósito Ppy/fosfato de zinco ZMP sintetizado em Salicilato de sódio 1 M em presença de fosfato de zinco ($C_e = 40$ g/l).....	140
Figura 3.32- Espectro ESCA do Elemento Zinco antes da Decapagem com íons argônio.....	143
Figura 3.33- Espectro ESCA do Elemento Zinco depois de 2 horas da Decapagem com íons argônio.....	144
Figura 3. 34 – Relação Zn/C da amostra 1 (partes 1, 2 e 3) antes e após uma série de Decapagens.....	145
Figura 3. 35 – Esquema Representativo da Distribuição da Partícula de Fosfato de Zinco, a partir do Sinal de Zinco, ao Longo da Espessura do Ppy Sintetizado em Meio Salicilato de sódio 1 M.....	146

LISTA DE FOTOGRAFIAS

pág.

- Fotografia 3.1 – Névoa Salina de Filmes de Ppy sem TiO_2 após 5 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.....69
- Fotografia 3.2 – Névoa Salina de Filmes de Ppy com TiO_2 após 5 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.....70
- Fotografia 3.3 – Névoa Salina de Filmes de Ppy sem TiO_2 após 24 horas de ensaio: amostra da esquerda antes do ensaio, amostra central sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.....71
- Fotografia 3.4 – Névoa Salina de Filmes de Ppy com TiO_2 após 24 horas de ensaio: amostra da esquerda antes do ensaio, amostra central sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.....71
- Fotografia 3.5- Névoa Salina de Filmes de Ppy sem fosfato de zinco ZMP após 5 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.....128
- Fotografia 3.6- Névoa Salina de Filmes de Ppy com fosfato de zinco ZMP após 5 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.....129
- Fotografia 3.7- Névoa Salina de Filmes de Ppy sem fosfato de zinco ZMP após 24 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.....129
- Fotografia 3.8- Névoa Salina de Filmes de Ppy com fosfato de zinco ZMP após 24 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.....130

LISTA DE FOTOMICROGRAFIAS

	pág.
Fotomicrografia 3.1 – Fotomicrografia do Ppy em ausência de pigmento. Síntese em Ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0.....	81
Fotomicrografia 3.2 – Fotomicrografia do Ppy em presença de pigmento. Síntese em Ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0, 40 g/l de TiO ₂ no eletrólito.....	82
Fotomicrografia 3.3 – Fotomicrografia do Ppy em ausência de pigmento. Síntese em Ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0.....	82
Fotomicrografia 3.4 – Fotomicrografia do Ppy em presença de pigmento. Síntese em Ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0, 40 g/l de TiO ₂ no eletrólito.....	83
Fotomicrografia 3.5 – Fotomicrografia do Ppy em presença de pigmento. Síntese em Ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0, 40 g/l de TiO ₂ no eletrólito.....	83
Fotomicrografia 3.6 - Fosfato de zinco ZMP antes da moagem. Aumento 4000 vezes.....	117
Fotomicrografia 3.7 - Fosfato de zinco ZMP depois de 5 horas de moagem. Aumento 4000 vezes.....	118
Fotomicrografia 3.8 – Ppy sem pigmento fosfato de zinco. Meio: Salicilato de sódio 1 M....	141
Fotomicrografia 3.9 – Ppy com fosfato de zinco. Meio: Salicilato de sódio 1 M, C _e = 40 g/l pigmento não moído.....	142
Fotomicrografia 3.10 – Ppy com fosfato de zinco. Meio: Salicilato de sódio 1 M, C _e = 40 g/l pigmento não moído.....	142

LISTA DE TABELAS

	pág.
Tabela 3.1 - Relação entre Densidade de Corrente (j) e o Teor de Incorporação de TiO_2 (C_c) ao Ppy em Célula sem Agitação. Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M, 200mg/l de TiO_2 no eletrólito (pH = 7,5 - 8,0), 10 minutos de polimerização e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%.....	48
Tabela 3.2- Relação entre Densidade de corrente (j) e o Teor de Incorporação de TiO_2 ao Ppy (C_c) em Célula com Agitação. Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M, 200mg/l de TiO_2 no eletrólito (pH = 7,5 - 8,0), 10 minutos de polimerização e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%.....	49
Tabela 3.3- Grau de Incorporação de TiO_2 (C_c) no Compósito em Concentrações Elevadas do Mesmo no Eletrólito (C_e) em Função da Agitação (fluxo médio: 18 ml/s). Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 7,5 - 8,0), 5 mA/cm ² , 20 minutos de polimerização, placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%.....	49
Tabela 3.4- Influência do Tempo de Polimerização no Grau de Incorporação do TiO_2 . Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 7,5 - 8,0) e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%. C_c - concentração de TiO_2 no polímero, C_e - concentração de TiO_2 no eletrólito.....	51
Tabela 3.5 -Eficiência de Corrente de Eletropolimerização do Pirrol (γ) em Função da Densidade de Corrente Aplicada (j). Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 5), 10 minutos de polimerização e placas tratadas com 4 minutos no HNO_3 10%.....	52
Tabela 3.6 - Influência da Concentração de TiO_2 no Eletrólito (C_e) na Eficiência de Corrente de Polimerização (γ). Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 7,5-8,0), 5mA/cm ² , 20 minutos de polimerização com agitação em <i>looping</i> e placas tratadas com 4 minutos no HNO_3 10%.....	53

Tabela 3.7 - Influência da Concentração de TiO_2 no Eletrólito (C_e) na Incorporação do TiO_2 ao Ppy (C_c). Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 7,5 - 8,0), placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%, $5\text{mA}/\text{cm}^2$ e 20 minutos de polimerização.....55

Tabela 3.8- Influência do Aumento da Concentração de TiO_2 no Eletrólito (C_e) na Incorporação do TiO_2 ao Ppy (C_c). Meio: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M, pirrol 0,1 M (pH = 2 corrigido com NaOH) e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10% Condição Experimental: $5\text{mA}/\text{cm}^2$ e 30 minutos de polimerização.....57

Tabela 3.9- Influência da Concentração de TiO_2 no Eletrólito (C_e) na Incorporação do TiO_2 ao Ppy (C_c). Meio: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M, pirrol 0,1 M (pH = 4 corrigido com NaOH) e placas tratadas 4 minutos HNO_3 10% Condição Experimental: $5\text{mA}/\text{cm}^2$ e 30 minutos de polimerização.....58

Tabela 3.10 - Influência da Concentração de TiO_2 no Eletrólito (C_e) na Eficiência de Corrente de Polimerização (γ). Meio: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 2,0), $5\text{mA}/\text{cm}^2$, 30 minutos de polimerização e placas tratadas com 4 minutos no HNO_3 10%.....59

Tabela 3.11 - Influência da Concentração de TiO_2 no Eletrólito (C_e) na Eficiência de Corrente de Polimerização (γ). Meio: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 4,0), $5\text{mA}/\text{cm}^2$, 30 minutos de polimerização e placas tratadas com 4 minutos no HNO_3 10%.....59

Tabela 3.12 - Influência da Concentração de TiO_2 (C_e) no Eletrólito na Concentração de TiO_2 no Compósito (C_c). Meio: KNO_3 0,001 M, pirrol 0,1 M, sem tensoativo, pH = 7,5-8,0.....62

Tabela 3. 13- Influência da Concentração de TiO_2 no Eletrólito (C_e) na Concentração de TiO_2 no Compósito (C_c). Meio: KNO_3 0,001 M, pirrol 0,1 M, $2\text{mA}/\text{cm}^2$, 20 minutos de polimerização, com e sem tensoativo, pH = 5,0, S - com tensoativo e N- sem tensoativo.....62

Tabela 3.14 - Influência da Concentração de TiO_2 no Eletrólito (C_e) na Eficiência de Corrente de Polimerização (γ). Meio: KNO_3 0,001 M, pirrol 0,1 M, $2\text{mA}/\text{cm}^2$, 20 minutos de polimerização e placas tratadas com 4 minutos no HNO_3 10%, S- com tensoativo, N -sem tensoativo.....	64
Tabela 3.15- Quantidade de Ferro em Função do Tempo de Imersão em Solução de NaCl 3,5% Desprendida por Placas de Aço Revestidas ou não. Meio eletrolítico de síntese do Ppy: Ácido oxálico 0,1M. Condições experimentais: $5\text{ mA}/\text{cm}^2$, 30 minutos de polimerização. Filmes de Ppy não dedopados.....	67
Tabela 3.16- Resistência, Capacitância e Potencial de Circuito Aberto do Filme de Ppy sem TiO_2 em Meio NaCl 3,5%, obtidos por EIS.....	72
Tabela 3.17- Resistência, Capacitância e Potencial de Circuito Aberto do Filme de Ppy com TiO_2 em Meio NaCl 3,5%, obtidos por EIS.....	73
Tabela 3. 18- Relação de Intensidade Ti/C para o Filme-compósito Ppy/ TiO_2 nas partes 1,2 e 3 (1 placa) antes da decapagem de 3 amostras. Filmes sintetizados em Ácido oxálico 0,1M, pH 2 e 40 g/l de TiO_2 no eletrólito.....	86
Tabela 3.19 - Relação do Tempo de Passivação com a Densidade de Corrente Aplicada (j), o Tratamento de Superfície do Aço e a Agitação do Meio. Meio eletrolítico: ácido tosilico 1 M, sem pirrol e sem fosfato de zinco, agitação magnética.....	90
Tabela 3.20 – Potenciais Desenvolvidos pela Reação de Polimerização do Pirrol com (S) ou sem (N) Fosfato de Zinco no Meio Tosilato de sódio.....	93
Tabela 3.21 - Quantidade do Pigmento Fosfato de zinco Incorporada nos Filmes de Ppy (C_e). Meios Eletrolíticos: KNO_3 / tensoativo TMDD e Ácido oxálico, pirrol 0,1 e 0,5M, tempo de polimerização: 20 minutos. C_e - quantidade de pigmento no eletrólito.....	109

Tabela 3.22 - Quantidade do Pigmento Fosfato de Zinco Incorporada nos Filmes de Ppy (C _e). Meio Eletrolítico: Ácido tosilico 1 M e pirrol 0,5 M. C _e - quantidade de pigmento no eletrólito.....	110
Tabela 3.23 - Quantidade do Pigmento Fosfato de Zinco Incorporada nos Filmes de Ppy (C _e). Meio Eletrolítico: Tosilato de sódio 0,5 M e pirrol 0,5 M. C _e - quantidade de pigmento no eletrólito.....	110
Tabela 3.24 - Quantidade do Pigmento Fosfato de Zinco Incorporada nos Filmes de Ppy (C _e). Meio Eletrolítico: Salicilato de sódio, pirrol 0,5 M. C _e - quantidade de pigmento no eletrólito.....	111
Tabela 3.25- Concentração do Pigmento Fosfato de Zinco no Filme de Ppy em Função da Concentração do Mesmo no Eletrólito. Eletrólito: Salicilato de sódio 1 M, pirrol 0,5 M. Condições experimentais: 10 mA/cm ² e 10 minutos de polimerização.....	112
Tabela 3.26 - Quantidade de Molidênio (em % em peso) em Relação à Quantidade de Fosfato de Zinco Incorporada pelo Filme de Ppy.....	114
Tabela 3.27- Concentração de Fosfato de Zinco no Filme de Ppy (C _e) em Função da Concentração do mesmo no Eletrólito (C _e). Meio Eletrolítico: Salicilato de sódio 1 M, pirrol 0,5 M, pigmento fosfato de zinco moído 5 horas. Condições experimentais: 10 mA/cm ² e 10 minutos de polimerização.....	116
Tabela 3.28 - Tabela 3.28 - Solubilidade do Pigmento Fosfato de Zinco não moído em cada meio e no Filme de Ppy (C _e) em Função da Composição do mesmo no Eletrólito (C _e), Ra= Razão Zn/PO ₄ , composição do pigmento sólido (% peso):Zn: 55-57, PO ₄ : 38-41 e Ra média: 1,4.....	121

Tabela 3.29- Quantidade de Ferro em Função do Tempo de Imersão em Solução de NaCl 3,5% Desprendida por Placas de Aço Revestidas ou não. Meio Eletrolítico de síntese do Ppy: Salicilato de sódio 1M. Condições experimentais: 10 mA/cm ² , 10 minutos de polimerização. Filmes de Ppy não dedopados.....	122
Tabela 3.30- Quantidade de Ferro Desprendida de Placas de Aço 1010 Revestidas com Filmes de Ppy Dedopados com e sem Pigmento Fosfato de Zinco em Solução de NaCl 3,5%. Meio Eletrolítico de síntese do Ppy: Salicilato de sódio 1M. Condições experimentais: 10 mA/cm ² , 10 minutos de polimerização.....	124
Tabela 3.31- Resistência, Capacitância e Potencial de Circuito Aberto do Filme de Ppy sem Pigmento Fosfato de Zinco em Meio NaCl 3,5%, obtidos por EIS.....	131
Tabela 3.32- Resistência, Capacitância e Potencial de Circuito Aberto do Filme de Ppy com Pigmento Fosfato de Zinco em Meio NaCl 3,5%, obtidos por EIS.....	132
Tabela 3.33- Resistência, Capacitância e Potencial de Circuito Aberto do Filme de Ppy sem e com Fosfato de Zinco em Meio NaCl 0,6 M pH 2, obtidos por EIS.....	136
Tabela 3.34- Bandas de Absorção Infra-vermelho do Ppy. Meio eletrolítico: Salicilato de sódio 1M. Condições experimentais: 10 mA/cm ² , 10 minutos de polimerização.....	139
Tabela 3.35 - Relação de Intensidade Zn/C para o Filme-compósito Ppy/fosfato de zinco nas partes 1,2 e 3 antes da decapagem. Filmes sintetizados em Salicilato de sódio 1M e 40 g/l de fosfato de zinco no eletrólito (pH 7).....	144

SIMBOLOGIA

- C_c - Concentração de partículas ou do pigmento no compósito
 C_e - Concentração de partículas ou do pigmento no eletrólito
CPIC - Camada polimérica inibidora de corrosão
C - Capacitância
DMF - Dimetilformamida
DMSO - Dimetilsulfóxido
E - Potencial
Eb - Energia de ligação dos elétrons
ECS - Eletrodo de calomelano saturado
EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica
ESCA - *Electron Spectroscopy for Chemical Analyses*
IC - Inibidores de corrosão
j - Densidade de corrente
MeCN- Acetonitrila
MeOH - Metanol
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
Ppy - Polipirrol
PVC - Poli (cloreto de vinila)
Q - Carga elétrica
R - Somatório da resistência do eletrólito com a resistência de polarização
R' - Resistência de transferência de carga
Ra - Razão Zn/PO₄
Re - Resistência do eletrólito
THF - Tetrahidrofurano
UV-vis - Espectroscopia Ultra-violeta e visível
XPS - Espectroscopia de fotoelétrons X
 γ - Eficiência de eletropolimerização do pirrol

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a incorporação dos pigmentos dióxido de titânio e fosfato de zinco comercial ZMP no polipirrol (Ppy) durante a síntese eletroquímica do polímero sobre eletrodos de aço AISI 1010. A influência de parâmetros como agitação, natureza, concentração e pH do eletrólito e do tempo e da densidade de corrente da eletrodeposição no grau de incorporação dos pigmentos na matriz polimérica foi investigada. De modo a avaliar a melhoria nas propriedades anticorrosivas dos filmes Ppy em função da presença destes pigmentos, os filmes poliméricos foram submetidos ao ensaio acelerado de corrosão de névoa salina, testes de perda de massa e a análises eletroquímicas como curvas potencial versus tempo e espectroscopia de impedância eletroquímica. A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e a distribuição dos pigmentos na matriz polimérica por espectroscopia de fotoelétrons X. Os filmes foram também caracterizados por espectroscopia de infra-vermelho.

ABSTRACT

In this work, the incorporation of the pigments titanium dioxide and commercial zinc phosphate ZMP on polypyrrole (Ppy) during electrochemical polymeric synthesis on AISI 1010 steel electrodes was studied. The influence of parameters like stirring, nature, concentration and pH of the electrolyte and time and current densities of electrodeposition on the degree of incorporation of the pigments in the polymer matrix and on the current efficiencies of the electrodeposition process was investigated. In order to evaluate the improvement of the anticorrosion properties of the film of Ppy by the presence of these pigments, the polymeric films were submitted to salt spray accelerated corrosion tests, weight loss tests and to electrochemical analyses like open circuit potential curves and electrochemical impedance spectroscopy. The morphology of the films was analysed by scanning electron microscopy and the distribution of the pigments on the polymeric matrix by X photoelectrons spectroscopy. The films were also characterized by infrared spectroscopy.

RESUME

Dans ce travail, l'incorporation des pigments dioxyde de titane et phosphate de zinc commercial ZMP dans polypyrrole (Ppy) au cours de la synthèse électrochimique du polymère sur électrodes d'acier AISI 1010 a été étudiée. L'influence de paramètres comme l'agitation, la nature, la concentration et le pH de l'électrolyte et du temps et de la densité de courant du procédé électrochimique a été étudiée. Dans le but d'évaluer l'amélioration des propriétés anticorrosives du film de Ppy due à la présence des pigments, les films ont été soumis au test de corrosion accéléré sous brouillard salin, test de perte de masse et à des analyses électrochimiques comme les courbes potentiel-temps et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La morphologie des films a été étudiée par microscopie électronique à balayage et la distribution des pigments dans la matrice polymère par spectroscopie de photoélectrons X. Les films ont été également caractérisés par spectroscopie infrarouge.

INTRODUÇÃO

A corrosão é uma forma complexa de deterioração dos materiais. Já se sabe muito sobre seus mecanismos devido a intensa pesquisa existente neste campo, porém há muito ainda para ser estudado. Afora o alto custo que a corrosão acarreta a nível industrial devido a perdas por vazamentos, perdas de eficiência nos processos de troca térmica e gastos com proteção anticorrosiva, a corrosão é um sério problema que contribui para a extinção das fontes naturais de ferro e carvão utilizados na produção do aço que, por sua vez, é usado na fabricação de novos equipamentos e boa parte na reposição de peças corroídas. Pode-se portanto perceber a grande importância da pesquisa na área da proteção contra a corrosão.

Este trabalho de tese tem por objetivo fazer um estudo de um método alternativo de proteção anticorrosiva de metais oxidáveis através da aplicação de polímeros condutores eletrônicos como camada polimérica inibidora de corrosão (CPIC), utilizando para tanto o polipirrol (Ppy) codepositado anodicamente com pigmentos de modo a aprimorar suas propriedades anticorrosivas sobre o aço comum.

Nos anos 60 houve uma melhora substancial nos métodos convencionais de pintura pela introdução da pintura por eletrodeposição. Entretanto, ao invés de empregar cadeias poliméricas "pré-fabricadas", é, do ponto de vista tecnológico, particularmente interessante a obtenção de filmes poliméricos sobre superfícies metálicas através de eletropolimerização como nos polímeros condutores onde a síntese do polímero ocorre concomitantemente com sua deposição no ânodo.

Segundo diversos autores, consegue-se obter uma estrutura de CPIC ideal de Ppy se, durante a síntese eletroquímica do mesmo sobre ferro, a polimerização oxidativa do pirrol não for impedida e, ao mesmo tempo, a dissolução anódica do ferro é evitada. Portanto, acredita-se que esta seja uma interessante contribuição para a investigação de novas e mais apropriadas técnicas de proteção anticorrosiva do ferro e outros metais oxidáveis comuns.

Existem muitas vantagens importantes desta camada obtida através do polipirrol (Ppy) sobre as camadas poliméricas anticorrosivas obtidas a partir de monômeros convencionais: sua insolubilidade ao meio é maior, é facilmente aplicada sobre o metal através da eletrodeposição, não havendo portanto desperdícios de material como na pintura tradicional, e possui menor

volatilidade, além de ser passível de formar filmes de espessura controlada através dos parâmetros utilizados para sua eletrodeposição.

A inovação é o uso de pigmentos como o TiO_2 e um pigmento de caráter anticorrosivo a base de fosfato de zinco que são depositados conjuntamente com o Ppy sobre o aço comum.

Este estudo compreende desde a determinação das condições apropriadas para a melhor incorporação dos pigmentos, interferindo o mínimo na eletrodeposição do Ppy e evitando ao máximo a dissolução do ferro, passando pela determinação da quantidade e distribuição de pigmento incorporado ao polímero, bem como a aderência dos filmes-compósitos Ppy/ TiO_2 e Ppy/fosfato de zinco obtidos, análise morfológica e caracterização por infra-vermelho dos filmes e, por fim, a avaliação das propriedades protetoras dos filmes através de técnicas variadas em função da presença destes pigmentos.

1.1. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

Conhecendo-se o mecanismo de corrosão, pode-se escolher um entre vários métodos de prevenção da corrosão existentes. A seguir, os principais métodos de proteção contra a corrosão são descritos.

1.1.1 Proteção Anódica e Catódica

A proteção anódica só é possível de ser realizada em metais que sofram passivação em determinado meio. Assim, o metal a proteger é submetido a uma polarização anódica até o momento onde a intensidade da densidade de corrente baixa drasticamente. É neste instante que sobre o metal forma-se uma película razoavelmente protetora - a película passivante. Esta película irá se romper somente se houver aumento do potencial até a zona transpassiva, onde novamente o metal torna-se ativo, ou por rompimento mecânico do filme ou ainda por um agente químico presente no meio^{1,2}.

A proteção catódica consiste em utilizar um metal menos nobre para formar uma pilha galvânica com o metal que deseja-se proteger. Deste modo, o metal menos nobre serve de ânodo de sacrifício e sua velocidade de corrosão no meio em questão será mais rápida que para o metal mais nobre no mesmo meio. Este tipo de proteção também pode ser obtida por imposição de uma polarização negativa sobre o metal a proteger com ajuda de uma fonte de corrente exterior de tal modo que o potencial resultante se situe dentro da zona de imunidade do metal^{1,2}.

1.1.2 Inibidores de Corrosão

Inibidores de corrosão (IC) são substâncias orgânicas ou inorgânicas que são adicionadas em pequenas quantidades à solução de modo a diminuir a velocidade da reação da corrosão. Existem os inibidores utilizados para impedir a evolução das reações catódicas ou de redução, normalmente de O_2 e H^+ , são os inibidores catódicos e aqueles utilizados para inibir as reações anódicas ou de oxidação - são os inibidores anódicos.

No processo de inibição anódica ocorre uma elevação do potencial de corrosão, enquanto na inibição catódica ocorre o inverso. Os bicarbonatos e os polifosfatos são exemplos de IC catódicos. Os IC anódicos formam geralmente um filme passivante sobre a superfície do metal, impedindo sua dissolução. Os cromatos e os nitritos são exemplos de IC anódicos. A concentração deste tipo de inibidor deve ser tal que produza uma densidade de corrente limite da reação catódica que exceda a densidade de corrente crítica de passivação, caso contrário haverá aumento na taxa de corrosão^{1,3}. Ainda há os inibidores que impedem as reações anódicas e catódicas simultaneamente.

1.1.3 Proteção por Camadas de Conversão, de Polímeros e Camadas Metálicas

Camadas de conversão química são aquelas na qual o metal é protegido pelo seu próprio óxido ou por camadas de fosfato ou cromato obtidas por meio de banhos de deposição. A cromatização e a fosfatização são tratamentos universalmente utilizados a nível industrial. Ambos são tratamentos primários utilizados antes da pintura industrial. Eles são utilizados como primeira barreira à corrosão e suporte às camadas posteriores de tinta.

Além das camadas de conversão, os revestimentos protetores mais comumente utilizados são: camadas de polímeros, de vidro, de piche (betumen), graxa ou óleo, pintura e camadas metálicas. Todos, com exceção dos revestimentos metálicos, basicamente protegem o metal interpondo um caminho de alta resistência entre os sítios anódicos e catódicos do próprio metal.

A pintura é um método que compreende várias etapas, geralmente envolvendo a aplicação de sucessivas camadas de tinta. Após o pré-tratamento da superfície metálica, constituído usualmente de desengraxe e fosfatização ou cromatização, a primeira camada de tinta é aplicada sobre o metal que pode ser a base dos seguintes pigmentos: Pb_3O_4 , $ZnSiO_3$ ou

ZnCrO₄, seguindo-se as demais camadas até o acabamento que tem por finalidade melhorar o aspecto superficial, além de melhorar a resistência a ataques químicos e ao ambiente (ar, umidade). As tintas epóxi e acrílicas têm se mostrado mais efetivas no combate à corrosão¹.

Na indústria automobilística é utilizada a pintura cataforética que constitui-se de uma resina com sais de amônios quartenários carregados positivamente. Quando esta resina é submetida a ação de um campo elétrico, as partículas orgânicas migram e precipitam sobre a superfície metálica. A reação de redução da água ocorre simultaneamente de modo a possibilitar a floculação da resina sobre a superfície metálica. Após a resina é aquecida a 180°C por aproximadamente 20 minutos para que haja sua reticulação. Segue-se então diversas camadas de pintura como o *primer*, a laca e o verniz protetor.

Os revestimentos metálicos frequentemente aplicados sobre o aço são níquel, zinco, estanho, cobre, níquel-cromo ou alumínio que não apenas são utilizados para fins decorativos, mas também contribuem na proteção contra o desgaste do metal¹.

1.2 POLÍMEROS CONDUTORES ELETRÔNICOS UTILIZADOS COMO PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

Dentre os principais polímeros condutores encontram-se: o poliacetileno (PA), o poli(parafenileno) (PPP), a polianilina (PAni) e o polipirrol (Ppy). Os dois últimos são, na classe dos polímeros intrinsecamente condutores, os mais detalhadamente estudados, tendo em vista suas características como: maior estabilidade ao ar sem perda significativa de suas propriedades (especialmente a condutividade elétrica), facilidade de síntese em uma gama enorme de meios eletrolíticos, grande capacidade de armazenamento de carga, capacidade de alteração de suas cores (eletrocromismo), alta reversibilidade entre o estado oxidado (condutor) e o estado reduzido (isolante).

Os polímeros condutores eletrônicos têm-se mostrado, nos últimos anos como excelentes materiais para inúmeras aplicações tecnológicas, dentre elas: eletrodos positivos em baterias recarregáveis^{4,5}, dispositivos eletrocromicos^{6,7}, aplicações médicas como músculos e nervos artificiais⁸, blindagem eletromagnética⁹, dispositivos fotovoltaicos¹⁰, eletrodos para eletrocatalise¹¹, metalização de polímeros convencionais¹², bem como revestimentos protetores para metais sujeitos à corrosão¹³.

Nos últimos anos, uma das maiores aplicações dos polímeros condutores estudadas é a proteção contra a corrosão de metais oxidáveis comuns, tendo em vista o grande número de publicações, principalmente utilizando a polianilina e o polipirrol.

Todos são unânimes em afirmar que o mecanismo de proteção destes polímeros ocorre pela passivação do metal pela formação de uma camada protetora de óxido na superfície metálica^{14,15,16,17,18}.

Supondo um substrato metálico recoberto por uma camada de polianilina e mais dois outros revestimentos *top coat*, como no trabalho de Schauer *et al.*¹⁶, a solução agressiva entra pelos poros e defeitos dos revestimentos. Ao chegar à superfície metálica, ocorre a reação: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. Então, a polianilina, através de suas características condutoras, transporta os elétrons até a sua interface com o revestimento imediatamente superior onde ocorre a formação de íons hidroxila no momento em que os elétrons reagem com o oxigênio e água. Devido a este gradiente de concentração de oxigênio formado através do revestimento e do suprimento limitado de elétrons pela superfície metálica, há uma separação espacial decisiva entre as reações catódicas e anódicas.

Se o oxigênio é disponível em abundância na interface metal/polianilina, as reações não podem mais ser separadas e a degradação do revestimento polimérico acontecerá pela alcalinização, formação de bolhas e delaminação nos sítios catódicos e pontos de corrosão nos anódicos.

Assim, a polianilina torna-se não-condutora, alterando-se então o mecanismo de proteção: de proteção ativa (por mecanismos eletroquímicos) passa para proteção por barreira.

Portanto, observa-se a importância da separação das reações parciais, pois, desta forma, é mais fácil a manutenção de um estado passivo e formação de óxidos estáveis como Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A polianilina parece ter maior poder protetor em meios ácidos como o HCl e o H_2SO_4 . Em meio NaCl ela apresentou maior poder protetor em seu estado dedopado^{14,16}.

Segundo estudos de polarização anódica em meio H_2SO_4 0,01 M¹⁹, o polipirrol apresentou-se como um melhor candidato à proteção anticorrosiva do aço comum em relação à polianilina. Enquanto amostras tendo a polianilina como revestimento mostraram dissolução anódica do substrato levemente mais lenta em relação ao metal nu, as amostras de polipirrol tiveram uma dissolução anódica 15 vezes mais lenta em relação ao metal nu.

Neste levantamento bibliográfico, a ênfase maior será dada ao Ppy, polímero alvo deste trabalho.

O primeiro trabalho publicado sobre eletrodeposição anódica de Ppy foi realizado sobre platina no ano de 1979 por Diaz *et al.*²⁰ e ainda mais recentemente os estudos continuaram usando a própria platina^{21,22} e outros metais inertes como ouro^{21,23} e aço inoxidável²¹.

O desafio de conseguir depositar Ppy sobre eletrodos de metais oxidáveis já foi alcançado há algum tempo¹³. Agora o objetivo é conseguir melhorar suas propriedades de proteção anticorrosiva através de uma deposição conjunta com pigmentos inertes, conforme indicam as últimas tendências mundiais que porém ainda utilizam metais inertes como substratos.

1.2.1 O Polipirrol como Camada Polimérica Inibidora da Corrosão (CPIC)

Em princípio, o polipirrol, assim como os demais polímeros condutores, é insolúvel em solvente orgânicos comuns, apresentando portanto uma característica interessante para a proteção anticorrosiva. O monômero heterocíclico nitrogenado utilizado na síntese do polipirrol possui essencialmente a mesma estrutura de muitos inibidores orgânicos eficientes contra a corrosão, entre eles as aminas alifáticas e aromáticas^{1,2,3}. A alilamina, um inibidor da corrosão, já foi utilizada em trabalho de Mengoli *et al.*²⁴ com a finalidade de melhorar a eficiência da síntese de PANi sobre eletrodos de ferro.

A fórmula geral da estrutura química do polipirrol está mostrada na Figura 1.1. O contraíon, representado nesta Figura por Cl⁻, tem função de neutralizar a carga positiva gerada no polímero por oxidação e pode ter natureza diversa, dependendo do meio eletrolítico usado: NO₃⁻, ClO₄⁻, entre outros. Deste modo, o polímero pode ser referenciado como Ppy/Cl⁻, Ppy/NO₃⁻ e Ppy/ClO₄⁻, respectivamente.

Assim, como a insolubilidade mencionada acima, o Ppy deve também apresentar boa aderência ao substrato e baixa porosidade de modo a servir como uma boa camada polimérica inibidora de corrosão. Todas estas propriedades são função dos pré-tratamentos realizados no substrato metálico, bem como dos meios eletrolíticos e densidades de corrente escolhidos para síntese.

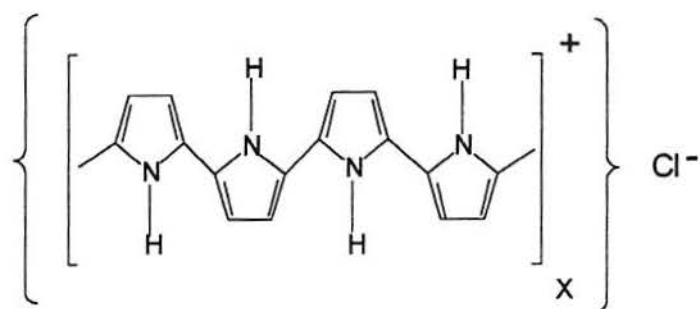


Figura 1.1 - Fórmula Geral da Estrutura Química do Polipirrol

1.2.1.2 Métodos de Síntese do Polipirrol

Estes polímeros podem ser obtidos comumente através de dois processos: síntese química e síntese eletroquímica.

1.2.1.2.1 Síntese Química Clássica

Na síntese química, o polímero é obtido - na forma de pó ou filme - pela reação do monômero com um agente oxidante em meio aquoso ou não. O polímero é em seguida purificado por filtração e lavagem do mesmo. Os filmes podem ser obtidos sobre substratos condutores ou não condutores. Os agentes oxidantes mais largamente utilizados são os Fe(III) como $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeBr_3 , porém o que tem mostrado melhores resultados é o FeCl_3 ²⁵.

1.2.1.2.2 Síntese Eletroquímica

Na síntese eletroquímica do Ppy, efetuada normalmente em temperatura ambiente, o polímero é obtido em geral na forma de um filme contínuo sobre eletrodos metálicos ou semicondutores através da passagem de corrente elétrica numa solução contendo o monômero. Os eletrodos, até o momento, mais comumente usados são os metais nobres (Pt e Au) e semicondutores (ITO - vidro recoberto com uma camada fina de óxido de Sn dopado com In - e AsGa)²⁶.

Mais recentemente surgiram alguns trabalhos que utilizaram metais não nobres como, por exemplo, o Fe e o Zn¹³, em alguns casos com sucesso, outros não. Segundo estes

trabalhos, o meio eletroquímico e as condições para a eletrodeposição devem ser cuidadosamente escolhidos de modo a evitar a dissolução anódica do substrato.

O método eletroquímico tem sido bastante utilizado, uma vez que o mesmo oferece algumas facilidades sobre o método químico clássico, tais como: o polímero resultante não precisa necessariamente ser extraído da mistura inicial monômero/agente oxidante/solvente, a espessura dos filmes poliméricos eletrodepositados pode ser controlada pela quantidade de carga consumida no processo e, além disto, o método permite a caracterização *in situ* pelo acoplamento de técnicas físicas espectroscópicas como Infra-Vermelho, Raman, Visível, Elipsometria e Conductimetria²⁷, além da viabilidade de produção de peças de maior tamanho como no caso da indústria automobilística.

Os métodos de síntese eletroquímica que podem ser empregados são: a potencial constante (potenciostático), a potencial ciclado e a corrente constante (galvanostático).

Na síntese a potencial ciclado do PPy, utiliza-se normalmente a varredura de 0 a 1,2 V e retorno em -0,8 V (em relação ao eletrodo de calomelano saturado), na síntese galvanostática os melhores depósitos poliméricos são obtidos em baixas densidades de corrente¹³, isto é, entre 2 e 5 mA/cm² e, na síntese potenciostática, o polipirrol é formado quando faz-se passar 0,5 a 0,9 V entre os eletrodos usando uma bateria²⁶.

Meios orgânicos e aquosos podem ser utilizados para a síntese eletroquímica do Ppy, sendo que o solvente escolhido deve ser eletroquimicamente inerte durante a oxidação do pirrol. Filmes de Ppy não são produzidos em solventes nucleofílicos como a N,N-dimetilformamida e o dimetilsulfóxido a menos que sua nucleofilicidade seja abaixada por adição de ácidos próticos, uma vez que a reação de eletropolimerização procede via formação de intermediários do tipo radicais catiônico que são sensíveis a espécies nucleofílicas. Solventes como acetonitrila, álcoois, tetrahydrofurano e água podem ser utilizados devido seu baixo caráter nucleofílico. Da mesma forma, os sais utilizados durante a síntese devem apresentar baixa nucleofilicidade, além de alto grau de dissociação e solubilidade no meio²⁸.

1.2.1.3 Mecanismo de Eletropolimerização do Pirrol e Estruturas Finais do Polipirrol

Através do esquema do mecanismo de eletropolimerização do pirrol comumente encontrado na bibliografia^{28,29} e mostrado pela Figura 1.2, pode-se observar que a formação do Ppy envolve a oxidação do monômero a radical-cátion no ânodo. A propagação da cadeia é

feita pelo acoplamento de dois radicais-cátions e a eliminação de dois prótons para produção de um dímero neutro.

Uma vez que o potencial de oxidação do dímero e dos oligômeros é menor que o do monômero, estas espécies irão preferencialmente se oxidar a radicais-cátions e se acoplarão a outros radicais presentes de modo a alongar a cadeia. Esta reação é seguida de desprotonação e retirada de um elétron de modo a regenerar a deslocalização de cargas.

O acoplamento se dá nos átomos de carbono que são os mais reativos e na posição alfa, tendo como consequência a formação de um polímero com ligações duplas conjugadas que torna-se insolúvel e precipita sobre o eletrodo.

A forma final da unidade repetitiva do Ppy é discutida. Ou é o próprio radical-cátion mais conhecido como *polaron* ou é o *bipolaron* que, por sua vez, constitui-se num dicátion, conforme representado na Figura 1.3, ou ainda uma mistura das duas estruturas. O *bipolaron* surge quando outro elétron é removido do polímero já oxidado (em nível polarônico) e retira o elétron desemparelhado criando um dicátion.

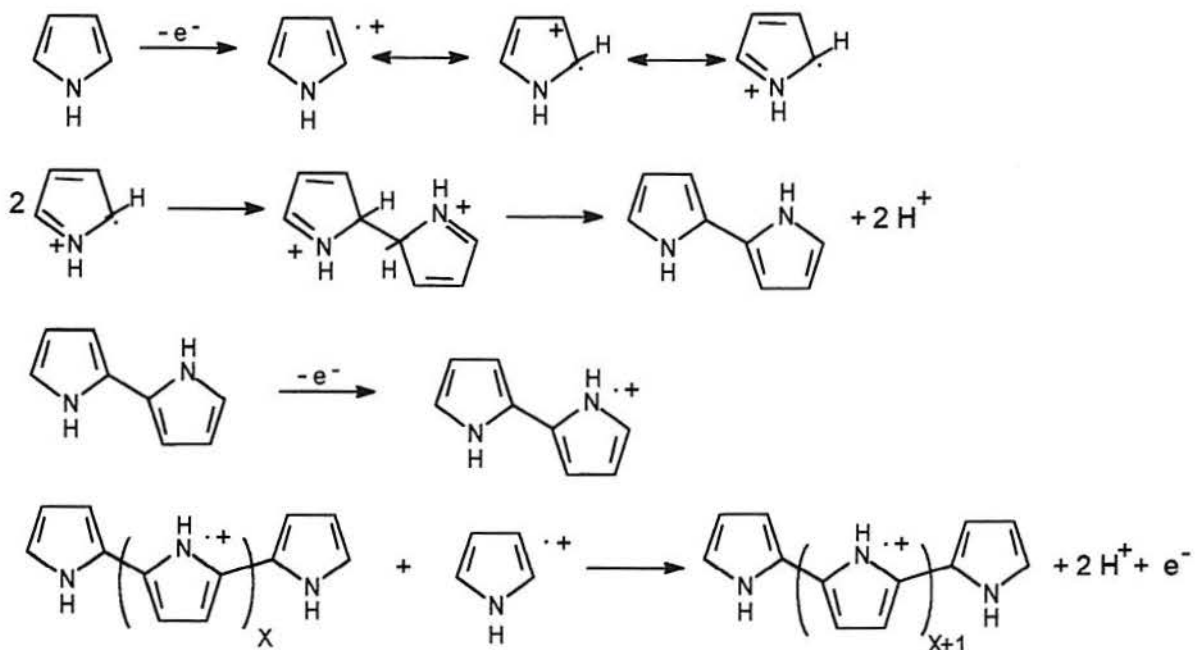


Figura 1.2 - Mecanismo de Eletropolimerização do Pirrol

Admite-se que baixos níveis de dopagem, ou seja, baixos níveis de oxidação produzem *polarons*, enquanto altos níveis de dopagem produzem *bipolarons*. A carga assim inserida nos

quatro anéis de pirrol pode mover-se ao longo da cadeia polimérica pelo rearranjo das ligações simples e duplas³⁰.

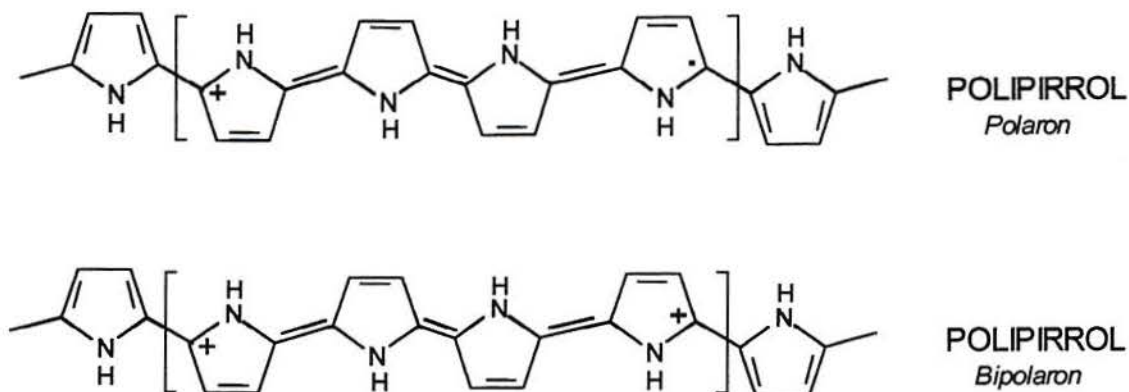


Figura I.3-Estruturas da Unidade Repetitiva do Ppy - polaron e bipolaron.

1.2.1.4 Desenvolvimentos Recentes na Síntese Eletroquímica do Ppy sobre Ferro

Uma das questões fundamentais na síntese do Ppy sobre o ferro é a escolha adequada do meio eletrolítico. Em princípio, os eletrólitos aquosos são preferidos pelo ponto de vista prático^{13,31}. Beck *et al.*³¹ observaram que, utilizando KNO₃ aquoso, a passivação do ferro é imediata após a aplicação de corrente, porém com o uso de ácido oxálico há um período de indução antes da passivação do ferro quando o mesmo é dissolvido anodicamente. Há portanto uma desvantagem em trabalhar com ácido oxálico, pois o mesmo contamina o banho com ferro.

De modo contrário, testes de aderência do Ppy sobre o substrato metálico mostraram que o polímero sintetizado a partir de ácido oxálico era mais aderente - diminuindo somente um pouco sua aderência com o aumento da espessura do filme - além de menos rugoso e menos poroso.

Em outro trabalho¹³, foram testados também meios aquosos e com presença de solventes. O emprego de solventes de caráter básico como THF ou MeOH tem o efeito de inibir a corrosão do ferro, permitindo a formação de filmes de Ppy sobre ferro similares aos obtidos sobre platina, ao contrário de solventes de caráter ácido, como a acetonitrila, a partir dos quais são obtidos filmes- compósitos de Ppy e óxidos de ferro.

Todavia, utilizando solventes muito básicos como o DMF e o DMSO, o autor¹³ não observou formação de filmes sobre o eletrodo de ferro, estando de acordo com observações de Diaz *et al.*²⁸ que utilizou porém platina como substrato.

Já em meio aquoso, os melhores resultados foram obtidos tendo KNO₃ como eletrólito. Utilizando Na₂SO₄ e K₂C₂O₄ há dissolução do ferro e o crescimento do filme de Ppy é muito lento¹³.

Pouco há na literatura sobre pré-tratamentos do ferro antes de ser submetido à eletropolimerização do pirrol tendo em vista os poucos trabalhos sobre o assunto.

Ferreira¹³, utilizando a técnica de XPS, chegou a conclusão que o tratamento de desengraxe alcalino seguido pelo tratamento com ácido nítrico, na concentração de 5-10%, tem efeito de eliminar camadas de óxido e hidróxido de ferro, deixando o substrato em sua forma metálica – Fe⁰, eliminando também os produtos de contaminação resultantes do desengraxe alcalino, suprimindo traços do elemento Ca e derivados carbonílicos e possivelmente provocando a formação de diferentes variedades de nitretos de ferro sobre o metal.

Apenas com o desengraxe alcalino industrial não foi possível eliminar a presença de óxidos e hidróxidos de ferro e com o desengraxe seguido de tratamento com HCl 30% foi possível eliminar somente os contaminantes da etapa de desengraxe, pois o substrato metálico ainda apresenta pequenas quantidades de óxidos e hidróxidos de ferro sobre a superfície metálica. Assim, o tratamento com ácido nítrico 10% é o único capaz de provocar uma passivação do eletrodo de ferro que conduz à formação de filmes de Ppy de espessura controlada e extremamente aderentes.

Já Beck *et al.*³¹, trabalhando também com eletrodos de ferro, usaram um pré-tratamento composto de lixamento úmido seguido de desengraxe com tetracloroetano produzindo igualmente camadas de Ppy fortemente aderentes.

1.2.1.5 Emprego de Partículas Sólidas ao Ppy

Uma variedade de polímeros condutores eletrônicos têm sido sintetizados e suas propriedades investigadas. Além de usar suas propriedades originais, é de grande interesse conferir funções especiais a eles através de incorporação de partículas sólidas inertes.

A codeposição de partículas inertes com íons metálicos sobre eletrodos de vários metais já é reconhecida há bastante tempo, mas ainda é alvo de pesquisas como na codeposição Níquel/TiO₂³² e Prata/Al₂O₃³³. Em ambos os casos, o objetivo é conferir propriedades como resistência à abrasão, ao calor e ao desgaste, aumentando deste modo a durabilidade dos depósitos de níquel e prata, respectivamente.

Existem vários tipos de incorporação. Como relata Beck³⁴ em seu trabalho, grupos japoneses usaram materiais como talco ou pó de polipropileno para serem quimicamente cobertos por polipirrol, conseguindo-se, desta forma, obter uma transição entre o estado condutor e não condutor de maneira mais contínua que ao empregar-se negro-de-fumo ou óxidos metálicos mecanicamente.

Uma forma diferenciada de incorporação é fazer com que o polipirrol seja a fase ou matriz polimérica contínua e certos enchimentos - *fillers* - encontram-se nela dispersos. Como o Ppy é infusível e insolúvel, a única possibilidade é de realizar uma incorporação *in situ*, isto é, durante o curso da eletrossíntese anódica.

A incorporação de partículas de platina sobre filmes de Ppy já foi realizada com sucesso³⁵. Neste caso, pirrol foi eletropolimerizado em presença de ânions hexacloro-platinato no eletrólito e após o filme resultante foi reduzido com hidrogênio.

Yoneyama *et al.*^{36,37} foram os primeiros a tentar depositar polipirrol juntamente com um óxido metálico que apresenta propriedades dielétricas: o TiO₂. Outros óxidos metálicos como SiO₂³⁶, MnO₂^{36,38} e WO₃³⁹ também já foram estudados. Todos estes trabalhos foram realizados sobre eletrodos não-oxidáveis como ouro, platina ou eletrodo de carbono vítreo.

Neste trabalho, é estudada a incorporação do TiO₂ e do fosfato de zinco juntamente ao Ppy. O mecanismo de proteção anticorrosiva de ambos pigmentos é bastante diferente.

a- TiO₂

O TiO₂, é um dos mais importantes pigmentos brancos produzidos na atualidade. Sua aplicação inclui revestimentos protetores (tintas automotivas, arquitetônicas, industriais e de impressão), borrachas, papel, produtos têxteis, alimentícios e fármacos, entre outros⁴⁰.

Além de ser utilizado para fornecer a coloração branca ao material, tem interferência direta na permeabilidade dos revestimentos nos quais é adicionado e proporciona também o

efeito barreira pelo aumento da distância efetiva de difusão no revestimento ou impedindo a formação de “caminhos” que permitam a condução iônica em direção ao substrato metálico⁴¹.

b- Fosfato de zinco

O fosfato de zinco faz parte da classe dos pigmentos anticorrosivos.

A ação protetora dos fosfatos de zinco e cromo consiste em fosfatizar o substrato metálico, formando uma camada passivante. Deste modo, estes pigmentos são freqüentemente utilizados na manufatura de *primers*.

Segundo Rodica Gardu *et al.*⁴², os grupamentos hidroxila e carbonila do polímero complexam-se com os fosfatos de zinco e cromo que reagem com os produtos de corrosão produzindo então uma camada protetora de alta estabilidade que se adere ao substrato ou o mesmo complexo protetor pode ser formado simplesmente a partir da hidrólise do fosfato de zinco⁴³.

O mecanismo de formação do complexo protetor pode ser observado pela Figura 1.4.

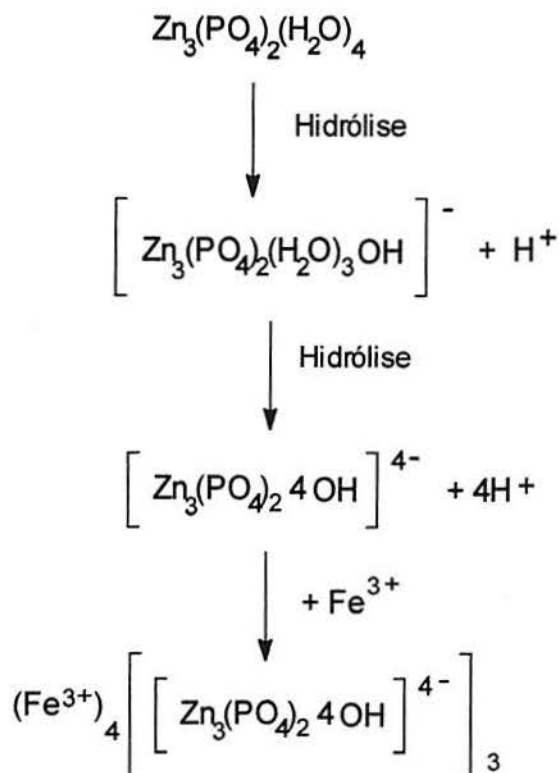


Figura 1.4- Mecanismo de Formação do Complexo Protetor a partir do fosfato de zinco tetrahidratado⁴³.

1.2.1.5.1 Modelos de Incorporação de Partículas Sólidas ao Ppy

Pouco estudo tem sido feito sobre a maneira como as partículas sólidas são incorporadas ao Ppy, nem mesmo para a codeposição destas partículas com depósitos metálicos.

Supõe-se que a fixação mecânica das partículas sólidas que impingem no substrato sobre o qual está sendo eletrodepositado o polipirrol é facilitada grandemente pela rugosidade microsuperficial do polímero e assim sua taxa de codeposição é governada pela concentração superficial de defeitos da camada polimérica³⁴.

Partículas com uma energia cinética mínima são presas na superfície do polímero após terem sido "lançadas" em sua direção e, como o polipirrol vai crescendo na forma de microesferas de maneira irregular, é possível que a penetração das partículas de TiO₂ ocorra através de suas concavidades, seja nos "vales" ou nos "ápices", conforme pode ser visto na Figura 1.5.

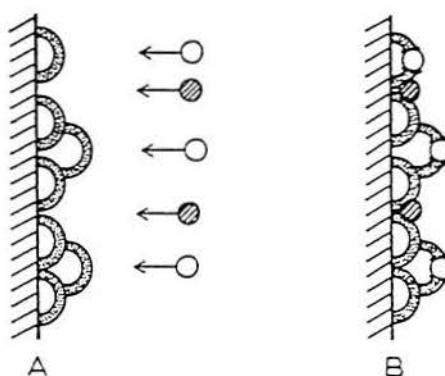


Figura 1.5- Modelo Mecânico de Captura das Partículas: (A) estado inicial, (B) estado final com dois tipos de partículas capturadas.

De acordo com o tratamento teórico de Guglielmi⁴⁴, originalmente desenvolvido para sistema com matrizes metálicas, as partículas são incorporadas através de dois processos sucessivos de adsorção.

No primeiro estágio, as partículas inertes estão recobertas por uma fina camada constituída de íons adsorvidos e moléculas de solvente que dificultam sua interação com o eletrodo, encontrando-se portanto fracamente adsorvidas no eletrodo. O comportamento do fenômeno de adsorção, nesta etapa, segue uma isoterma do tipo Langmuir. No segundo estágio, as partículas são fortemente adsorvidas pela eliminação do filme de íons adsorvidos em processo auxiliado pelo campo elétrico.

Alguns autores^{34,45} sugerem que, ao sintetizar polipirrol, este último estágio deve envolver principalmente a oxidação do pirrol que é adsorvido sobre as partículas de TiO₂ de modo análogo à redução de íons metálicos no caso da eletrodeposição metálica.

A concentração de partículas de pigmento adsorvidas no compósito (em % peso) pode ser descrita em função da taxa de incorporação do mesmo ao Ppy e a taxa de eletrodeposição do Ppy, conforme equação abaixo⁴⁵:

$$c_c(t) = \frac{\left(\frac{dm_{\text{pig}}}{dt}\right)}{\left(\frac{dm_{\text{Ppy}}}{dt}\right) + \left(\frac{dm_{\text{pig}}}{dt}\right)} \quad (1)$$

Para baixas concentrações de pigmento no eletrólito (C_e), o segundo termo do denominador pode ser negligenciado e pode-se portanto, segundo demonstrações de Beck e Dahlhaus⁴⁵, baseadas no trabalho de Guglielmi, reescrever a equação acima da seguinte maneira:

$$c_c = \frac{zkk_1F \exp(B\Delta\Phi)}{\gamma M_{\text{eff}} j A} \log \frac{c_e}{c_{e,0}} \quad (2)$$

onde:

- C_c é a concentração do óxido no compósito

- z é o número de elétrons envolvidos na oxidação de uma molécula de pirrol (2 elétrons)

- k , k_1 e B são constantes

-F é a constante de Faraday (96500 C equiv⁻¹)

- $\Delta\Phi$ é a diferença de potencial de Galvani dada pela equação 3 (página 20)

- γ é a eficiência de corrente

- M_{eff} é a massa efetiva que é igual a $(M + yM_A)$ onde M é a massa molar da unidade monomérica de pirrol ($M=65$) e M_A é a massa molar do ânion e y o seu grau de inserção no polímero normalmente suposto em torno de 0,33 (valor médio)

-j é a densidade de corrente

-A é área do eletrodo de trabalho (cm²)

- C_e e $C_{e,0}$ são a concentração do óxido no eletrólito e a concentração limite do mesmo no eletrólito, respectivamente.

A dependência de C_e em $\Delta\Phi$ e em $C_e/C_{e,0}$ demonstrada na Equação 2 é semi-empírica, pois a equação foi obtida através dos tratamentos teóricos propostos por Guglielmi para o mecanismo de incorporação de partículas em matrizes metálicas.

1.2.1.5.2 Influência das Variáveis na Codeposição Polipirrol e Óxidos Metálicos

Muitas variáveis têm apresentado influência na quantidade (porcentagem em peso) de óxidos metálicos incorporados, dentre elas: a natureza do eletrólito utilizado, o pH e agitação do mesmo, a concentração de partículas de óxido no eletrólito, a densidade de corrente aplicada durante a eletropolimerização do pirrol e o tamanho de partícula.

a- pH e Agitação do Eletrólito

Os primeiros trabalhos de incorporação de TiO_2 na matriz de Ppy foram realizados sem qualquer tipo de agitação do eletrólito. Nestes casos, o óxido foi incorporado ao polímero através do mecanismo de eletroforese, sendo portanto de grande importância o conhecimento do ponto isoelétrico ou ponto de carga zero do óxido metálico. Para o TiO_2 encontrou-se um ponto isoelétrico de 6,0-6,7 (pH), enquanto para o SiO_2 e o WO_3 foram encontrados 1,8 e 0,54 (pH)⁴⁶, respectivamente.

Assim sendo, as superfícies dos óxidos estarão negativamente carregadas quando o pH do eletrólito estiver acima dos respectivos pontos de carga zero e os mesmos poderão se mover em direção ao ânodo onde ocorre a eletropolimerização do pirrol.

Mesmo assim, porém, poderá não ocorrer deposição do óxido, dependendo de outros fatores. Yoneyama *et al.*³⁷, ao utilizar este método de deposição, obtiveram deposição de TiO₂ somente em determinados eletrólitos.

Também deve ser salientado que, em soluções sem a presença de óxidos, não consegue-se depositar Ppy acima de pH 11³⁶. Portanto, é importante escolher adequadamente o pH do eletrólito quando o transporte de massa das partículas, que é em direção ao ânodo ao codepositá-las junto ao Ppy, é devido somente a eletroforese sem auxílio de agitação mecânica.

Beck e Dahlhaus⁴⁵, no entanto, chegaram à conclusão de que forte convecção é uma característica importante para a deposição de óxidos metálicos em maiores quantidades junto ao Ppy. Este método é similar ao utilizado há décadas na formação catódica de compósitos metálicos e proporciona a fixação mecânica das partículas.

Foi observado³³ que a taxa de deposição do TiO₂ junto ao polímero atinge níveis bem maiores que os encontrados comumente quando eletrodeposita-se o mesmo óxido juntamente com outro metal. A provável explicação para a maior facilidade de incorporação das partículas aos polímeros é a maior taxa de crescimento e a superfície bastante rugosa da camada polimérica em relação à camada metálica que, por sua vez, é pouco rugosa e possui baixa taxa de crescimento. Um exemplo é o sistema Ni/Al₂O₃⁴⁷ que, ao aplicar-se uma densidade de corrente de 20 mA/cm², atinge uma concentração de 4% em volume de Al₂O₃, enquanto que para o sistema Ppy/TiO₂³⁴ obtém-se 5 a 10% em volume de óxido ao aplicar-se densidades de corrente de 0,5 a 2 mA/cm².

Com convecção forçada, o óxido é disperso em um eletrólito fortemente agitado que contém o monômero e suas partículas freqüentemente impingem contra o ânodo, onde a camada de Ppy está crescendo, e são incorporadas de modo a produzir um depósito disperso na matriz polimérica.

Beck e Dahlhaus⁴⁵ testaram quatro tipos de convecção forçada: agitação ultrasônica, rotação do eletrodo de trabalho e agitação magnética em direções opostas, agitação intensiva com agitador de aço inoxidável e bombeamento da suspensão em *looping*. Os dois últimos tipos foram considerados os melhores, ou seja, houve maior incorporação do óxido (WO₃) no compósito em relação à variação da concentração inicial do mesmo no eletrólito, tanto em solução aquosa ou não-aquosa.

A forte agitação também pode apresentar efeitos negativos como a diminuição apreciável da eficiência de corrente e a diminuição da concentração do óxido no compósito -

C_c . A diminuição em C_c só ocorre se há convecção intensa o bastante para produzir forte interação, não somente entre as partículas e a superfície do eletrodo, mas também das partículas entre si tanto no estado livre como no estado adsorvido, sendo este último tipo de interação bastante negativo, pois ocasiona repulsão⁴⁵.

O problema da agitação intensa já havia mesmo sido detectado por Suzuki e Asai³³ na codeposição Ag/Al₂O₃. Segundo estes autores, quando a velocidade do fluxo das partículas é superior a 20 cm/s, parte do Al₂O₃ codepositado é removido do eletrodo através de colisões com as partículas de Al₂O₃ em suspensão que são fornecidas mecanicamente pela solução.

Percebe-se portanto a importância da seleção da intensidade de convecção adequada a fim de produzir a maior concentração possível de partículas no compósito.

b- Concentração da Partícula Inerte

Embora, segundo Beck e Dahlhaus⁴⁵, haja apenas dois tipos de convecção vantajosos à incorporação das partículas de óxidos em polímeros condutores eletrônicos, foi observado um aumento da C_c com o aumento da C_e em todas as formas de agitação e eletrólitos testados com uma leve tendência à saturação em altas C_e .

Da mesma forma, a repulsão entre as partículas originada pela forte convecção é marcadamente aumentada com o aumento de C_e . Logo, o segundo e último passo de incorporação da partícula é bastante retardado nesta situação.

c- Natureza do Eletrólito

Kawai *et al.*³⁷ testaram uma série de soluções eletrolíticas contendo diversos sais em pequenas quantidades (5mM) na codeposição Ppy/TiO₂ sobre platina sem auxílio de nenhum tipo de agitação. Com os eletrólitos contendo LiClO₄, NaCl, NaBr e NaNO₃, todos com valores de pH variando entre 6,0 e 6,3, não houve incorporação de óxido de titânio no compósito, bem como em NaCO₃ (pH=10,7) e em NaBF₄ (pH=4,7).

Somente houve incorporação utilizando-se os eletrólitos NaI e Na₂SO₄, ambos com valor de pH em torno de 6,0. O melhor resultado foi obtido utilizando-se o íon I⁻, apresentando 1,15% em peso de TiO₂, enquanto que com os demais experimentos atingiu-se

concentrações na faixa de 0,38% a 0,44% em peso de óxido. Os íons I^- e SO_4^{2-} , segundo os autores, possuem adsorbabilidade específica ao TiO_2 .

Em outro trabalho⁴⁵, porém, que utilizou técnicas diferenciadas de agitação, houve incorporação de trióxido de tungstênio na matriz de Ppy acima de 53% em peso, tendo eletrodos de platina como substrato e eletrólitos de $LiClO_4$ 0,1M aquoso e $LiClO_4$ dissolvido em misturas de H_2O e MeCN.

Em trabalho semelhante³⁴, utilizando TiO_2 como *filler*, houve incorporação do mesmo de até 17% em peso, valor apreciavelmente maior que aquele obtido através da codeposição catódica de óxidos metálicos em matrizes metálicas tendo o mesmo valor da C_e .

Foi observado³⁴, com auxílio de microscópio óptico, que a dispersão do pigmento de TiO_2 na matriz polimérica ocorre muito mais facilmente em eletrólitos aquosos que no sistema MeCN, tendo em vista que flóculos (aglomerados) de TiO_2 foram identificados neste sistema.

d- Densidade de Corrente

Na síntese do Ppy em presença de WO_3 , Beck e Dahlhaus⁴⁵ observaram que o aumento da densidade de corrente, responsável pelo aumento na espessura do polímero-matriz, diminui a concentração do óxido no compósito. Uma função hiperbólica foi encontrada para larga faixa de densidade de corrente apresentando um valor finito de C_c para altas densidades de correntes. Isto é comprovado pela Equação 2 (pág. 16), onde o termo pré-logarítmico torna-se uma constante ao utilizar-se densidade de corrente constante. A concentração C_c diminui, mas não se aproxima do zero alcançando um valor limite, pois existe uma compensação parcial devido a um aumento do fator exponencial em altas densidades de corrente que leva a altas sobrevoltagens η , conforme equação abaixo:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_0 + \eta \quad (3)$$

onde:

$\Delta\Phi$ é a diferença de potencial desenvolvida pelo processo

$\Delta\Phi_0$ é a diferença de potencial de equilíbrio

η é o sobrepotencial

e- Tamanho de Partícula

Segundo Hornby⁴⁸, o conhecimento do correto tamanho de partícula de TiO_2 é vital em todas as aplicações de recobrimento, tendo grande importância na determinação da opacidade e brilho da pintura. O autor verificou também que partículas grandes de óxido geram filmes com defeitos (manchas e falhas).

Da mesma forma, Beck e Dahlhaus⁴⁵ estudaram a influência do tamanho dos óxidos nos filmes-compósitos Ppy/ WO_3 e, através da medição da distribuição do tamanho de partícula de WO_3 , verificaram que este óxido apresentou um tamanho médio de partícula de $10 \mu\text{m}$ - tamanho considerado muito grande para ser utilizado na formação de compósitos.

Após, por intermédio de micrografias eletrônicas de varredura do compósito, pode-se observar que principalmente aglomerados estão presentes na superfície do compósito Ppy- WO_3 . Já com TiO_2 , que apresenta partículas de tamanho médio pequeno, os autores verificaram uma melhor dispersibilidade do pigmento na superfície do filme.

Através destes resultados, os autores julgam que ao selecionar-se partículas de óxido com tamanho menor há uma deposição mais homogênea e, além disto, partículas menores são codepositadas mais facilmente na matriz de Ppy, enquanto que as muito grandes não são incorporadas permanentemente.

1.2.1.5.3 Propriedades do Compósito Ppy-partículas inertes

Uma série de propriedades dos compósitos Ppy-partículas inertes já foram investigadas. Elas encontram-se detalhadas a seguir e estão subdivididas em eletroquímicas e não-eletroquímicas.

1.2.1.5.3.1 Propriedades Eletroquímicas

O comportamento redox, a fotossensitividade e o eletrocromismo do compósito Ppy-partícula inerte são comparados a seguir com os do filme de Ppy em ausência da partícula.

a- Eletroatividade

Pelos perfis dos processos de dopagem e dedopagem dos filmes de Ppy sem pigmento e com TiO₂ obtidos através de curvas de voltametria cíclica, Beck *et al.*³⁴ observaram que a presença de pigmento não influencia marcadamente as eficiências de corrente obtidas pela equação: $\gamma = Q^- / Q^+$. Da mesma forma, não houve abaixamento considerável no grau de inserção de ânions ClO₄⁻ no polímero.

As curvas voltamétricas realizadas com o compósito Ppy/TiO₂ em meio aquoso e em meio solvente (MeCN) contendo 0,1M LiClO₄ mostram uma leve tendência à diminuição da densidade de corrente em relação às curvas obtidas com o Ppy em ausência do pigmento.

Para o compósito Ppy/WO₃, Beck e Dahlhaus⁴⁹ observaram uma despolarização nas curvas voltamétricas que foi atribuída à estrutura mais porosa do compósito em relação ao polímero sem WO₃.

b- Resposta Fotoeletroquímica

Sendo o Ppy no estado dopado um condutor, nenhuma resposta fotoeletroquímica sua é esperada neste estado. É somente no estado dedopado que são estabelecidas as propriedades dos semicondutores. Por outro lado, como o TiO₂ é um semicondutor, efeitos fotoeletroquímicos são esperados na região de potenciais positivos. Utilizando um intervalo de potencial de -0,8 a +0,5 V (vs. sce) e um eletrólito inerte onde o Ppy permanece pelo menos parcialmente dopado, o Ppy mostrou, em ensaio fotoeletroquímico, somente um efeito fraco na região de potencial negativo, enquanto que o compósito mostrou uma resposta fotoquímica na região de potenciais positivos de intensidade considerável^{34,37}.

Yoneyama e Shoji³⁹ também observaram o mesmo comportamento utilizando WO₃ como *filler*.

c- Eletrocromismo

Yoneyama e Shoji³⁹ e Beck e Dahlhaus⁴⁹ observaram um comportamento duplo no que diz respeito ao eletrocromismo para o compósito Ppy/WO₃ devido a uma reação de redução

do WO_3 que ocorre em potenciais mais negativos que do Ppy. Esta reação parece ter fraca reversibilidade, uma vez que não é notada na curva de oxidação.

Portanto, o compósito mostra o seguinte comportamento: a cor do filme, a olhos nus, é preta a potenciais positivos de 0 V (vs. SCE) onde WO_3 e o Ppy estão oxidados, a cor amarela aparece por volta de -0,1 V que é devida a redução do Ppy e azul abaixo de -0,2 V onde ocorre a reação de redução do WO_3 .

1.2.1.5.3.2 Propriedades Não-Eletroquímicas

As principais propriedades não-eletroquímicas dos compósitos investigadas pelos autores são a densidade, a espessura, a porosidade, a morfologia e a textura de sua superfície e também a condutividade específica, todas estudadas em função da adição da partícula inerte.

a- Propriedades relacionadas à massa e ao volume (bulk): Densidade, Espessura e Porosidade

As densidades do filme-compósito Ppy/ WO_3 , ρ_F , medidas por Beck e Dahlhaus⁴⁹ pelo método da flotação e obtidas em várias concentrações de WO_3 , mostraram-se bastante similares aos valores de densidade teórica, ρ_{th} , cujo cálculo é baseado nos valores da concentração da partícula no compósito - C_c - e nos valores das densidades dos materiais (Ppy e WO_3) compactados. Em todos os casos, a densidade é maior quanto maior a incorporação do óxido.

A espessura verdadeira do compósito, d , medida em micrômetros, foi encontrada ser maior que a espessura nominal, d_n , que é a espessura do material na sua forma compactada, ou seja, desconsiderando-se a porosidade do material. A diferença entre a espessura verdadeira e a nominal é mais marcante quando o compósito Ppy/ WO_3 é sintetizado em meio MeCN que em meio aquoso⁴⁹.

Desta maneira, concluiu-se que a porosidade do compósito Ppy/óxido é maior quando utiliza-se o eletrólito de MeCN em comparação ao aquoso e ela aumenta com o aumento da espessura do compósito⁴⁹.

b- Morfologia e Textura da Superfície

Através de micrografias eletrônicas de varredura, Beck *et al.*³⁴ observaram a típica morfologia de "couve-flor" do Ppy, bem como a presença das partículas primárias de TiO₂ com diâmetro médio de 0,38 µm e diferindo de pelo menos uma ordem de magnitude das estruturas de "couve-flor" do Ppy. As partículas secundárias (aglomerados) de TiO₂, que foram encontradas somente quando o compósito Ppy-TiO₂ é sintetizado em meio MeCN, apresentaram um diâmetro de cerca de 0,1 mm e distribuídas segundo um arranjo relativamente regular, ou seja, sua distribuição é homogênea. Logo, a ocorrência de dispersões de TiO₂ é favorecida em eletrólito aquoso, ao contrário do sistema MeCN, onde flóculos de TiO₂ podem ser observados.

A textura do Ppy, revelada tanto por micrografias eletrônicas de varredura como com auxílio de profilômetro^{31,34}, mostrou-se rugosa, fato que, conforme mencionado anteriormente, facilita a incorporação das partículas sólidas.

A rugosidade do compósito também foi investigada em outro trabalho de Beck e Dahlhaus⁴⁹, onde foi observada uma dependência da rugosidade com C_c. Em meio MeCN, a rugosidade média é relativamente alta e aumenta com o aumento de C_c.

Neste caso, os filmes de Ppy com ausência total de *filler* é mais liso. A tendência é a mesma quando utiliza-se meio aquoso e a superfície do compósito é em geral mais lisa em comparação a obtida em meio MeCN, porém esta observação só é válida para filmes finos, ou seja, até 3µm de espessura. Surpreendentemente, para camadas mais espessas sintetizadas em meio aquoso (espessura de 10 µm), o comportamento é diferente, ou seja, a camada torna-se mais lisa com o aumento de C_c.

Uma possível explicação para este fato seja que as bolhas de hidrogênio aderem-se fortemente aos filmes de Ppy não preenchidos ou pobremente preenchidos pelas partículas inertes, mas isto não ocorre nos filmes com alta concentração de *filler*. Desta maneira, as bolhas de hidrogênio servem de niveladores da superfície do filme somente quando sua espessura é baixa e a quantidade de pigmento também é baixa.

c- Condutividade Específica

Beck *et al.*³⁴, ao estudarem a codeposição anódica de Ppy e TiO₂, encontraram a seguinte relação aproximada para a condutividade específica:

$$k = k_{\text{Ppy}} (1-x)$$

onde k é a condutividade do compósito, k_{Ppy} é a condutividade do polipirrol e $x = V_{\text{TiO}_2} / V$, ou seja, a fração volumétrica do pigmento no compósito.

Inicialmente haviam ainda pequenas correções a serem feitas nesta equação, principalmente em concentrações médias de pigmento e mesmo em baixos graus de enchimento. Como exemplo, a condutividade do Ppy (k_{Ppy}), medida pelo método de quatro pontas linear, diminuiu de mais de 50% após a incorporação de apenas 1% em peso de TiO₂ realizada em meio LiClO₄ em MeCN e chegou a atingir um valor quase constante de 20% do valor inicial quando a concentração de TiO₂ ficava na faixa de 2-12% em peso e após parecia crescer com o aumento da porcentagem de TiO₂. Portanto, estes efeitos na condutividade não poderiam ser explicados apenas pela fração volumétrica do pigmento. Beck *et al.*³⁴ ainda ressaltam que os resultados acima relatados não eram altamente reprodutíveis, logo era necessário coletar mais dados experimentais.

Em trabalho mais recente, Beck e Dahlhaus⁴⁹ estudam novamente a validade da mesma equação. Uma diminuição dramática na alta condutividade inicial ($\cong 80$ S/cm) foi encontrada para o compósito Ppy/WO₃ com o aumento da concentração do respectivo óxido, quando o mesmo é sintetizado em meio MeCN. O fato deve-se, segundo os autores, à alta porosidade do compósito formado neste meio orgânico. Porém, quando o compósito é sintetizado em meio aquoso, a baixa condutividade inicial ($\cong 1$ S/cm) permanece constante até aproximadamente 15% em peso de WO₃ no compósito, quando começa a aumentar devido provavelmente a uma indução de cristalinidade na matriz polimérica em função da presença de cristais de WO₃.

d- Resistência à Tração

Conforme Beck e Dahlhaus⁴⁹, valores de resistência à tração na faixa de 10-20 Nmm⁻² foram encontrados para o filme-compósito Ppy/WO₃ sintetizado em meio MeCN, enquanto

que para o filme de Ppy em ausência do óxido e sintetizado em meio contendo surfactante, Peres *et al.*²² encontraram uma resistência à tração de 15 Nmm⁻², um dos melhores valores já encontrados para o filme de Ppy.

Comparando estes valores de resistência com os encontrados para polímeros convencionais como PVC, PP, ABS ou PTFE (em torno de 25 Nmm⁻²) estes valores mostraram-se bastante promissores para aplicações tecnológicas futuras.

Os compósitos obtidos a partir de meios aquosos são frágeis e não puderam ser avaliados com confiabilidade⁴⁹.

2.1 MATERIAIS

2.1.1. Eletrodo de Trabalho

Foram utilizados como eletrodo de trabalho aço-carbono AISI 1010 cortado na forma de chapas 100 X 20 mm e espessura de 1 mm sem lixamento ou nenhum outro tipo de tratamento mecânico prévio.

2.1.2 Reagentes

◆ Monômero: O pirrol grau analítico (Aldrich) foi bidestilado a pressão atmosférica e sob atmosfera de N₂ comercial (White Martins). O monômero foi estocado sob proteção da luz a uma temperatura de 0 a 2°C.

◆ Soluções para pré-tratamento do ferro: Após vários estudos descritos na revisão bibliográfica, o tratamento considerado o mais adequado ao ferro foi o desengraxe alcalino industrial (DUROCLEAN 107, 50g/l) seguido de ataque com ácido nítrico (Reagen ou Reactif) a 10%.

◆ Eletrólitos: Os eletrólitos KNO₃, LiClO₄, Na₂SO₄ e H₂C₂O₄ grau para análise foram usados sem purificação prévia para a deposição conjunta de TiO₂ ao Ppy. Para o ajuste do pH foi utilizado NaOH. Em alguns eletrólitos foi utilizado um tensoativo não-iônico - o TMDD (2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol) (Aldrich) com o objetivo de melhorar a molhabilidade do eletrodo pelo eletrólito evitando ou impedindo o aparecimento de formas dendríticas na superfície do filme durante a eletropolimerização, principalmente em altas densidades de corrente.

Para a deposição de fosfato de zinco juntamente com o Ppy, além dos meios mencionados acima, também foram utilizados o ácido tosilico (ácido *p*-tolueno sulfônico), o tosilato de sódio (ácido *p*-tolueno sulfônico, sal de sódio) e o salicilato de sódio, meios estes

que apresentam, segundo literatura recente, resultados altamente satisfatórios na síntese dos polímeros condutores eletrônicos^{50,51}.

◆ Pigmentos: TiO_2 p.a. (Merck), cujo diâmetro médio de partícula, previsto estatisticamente, é de 0,76 micrômetros (diâmetro Sauter) e o pigmento fosfato de zinco comercial HEUCOPHOS ZMP da HANS HEUBACH de caráter anticorrosivo cuja composição fornecida pelo fabricante encontra-se descrita abaixo:

<i>Análise Química</i>	HEUCOPHOS ZMP (% peso)
Zinco como Zn.....	55-57
Molibdato como MoO_3	1,5
Fósforo como PO_4	38-41
Conteúdo orgânico.....	0
Outro elemento inorgânico não excedendo 0,09% cada.....	< 0,1

Diâmetro médio de partícula: 2,75 micrômetros, segundo o fabricante HANS HEUBACH.

Em resumo, este pigmento constitui-se basicamente de fosfato de zinco tetrahidratado, sendo encontrado na sua composição, via análise de difratometria de raio X, conforme Anexo I, cerca de 20% de zinco na forma de óxido de zinco e 80% de zinco na forma de fosfato de zinco. Algumas raias não foram identificadas e, dentre estas, as mais importantes podem ser atribuídas a um composto de molibdênio, provavelmente o fosfato óxido de molibdênio e sódio, uma vez que é extremamente difícil encontrar-se o óxido de molibdênio em seu estado puro.

◆ Solução de fosfato de zinco: A camada obtida por fosfatização sobre o aço comum utilizada para comparação da propriedade anticorrosiva em relação às camadas dos filmes-compósitos foi formada a partir da seguinte composição de banho fosfatizante:

<i>Produto</i>	<i>Concentração (g/l)</i>
H_3PO_4	350
HNO_3	400
ZnO.....	230
NiSO_4	5

Esta solução é diluída a 5% e o depósito da camada de fosfato foi obtido em

período de 10 minutos, obtendo-se uma espessura de 3,5 micrômetros.

2.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados estão descritos a seguir.

Foi utilizado na eletropolimerização galvanostática do pirrol em presença dos pigmentos TiO_2 e HEUCOPHOS ZMP um potenciostato/intensiostato EG & G Instruments Princeton Applied Research modelo 362 interfaciado a um computador pelo programa *Control-CB*.

A pesagem das amostras foi efetuada em uma balança analítica SARTORIUS com precisão de 0,00001 grama.

Um espectrofotômetro Ultra-Violeta-Visível JASCO modelo 7800 foi utilizado para análise quantitativa do titânio presente nos filmes-compósitos Ppy/ TiO_2 no comprimento de onda 420 nm e, para análise de ferro, no comprimento de onda 510 nm.

Para análise de fósforo na forma de fosfato, presente nas amostras de Ppy/fosfato de zinco, foi utilizado um fotômetro Skalar modelo 6000.

A técnica de espectrofotometria de plasma (ICP) realizada no espectrofotômetro *Applied Research Laboratories* (ARL) modelo 3410 ICP foi utilizada para determinação quantitativa de titânio das primeiras amostras de Ppy/ TiO_2 no comprimento de onda 323,452 nm e o espectrofotômetro ICP modelo JY 238 foi utilizado na determinação do elemento molibdênio no comprimento de onda 201,511 nm dos filmes-compósitos Ppy/fosfato de zinco ZMP.

Pela técnica de absorção atômica, na qual foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica Double Beam modelo GBC 902, foram realizadas análises quantitativas de zinco no comprimento de onda 213,9 nm e análise de ferro no comprimento de onda de 248,3 nm para os filmes de Ppy sintetizados em presença de fosfato de zinco.

Para análise da superfície polimérica por espectroscopia de fotoelétrons X (XPS) foi utilizado o espectrofotômetro SSI X100, fonte de alumínio monocromática, $\text{Al K}\alpha$, de 1486,6 eV, tamanho do spot de 600 micrômetros, pressão menor de 10^{-9} torr, ângulo de análise: em torno de 90° em relação à superfície da amostra e, em algumas amostras, foi utilizada uma compensação de carga de 8 eV (*flood gun*), não havendo modificações nas análises sem o uso de *flood gun*.

As decapagens iônicas com íons argônio foram realizadas em canon AG2, alimentação AG2S da Vacuum Generators cujas condições são: pressão de 5×10^{-6} mbar, tensão de

aceleração de 4,8 kV, tensão de focalização de 4,8 kV e corrente (de saída) de 200 microampères.

Todos os valores indicados são em geral aproximados, pois é impossível reproduzir exatamente as mesmas condições. Da mesma forma, a corrente que passa na amostra evolui com o tempo.

Para análise da morfologia dos filmes-compósitos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura PHILIPS modelo XR20 e para análise dos mesmos por espectroscopia de infra-vermelho foi usado um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 1000.

Para avaliação da capacidade protetora da CPIC foram utilizados um potenciostato PAR 273 A/ 92-96 (interfaciado para impedância ac) EG & G e um analisador de resposta em frequência FRA SI-1255 Solartron nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), uma câmara de ensaio acelerado de corrosão (Câmara de Névoa Salina ou *Salt Spray*) e um potenciostato/intensiostato EG & G Instruments Princeton Applied Research modelo 362 para as medidas de potencial de circuito aberto versus tempo.

A análise do tamanho das partículas de fosfato de zinco antes e após a moagem foi feita em microscópio eletrônico de varredura JSM 6100 e utilizando o programa Tamis TM 1.3 para análise do tamanho médio das partículas e o tamanho médio das partículas de TiO₂ foi realizada no analisador de tamanho de partículas MALVERN.

A técnica de difratometria de raios X, útil na determinação qualitativa e semi-quantitativa do pigmento comercial HEUCOPHOS ZMP da HANS HEUBACH, foi realizada no difratômetro de raio X da Philips X'PERT com tubo de raio X de cobre e utilizando o programa *Powdercell 2.0*.

Medidas de espessura de camada em filmes de Ppy e filmes-compósitos de Ppy/pigmento foram realizadas no medidor de espessura de camada DUALSCOPE MP 20.

2.1.4 Células Eletrolíticas

2.4.1.1- Célula sem Agitação

Esta célula eletrolítica foi confeccionada em acrílico nas dimensões: 110 x 85 mm com 5 mm de espessura e possui duas chapas de aço-inoxidável nas dimensões 47 x 80 mm como contra-eletrodos dispostas simetricamente a uma distância de 20 mm do eletrodo de trabalho, conforme Figura 2.1. Para esta célula foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

2.I.4.2- Célula com Agitação

O desenho da construção desta célula em vidro foi baseado em estudos de Beck *et al.*³⁴ Um ânodo estacionário é fixo entre dois contra-eletrodos de aço-inoxidável. A distância do ânodo para cada contra-eletródo é de 15 mm. De acordo com a Figura 2.2, a suspensão é bombeada com o auxílio de uma bomba B, possuindo uma entrada de fluxo de 5 mm na base da célula e uma saída de 7 mm no topo. Há ainda um balão V de 250 ml utilizado para controle de volume. Toda comunicação célula-volume de controle e vice-versa é feita com mangueiras de látex onde uma pinça de Hoffmann P é utilizada para controlar o volume circulante. A bomba B (bomba de folhes PSM em teflon) pode ser regulada para um fluxo médio de 0,97 a 15 ml/s. Desta forma, a solução eletrolítica circula neste sistema no sentido horário, formando um circulação do tipo *looping*. Nesta célula foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl (+ 0,034 V vs. ECS) que foi confeccionado tendo um fio de Ag como ânodo em eletrólito de 0,1 M de HCl e aplicando 2mA/cm² durante meia hora⁵².

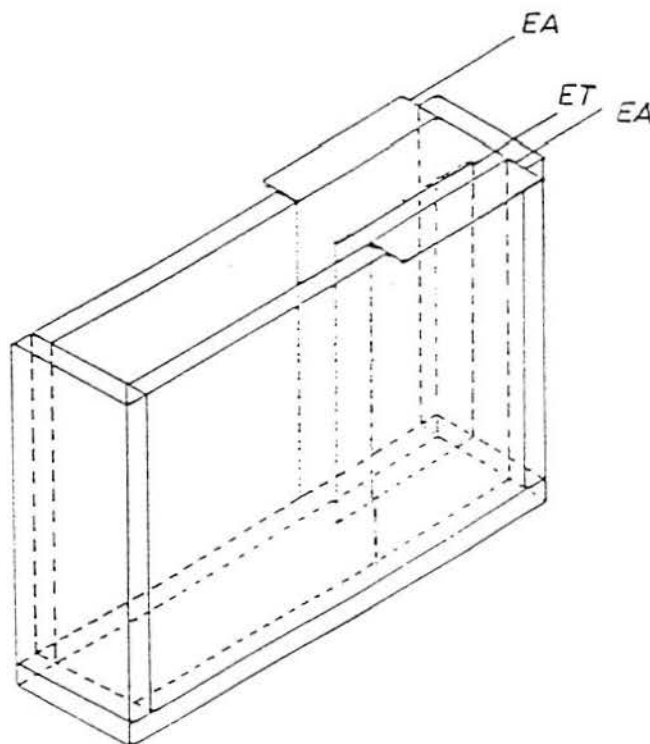


Figura 2.1- Desenho Esquemático da Célula sem Agitação

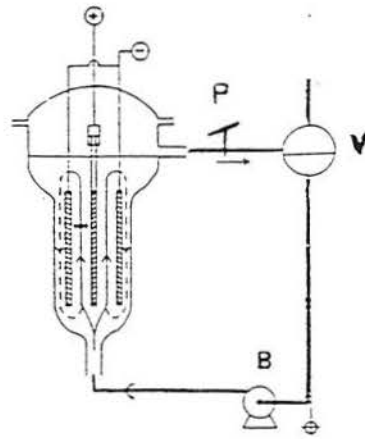


Figura 2.2- Desenho Esquemático da Célula com Agitação

2.2 MÉTODOS

2.2.1- Eletrossíntese de Ppy e de Compósitos Ppy/TiO₂ e Ppy/fosfato de zinco

Esta etapa do trabalho seguiu os passos esquematizados no fluxograma mostrado na Figura 2.3 a seguir:

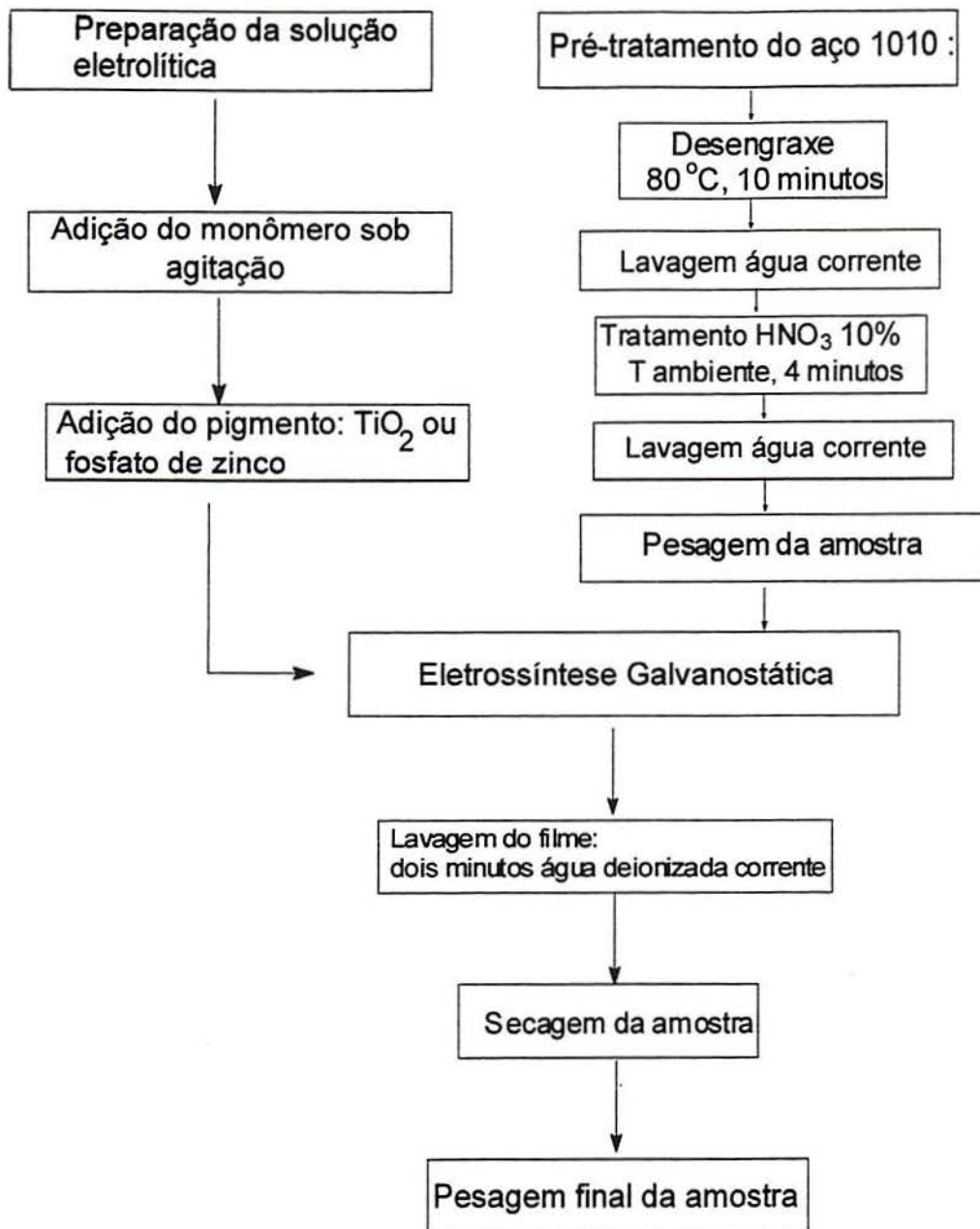


Figura 2.3 –Fluxograma da Síntese dos Filmes-compósitos sobre o Aço 1010.

2.2.2 Estudo das Condições Apropriadas para a Melhor Incorporação dos Pigmentos

Esta etapa foi realizada de início para o estudo da incorporação do TiO_2 ao Ppy, tendo em vista que as informações encontradas em estudos bibliográficos compreendem principalmente a incorporação deste pigmento junto ao Ppy. Posteriormente foram estudadas as condições apropriadas para incorporação do pigmento fosfato de zinco junto ao Ppy. Tanto para a síntese do Ppy como para os filmes-compósitos, estas condições estão divididas em:

♦ natureza e concentração do meio eletrolítico: foram testados os seguintes meios eletrolíticos: KNO_3 (0,1 e 0,001 M), LiClO_4 (0,001 M), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,1 M) e Na_2SO_4 (0,005 M) na incorporação do TiO_2 ao Ppy. Na incorporação do fosfato de zinco, além destes meios, foram utilizados o ácido tosilico (1 M), o tosilato de sódio (0,5 M) e salicilato de sódio (1M), todos em meio aquoso. Foi dada preferência ao meio aquoso devido a facilidade de manipulação e baixo custo, prevendo futura aplicação industrial.

♦ pH: devido ao diâmetro médio das partículas de TiO_2 e de fosfato de zinco ZMP ser pequeno, não foi possível determinar experimentalmente o valor de seus respectivos pontos isoelétricos (pzc).

Assim, ao adicionar TiO_2 ao eletrólito, o valor de pH foi fixado na faixa de 7,0-7,5, ao utilizar-se o meio eletrolítico KNO_3 . Para o meio ácido oxálico, utilizou-se valores de pH 2, 4, 6 e 7, devido a estudos anteriores⁵³, lembrando que o ponto isoelétrico do TiO_2 está entre os valores de pH 6,0 e 6,7.

Para o fosfato de zinco HEUCOPHOS ZMP, da mesma forma, utilizou-se uma faixa variada de valores de pH: dos mesmos meios anteriormente citados e também o pH zero do ácido tosilico e do pH 7 do salicilato de sódio e do tosilato de sódio.

♦ tempo reacional: inicialmente os estudos foram conduzidos com um tempo de polimerização de 10 minutos ou outro, conforme estudos prévios de cronopotenciometria descritos no capítulo seguinte, e após foram gradualmente aumentados com o objetivo de avaliar sua influência na quantidade de pigmento incorporado e qualidade do depósito Ppy/ TiO_2 e Ppy/fosfato de zinco formado sobre as placas de aço.

♦ agitação da solução: a agitação utilizada nas eletropolimerizações foi descrita anteriormente.

♦ potencial/ densidade de corrente aplicados: os estudos foram feitos galvanostaticamente na faixa de 1 a 20 mA/cm^2 no estudo da incorporação do TiO_2 e, para o estudo de incorporação do fosfato de zinco, a densidade de corrente variou conforme a avaliação prévia feita através de estudos cronopotenciométricos e voltamétricos.

2.2.3 Análise do Comportamento Eletroquímico do Aço Pré-tratado em Diferentes Meios Eletrolíticos em Presença e em Ausência de Monômero

O objetivo deste estudo é estabelecer as condições eletroquímicas mais adequadas de modo a evitar a oxidação do ferro durante a reação de eletropolimerização anódica nos meios

eletrolíticos propostos.

Devido ao fato de não haver estudos publicados a respeito da codeposição do fosfato de zinco e do Ppy, levantaram-se curvas cronopotenciométricas e de voltametria cíclica em várias condições eletroquímicas de modo a estudar a influência deste pigmento na polimerização do pirrol, sempre com um eletrodo de trabalho de $1,5 \text{ cm}^2$ de área exposta.

As curvas cronopotenciométricas foram obtidas em célula com agitação magnética nos meios eletrolíticos ácido tosilico, tosilato de sódio e salicilato de sódio em presença de pirrol na concentração de 0,5 M. Somente para o ácido tosilico foram realizadas uma série de curvas cronopotenciométricas em ausência de pirrol devido a agressividade do meio (altamente ácido) e também devido a estudos já existentes sobre a passivação do ferro neste meio em altas densidades de corrente⁵⁰.

Apesar de não ter sido feito este estudo preliminar com o TiO_2 presente no meio eletrolítico, devido a estudos já existentes na literatura, o potencial desenvolvido durante a eletropolimerização do pirrol em presença de TiO_2 também foi acompanhado durante todas as polimerizações.

Curvas voltamétricas por varredura de potenciais foram obtidas partindo-se de -1 V até 1 V e retornando-se a -1 V (ECS) para os meios eletrolíticos propostos na velocidade de varredura de 50 mV/s .

Esta análise do comportamento eletroquímico foi realizada nos meios eletrolíticos KNO_3 0,1 M, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M, ácido tosilico 1 M, tosilato de sódio 0,5 M e salicilato de sódio 1 M, todos com concentração de pirrol de 0,5 M e realizados em célula com agitação magnética. Os ensaios foram conduzidos em ausência e em presença de 20 g/l de fosfato de zinco ZMP de modo a comparar a diferença causada nas curvas voltamétricas com e sem pigmento.

2.2.4 Determinação da Concentração de Pigmento Incorporado em Cada Condição de Síntese

Inicialmente, avaliou-se a quantidade de dióxido de titânio incorporada ao Ppy das primeiras amostras do filme Ppy/ TiO_2 através da técnica de Espectroscopia de Plasma (ICP) e, após, por Espectroscopia UV-Vis.

Na determinação quantitativa de dióxido de titânio na matriz polimérica pelo método analítico espectrofotométrico, a solução ácida de sulfato de titânio obtida após as degradações das amostras poliméricas apresenta uma coloração amarelada ao introduzir-se certa quantidade de peróxido de hidrogênio que é lida no comprimento de onda de 420 nm devido a

formação de ácido pertitânico - H_2TiO_4 . Com quantidades pequenas de titânio (2 a 25 ppm) a intensidade da coloração é proporcional à concentração e, por isto, esta reação se emprega para a determinação colorimétrica de titânio⁵⁴. A curva de calibração absorvância versus concentração de TiO_2 (em ppm) é mostrada no Anexo II.

Para a análise quantitativa de fosfato de zinco, analisou-se tanto o elemento zinco (Zn^{2+}) como o fósforo na forma de fosfato (PO_4^{3-}) por razões de equilíbrio das cargas elétricas na fase de formação do Ppy, pois não é certo que são incorporadas quantidades idênticas dos dois íons no filme polimérico, tendo em vista a solubilidade dos mesmos na solução eletrolítica. Para esta finalidade, foi utilizada a técnica de absorção atômica na análise de zinco.

Para a análise de fósforo na forma de fosfato foi utilizada a técnica fotométrica baseada na transformação, em soluções acidificadas com ácido sulfúrico, de íons ortofosfato e de íons molibdato em ácido molibdofosfórico que é reduzido pelo ácido ascórbico ao complexo azul de fosfomolibdênio que é medido fotometricamente.

Nesta medição foi utilizada o padrão para determinação de fósforo P 14848 da Merck. As curvas de calibração absorção versus concentração de zinco, em ppm, encontram-se no Anexo III e as curvas de calibração de fosfato, também em ppm, encontram-se no anexo IV, ambas tendo como solução original em ácido sulfúrico 2M.

É importante salientar que a degradação dos filmes-compósitos de Ppy contendo TiO_2 ou fosfato de zinco foi realizada, após sua raspagem da placa de aço, através do aquecimento dos mesmos em ácido sulfúrico concentrado e em presença de pequena quantidade de sulfato de amônio até a solução tornar-se incolor.

Após, a mesma foi diluída em água deionizada e filtrada até uma concentração final de 2M.

Como, para a análise de fosfato, é necessário um valor de pH inicial da amostra próximo a neutralidade para o desenvolvimento da coloração azul, foi necessário colocar cerca de 4 gramas de acetato de amônio em cada alíquota de amostra para a realização do teste e, deste modo, a mesma quantidade de acetato de amônio foi adicionada nos padrões, uma vez que o íon acetato é um interferente nesta análise e, desta maneira, sua interferência é eliminada.

O conteúdo de ferro decorrente da raspagem da placa foi analisado por absorção atômica ou por espectrofotometria UV-Vis pela técnica analítica da *o*-fenantrolina. Nesta técnica, o ferro é reduzido para o estado ferroso pela ebulição com ácido e hidroxilamina e tratado com excesso de 1,10- fenantrolina em pH entre 3 e 3,5, formando um complexo

vermelho-laranja. Todas as análises foram acompanhadas de ensaio em branco de modo a eliminar possíveis impurezas dos produtos químicos utilizados na técnica.

2.2.5 Métodos de Determinação da Espessura dos Filmes de Ppy e da Eficiência da Eletropolimerização

As cadeias de Ppy são formadas por anéis de pirrol acoplados nas posições 2 e 5. Quando o potencial de oxidação do monômero é alcançado, cada segmento de cadeia contendo aproximadamente 4 unidades monoméricas sofre oxidação, produzindo um radical-cation polimérico. Assim, o equivalente eletroquímico teórico, me,th , para o Ppy -cuja unidade será em massa/carga = [g.C⁻¹] - é deduzido a partir deste modelo:

$$me,th = \frac{M}{zF} = \frac{Mm + yMa}{(2 + y)F}$$

onde:

Mm : peso molecular do monômero no polímero

Ma : massa formal do ânion, contraíon

y : grau de inserção dos ânions na cadeia ($y = 0,22$ para NO_3^- e $0,3$ para $C_2O_4^{2-}$) para o íon salicilato, obteve-se $y = 0,3$ pela técnica de XPS (relação nitrogênio total / nitrogênio oxidado de uma amostra de Ppy sintetizado em meio salicilato de sódio).

F : constante de Faraday (96500 C equiv⁻¹)

z : número de elétrons da reação de eletropolimerização

Esta equação só é válida para graus de polimerização “p” elevados. A relação exata para valores limitados de “p” é demonstrada na literatura⁵⁵. A espessura nominal dos filmes poliméricos, dn , é deduzida a partir da equação anterior e segundo a lei de Faraday:

$$Q = \frac{Fmz}{M}$$

onde:

m : massa de Ppy eletrodepositada /área do eletrodo (g/cm²)

Q : densidade de carga específica total para o processo de polimerização (C/cm²)

obtendo-se:

$$dn = \frac{Q}{\rho} \frac{Mm + yMa}{(2 + y)F} = \frac{Qme,th}{\rho}$$

onde:

ρ = densidade do Ppy estimada em $1,5\text{g/cm}^3$ ^{21,31}

A espessura real dos filmes poliméricos, d , é calculada a partir da massa de polímero eletrodepositada (em gramas), ma :

$$d = \frac{ma}{A\rho}$$

sendo: A = área do eletrodo recoberta pelo depósito

A eficiência de corrente γ do processo de eletropolimerização é deduzida do equivalente eletroquímico experimental, me :

$$me = \frac{ma}{Q}$$

Logo, tem-se:

$$\gamma = \frac{me}{me,th}$$

Para o cálculo da espessura real e da eficiência de corrente no processo de eletropolimerização dos filmes-compósitos, a massa de TiO_2 e fosfato de zinco incorporada foi subtraída da massa total de polímero depositada e a quantidade de ferro da amostra em razão da raspagem do filme da placa de aço também foi analisada e posteriormente descontada da massa total.

2.2.6 Análise de Superfície do Filme-compósito Ppy/pigmento

A espectroscopia de fotoelétrons X (XPS) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) é uma técnica das mais utilizadas para análise qualitativa da superfície de sólidos.

Nesta técnica, é realizada uma excitação primária da amostra por irradiação com uma fonte de raios X monocromáticos de baixa energia em condições de ultra alto vácuo. A resposta da amostra à irradiação é observada medindo-se o espectro de energia dos fotoelétrons emitidos, os quais possuem uma energia cinética E_k relacionada à energia de raios X, $h\nu$, e E_b que é a diferença de energia entre os estados inicial e final após o fotoelétron ter saído do átomo, conforme a relação de Einstein⁵⁵: $E_k = h\nu - E_b$.

Como os níveis de energia são quantificados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de uma série de bandas discretas que refletem

essencialmente a forma da estrutura eletrônica dos átomos da amostra. Cada átomo na superfície, exceto o hidrogênio, apresenta, além dos elétrons de valência, os “core” elétrons, os quais não estão diretamente envolvidos nas ligações químicas. A energia de ligação de cada “core” elétron, E_b ou energia de ionização dos elétrons, é característica do átomo individual ao qual encontra-se ligado.

A informação das energias de ligação dos elétrons de uma amostra permite a análise elementar qualitativa da mesma. O uso de raios X de baixa energia é mais adequado para manter a integridade da amostra que o uso de feixes de elétrons, em relação à espectroscopia Auger ou microsonda eletrônica, pois ocasionam menor decomposição e carregamento da amostra, além de propiciarem alta precisão nas análises. Esta técnica pode ser utilizada para análise de alguns mm^2 , com uma profundidade de aproximadamente 5 a 10 nm, sendo portanto uma técnica ideal para análise de superfícies de materiais isolantes e poliméricos.

Neste trabalho, os filmes-compósitos Ppy/pigmento foram decapados ionicamente com argônio e a análise da superfície polimérica foi feita antes e após tempos determinados de decapagem de modo a verificar a presença de TiO_2 , pelo elemento titânio, ou fosfato de zinco, pelo elemento zinco, longitudinalmente e transversalmente no filme de Ppy, verificando-se, desta maneira, a distribuição destas partículas no interior do filme e na superfície do filme.

Na maior parte dos experimentos, as chapas de aço 1010 recobertas com o filme-compósito foram cortadas em três partes iguais de 30 X 20 mm e numeradas sempre da mesma maneira antes da análise de forma a verificar a reprodutibilidade dos testes.

2.2.7 Análise da Aderência dos Filmes-compósitos Ppy/ TiO_2 e Ppy/fosfato de zinco

Foi utilizado o teste de aderência que segue a norma ABNT NBR 11003-destacamento da área quadriculada, de modo a avaliar qualitativamente a aderência de camadas de tinta sobre sua base.

Segundo o método, as amostras são cortadas com um dispositivo de corte até a base com seis cortes cruzados em ângulo reto. Após, aplica-se uma fita colante pressionando-a bem sobre os cortes. Em seguida, a fita é puxada rapidamente e a avaliação dos resultados é feita segundo um código de corte em grade Gr, verificando a área cortada com uma lupa. O código de grade da norma encontra-se abaixo:

Código do corte em grade	Descrição	Figura
Gr 0	Os cantos dos cortes em grade retos. Sem nenhuma parte destacada.	
Gr 1	Nos cruzamentos dos cortes em grade destacam-se pequenas partes da pintura. A área destacada é cerca de 5% da área quadriculada.	
Gr 2	Nos cruzamentos e/ou ao longo dos cortes. Cerca de 15% da área quadriculada é destacada.	
Gr 3	A pintura destacou-se ao longo dos cortes parcial e/ou total, também há destacamento parcial e/ou total de alguns quadriculados. A área destacada é cerca de 35% da área quadriculada.	
Gr 4	A pintura destacou-se na forma e/ou de alguns quadriculados parcial e/ou total. Cerca de 65% da área quadriculada é destacada.	

2.2.8 Análise por Espectroscopia de Infra-Vermelho *ex-situ* dos Filmes Ppy/TiO₂ e Ppy/fosfato de zinco

Este método de análise foi utilizado para caracterização dos filmes-compósitos, verificando uma possível influência destes pigmentos incorporados sobre os espectros dos filmes-compósitos. Para esta análise, os filmes foram raspados da superfície metálica e secos em uma estufa a 100°C. Após, quantidades apropriadas dos filmes-compósitos foram misturadas ao KBr para preparação das pastilhas de análise necessárias para a obtenção dos espectros de infra-vermelho.

2.2.9 Estudo da Solubilidade dos Pigmentos TiO₂ e fosfato de zinco nos Meios Eletrolíticos

Este estudo teve como objetivo verificar a solubilidade inicial destes pigmentos nos meios eletrolíticos utilizados e analisar uma possível correlação desta solubilidade com a forma e porcentagem de incorporação destes pigmentos.

Adicionou-se à solução 40g/l dos pigmentos e pirrol na concentração de 0,1 M e 0,5 M ao utilizar TiO₂ e fosfato de zinco, respectivamente, deixando-se agitar magneticamente durante 10 minutos.

Para o pigmento TiO₂, a solução foi filtrada e a massa de TiO₂ solúvel foi obtida por diferença de peso entre a massa adicionada e massa insolúvel do pigmento (retida no papel-filtro), enquanto que a massa de fosfato de zinco solúvel foi determinada através das mesmas técnicas utilizadas na determinação do Zn e fósforo anteriormente descritas, após filtragem das soluções.

2.2.10 Avaliação das Propriedades Protetoras do Filme de Ppy e dos Filmes-compósitos Ppy/TiO₂ e Ppy/fosfato de zinco Através de Técnicas Variadas

Existem muitas técnicas que podem avaliar as propriedades protetoras do filme, dentre elas:

◆ Ensaios acelerados de corrosão (Névoa Salina ou *Salt Spray*):

Estes ensaios fornecem informações qualitativas da reação do metal frente ao meio agressivo, no caso NaCl 5% a 35°C, comparando-se o desenvolvimento da corrosão do aço revestido com Ppy e do aço revestido com o compósito Ppy/pigmento.

As superfícies, após a exposição ao meio agressivo, foram avaliadas conforme o grau

de enferrujamento (% de área corroída) e quanto ao grau de empolamento.

Foram submetidas ao teste de *Salt Spray*, para cada série de experimentos, duas amostras de cada filme-compósito de área determinada. Em uma delas foi realizada um corte em X de modo a provocar um ataque mais acelerado.

◆ Ensaio de Perda de massa:

Os ensaios de perda de massa, nos quais foi medida a quantidade de ferro desprendida pelos filmes-compósitos e filmes de Ppy em função do tempo, foram realizados em soluções de NaCl 3,5%. A área exposta dos eletrodos nestes experimentos foi de 4 cm². Foram utilizadas 3 amostras para cada ensaio de modo a verificar a reprodutibilidade dos resultados. Os resultados mostrados no capítulo seguinte são portanto médias de 3 amostras.

Algumas amostras de Ppy foram dedopadas em NaOH 0,1 M durante 15 minutos, aplicando-se simultaneamente -0,7 V (ECS).

◆ Ensaio eletroquímico:

◆ Método de corrente contínua:

Foram realizadas medidas de potencial de corrosão em função do tempo de imersão em meios corrosivos em soluções NaCl 3,5% (0,6 N) segundo a norma ASTM G-44-75. As medidas de potencial de corrosão em função do tempo não servem como medidas quantitativas dos parâmetros de corrosão e, do mesmo modo que para os ensaios acelerados, só são utilizadas para comparação entre revestimentos.

◆ Método de corrente alternada:

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) também foi utilizada para avaliação das propriedades protetoras dos filmes poliméricos. Esta técnica apresenta a vantagem, em relação aos métodos de corrente contínua, da possibilidade de determinação de parâmetros de corrosão sem interferência ou com mínima perturbação do sistema. Uma de suas aplicações é o estudo de eletrodos recobertos com filmes de alta resistência, onde a técnica de polarização é praticamente inoperante, caracterizando-os em termos de propriedades elétricas, tais como resistência e capacitância do filme.

Esta técnica baseia-se na aplicação de uma perturbação senoidal a um sistema em estado estacionário e a subsequente análise da relaxação do sistema eletroquímico a um novo estado estacionário⁵⁶.

Quando um pequeno valor de potencial senoidal $U_{(t)} = U_m \text{ sen } (\omega t + \varphi_n)$ é aplicado ao

sistema, uma corrente senoidal $I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \varphi_i)$ é observada com uma mudança de fase $\varphi = \varphi_u - \varphi_i$ e sendo ω a frequência angular ($\omega = 2\pi f$).

A magnitude da amplitude de perturbação e resposta, U_m e I_m , e a mudança de fase φ dependem das reações que ocorrem no sistema sob investigação. Para a simplificação do cálculo, a perturbação e a resposta são transformadas em função do tempo pelas transformadas de Laplace, em termos de funções complexas:

$$U(\omega) = U_m e^{j(\omega t + \varphi_u)} \quad \text{e} \quad I(\omega) = I_m e^{j(\omega t + \varphi_i)}$$

A impedância é definida como a razão entre potencial e corrente:

$$Z(\omega) = (U_m/I_m) e^{j(\varphi_u - \varphi_i)} = |Z| e^{j\varphi} = Z' + jZ''$$

onde: $Z(\omega)$ é a impedância eletroquímica dependente da frequência ω , j a quantidade imaginária $(-1)^{1/2}$, $|Z|$ o módulo da impedância, Z' a parte real e Z'' a parte imaginária da impedância.

A representação da impedância de uma única frequência no plano complexo pode ser feita por um vetor de comprimento $|Z|$ com um argumento φ , onde φ é o ângulo entre o eixo real da impedância e o vetor.

A Figura 2.4 representa a relação entre estas quantidades, sendo: $|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$, $Z' = |Z| \cos \varphi$ e $Z'' = |Z| \text{sen} \varphi$.

A análise dos dados da impedância é realizada em uma faixa de frequências para determinar as propriedades dos filmes e os processos eletroquímicos. A impedância de um sistema é geralmente descrita por meio de dois tipos de diagramas.

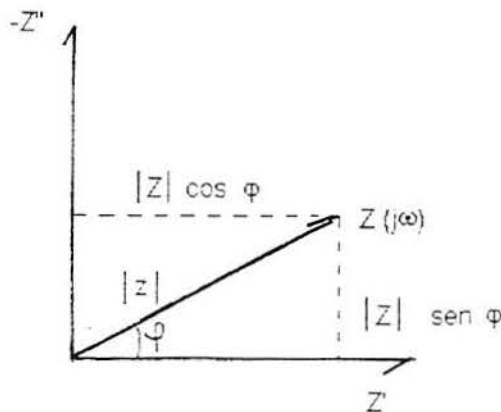


Figura 2.4 - Representação Esquemática dos Componentes da Impedância

No diagrama de Nyquist, representado pela Figura 2.5b, a figura da impedância é constituída pela conexão dos pontos finais dos vetores de impedância, sendo função das frequências no plano complexo. No diagrama de Bode, representado pela Figura 2.5c, o logaritmo do módulo de impedância $\log |Z|$ e a defasagem φ são plotados em função do logaritmo da frequência⁵⁷.

No diagrama de Nyquist, a impedância total pode ser representada por um vetor de comprimento $|Z|$. Em altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$) o vetor da impedância interfacial é equivalente à resistência da solução, R_e , enquanto que a baixas frequências ela é equivalente ao somatório da resistência da solução com a resistência de polarização, R_p . A diferença entre estes dois valores fornece a resistência de transferência de carga, R' , no circuito mostrado na Figura 2.5a, onde R_p é igual a R' .

Para processos controlados por difusão, seja no eletrólito ou através do filme, um elemento resistivo adicional chamado de impedância de Warburg, W , deve ser incluído no circuito na zona de baixas frequências como uma linha reta em 45 graus em relação aos dois eixos.

Para os filmes poliméricos eletroativos, os dados de impedância estão sendo estudados nos últimos anos por vários grupos de pesquisa. Existe uma complexidade intrínseca à investigação destes sistemas, isto é, existem duas interfaces e ao menos dois portadores de carga responsáveis pela circulação de corrente, sendo que várias teorias estão sendo propostas. A proposta mais recente para um modelo de impedância para eletrodos revestidos com filmes poliméricos considera a existência de difusão-migração de portadores de carga iônicos e eletrônicos no interior do filme e transferência de carga através das interfaces metal/polímero e polímero/eletrólito⁵⁸.

Neste caso, o diagrama de Nyquist pode ter 1, 2 ou mais semicírculos, sendo geralmente o semicírculo que ocorre em altas frequências devido às interações da interface polímero/eletrólito e o segundo semicírculo aparece somente quando a superfície metálica já começou a ser atacada, portanto é atribuído às contribuições da interface metal/eletrólito.

Através desta técnica foi medida a resistência do filme polimérico no meio NaCl 3,5% (pH 6 e 2) em eletrodos com $2,74 \text{ cm}^2$ de área exposta e contra-eletrodo de platina.

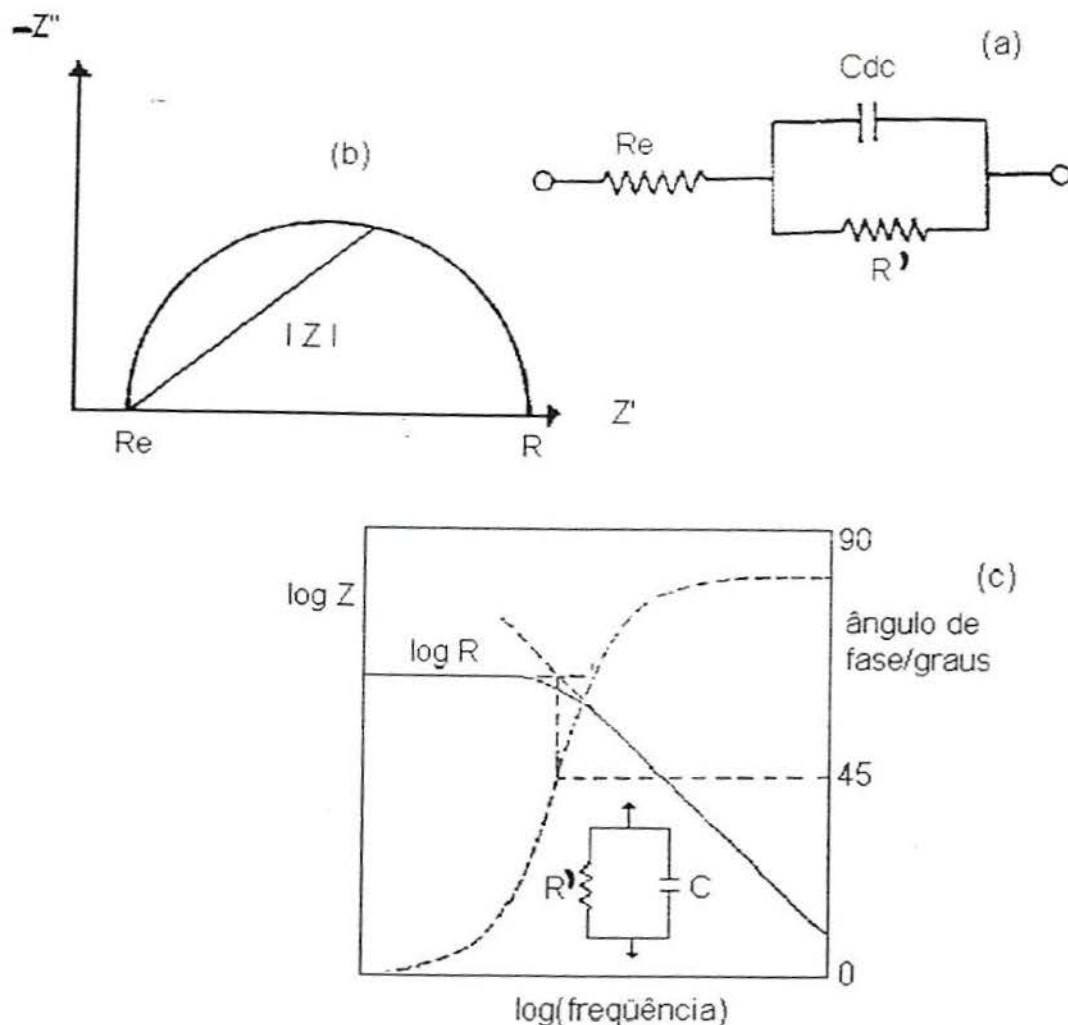


Figura 2.5 - Representação Esquemática da Impedância de um Sistema Eletroquímico: (a) circuito equivalente, (b) diagrama de Nyquist, (c) diagrama de Bode, sendo $R = R_e + R_p$ e R' a resistência de transferência de carga.

Inicialmente as medidas foram efetuadas no potencial de circuito aberto utilizando uma amplitude na faixa de 5 a 10 mV e após os ensaios foram realizados galvanostaticamente, de modo a assegurar corrente zero, tendo uma perturbação senoidal de amplitude de 10 mA e variações de frequência de 100 kHz à 1 mHz.

Os valores de capacitância e resistência foram extraídos diretamente pelo programa *Fracom* e, quando não há formação de arco, a capacitância foi calculada, segundo a equação abaixo, na frequência f , especificada para cada amostra, acima da reta de 45° .

$$C = \frac{I}{2\pi f \operatorname{Im} A}$$

Sendo C a capacitância, f a frequência, Im a parte imaginária da impedância na frequência especificada e A a área exposta do eletrodo.

Todas as medidas de potencial são referidas ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

2.2.11 Comparação dos Resultados com Sistema Clássico: Fosfatização

Há muito tempo utiliza-se camadas de fosfato de zinco sobre superfícies metálicas como primeira barreira contra a corrosão. Portanto, o sistema CPIC Ppy/fosfato de zinco foi comparado com este sistema clássico através de curvas cronopotenciométricas.

3.1-ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DO TiO₂ AO Ppy

Segundo o plano de trabalho proposto, a pesquisa iniciou-se com o estudo da incorporação do TiO₂ à matriz polimérica de Ppy e uma segunda parte do trabalho foi dedicada ao estudo da incorporação do pigmento fosfato de zinco ZMP ao Ppy.

O estudo da incorporação do TiO₂ ao Ppy foi conduzido nos meios eletrolíticos nitrato de potássio (KNO₃) e ácido oxálico (H₂C₂O₄), os quais são referidos em abundância na literatura para a eletrossíntese do polipirrol. As primeiras polimerizações do pirrol sobre aço sem oxidação do substrato que produziram filmes de Ppy aderentes e com alta eficiência de corrente só foram possíveis em meio KNO₃²¹ e após o H₂C₂O₄³¹ foi apresentado como um novo meio eletrolítico para a produção de filmes de Ppy extremamente aderentes e apresentando rugosidade superficial menor que o Ppy produzido em meio KNO₃, porém com uma eficiência de corrente menor.

Estudou-se a influência de vários fatores no grau de incorporação do TiO₂ ao Ppy: agitação do meio eletrolítico, tempo de polimerização, natureza e concentração do meio eletrolítico e concentração de TiO₂ no eletrólito e a influência destes fatores na eficiência de corrente de eletropolimerização. Após, foram realizados ensaios de corrosão comparativos entre os filmes de Ppy e os filmes-compósitos Ppy/TiO₂. A morfologia dos mesmos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura e a distribuição superficial do óxido e ao longo do filme polimérico foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons X. Os filmes foram também caracterizados por espectroscopia de infra-vermelho.

3.1.1 Grau de incorporação do TiO₂ no Ppy em Células Eletrolíticas Com Agitação da Solução em *looping* e Sem Agitação

Como primeira etapa, estudou-se a influência da agitação na incorporação do TiO₂ ao Ppy, uma vez que a célula com agitação favorece a incorporação de óxidos em geral tanto em matrizes metálicas como poliméricas.

As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram a relação entre densidade de corrente e a porcentagem em peso de dióxido de titânio incorporado ao Ppy sem e com o uso de agitação do meio eletrolítico, respectivamente, utilizando o meio nitrato de potássio e adicionando-se 200 mg/l de óxido no eletrólito e tendo o tempo de polimerização de 10 minutos.

Através dos valores apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2, conclui-se que há uma tendência ao aumento nos índices de incorporação de TiO_2 ao Ppy ao utilizar-se células eletrolíticas com agitação do meio em relação às células sem agitação para concentrações de TiO_2 no eletrólito da ordem de 200 mg/l.

Do mesmo modo, nestas condições experimentais, a quantidade de TiO_2 incorporado ao polímero é influenciada pela densidade de corrente utilizada.

Este efeito é mais marcante ao utilizar-se células eletrolíticas sem agitação do meio. Neste caso, densidades de corrente medianas (entre 5 e 7 mA/cm^2) favorecem a incorporação do pigmento, provavelmente devido a maior eficiência de corrente de eletropolimerização do pirrol obtida nestes valores de densidade de corrente, conforme é comprovado experimentalmente no item 3.1.3.

Tabela 3.1 - Relação entre densidade de corrente (j) e o teor de incorporação de TiO_2 (C_c) ao Ppy em célula sem agitação. Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M, 200mg/l de TiO_2 no eletrólito (pH = 7,5 - 8,0), 10 minutos de polimerização e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%.

CÉLULA ELETROLÍTICA SEM AGITAÇÃO	
j (mA/cm^2)	% TiO_2
2	0,10
5	0,20
7	0,45
10	0,15
15	0,12
20	0,11

Tabela 3.2- Relação entre densidade de corrente (j) e o teor de incorporação de TiO_2 ao Ppy (C_c) em célula com agitação. Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M, 200mg/l de TiO_2 no eletrólito (pH = 7,5 - 8,0), 10 minutos de polimerização e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%.

CÉLULA ELETROLÍTICA COM AGITAÇÃO	
j (mA/cm ²)	% TiO_2
5	0,5
20	0,4

Em seguida, aumentou-se a concentração de TiO_2 no eletrólito (C_e) para avaliar sua influência na incorporação de TiO_2 no compósito (C_c) na célula com agitação em relação a sem agitação.

Neste caso, escolheu-se a densidade de corrente de 5 mA/cm² tendo em vista a maior concentração de TiO_2 encontrada no polímero nesta condição e o tempo de polimerização aumentado para 20 minutos.

A Tabela 3.3 confirma que a agitação da solução em *looping* é vantajosa quando se deseja incorporar maiores quantidades de TiO_2 no compósito, tendo maior efeito quando se utiliza grandes concentrações de TiO_2 no eletrólito (C_e). A agitação favorece a permanência das partículas de óxido em suspensão, evitando assim sua decantação. Assim, as partículas do óxido impingem continuamente no ânodo onde está sendo eletrodepositado o Ppy.

Em razão destes resultados, todos os experimentos a seguir foram conduzidos em célula com agitação em *looping*.

Tabela 3.3- Grau de incorporação de TiO_2 (C_c) no compósito em grandes concentrações do mesmo no eletrólito (C_e) em função da agitação (fluxo médio: 18 ml/s). Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 7,5 - 8,0), 5 mA/cm², 20 minutos de polimerização, placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%.

COM AGITAÇÃO		SEM AGITAÇÃO	
C_e (g/l)	C_c (%)	C_e (g/l)	C_c (%)
50	6	50	abaixo 1%
100	9,2	100	3,13

É importante salientar que a agitação em *looping* foi testada com fluxos médios de 10 e 18 ml/s e o fluxo maior favoreceu a incorporação de TiO₂ ao Ppy em concentrações de 200 a 800 mg/l de TiO₂ no eletrólito. Por exemplo, em meio eletrolítico constituído de KNO₃, tensoativo TMDD e 800 mg/l de TiO₂ e aplicando-se uma densidade de corrente de 5 mA/cm² durante 20 minutos, obteve-se amostras com 1,7% em peso de TiO₂ no filme para um fluxo médio de 10 ml/s e 3% em peso de TiO₂ para o fluxo médio de 18 ml/s. Portanto, nos experimentos subseqüentes, foi utilizado somente o fluxo médio de 18 ml/s.

Pelo acima exposto, pode-se portanto concluir que a incorporação é facilitada sobretudo pela agitação mecânica e o fenômeno da eletroforese tem pouca contribuição na incorporação da partícula ao polímero, uma vez que se observou uma quantidade muito pequena de TiO₂ nos filmes sintetizados em meio eletrolítico KNO₃ sem agitação e com valores de pH acima do ponto isoelétrico do óxido (pH 6,5)⁴⁶ em relação ao mesmo meio com agitação.

Analisou-se também a influência do pH na incorporação do TiO₂ ao Ppy no meio eletrolítico KNO₃ com agitação e 800 mg/l de TiO₂, utilizando a densidade de corrente de 5mA/cm² e 10 minutos de polimerização. Segundo os resultados obtidos, somente um pequeno aumento (em média de 1%) na porcentagem de TiO₂ incorporado ao polímero pôde ser observado em valores de pH em torno de 7,5-8,0 em relação ao pH 5,0. Confirma-se portanto que o fenômeno da eletroforese tem pouca influência no grau de incorporação do TiO₂.

Os filmes de Ppy/TiO₂ apresentaram aderência excelente (norma ABNT NBR 11003), atingindo grau Gr0 em todos os casos, ou seja, não houve destacamento em nenhuma parte dos filmes-compósitos após o corte das amostras.

3.1.2- Influência do Tempo de Polimerização na Incorporação de TiO₂ no Compósito

As primeiras polimerizações foram conduzidas no meio KNO₃ com o tempo de 10 minutos e após aumentou-se o tempo para 20, 30 e 40 minutos com o objetivo de investigar a influência do tempo na incorporação do óxido. A Tabela 3.4 mostra os dados experimentais encontrados para os tempos de polimerização de 10 e 20 minutos.

Pelos dados apresentados pela Tabela 3.4, para baixas concentrações de TiO₂ no eletrólito não há diferença marcante no índice de incorporação do mesmo ao Ppy em 10 ou 20 minutos de polimerização.

No entanto, a diferença é significativa quando sintetiza-se o compósito com altas concentrações de TiO₂ no eletrólito e, neste caso, sua incorporação ao Ppy é favorecida grandemente pelo aumento do tempo.

Tabela 3.4- Influência do tempo de polimerização no grau de incorporação do TiO₂. Meio: KNO₃ 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 7,5 - 8,0) e placas tratadas 4 minutos no HNO₃ 10%. C_p – concentração de TiO₂ no polímero, C_e – concentração de TiO₂ no eletrólito

Condições experimentais		10 minutos de polimerização	20 minutos de polimerização
j (mA/cm ²)	C _e (g/l)	C _p (%TiO ₂)	C _p (%TiO ₂)
5	0,2	0,5	0,8
10	0,2	0,9	1,5
20	0,2	0,4	0,7
5	0,4	1,5	2,5
5	8	0,8	6,3
5	50	1,5	5,9

Ao comparar-se a porcentagem de TiO₂ nos filmes produzidos com 10 e 20 minutos de polimerização, pode-se concluir também que a partícula deva distribuir-se aproximadamente de maneira uniforme ao longo da espessura do filme quando utiliza-se concentrações baixas como 0,2 e 0,4 g/l de TiO₂ no eletrólito, pois há um aumento de aproximadamente o dobro na concentração de TiO₂ no Ppy para o dobro do tempo de polimerização.

Porém, ao utilizar-se concentrações mais elevadas, a partícula deve encontrar-se sobretudo na porção da metade superior do filme-compósito, uma vez que a concentração de TiO₂ aumenta mais que o dobro ao comparar-se amostras sintetizadas em 20 minutos de polimerização com amostras sintetizadas em 10 minutos.

Assim, pode-se verificar que o TiO₂ incorpora-se preferencialmente quando, sobre a superfície metálica, já há uma camada considerável de polímero, provavelmente devido ao aumento da rugosidade do polímero com o aumento de sua espessura, conforme Beck e Dahlhaus⁴⁹. Polimerizações realizadas com 30 e 40 minutos não mostraram aumento no teor do TiO₂ no compósito em relação a polimerizações com duração de 20 minutos. Portanto, o tempo ideal escolhido para o experimentos subseqüentes foi de 20 minutos, levando-se em

conta o maior teor de óxido incorporado junto ao compósito.

3.1.3- Variação da Eficiência de Corrente de Eletropolimerização do Pirrol no Meio KNO_3 0,1M em Função da Agitação da Solução e da Presença de TiO_2

Em primeiro lugar, foi determinada a eficiência de corrente da eletropolimerização do pirrol (γ) em solução sem agitação e em ausência de TiO_2 em várias densidades de corrente (j) e confrontando estes valores com os encontrados na literatura. Os valores de eficiência de corrente encontram-se na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 -Eficiência de corrente de eletropolimerização do pirrol (γ) em função da densidade de corrente aplicada (j). Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 5), 10 minutos de polimerização e placas tratadas com 4 minutos no HNO_3 10%.

j (mA/cm^2)	γ (%)
1	75
2	89
5	85
7	80
10	68
15	58
20	52

Os valores encontrados mostraram-se semelhantes aos encontrados na literatura¹³ e, da mesma forma, o ponto máximo da eficiência de corrente encontram-se em torno de $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para estas condições experimentais. Observa-se os dados da Tabela 3.5 na Figura 3.1.

Nas mesmas condições experimentais, porém utilizando agitação da solução em *looping*, não houve mudança significativa nos valores de eficiência de corrente, portanto este tipo de agitação não altera a eficiência de corrente da polimerização do pirrol em ausência de TiO_2 .

Foi escolhida a densidade de corrente de $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e 20 minutos de polimerização para os experimentos subseqüentes, tendo em vista a eficiência de corrente de depósito relativamente alta nesta condição e também levando em consideração a espessura final desejada para o filme-compósito, em torno de $15 \mu\text{m}$.

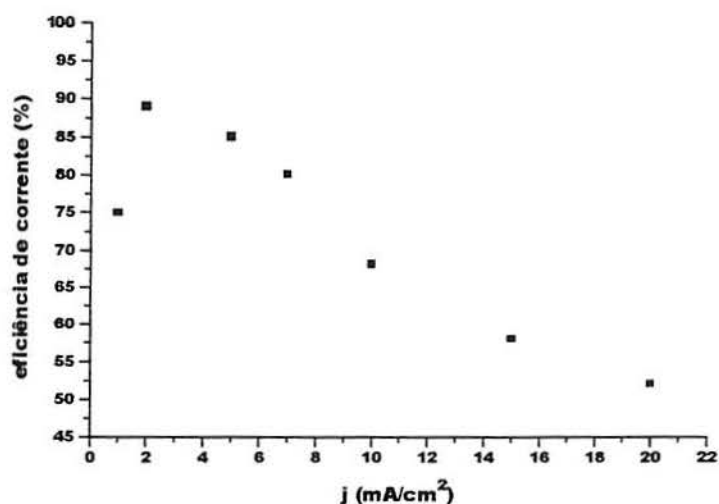


Figura 3.1 - Relação entre eficiência de corrente de polimerização e densidade de corrente no meio KNO_3 0,1M, pirrol 0,1 M, meio sem agitação e em ausência de TiO_2 , tempo de polimerização: 10 minutos.

A influência da concentração de TiO_2 no eletrólito KNO_3 0,1 M sobre a eficiência de corrente de polimerização do pirrol nestas condições pode ser analisada na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Influência da concentração de TiO_2 no eletrólito (C_e) na eficiência de corrente de polimerização (γ). Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 7,5-8,0), $5\text{mA}/\text{cm}^2$, 20 minutos de polimerização com agitação em *looping* e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%.

C_e (g/l)	γ (%)
0,2	90
0,4	82
0,8	90
4	84
8	89
20	89
50	80
70	83
100	92

Pode-se concluir portanto, através da análise da Tabela 3.6, que a agitação da suspensão em *looping* e a presença do TiO_2 em solução de 200 mg/l a 100g/l não alteram a eficiência de corrente de eletropolimerização do pirrol.

A Figura 3.2 mostra uma curva típica potencial versus tempo do meio KNO_3 . A observação desta curva é importante para a visualização de fenômenos que acontecem durante a polimerização do pirrol nos diversos meios eletrolíticos. Observa-se que o potencial, no meio KNO_3 , eleva-se rapidamente, iniciando instantaneamente a polimerização do pirrol neste meio. O potencial se estabiliza em torno de 1,2V. Este comportamento é imutável, independente da quantidade de TiO_2 presente no eletrólito, indicando que o mesmo não interfere na polimerização do pirrol.

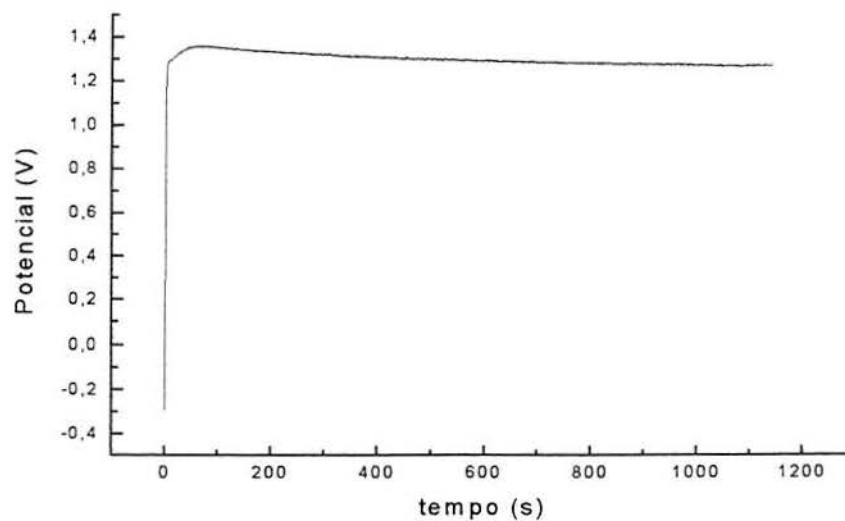


Figura 3.2 - Curva cronopotenciométrica no meio pirrol 0,1M, KNO_3 0,1M, tensoativo TMDD 2×10^{-3} M, 50 g/l de TiO_2 (pH= 7,5-8,0), 5 mA/cm^2 e 20 minutos de polimerização.

3.1.4- Influência da Concentração de TiO_2 no Meio Eletrolítico KNO_3 0,1M Com Agitação na Incorporação de TiO_2 ao Ppy

Este estudo foi conduzido a partir de 200mg/l de TiO_2 no eletrólito até 100 g/l do mesmo. A Tabela 3.7 mostra os resultados obtidos variando-se esta concentração de óxido no eletrólito.

Ao observar-se os dados da Tabela 3.7, chega-se à conclusão que o aumento de C_e aumenta C_c . Os dados desta Tabela 3.3 são apresentados na Figura 3.3.

Conforme Figura 3.3, na qual os pontos experimentais estão plotados na forma de

triângulos, observa-se um crescimento inicial de TiO_2 no compósito bastante rápido com o aumento da concentração do mesmo no eletrólito para após estabilizar-se em torno de 6%.

Segundo a bibliografia, a tendência seria a saturação da concentração do óxido no compósito com o aumento da concentração do mesmo no eletrólito, fenômeno comprovado experimentalmente.

Pode-se portanto ter idéia do mecanismo de incorporação do TiO_2 junto ao Ppy neste meio. Ele se incorpora mais facilmente quando há uma camada inicial de Ppy de espessura considerável, provavelmente ocupando os “ápices” e “vales” que surgem em decorrência do crescimento do polímero até uma concentração limite quando, mesmo acrescentando-se mais partículas de TiO_2 ao eletrólito, não altera-se o grau de incorporação do TiO_2 na matriz polimérica.

Tabela 3.7 - Influência da concentração de TiO_2 no eletrólito (C_e) na incorporação do TiO_2 ao Ppy (C_c). Meio: KNO_3 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 7,5 - 8,0), placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%, $5\text{mA}/\text{cm}^2$ e 20 minutos de polimerização.

C_e (g/l)	C_c (% TiO_2)
0,2	0,8
0,4	2,5
0,8	3
4	5,5
8	6,3
20	5,5
30	5,9
50	5,9
70	7,0
100	9

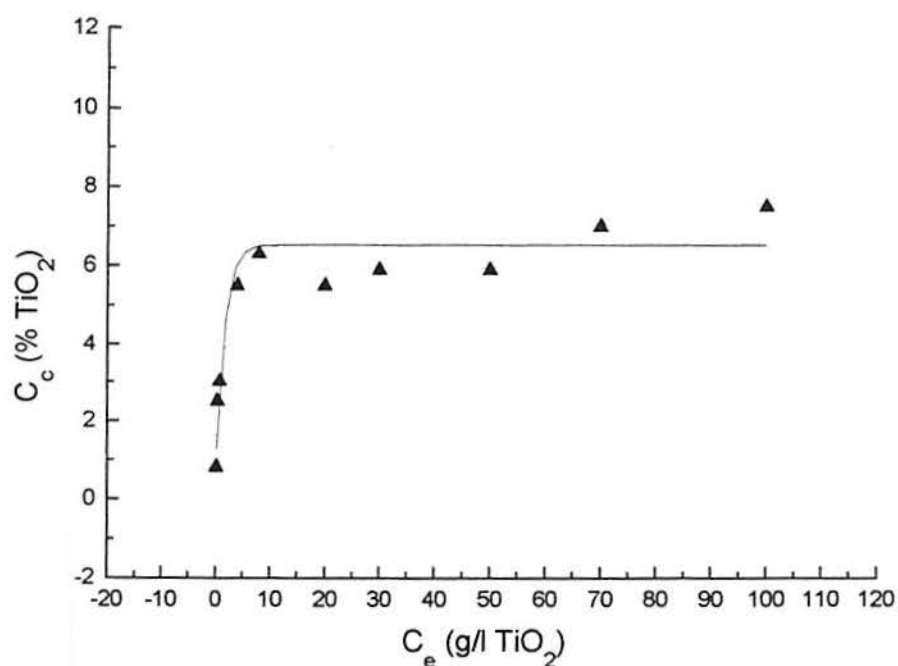


Figura 3.3 - Relação entre concentração de TiO_2 no composto Ppy/ TiO_2 e concentração do mesmo no eletrólito para o meio KNO_3 0,1 M, $j=5mA/cm^2$ e 20 minutos de polimerização.

3.1.5- Influência da Concentração de TiO_2 no Meio Eletrolítico $H_2C_2O_4$ 0,1 M Com Agitação na Incorporação de TiO_2 ao Ppy

O estudo em meio $H_2C_2O_4$ 0,1 M foi conduzido a partir de 200 mg/l de TiO_2 no eletrólito até 50g/l, pois com esta concentração já é obtida uma grande concentração do óxido no composto, em torno de 14,2%, conforme Tabela 3.8 e Figura 3.4. Em meio KNO_3 a concentração média máxima obtida foi de 7% utilizando 100 g/l de TiO_2 no eletrólito.

A condição de 5 mA/cm² e 30 minutos de polimerização foi adotada tendo em vista estudos já existentes na literatura⁵³.

Os dados da Tabela 3.8 encontram-se na Figura 3.4.

Tabela 3.8- Influência da concentração de TiO_2 no eletrólito (C_e) na incorporação do TiO_2 ao Ppy (C_c). Meio: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M, pirrol 0,1 M (pH = 2 corrigido com NaOH) e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10% Condição Experimental: $5\text{mA}/\text{cm}^2$ e 30 minutos de polimerização.

C_e (g/l)	C_c (% TiO_2)
0,2	2,5
0,4	5,1
0,8	6,8
10	12,5
20	14,7
50	14,2

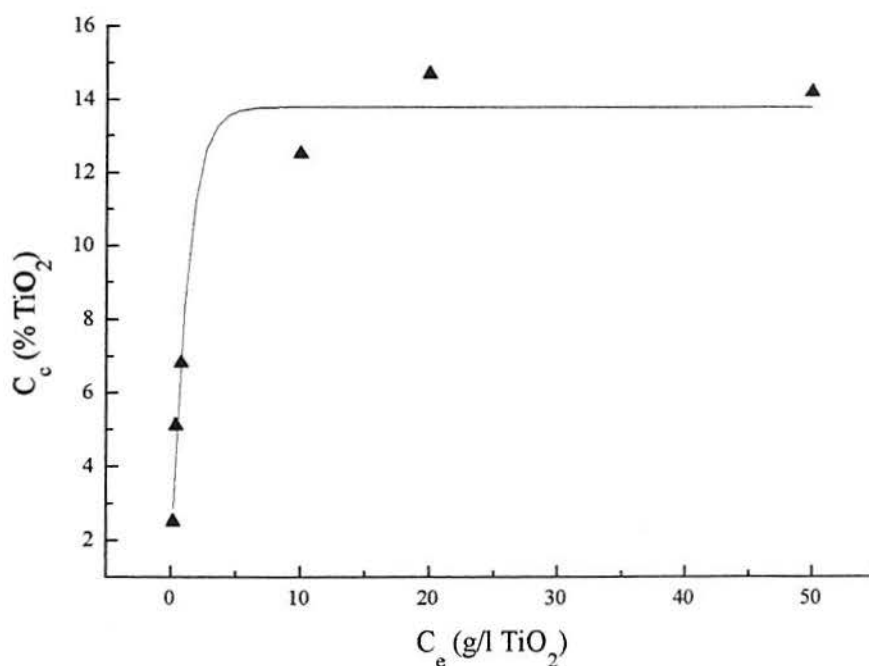


Figura 3.4 - Relação entre concentração de TiO_2 no composto Ppy/ TiO_2 e concentração do mesmo no eletrólito para o meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pH=2,0, $j = 5\text{mA}/\text{cm}^2$, 30 minutos de polimerização.

Na Tabela 3.9 podem ser observadas as porcentagens de TiO_2 no composto no mesmo meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, porém em pH 4. No entanto, estes experimentos foram feitos somente em algumas das condições experimentais anteriores, mas as médias das porcentagens de TiO_2 no composto assemelham-se muito às encontradas em meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pH 2,0.

Observou-se que, com o uso do ácido oxálico como meio eletrolítico, os filmes de Ppy/ TiO_2 apresentam-se visualmente mais lisos, há maior incorporação da partícula e os

filmes são mais aderentes (Grau Gr0 pela norma ABNT NBR 11003) em relação aos filmes de Ppy/TiO₂ sintetizados em meio KNO₃.

A baixa rugosidade e os altos valores de aderência dos revestimentos de Ppy obtidos neste meio, em relação aos revestimentos obtidos em meio KNO₃, seriam em função da presença de uma camada de oxalato de ferro, a qual favoreceria a formação de alta densidade de núcleos para a eletrocristalização de Ppy³¹.

Tabela 3.9- Influência da concentração de TiO₂ no eletrólito (C_e) na incorporação do TiO₂ ao Ppy (C_c). Meio: H₂C₂O₄ 0,1 M, pirrol 0,1 M (pH = 4 corrigido com NaOH) e placas tratadas 4 minutos HNO₃ 10% Condição Experimental: 5mA/cm² e 30 minutos de polimerização.

C _e (g/l)	C _c (% TiO ₂)
0,4	4,7
10	12,1
20	11,8

A adição de tensoativo TMDD, bem como a alteração do pH de 2 para 4 não interferem no teor de pigmento incorporado.

Tendo o oxalato de sódio 0,1 M como meio eletrolítico, há em torno do mesmo índice de incorporação de TiO₂ no compósito (média de 11,8% de TiO₂ no compósito para 10g/l de TiO₂ na solução), porém os filmes apresentaram baixa eficiência de corrente e conseqüentemente baixa espessura.

3.1.6- Variação da Eficiência de Corrente de Eletropolimerização do Pirrol no Meio H₂C₂O₄ 0,1M em Função da Agitação da Solução e Presença de TiO₂

Da mesma forma que para o meio KNO₃, também foi estudada a influência nos valores de eficiência de corrente em várias concentrações de TiO₂ no eletrólito. Na Tabela 3.10 encontram-se os resultados obtidos para o meio ácido oxálico 0,1 M, pH 2, e na Tabela 3.11 para o mesmo meio, porém em pH 4.

É difícil a determinação exata de parâmetros como eficiência de corrente de polimerização e espessura do filme no meio ácido oxálico, uma vez que o cálculo dos mesmos são baseados na pesagem da amostra antes e depois da polimerização, sendo necessária, portanto, a determinação da quantidade de ferro perdida no período de indução, quando ocorre

a corrosão do aço, não ocorrendo a polimerização do pirrol, e considerar-se ainda a formação de uma camada de oxalato de ferro sobre a superfície metálica.

Nos cálculos de eficiência de corrente apresentados nas Tabelas 3.10 e 3.11 foi desconsiderado o tempo inicial de aproximadamente 2 minutos (período de indução) e, da mesma forma, a quantidade de ferro desprendida pela amostra neste período.

Normalmente, os autores^{31,45,59} também desconsideram as mesmas variáveis para este cálculo.

A espessura dos filmes de Ppy neste meio, medidas através de medidor de espessura de camada, ficam em torno de 22 e 24 micrômetros.

Tabela 3.10 - Influência da concentração de TiO_2 no eletrólito (C_e) na eficiência de corrente de polimerização (γ). Meio: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 2,0), $5\text{mA}/\text{cm}^2$, 30 minutos de polimerização e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%.

C_e (g/l)	γ (%)
0,2	68
0,4	66
0,8	68
10	73
20	63
50	68

Tabela 3.11 - Influência da concentração de TiO_2 no eletrólito (C_e) na eficiência de corrente de polimerização (γ). Meio: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M, tensoativo TMDD, pirrol 0,1 M (pH = 4,0), $5\text{mA}/\text{cm}^2$, 30 minutos de polimerização e placas tratadas 4 minutos no HNO_3 10%.

C_e (g/l)	γ (%)
0,4	60
0,8	65
20	63

Pela análise das Tabelas 3.10 e 3.11 observa-se que o aumento da concentração de TiO_2 no eletrólito (C_e) não altera significativamente a eficiência de corrente, como encontrado para o meio KNO_3 . Estes valores de eficiência de corrente são similares aos encontrados na literatura^{31,45}, para a síntese do Ppy sem pigmento e em meios sem agitação. Logo, pode-se

dizer que, para estas condições experimentais, o processo de eletropolimerização do pirrol é governado apenas por transferência de carga, não havendo contribuições por convecção ou pela presença de partículas TiO_2 no eletrólito.

A Figura 3.5 mostra uma curva cronopotenciométrica típica do ácido oxálico.

Observa-se um período de indução, período onde ocorre a oxidação do ferro antes da polimerização do pirrol provocando a passivação do mesmo pela formação de uma camada de oxalato de ferro, conforme reportado na literatura³¹.

Nos dois primeiros minutos, quando o potencial atinge e se estabiliza em um valor de aproximadamente $-0,25\text{V}$ ocorre a corrosão da chapa de aço previamente tratada com HNO_3 10%. Após, a polimerização do pirrol se inicia, conforme pode-se observar pelo aumento do potencial que se estabiliza em torno de $1,0\text{V}$. Ao sintetizar-se o Ppy em meio oxalato de sódio ou em meio ácido oxálico, ambos em pH 6, não há o período de indução para este valor de densidade de corrente.

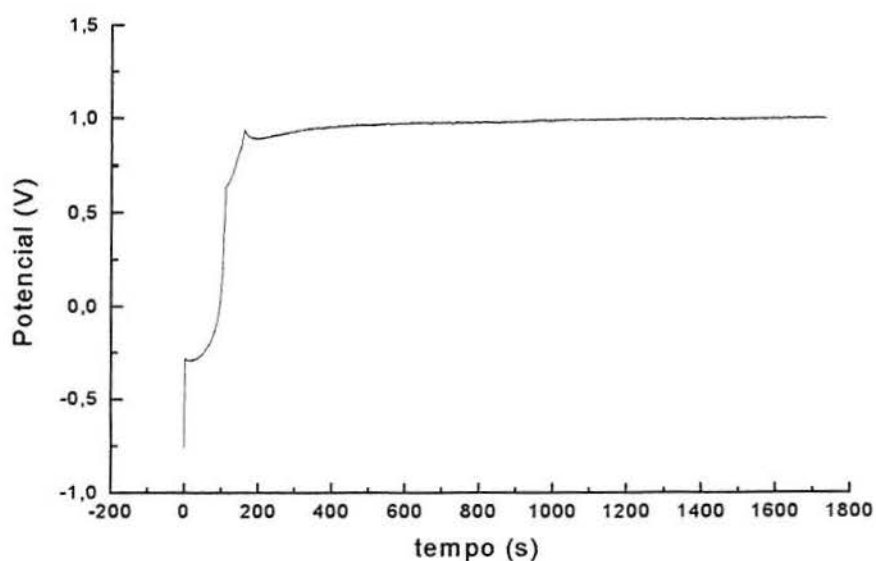


Figura 3.5 - Curva cronopotenciométrica no meio pirrol $0,1\text{M}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,1\text{M}$, tensoativo TMDD $2 \times 10^{-3}\text{M}$, 400 mg/l de TiO_2 (pH= 2,0), 5 mA/cm^2 e 30 minutos de polimerização.

Quanto à aderência superficial do TiO_2 sobre o Ppy pôde-se constatar que o mesmo é, em termos qualitativos, razoavelmente aderente. Pelo teste de grade observou-se que a tonalidade cinza da superfície do filme-compósito torna-se levemente mais escura após o teste e a matriz polimérica de Ppy encontra-se fortemente aderida à superfície metálica (grau Gr0). O aumento da capacidade protetora do Ppy em função da presença de TiO_2 , a qual envolve diretamente a aderência do óxido ao Ppy, é medida diretamente pelos ensaios de corrosão,

apresentados em item posterior.

3.1.7- Influência da Concentração de TiO_2 no Meio Eletrolítico KNO_3 0,001 M Com Agitação em Presença ou Não de Tensoativo na Incorporação de TiO_2 ao Ppy

A concentração de eletrólito da ordem de mM foi proposta na literatura por Kawai *et al.*³⁷ para uma série de meios eletrolíticos, dentre eles: LiClO_4 , NaCl , NaBr , NaNO_3 , Na_2CO_3 , NaBF_4 , NaI e Na_2SO_4 com o intuito de fazer com que determinados ânions do eletrólito adsorvam-se especificamente às partículas de TiO_2 , tornando-as partículas negativamente carregadas e, desta forma, forçadas a movimentar-se ao ânodo por atração eletrostática.

Apenas nos meios eletrolíticos NaI e Na_2SO_4 houve incorporação de TiO_2 ao Ppy, ainda que pequena (1,15% em peso do óxido) utilizando platina como substrato metálico. Ao adsorverem-se na superfície do TiO_2 , os ânions SO_4^{2-} e Γ formam os ânions ($\text{TiO}_2-\Gamma$) e ($\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$) que comportam-se como íons livres no eletrólito e podem ser incorporados aos filmes de Ppy na forma de contra-íon durante a polimerização do pirrol.

De modo a evitar a incorporação competitiva destes ânions com os íons SO_4^{2-} e Γ , favorecendo assim a maior incorporação de TiO_2 ao filme de Ppy, a concentração do eletrólito deve ser baixa.

Nesta concentração de eletrólito, 1×10^{-3} M, utilizou-se o meio eletrolítico KNO_3 para a codeposição de TiO_2 e Ppy sobre placas de aço 1010, obtendo-se índices de incorporação consideráveis de TiO_2 ao Ppy.

Este estudo foi conduzido em duas concentrações de TiO_2 no eletrólito: 2 e 20g/l, conforme mostram as Tabelas 3.12 e 3.13.

Confrontando as amostras 2 e 3 da Tabela 3.12 (pH 7,5-8,0) e as amostras 3 e 4 da Tabela 3.13 (pH 5), chega-se à conclusão que o pH tem pouca interferência na concentração final de TiO_2 no compósito.

Neste meio, ao aplicar-se 5 mA/cm^2 , o potencial desenvolvido pela reação de polimerização do pirrol atinge valores mais altos que 5 V desde o início da reação e, além disto, o índice de incorporação do óxido é menor em comparação a 2 mA/cm^2 , quando o potencial atinge valores entre 4,5 e 5 V. Este fenômeno pode ser observado na Figura 3.6.

O tensoativo é adicionado no eletrólito numa concentração de mesma ordem de grandeza do KNO_3 e portanto não altera os valores de potenciais desenvolvidos na

eletropolimerização.

Tabela 3.12 - Influência da concentração de TiO_2 (C_e) no eletrólito na concentração de TiO_2 no compósito (C_c). Meio: KNO_3 0,001 M, pirrol 0,1 M, sem tensoativo, pH = 7,5-8,0.

Amostra	j (mA/cm^2)	t de polimerização (minutos)	C_e (g/l de TiO_2)	C_c (% TiO_2)
1	5	20	20	5,8*
2	2	20	20	11,7*
3	2	20	2	7,6*
4	1	20 e 40	20	Sem Ppy

* Média de 3 amostras

A densidade de corrente de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ é muito baixa para a formação do Ppy neste meio eletrolítico; pois praticamente não há Ppy sobre a placa de aço, apenas TiO_2 . Portanto, a melhor densidade de corrente para síntese do Ppy neste meio e nesta concentração é $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e o TiO_2 está sendo inserido ao Ppy na sua forma sólida.

Tabela 3. 13- Influência da concentração de TiO_2 no eletrólito (C_e) na concentração de TiO_2 no compósito (C_c). Meio: KNO_3 0,001 M, pirrol 0,1 M, $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 20 minutos de polimerização, com e sem tensoativo, pH = 5,0, S - com tensoativo e N- sem tensoativo.

Amostra	Presença de Tensoativo	C_e (g/l de TiO_2)	C_c (% TiO_2)
1	S	2	20*
2	S	20	18**
3	N	2	7,2**
4	N	20	9,8**

*média de 4 amostras; ** média de 2 amostras

O alto potencial desenvolvido neste meio e nesta concentração, mesmo em densidades de corrente baixas, conforme mostra a Figura 3. 6, nos leva a supor que o polímero formado esteja no estado sobre-oxidado, devido a baixa concentração de KNO_3 no eletrólito e, conseqüentemente, alta resistividade do mesmo.

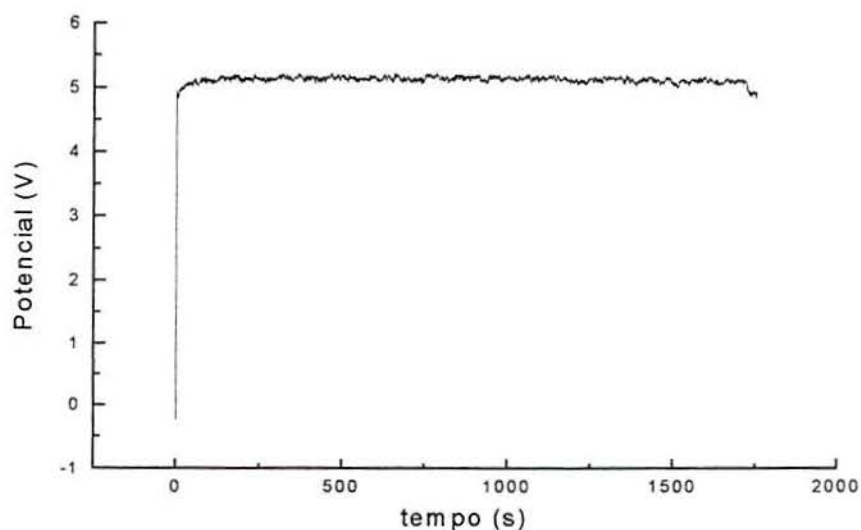


Figura 3. 6 - Curva cronopotenciométrica no meio pirrol 0,1M, KNO_3 0,001M, tensoativo TMDD 2×10^{-3} M, 20 g/l de TiO_2 (pH=7,5-8,0), 2 mA/cm^2 e 30 minutos de polimerização.

Para este meio e nesta concentração, o tensoativo tem um papel importante para a incorporação de TiO_2 ao Ppy. A adição de 2×10^{-3} M praticamente dobra a quantidade de TiO_2 incorporada no compósito, porém um aumento em C_c não significa um aumento em C_c , conforme amostras 1 e 2 da Tabela 3.13.

Uma possível explicação para este fato seria que a presença do tensoativo confere melhor molhabilidade do eletrodo de trabalho pelo eletrólito, facilitando a incorporação do TiO_2 no ânodo pela diminuição da tensão superficial na interface eletrodo/solução eletrolítica.

Apesar da grande incorporação de TiO_2 neste meio, foi observado um grande abaixamento da eficiência de corrente de eletropolimerização do pirrol e conseqüentemente na espessura do filme-compósito em relação à concentração de 0,1M neste mesmo meio, conforme mostra a Tabela 3.14. A qualidade dos filmes de Ppy formados também não é boa; os filmes são bastante porosos.

Tabela 3.14 - Influência da concentração de TiO_2 no eletrólito (C_e) na eficiência de corrente de polimerização (γ). Meio: KNO_3 0,001 M, pirrol 0,1 M, $2\text{mA}/\text{cm}^2$, 20 minutos de polimerização e placas tratadas com 4 minutos no HNO_3 10%, S- com tensoativo, N -sem tensoativo.

Amostras	Presença de Tensoativo	pH	C_e (g/l de TiO_2)	γ (%)
1	S	5,0	2	60
2	N	7,5-8,0	20	65
3	N	5,0	2	65
4	N	5,0	20	64
5	N	7,5-8,0	2	55
6	N	7,5-8,0	20	63

Pela Tabela 3.14, observa-se que a presença ou não do tensoativo, bem como os diferentes valores de pH utilizados nos experimentos não influenciam na eficiência de corrente que é relativamente baixa, sempre na faixa de 60 a 65%. Da mesma forma, a espessura dos filmes-compósitos produzidos neste meio é baixa, na faixa de 7 a 8 micrômetros, enquanto os filmes obtidos em KNO_3 0,1 M apresentam uma espessura na faixa de 13-15 micrômetros para tempos de polimerização de 20 minutos.

Alguns experimentos foram realizados adicionando-se 5×10^{-3} M de Na_2SO_4 ao eletrólito de KNO_3 na concentração de 0,001 M, apesar do mesmo desfavorecer a polimerização do pirrol, como foi mencionado na literatura¹³. Os resultados, tanto de porcentagem de pigmento incorporado, como de eficiência de corrente de eletropolimerização e qualidade de filme foram semelhantes aos obtidos com o eletrólito de KNO_3 0,001 M. A inalteração na porcentagem de incorporação do TiO_2 ao Ppy ao adicionar-se o sulfato de sódio no meio pode ser atribuída a uma possível incorporação competitiva dos íons em questão na matriz polimérica.

3.1.8- Estudo da Solubilidade do TiO_2 em Alguns Meios Eletrolíticos

Verificou-se a solubilidade do TiO_2 nos meios KNO_3 0,1 M (pH 7,5-8,0) e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M (pH 2,0 e 7,0) de modo a correlacionar esta solubilidade com o grau de incorporação da partícula no filme-compósito sintetizado nos respectivos meios eletrolíticos e vislumbrar

possíveis fenômenos de incorporação do TiO_2 : na forma sólida e/ou na forma solúvel.

Em princípio, deseja-se que o pigmento em questão seja insolúvel no meio de síntese visando, deste modo, sua incorporação preferencialmente na forma de partícula junto ao polímero e não como contra-íon, pois acredita-se que desta forma o mesmo apresente melhores características protetoras e também por questões ambientais.

Verificou-se que em meio ácido oxálico, tanto em pH 2 como em pH 7, há pouca diferença na quantidade de pigmento solúvel, porém há uma dispersão mais fácil do pigmento em meio ácido em relação ao meio neutro.

Utilizando-se 40 g/l de pigmento em solução com agitação magnética durante 10 minutos juntamente com pirrol na concentração de 0,1 M obteve-se, após filtragem da solução, 1,5% em peso de pigmento solúvel para o pH 2,0 e 1,2% em peso de pigmento solúvel para o pH 7,0. No meio KNO_3 (pH 7,5), a parte solúvel do pigmento corresponde a 0,5% em peso.

Assim, pode-se concluir que, além do valor de pH, a natureza do meio também influencia na solubilidade do pigmento. O mesmo é menos solúvel em valores de pH neutros, enquanto que em valores de pH ácidos o pigmento é levemente mais solúvel e é mais facilmente disperso.

Não há evidências que o TiO_2 é incorporado ao polímero na sua forma solúvel nos meios KNO_3 e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M, devido à alta concentração do meio eletrolítico, dificultando uma possível incorporação como contra-íon.

3.1.9- Testes de Corrosão

Para a avaliação da resistência à corrosão dos filmes de Ppy e TiO_2 foram realizados ensaios de perda de massa, ensaio acelerado de névoa salina e impedância eletroquímica em soluções de NaCl 3,5%.

3.1.9.1-Ensaio de Perda de Massa

Os testes de perda de massa das placas de aço recobertas com o filme Ppy/ TiO_2 mostraram resultados bastante positivos para a melhoria das propriedades anticorrosivas do Ppy.

A presença do TiO_2 no filme polimérico dedopado contribuiu para uma quase estabilização do processo corrosivo do aço 1010. O retardamento do processo corrosivo pode

ser explicado pelo efeito barreira atribuído ao TiO_2 .

Este efeito barreira do TiO_2 , que já foi citado na literatura⁴¹, pode ser interpretado como um impedimento físico para o alcance da superfície metálica pela solução agressiva, podendo ser explicado também pelo aumento da espessura de um filme polimérico qualquer que conserve sua aderência ao substrato metálico.

Como será observado mais adiante, através dos ensaios de espectroscopia de fotoelétrons X, as partículas de TiO_2 encontram-se distribuídas ao longo de toda espessura do filme polimérico e, sendo assim, também poderiam auxiliar na diminuição da condutividade do Ppy, aumentando sua capacidade protetora contra a corrosão, conforme já foi relatado na literatura³⁴.

Através da Figura 3.7 pode-se observar o comportamento do aço 1010 somente desengraxado, do aço 1010 recoberto com o revestimento de Ppy dedopado e do aço 1010 recoberto com o revestimento de Ppy dedopado/ TiO_2 frente à solução de NaCl 3,5%. Os filmes de Ppy foram sintetizados no mesmo meio que os filmes Ppy/ TiO_2 , ou seja, o ácido oxálico 0,1 M, pH 2.

Os dados da Figura 3.7 encontram-se na Tabela 3.15, onde pode-se também comparar os dados de perda de massa das amostras acima com os de uma placa de aço desengraxada e tratada com HNO_3 10%. É importante salientar que os resultados apresentados tanto pela Figura 3.7 como pela Tabela 3.15 representam médias de 3 amostras.

Na placa de aço 1010 somente desengraxada ocorre rapidamente a corrosão do aço, formando uma pequena camada de óxido e hidróxido de ferro que retarda a velocidade de corrosão, mas, como sua capacidade protetora é fraca, ela é destruída e a placa de aço volta a apresentar um aceleração do processo corrosivo.

Nas placas de aço revestidas com filmes de Ppy dedopado com TiO_2 , de início ocorre uma aceleração no processo corrosivo, provavelmente devido a uma oxidação inicial do ferro através dos poros e/ou defeitos do filme polimérico e, após aproximadamente 72 horas, a quantidade de ferro que se desprende da placa se mantém praticamente inalterada, podendo-se observar uma estabilização da reta que representa o processo corrosivo em torno de um valor constante de 2,5 mg de ferro por 200 ml de solução pelo menos até 7 dias de acompanhamento do experimento.

Tabela 3.15- Quantidade de ferro em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% despreendida por placas de aço revestidas ou não. Meio eletrolítico de síntese do Ppy: Ácido oxálico 0,1M. Condições experimentais: 5 mA/cm², 30 minutos de polimerização. Filmes de Ppy dedopados.

Tempo de imersão (h)	Quantidade de Ferro (mg Fe/200ml)			
	Aço 1010 desengraxado	Aço 1010 desengraxado e tratado com HNO ₃ 10%	Aço 1010 revestido com Ppy dedopado	Aço 1010 revestido com Ppy/TiO ₂ dedopado
24	5,2	4,8	1,9	1,5
48	8,3	7,3	2,42	2,02
72	9,2	8,6	2,9	2,14
96	-----	-----	3,5	2,32
144	-----	-----	4,52	2,5
168	16	13	5,1	2,53

Para as placas revestidas somente com Ppy, sem TiO₂, o processo de corrosão inicial, atribuído à oxidação do ferro através de poros e/ou defeitos do filme polimérico, é levemente maior em relação ao filme com TiO₂ e o mesmo também é retardado, porém não chega à sua estabilização, indicando provavelmente que as placas com filmes Ppy/TiO₂ apresentam uma menor quantidade de poros devido ao preenchimento dos mesmos pelo TiO₂ presente na matriz polimérica, como pode ser visto pela microscopia eletrônica de varredura no item 3.1.11.

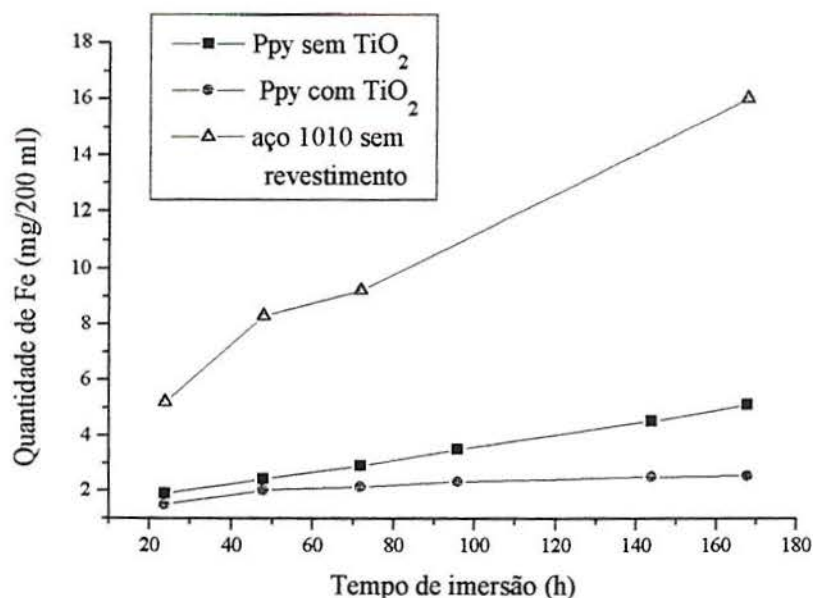


Figura 3. 7 - Quantidade de ferro (mg/200ml) em função do tempo de imersão em soluções NaCl 3,5%. Meio eletrolítico de síntese do Ppy: ácido oxálico 0,1M. Condições experimentais: 5 mA/cm², 30 minutos de polimerização. Filmes de Ppy dedopados.

Alguns experimentos foram realizados com amostras de filmes de Ppy e de filmes-compósitos de Ppy/TiO₂ não dedopados. Os resultados obtidos de perda de massa foram semelhantes, porém ligeiramente superiores em relação aos mesmos filmes dedopados.

3.1.9.2- Ensaio de Névoa Salina ou *Salt Spray*

Este ensaio foi realizado durante 5 e 24 horas para amostras de Ppy sintetizadas em meio ácido oxálico 0,1 M em ausência e em presença de 40 g/l de TiO₂ no eletrólito e não dedopadas.

Observa-se, pelas Fotografias 3.1 e 3.2, que as amostras já apresentam sinal de corrosão mesmo após 5 horas de exposição à névoa salina, sendo o ataque sempre mais severo quando há um entalhe na forma de X. A área composta por traços de ferrugem de coloração vermelho intensa é sempre maior nas amostras sem presença de TiO₂.

A diferença entre as amostras com e sem TiO₂ é ainda mais marcante quando as chapas metálicas não sofrem o entalhe.

A área que apresenta corrosão vermelha intensa na amostra de Ppy sem entalhe

corresponde a aproximadamente 10% da área total exposta, enquanto que a mesma área para a amostra do filme-compósito Ppy/TiO₂ é de cerca de 0,5% do total, conforme mostram as Fotografias 3.1 e 3.2. Observa-se também um desgaste do revestimento ao redor dos pontos de corrosão vermelha nos filmes-compósitos Ppy/TiO₂.

Pelas Fotografias 3.3 e 3.4, quando a exposição das amostras foi de 24 horas, a mesma tendência é observada.

Ppy sem TiO₂



Fotografia 3.1 – Névoa salina de filmes de Ppy sem TiO₂ após 5 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.

Ppy com TiO₂



Fotografia 3.2 – Névoa salina de filmes de Ppy com TiO₂ após 5 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.

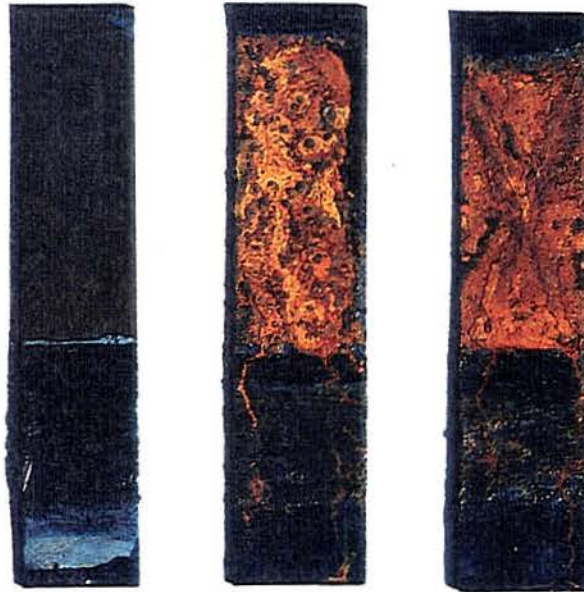
Para 24 horas de ensaio, tanto as amostras de Ppy com e sem TiO₂ que foram submetidas ao entalhe, apresentam corrosão vermelha em toda a superfície.

Já as amostras do filme de Ppy com TiO₂ que não sofreram entalhe apresentam uma área com corrosão vermelha de aproximadamente 70% da área total e as amostras sem TiO₂ apresentam a totalidade da amostra corroída.

Não há presença de empolamento no revestimento em nenhuma região fora da zona corroída em nenhuma das amostras.

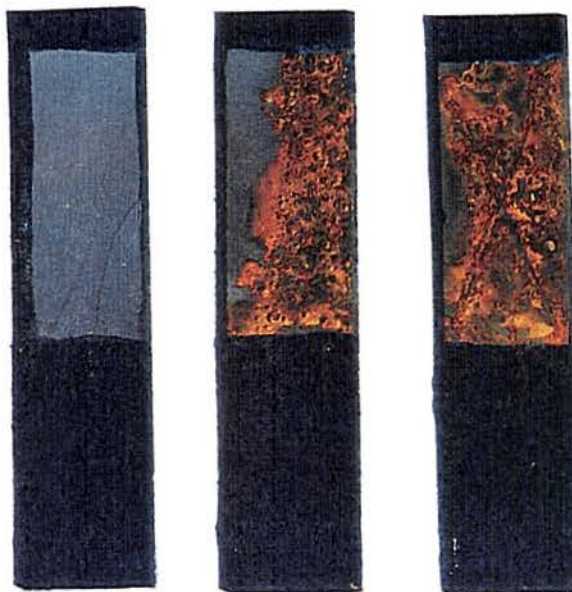
Conclui-se que o TiO₂ melhora as propriedades anticorrosivas do Ppy em relação ao filme de Ppy em ausência deste pigmento, porém uma análise mais criteriosa é feita após os ensaios de impedância eletroquímica.

sem TiO₂



Fotografia 3.3 – Névoa salina de filmes de Ppy sem TiO₂ após 24 horas de ensaio: amostra da esquerda antes do ensaio, amostra central sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.

com TiO₂



Fotografia 3.4 – Névoa Salina de filmes de Ppy com TiO₂ após 24 horas de ensaio: amostra da esquerda antes do ensaio, amostra central sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.

3.1.9.3- Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados em amostras de filmes de Ppy e Ppy/TiO₂ não dedopados, buscando fazer uma análise quantitativa da melhoria nas propriedades anticorrosivas do Ppy em função da presença deste pigmento.

Todos os ensaios foram realizados com filmes de Ppy sintetizados em meio ácido oxálico 0,1 M e, quando em presença de pigmento, na concentração de 40 g/l no eletrólito.

Cabe salientar também que não foi observado alteração na espessura do filme de Ppy em presença ou em ausência de TiO₂.

Na Tabela 3.16 observa-se os valores de resistência, capacitância e potencial de circuito aberto no meio NaCl 3,5% para 3 amostras do filme de Ppy sem TiO₂ sintetizadas nas mesmas condições e na Tabela 3.17 os mesmos valores obtidos para o filme de Ppy com TiO₂. Os ensaios foram realizados, de maneira geral, no instante inicial e após 24 horas de imersão em solução. Para algumas amostras foi realizado também ensaio após 48 horas de imersão. Todos os valores foram extraídos a partir dos diagramas de Nyquist, os quais foram obtidos ao aplicar-se uma perturbação senoidal de amplitude de 10 mA a partir da corrente nula.

Tabela 3.16- Resistência, capacitância e potencial de circuito aberto do filme de Ppy sem TiO₂ em meio NaCl 3,5%, obtidos por EIS.

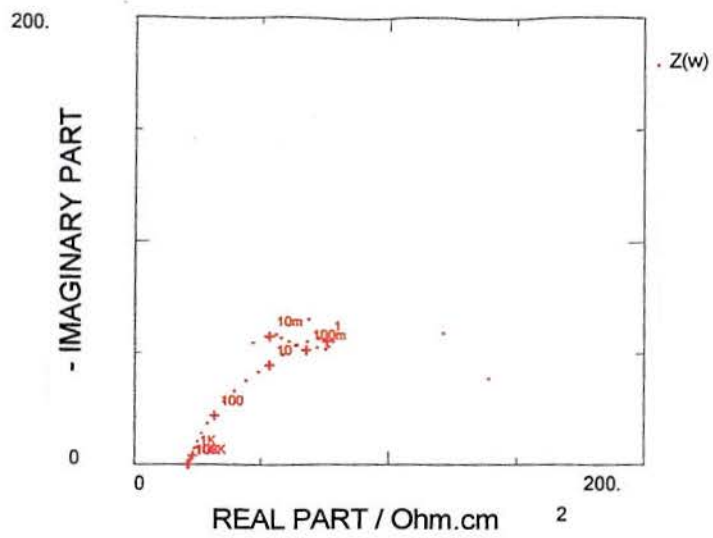
Amostra	Tempo de ensaio (horas)	1° ARCO		2° ARCO		E de corrosão (V)
		R (ohms.cm ²)	C (F/cm ²)	R (ohms.cm ²)	C (F/cm ²)	
1	0	112	2,9x10 ⁻¹	-----	-----	-0,1
1	24	71,6	5,1x10 ⁻³	84	6,2x10 ⁻²	-0,61
2	0	40,4	1,3x10 ⁻⁵	-----	-----	-0,15
2	24	46,1	5,2x10 ⁻⁴	129,5	1,5x10 ⁻²	-0,6
3	0	126,6	3,7x10 ⁻¹	-----	-----	-0,09
3	24	40,2	2,1x10 ⁻⁴	95,8	3,2x10 ⁻¹	-0,63
3	48	41,7	3,95x10 ⁻⁴	46,5	2,9x10 ⁻²	-0.65

Os 3 gráficos de Nyquist da amostra 3 são mostrados na Figura 3.8.

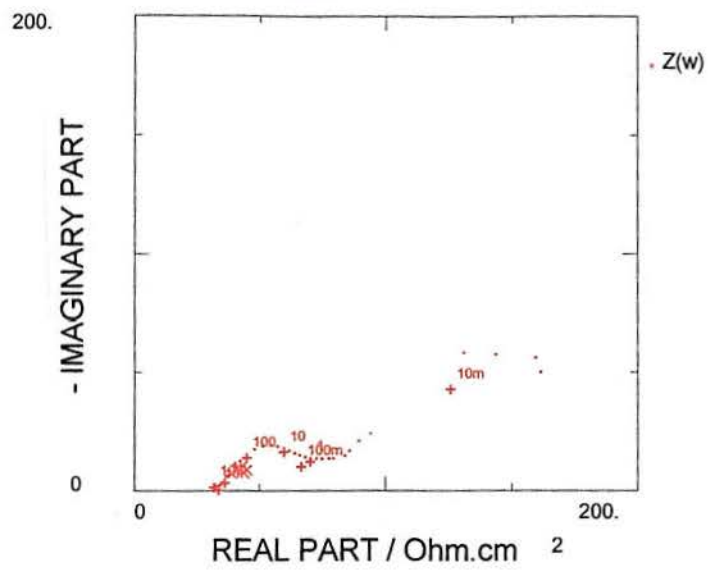
Tabela 3.17- Resistência, capacitância e potencial de circuito aberto do filme de Ppy com TiO₂ em meio NaCl 3,5%, obtidos por EIS.

Amostra	Tempo de ensaio (horas)	1° ARCO		2° ARCO		E de corrosão (V)
		R (ohms.cm ²)	C (F/cm ²)	R (ohms.cm ²)	C (F/cm ²)	
1	0	51,1	1,8x10 ⁻³	-----	-----	+0,05
1	24	50,9	3,2x 10 ⁻⁴	105	2,6x10 ⁻¹	-0,57
1	48	45,3	4,8x10 ⁻⁴	45,3	5,2x10 ⁻²	-0,67
2	0	41,6	2,2x10 ⁻³	-----	-----	-0,03
2	24	68	3,7x10 ⁻⁴	74,6	2,3 x10 ⁻¹	-0,58
2	48	76,3	8,3x10 ⁻⁴	134	5,1x10 ⁻¹	-0,67
3	0	51,5	1,9x10 ⁻³	-----	-----	-0,05
3	24	29,7	3,4x10 ⁻⁴	119	3,4 x10 ⁻¹	-0,58

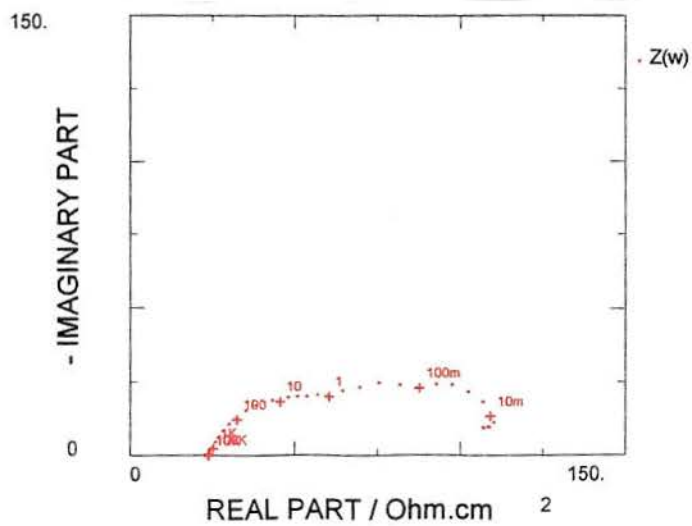
Na Figura 3.9 são mostrados os 3 gráficos de Nyquist representativos da amostra 2 de Ppy com TiO₂ para o instante inicial, após 24 horas e após 48 horas de imersão na solução.



a)

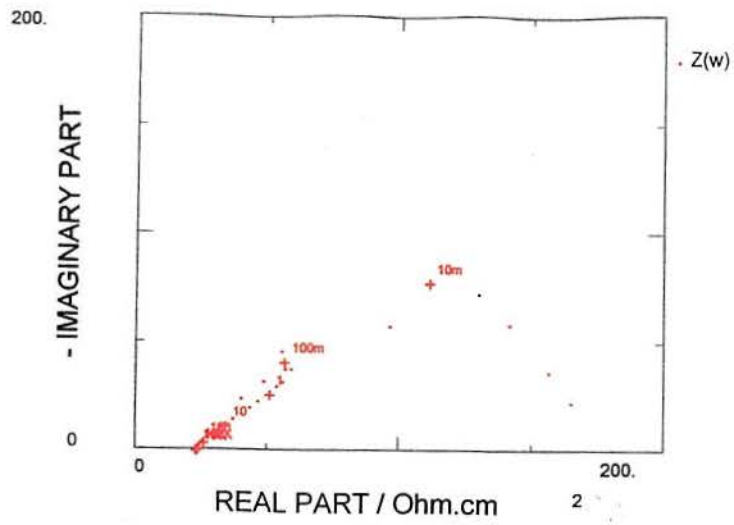


b)

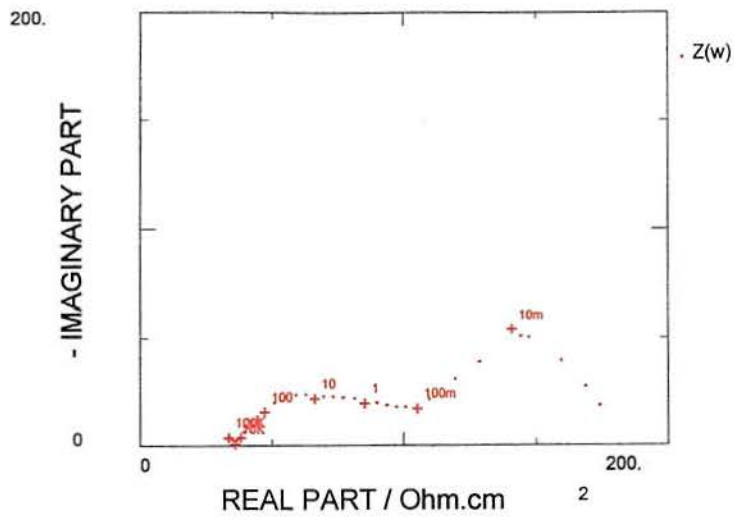


c)

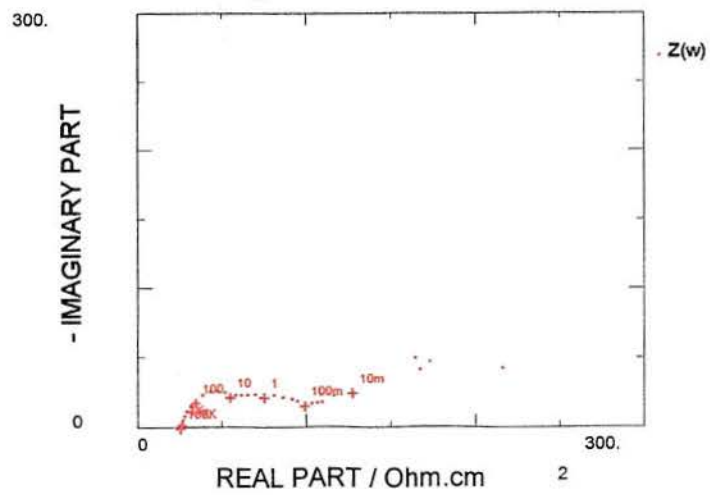
Figura 3.8 – Diagramas de Nyquist para amostras de Ppy sem TiO_2 . (a) no momento inicial, (b) após 24 horas e (c) após 48 horas.



a)



b)



c)

Figura 3.9- Diagramas de Nyquist para amostras de Ppy com TiO_2 . (a) no momento inicial, (b) após 24 horas e (c) após 48 horas.

Apesar de ter sido utilizada uma amplitude alta de 10 mA, pode-se fazer algumas correlações de nível qualitativo entre os filmes de Ppy com e sem TiO₂.

Comparando-se o desempenho dos filmes de Ppy com e sem TiO₂ no instante inicial de imersão, observa-se que os Diagramas de Nyquist para os filmes de Ppy com TiO₂ apresentam uma reta de 45° a altas frequências, característica de filmes porosos, e não apresenta formação de arco como observa-se nos Diagramas de Nyquist para os filmes de TiO₂. Os valores de capacitância destas amostras foram calculados na frequência de 1 Hz, valor este de frequência tomado após a reta de 45°, onde o efeito capacitivo é maior. Após, há uma leve tendência desta reta tornar-se vertical para, em frequências mais baixas, desaparecer este comportamento.

Para os filmes de Ppy sem TiO₂ esta reta de 45° não aparece nos instantes iniciais e ocorre a formação de um arco. O alto valor de capacitância deste arco é atribuído à dificuldade na determinação do mesmo, ocorrendo provavelmente a fusão de 2 arcos, tendo em vista que nos ensaios realizados após 24 e 48 horas de imersão há a formação de 2 arcos bem distintos com valores de capacitância menores em relação ao do momento inicial.

A formação deste primeiro arco indica provável ataque do polímero já nos instantes iniciais pela solução de NaCl que provavelmente entra pelos poros do mesmo e pode estar apresentando contribuições do metal.

Pelos valores de potencial de circuito aberto, neste mesmo instante inicial, pode-se observar a tendência de valores de potenciais mais nobres para os filmes de Ppy que contêm TiO₂.

Após 24 horas, tanto para os filmes que apresentam TiO₂ quanto para os filmes sem TiO₂, os valores de capacitância do primeiro arco já apresentam um valor acima do valor de capacitância da dupla camada dos metais, que é da ordem de 50 μF/cm², indicando que o filme polimérico pode estar sendo atacado. Uma reta de 45° após o arco indica que o processo apresenta controle difusional, tanto para o filme de Ppy com e sem TiO₂.

Sob este aspecto e levando-se em consideração as fotomicrografias que são apresentadas no item 3.1.11, onde fica evidente a presença de poros no filme de Ppy em ausência de TiO₂, e também as análises elementares superficiais do polímero realizadas por XPS, conforme item 3.1.12, mostrando uma distribuição superficial uniforme das partículas de TiO₂ ao longo da matriz polimérica, pode-se afirmar que uma parte dos poros no filme-compósito são obstruídos pelo TiO₂, enquanto que no filme de Ppy sem o pigmento a porosidade é naturalmente mais elevada, o que possibilita a passagem relativamente rápida da solução de NaCl ao longo do filme polimérico e, deste modo, a solução eletrolítica pode estar

entrando em contato com o substrato já no primeiro instante. Este fato explica a formação de um arco já nos instantes iniciais para o filme de Ppy sem TiO_2 .

Através dos resultados obtidos pelos ensaios de corrosão, pode-se concluir que existe uma correlação entre os ensaios de névoa salina e as respostas dos ensaios de perda de massa e impedância eletroquímica, mesmo sendo este último meramente qualitativo, bem como em relação aos potenciais de circuito aberto das placas de aço revestidas com Ppy com ou sem TiO_2 obtidos nos instantes iniciais de imersão em solução de NaCl 3,5%. Em todos os ensaios, o desempenho das placas revestidas com Ppy em presença de pigmento TiO_2 foram superiores, com filmes de Ppy dedopados ou não.

Assim, enquanto nos ensaios de perda de massa em solução de NaCl 3,5% as placas de aço revestidas com filmes de Ppy dedopado com TiO_2 apresentam uma redução de 50% da quantidade de ferro desprendida após 7 dias de imersão em relação ao filme de Ppy em ausência do pigmento, nos ensaios de névoa salina as amostras sem entalhe com filme de Ppy com TiO_2 apresentam uma redução de aproximadamente 95% e 30% da área que apresenta corrosão vermelha, após exposição durante 5 e 24 horas, respectivamente.

Pelos ensaios de perda de massa, a quantidade de ferro desprendida pelas placas de aço dos filmes de Ppy com pigmento mostram uma tendência à estabilização em torno de 72 horas, enquanto que a quantidade de ferro perdida pelas amostras com filmes de Ppy sem pigmento cresce continuamente.

Através dos ensaios de impedância eletroquímica observou-se um comportamento bastante dissimilar para o filme de Ppy com TiO_2 em relação ao filme em ausência de pigmento nos momentos iniciais de imersão. O filme com pigmento não chega a formar um arco capacitivo, enquanto o filme sem pigmento já desenvolve um arco no momento inicial de imersão na solução de NaCl 3,5%. Após 24 horas não foi possível distinguir uma diferença entre os filmes com e sem pigmento por esta técnica, pois, para ambos os filmes, o valor da capacitância é da mesma ordem de grandeza e está acima do valor da capacitância de dupla camada dos metais, excetuando-se uma amostra do filme de Ppy sem TiO_2 que apresentou um valor de capacitância uma ordem de grandeza maior que a encontrada para o filme-compósito.

Nota-se portanto que, pela técnica de impedância eletroquímica, mesmo ao aplicar-se uma alta amplitude de corrente, há diferença no comportamento dos filmes de Ppy com e sem TiO_2 nos instantes iniciais de imersão em solução de NaCl 3,5% e o ataque dos filmes pela solução é mais rapidamente detectado, para o mesmo intervalo de tempo de ensaio, em relação aos ensaios de névoa salina, cujos resultados são avaliados através de análise visual.

Os ensaios de perda de massa, mesmo realizados com amostras dedopadas, indicam

uma sensível melhora, quanto as propriedades anticorrosivas, para os filmes-compósitos Ppy/TiO₂.

Conclui-se que o TiO₂ presente no filme de Ppy melhora as propriedades anticorrosivas do filme polimérico de Ppy.

3.1.10- Espectroscopia de Infra-Vermelho

A técnica de espectroscopia de infra-vermelho (IV) foi empregada a fim de identificar os principais grupamentos químicos presentes no Ppy sintetizado sobre aço 1010 e verificar também possíveis diferenças encontradas entre os filmes de Ppy e os filmes-compósitos Ppy/TiO₂.

A Figura 3.10 mostra o espectro do filme de Ppy sintetizado com ácido oxálico 0,1 M em ausência de TiO₂, enquanto que a Figura 3.11 mostra o espectro do mesmo polímero sintetizado também em ácido oxálico 0,1 M, porém em presença de pigmento na quantidade de 40 g/l no eletrólito, condição esta em que foram obtidas as amostras do filme-compósito Ppy/TiO₂ com maior concentração de TiO₂. Pode-se observar que não há diferença marcante entre os espectros das Figura 3.10 e 3.11.

Segundo a bibliografia,^{31,60,61} o espectro de absorção de infra-vermelho do Ppy, apresenta bandas características em aproximadamente 1540, 1480, 1300, 1180, 1040 e 920 cm⁻¹ são características do Ppy, pois as mesmas podem ser vistas tanto no estado condutor como no estado neutro.

As bandas de absorção do espectro IV do Ppy atribuídas à vibração da ligação C-H fora do plano são: fraca em torno de 960-970 cm⁻¹, média em torno de 775-781 cm⁻¹ e forte em torno de 900-920 cm⁻¹. Nos espectros das Figuras 3.10 e 3.11 pode-se observar estas bandas nos comprimentos de onda 960 cm⁻¹, 776 cm⁻¹ e 917 cm⁻¹, respectivamente, para o Ppy sem TiO₂ e 960 cm⁻¹, 776 cm⁻¹ e 914 cm⁻¹, respectivamente, para o Ppy com TiO₂.

A banda do espectro IV devido à deformação da ligação N-H foi observada na região de 1033,9 cm⁻¹ para o Ppy sem TiO₂ e em 1034 cm⁻¹ para o Ppy com TiO₂, enquanto que as bandas do estiramento C-H encontram-se em 1174, 1314 e 2922 cm⁻¹ e 1175, 1314 e 2921 cm⁻¹ nos espectros do Ppy sem e com TiO₂, respectivamente. Também foi relatado que uma banda de pequena intensidade próxima à região de 1360-1370 cm⁻¹ é típica da vibrações no plano do anel pirrolítico¹³, aparecendo no espectro de IV em 1369 cm⁻¹ em ambos os espectros, tanto para o filme de Ppy com TiO₂ como para sem TiO₂.

Bandas importantes atribuídas ao estiramento da ligação C=C do ciclo do pirrol foram

encontradas em 1458cm^{-1} , levemente deslocada, e em 1542 cm^{-1} tanto para o Ppy sem TiO_2 como para o Ppy com TiO_2 .

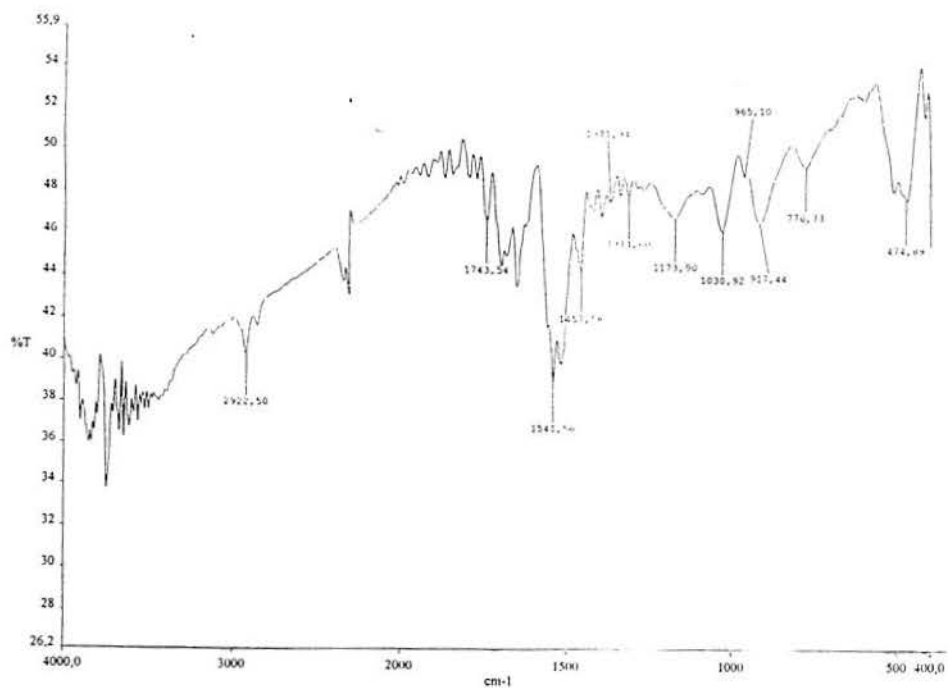


Figura 3.10- Espectro infra-vermelho do filme de Ppy sintetizado com ácido oxálico 0,1 M em ausência de TiO_2 .

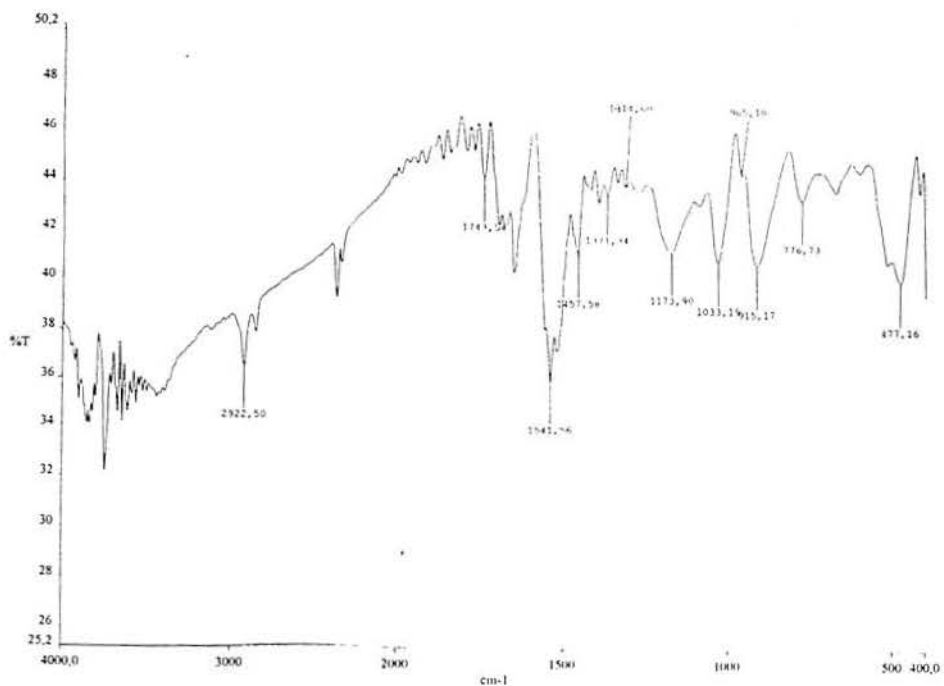


Figura 3.11- Espectro infra-vermelho do filme-compósito Ppy/ TiO_2 sintetizado em ácido oxálico 0,1 M em presença de pigmento na quantidade de 40 g/l no eletrólito.

As bandas que eventualmente aparecem na região de 1700-1750 cm^{-1} são atribuídas ao grupamento C=O ligado ao anel do pirrol (pirrolidinona) e indicam que uma certa quantidade, provavelmente pequena, do polímero sofreu reações de sobre-oxidação por oxigênio ou de modo eletroquímico^{62,63,64} ou ainda, de modo análogo, somente uma quantidade muito pequena das conjugações das cadeias foram destruídas, uma vez que este grupamento é responsável pela terminação da cadeia polimérica. Esta banda de absorção aparece no comprimento de onda 1743 cm^{-1} tanto para o Ppy sem TiO_2 como para o Ppy com TiO_2 .

Um pico de fraca intensidade em torno de 2336,8-2350,9 cm^{-1} nos espectros indica a presença de CO_2 .

A banda de absorção que representa o estiramento N-H, situada na faixa entre 3100 e 3500 cm^{-1} e que é consistente com outras aminas secundárias pode ser mascarada por uma longa cauda de absorção devido a alta concentração destes grupamentos na amostra. Algum pico de absorção de pequena intensidade que aparece nesta região, por volta de 3440 cm^{-1} , pode ser devido aos grupos COH/OH ou traços de H_2O .

Segundo Beck³¹, para que as bandas de absorção do ânion dopante sejam visíveis num espectro de infra-vermelho, é necessário que este absorva numa região abaixo de 800 cm^{-1} , pois acima deste número de onda as bandas do ânion podem apresentar-se mascaradas pelas bandas características do Ppy. No caso do íon oxalato, sua banda de absorção intensa situada em torno de 1730 cm^{-1} não pode ser visível provavelmente devido ao impedimento estérico das oscilações atômicas correspondentes.

Nota-se ainda, porém, uma banda em torno de 480 cm^{-1} , que é atribuída à deformação do anel do pirrol.

Portanto o filme-compósito apresenta estrutura química semelhante à do polímero sintetizado em ausência de TiO_2 e os picos do TiO_2 encontram-se mascarados pelos do Ppy.

3.1.11- Microscopia Eletrônica de Varredura

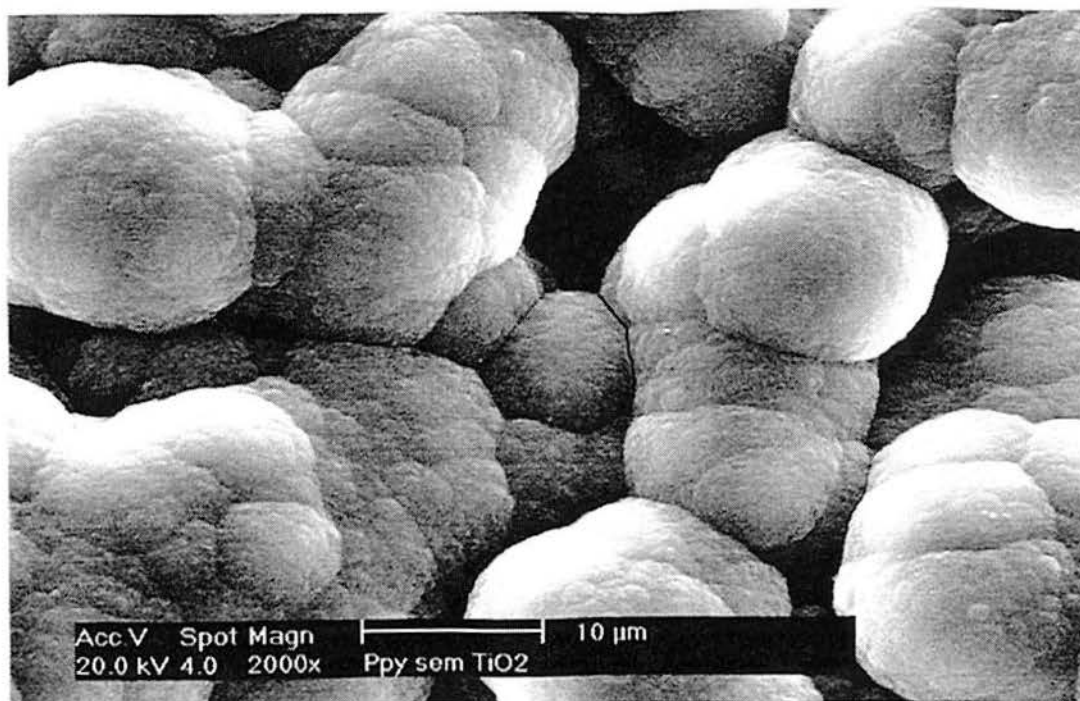
A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de observar a morfologia dos filmes-compósitos Ppy/ TiO_2 , comparando-a com a do filme de Ppy sem TiO_2 .

A forma mais comum do Ppy que é largamente relatada na literatura é a da estrutura granular, tipo “couve-flor”, típica dos filmes de Ppy sintetizados eletroquimicamente em meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ^{31,53,59} e em KNO_3 ¹³. A mesma estrutura também já foi observada em filmes-compósitos Ppy/ TiO_2 ^{34,37} obtidos sobre platina.

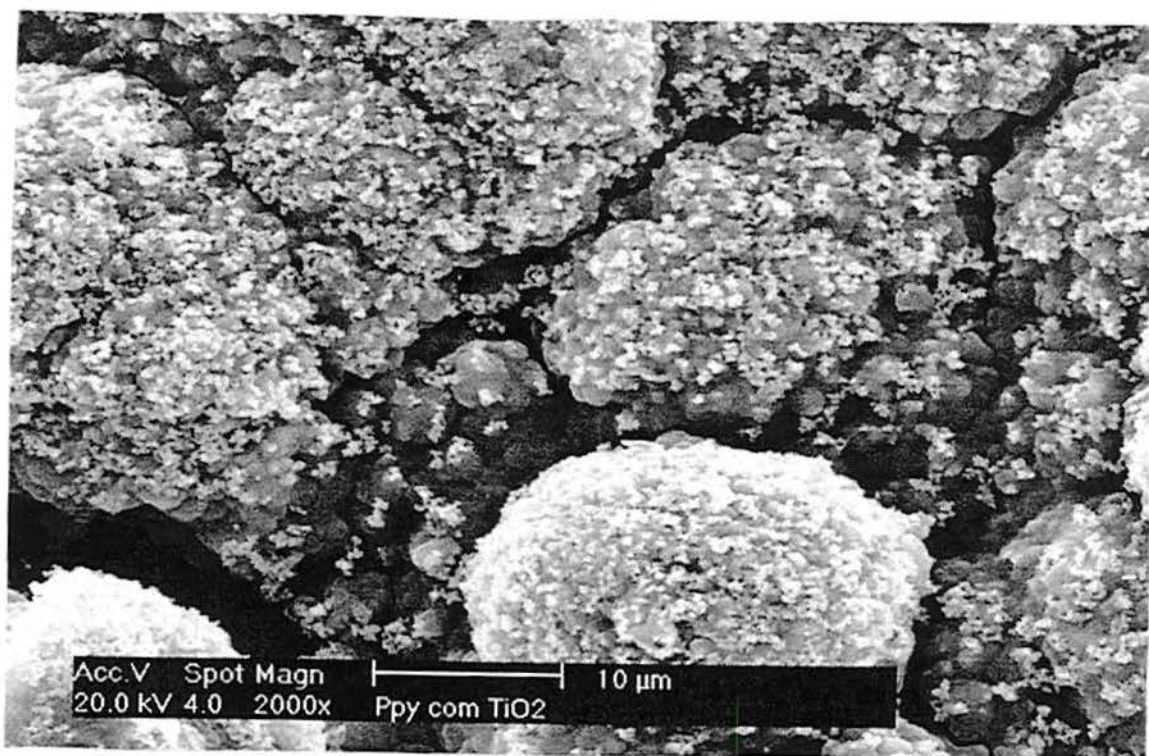
Da mesma forma, este tipo de estrutura pode ser observado nas Fotomicrografias 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5, representativas da morfologia de amostras de Ppy e Ppy/TiO₂ sintetizadas eletroquimicamente em meio ácido oxálico, pH 2 e em presença de 40g/l de TiO₂ no eletrólito.

Não foi observado nenhum tipo de defeito como rachaduras ou bolhas. Os filmes apresentam uma certa rugosidade que é fator importante para a fixação mecânica das partículas. Pode-se observar também a presença de poros nos filmes sintetizados neste meio.

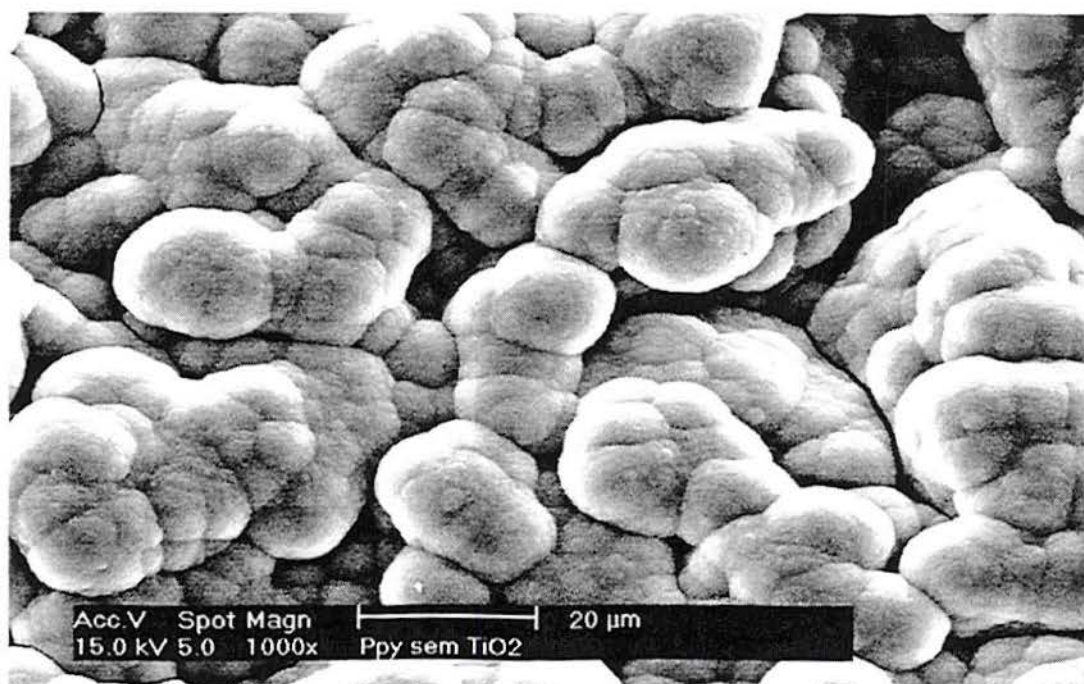
A análise da superfície de várias amostras de filmes de Ppy e TiO₂ via MEV mostrou que superficialmente o pigmento encontra-se uniformemente distribuído (Fotomicrografia 3.2, 3.4 e 3.5), enquanto que a análise ao longo da espessura do filme polimérico é analisada por espectroscopia de raios X no item seguinte. Também pode-se observar, através das Fotomicrografias, que o diâmetro médio da partícula primária é de aproximadamente 0,3 micrômetros e poucos aglomerados são observados, tendo em vista que o diâmetro médio das partículas medido é da ordem de 0,8 micrômetros.



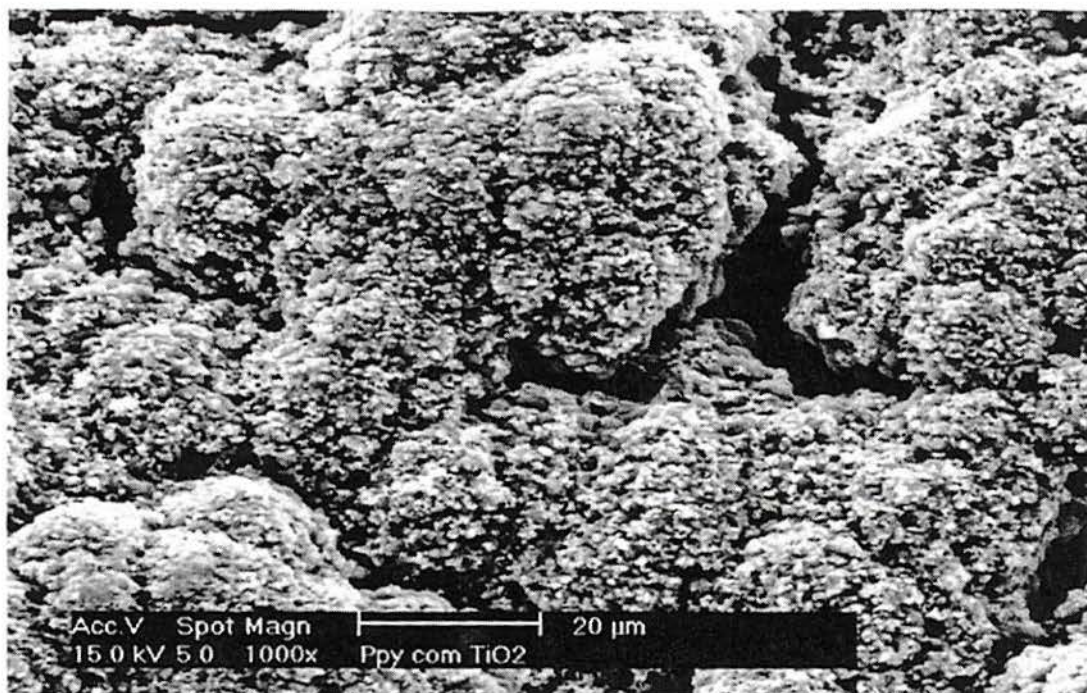
Fotomicrografia 3.1 – Fotomicrografia do Ppy em ausência de pigmento. Síntese em ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0.



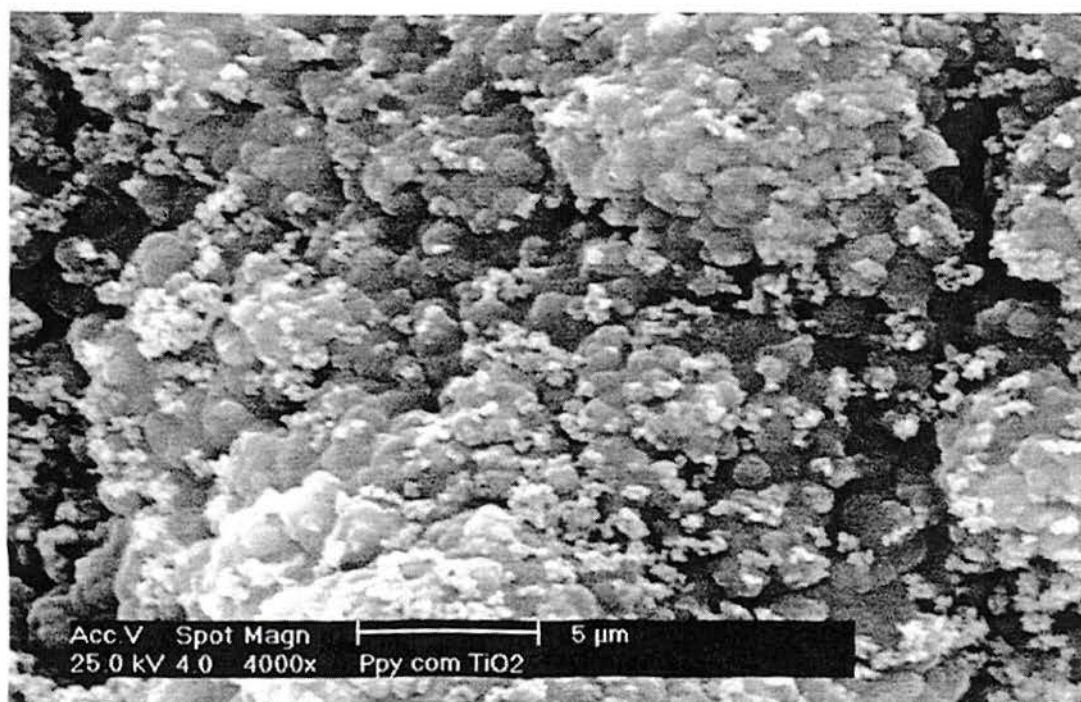
Fotomicrografia 3.2 – Fotomicrografia do Ppy em presença de pigmento. Síntese em ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0, 40 g/l de TiO₂ no eletrólito.



Fotomicrografia 3.3 – Fotomicrografia do Ppy em ausência de pigmento. Síntese em ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0.



Fotomicrografia 3.4 – Fotomicrografia do Ppy em presença de pigmento. Síntese em ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0, 40 g/l de TiO₂ no eletrólito.



Fotomicrografia 3.5 – Fotomicrografia do Ppy em presença de pigmento. Síntese em ácido oxálico 0,1 M, pH 2,0, 40 g/l de TiO₂ no eletrólito.

3.1.12- Espectroscopia de Fotoelétrons X

Pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons X foi possível analisar a distribuição das partículas de TiO_2 ao longo da espessura do filme polimérico através de decapagens iônicas realizadas com argônio.

Observou-se que o sinal do titânio antes da decapagem é representada por um pico em 459 eV do $\text{Ti}2p^{3/2}$ e outro pico em 465 eV do $\text{Ti}2p^{1/2}$ e o mesmo, após decapagem com argônio apresenta dubletes e tripletes, mesmo após decapagem de tempos curtos como 15 minutos como decorrência da mudança do estado de oxidação causada pelo bombardeamento iônico feito com argônio, ou seja, o Ti^{4+} é reduzido a Ti^{3+} , conforme foi relatado na literatura⁶⁵ e pode ser visto nas Figuras 3.12a e 3.12b.

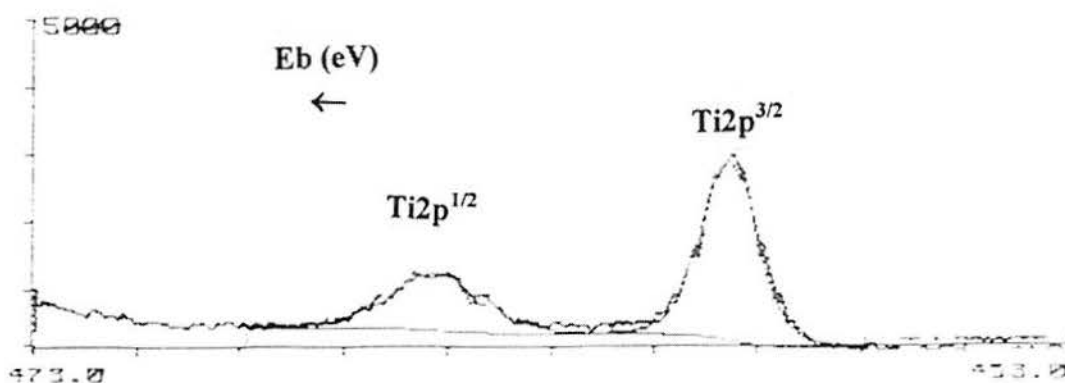


Figura 3.12a – Espectro de ESCA do Titânio do filme de Ppy antes da decapagem com Argônio.

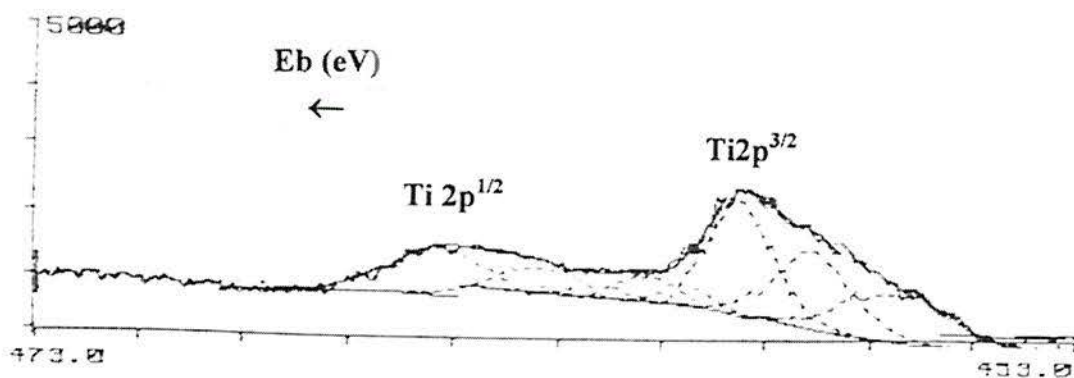


Figura 3.12b– Espectro de ESCA do Titânio presente no filme de Ppy após decapagem de 15 minutos.

Acredita-se que a velocidade de decapagem corresponda a aproximadamente 2,5 micrômetros por hora nas condições do experimento, levando-se em consideração o tempo de decapagem necessário para o surgimento de um sinal do elemento ferro de intensidade considerável, indicando que a superfície polimérica foi totalmente decapada e também a espessura do filme polimérico calculada como descrito na parte experimental, além de medições da espessura da camada do filme-compósito por meio de medidor apropriado.

Inicialmente estudou-se a distribuição do TiO_2 na superfície do polímero. As placas foram cortadas em 3 partes iguais e numeradas de 1 a 3, sendo a parte 1 correspondente à base da placa e, conseqüentemente, a número 3 à parte superior da placa. Os resultados das análises na superfície do polímero antes da decapagem encontram-se na Tabela 3. 18.

Tabela 3. 18- Relação de intensidade Ti/C para o filme-compósito Ppy/TiO₂ nas partes 1,2 e 3 (1 placa) antes da decapagem de 3 amostras. Filmes sintetizados em ácido oxálico 0,1M, pH 2 e 40 g/l de TiO₂ no eletrólito.

	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3			Amostra 4		
Parte	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ti/C	0,10	0,06	0,05	0,1	0,11	0,12	0,13	0,14	0,13	0,10	0,12	0,12

Pode-se portanto concluir que todas as amostras, com exceção da amostra 1, onde existe uma ligeira diferença na relação Ti/C, apresentaram uma relação Ti/C homogênea, podendo-se dizer portanto que o TiO₂ distribuiu-se homogeneamente na superfície do polímero e qualquer parte de uma amostra tomada para análise pode ser representativa da amostra inteira.

Após, a amostra 1 sofreu decapagem iônica com argônio durante 15 minutos e as relações Ti/C aumentaram para 0,15, 0,20 e 0,10, respectivamente, para os cortes 1, 2 e 3.

A amostra 2 também sofreu decapagem iônica durante vários intervalos de tempo. A parte 1 da amostra 2 foi decapada por 30 minutos e 3 horas, obtendo-se valores da relação Ti/C de 0,12 e 0,09, respectivamente. A parte 2 da mesma amostra foi decapada por 1 e 6 horas, obtendo-se valores de 0,21 e 0,18 para a relação Ti/C. A parte 3 não foi decapada.

A parte 1 da amostra 3 foi decapada durante 15 minutos e por 1, 8 e 10 horas, obtendo-se relações de Ti/C de 0,32, 0,41, 0,08 e 0,08, respectivamente.

A parte 2 da mesma amostra foi decapada por 30 minutos e a relação Ti/C aumentou para 0,24, enquanto que a parte 3 foi decapada por 1 hora e, pela análise elementar por XPS, a relação Ti/C aumentou para 0,32 em relação à análise realizada antes da decapagem.

A parte 1 da amostra 4 sofreu decapagem por 2 e 4 horas e as relações Ti/C encontradas foram 0,20 e 0,07, respectivamente. Nota-se que após 2 horas de decapagem esta amostra ainda apresenta quantidade de titânio superior à superfície do polímero.

As partes 2 e 3 da amostra 4, após 3 horas de decapagem, sofreram uma diminuição em relação à razão Ti/C para 0,07 e 0,06, respectivamente.

Logo, conclui-se que, até aproximadamente 2 horas de decapagem ou 5 micrômetros de profundidade, a quantidade de titânio na forma de óxido na amostra é ligeiramente superior à encontrada na superfície da mesma e após observa-se uma tendência ao abaixamento desta relação, diminuindo portanto a quantidade de titânio na amostra.

Somente a parte 2 da amostra 2 ainda apresenta uma quantidade de titânio superior à encontrada na superfície do polímero, mesmo após 6 horas de decapagem iônica.

A Figura 3.13 representa um esquema da distribuição do TiO_2 ao longo da espessura da camada polimérica.

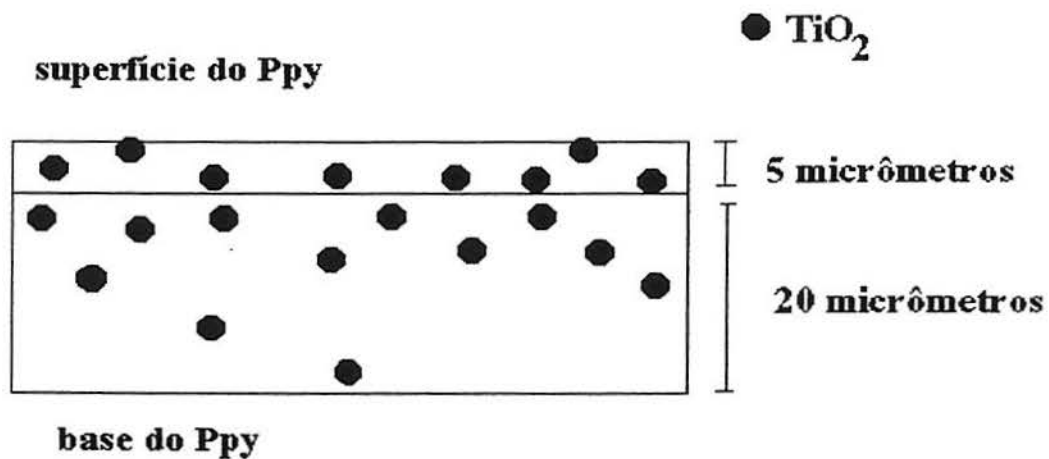


Figura 3.13- Representação esquemática da distribuição do TiO_2 ao longo do Ppy.

3.2- ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DO PIGMENTO A BASE DE FOSFATO DE ZINCO AO Ppy

Após o estudo da incorporação do TiO_2 como partícula de incorporação ao Ppy, estudou-se outra partícula: o fosfato de zinco comercial ZMP, doravante denominado fosfato de zinco, que apresenta, ao contrário do TiO_2 , capacidade de formar película protetora passivante sobre a placa de aço, conforme o fabricante (HANS HEUBACH).

Estudou-se as condições experimentais mais favoráveis para a incorporação do pigmento ao Ppy nos meios eletrolíticos e a influência da natureza e concentração do meio, da concentração do pigmento no eletrólito e de sua granulometria no grau de incorporação do pigmento fosfato de zinco no Ppy. Em seguida, são relatados os ensaios de corrosão realizados com os filmes de Ppy com e sem pigmento, a análise morfológica dos filmes, a distribuição do pigmento ao longo do filme polimérico e a caracterização dos filmes por espectroscopia de infra-vermelho.

3.2.1- Determinação das Condições Experimentais para Incorporação do Fosfato de Zinco

Inicialmente determinou-se os meios eletrolíticos a serem utilizados na síntese do Ppy sobre o aço 1010 com deposição conjunta do fosfato de zinco. Os meios nitrato de potássio e ácido oxálico, anteriormente utilizados para a deposição do TiO_2 ao Ppy, continuam a ser estudados, além do ácido tosilico, do tosilato de sódio e do salicilato de sódio que estão sendo utilizados em estudos recentes para a síntese do Ppy^{50,51}.

Para estes últimos três meios foram realizados experimentos cronopotenciométricos e de voltametria cíclica sobre placas de aço em presença ou não de pirrol e pigmento, de modo a estabelecer as melhores condições experimentais para a síntese do Ppy nestes meios e também evitando ao máximo a corrosão do aço.

Para os meios nitrato de potássio e ácido oxálico foram realizados somente estudos de voltametria cíclica em presença de pirrol de modo a verificar uma possível interferência do pigmento fosfato de zinco nestes meios.

Em todos os casos foi utilizada uma célula eletrolítica com agitação magnética.

3.2.1.1- Curvas Cronopotenciométricas

Realizou-se algumas polimerizações do pirrol nos meios eletrolíticos mencionados anteriormente com agitação magnética tendo o objetivo de estabelecer a densidade de corrente e o tempo de polimerização ideais para cada meio e, em meios mais agressivos como o ácido tosílico, estas condições foram determinadas através do tempo de passivação do ferro para placas tratadas com HNO_3 10%.

a- Ácido Tosílico

Segundo a bibliografia⁵⁰, neste meio ocorre a passivação do ferro pela formação de sulfeto de ferro onde o componente sulfurado provém do HSO_3^- .

Esta passivação é semelhante à passivação que ocorre em meio ácido oxálico, portanto há um período inicial de indução onde ocorre somente a corrosão do ferro e, após a formação da camada protetora, inicia a polimerização do pirrol.

O tempo em que ocorre esta passivação é fortemente dependente da densidade de corrente aplicada e quanto maior a densidade de corrente, menor é o tempo para que a passivação ocorra, constituindo-se de um processo do tipo dissolução/precipitação.

A partir dos dados cronopotenciométricos encontrados na Tabela 3.19, observa-se que o tempo para que ocorra a passivação no meio ácido tosílico 1 M também depende do tratamento de superfície feito sobre o aço e da agitação do meio eletrolítico.

Observou-se que o tempo de passivação praticamente dobra para as placas tratadas com HNO_3 e em meios eletrolíticos com agitação. As placas tratadas com HNO_3 apresentam uma resistência maior à oxidação em relação às placas somente desengraxadas com acetona e conseqüentemente dificultam a formação do filme protetor de sulfeto de ferro, etapa que antecede à formação do Ppy neste meio, enquanto que a agitação provavelmente dificultaria a aderência deste filme passivante ao substrato metálico.

Os dados experimentais obtidos em aço somente desengraxado com acetona e em meio sem agitação estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

Tabela 3.19 - Relação do tempo de passivação com a densidade de corrente aplicada (j), o tratamento de superfície do aço e a agitação do meio. Meio eletrolítico: ácido tosilico 1 M, sem pirrol e sem fosfato de zinco, agitação magnética.

	Tempo de passivação (s)		
	Com Agitação	Sem Agitação	
j (mA/cm ²)	tratamento com HNO ₃ 10%	Tratamento com HNO ₃ 10%	desengraxado com acetona
10	> 1800	270	144
20	390	60	36
30	45	-----	10
50	15	-----	2,4

Foi escolhida portanto a densidade de corrente de 50 mA/cm² e, para tanto, tempos curtos de polimerização como 3 ou 4 minutos.

A adição de pirrol na concentração de 0,5 M e de fosfato de zinco na concentração de 20 g/l ao eletrólito numa célula com agitação em *looping* aumentaram para aproximadamente 45 segundos o tempo de passivação, como foi observado nas polimerizações efetuadas em presença dos dois reagentes.

A presença do íon fosfato, que é solúvel neste meio, deve também dificultar a formação do filme de sulfeto de ferro. Ao final das polimerizações observa-se um precipitado verde-azulado.

O potencial desenvolvido na polimerização do pirrol neste meio em presença de pigmento é em torno de 1,5 V para a densidade de corrente de 50 mA/cm², conforme a Figura 3.14, onde pode-se também observar um pequeno período de indução.

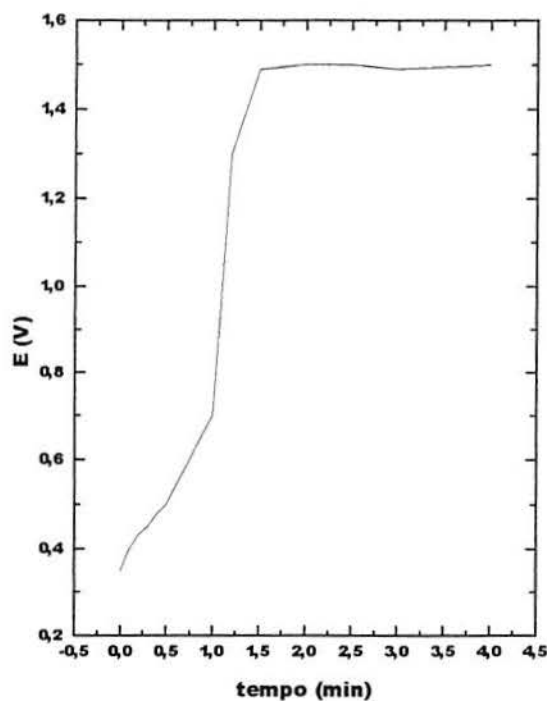


Figura 3.14 – Curva cronopotenciométrica típica da polimerização do pirrol em meio ácido tosilato 1M com fosfato de zinco, $j=50 \text{ mA/cm}^2$.

b- Tosilato de Sódio

Inicialmente estudou-se a concentração 1M (pH em torno de 7).

Ao aplicar a densidade de corrente de 5 mA/cm^2 , além do valor de pH da solução aumentar para 10 após 20 minutos de polimerização, o potencial desenvolvido atinge um valor em torno de 1V e produtos de corrosão do ferro podem ser observados após a polimerização do pirrol em ausência de pigmento.

Ao adicionar-se 5 g/l de fosfato de zinco no eletrólito, o potencial chega a 0,5 V e cai para 0 V após 1 minuto de início da polimerização, indicando corrosão intensa do ferro.

Aplicando-se 10, 15, 20 e 30 mA/cm^2 durante 5 minutos de polimerização o potencial atinge valores de 0,7 V, 0,8 V, 1,2 V e 1,4 V, respectivamente, e, durante este intervalo de tempo, não se observa decaimento de potencial, mantendo-se constante, porém após algumas polimerizações, a solução eletrolítica torna-se esverdeada.

Nesta concentração, em ausência de monômero e pigmento, não foi observado

decaimento do potencial até 10 minutos de acompanhamento de potencial ao aplicar-se 5 mA/cm².

Na concentração de 0,1M de tosilato de sódio (pH em torno de 5) e em ausência de pirrol e de fosfato de zinco observou-se que o potencial rapidamente atinge 2 V aplicando-se 5 mA/cm² e, ao contrário da concentração 1M, começa a cair bruscamente para 0 V após 8 minutos de aplicação de corrente. Para 10 mA/cm² o potencial começa a cair somente após 20 minutos da aplicação da corrente atingindo um valor de 2,4 V.

Ao adicionar pirrol ao meio tosilato de sódio 0,1 M na concentração de 0,5 M e aplicando-se 10 mA/cm² o potencial também atinge valor em torno de 2 V e a curva potencial versus tempo mostra um decaimento bastante lento, mas contínuo durante toda a polimerização. Observa-se novamente corrosão do ferro.

Diminuindo-se ainda mais a concentração do tosilato de sódio para 0,01 M a polimerização é bastante prejudicada. Os filmes são bem menos espessos, com aspecto esponjoso e poroso e o potencial atinge valores de 6 e 8 V para a aplicação de 5 e 10 mA/cm², respectivamente. Para 5 mA/cm² a corrosão do ferro é visivelmente bem acentuada.

Diminuindo a concentração para 0,001 M de tosilato de sódio, além de aumentar ainda mais o potencial desenvolvido pela reação, não há polimerização do pirrol.

A Tabela 3.20 apresenta um resumo destes resultados.

Concluindo, há corrosão do ferro neste meio que é mais intensa em valores de pH baixos e em baixa concentração de tosilato de sódio. Portanto, a concentração 1M é a mais favorável para produção de filmes de Ppy sobre aço. Ao adicionar o pigmento fosfato de zinco no meio eletrolítico, deve-se utilizar densidades de corrente maiores que 5 mA/cm².

Utilizou-se a concentração de 0,5 M (pH também em torno de 7), pois, com a agitação, a solução eletrolítica 1M produz grande quantidade de espuma.

O potencial desenvolvido pela reação de polimerização em presença de 0,5 M de tosilato de sódio, 0,5 M de pirrol e 10 g/l de fosfato de zinco (pH final 7) é de cerca de 1,1 V e se mantém constante ao aplicar-se 10 mA/cm² durante 10 minutos de polimerização.

A curva cronopotenciométrica típica deste meio nestas condições encontram-se na Figura 3.15.

Tabela 3.20 – Potenciais desenvolvidos pela reação de polimerização do pirrol com (S) ou sem (N) fosfato de zinco no meio tosilato de sódio.

j (mA/cm ²)	Concentração de Tosilato de sódio (M)	Presença de Fosfato de Zinco	Potencial desenvolvido (V)
5	1	N	1
5	1	S	0,5, após cai à zero
10	1	S	0,7
15	1	S	0,8
20	1	S	1,2
30	1	S	1,4
10	0,1	N	2
5	0,01	N	6
10	0,01	N	8
5	0,001	N	maior que 8

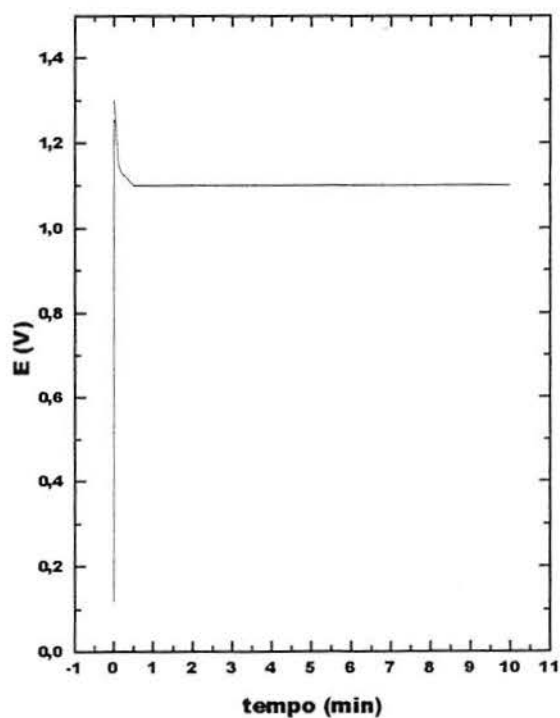


Figura 3.15 – Curva cronopotenciométrica típica da polimerização do pirrol em meio tosilato de sódio 0,5 M com fosfato de zinco, $j=10$ mA/cm².

c- Salicilato de Sódio

Ao utilizar a concentração de 0,1 M de salicilato de sódio e 0,1 M de pirrol (pH 5) ocorre um crescimento brusco e contínuo do potencial e os filmes produzidos, tanto em 5 como em 10 mA/cm², apresentam baixa espessura, indicando portanto a oxidação da chapa de aço.

Porém, ao adicionar-se 0,5 M de pirrol (pH 7) neste meio, o potencial desenvolvido pela reação de polimerização do pirrol é constante - valores de 0,6 V e 1,2 V para 5 mA/cm² e 10 mA/cm², respectivamente.

Estes valores de potenciais são semelhantes aos potenciais desenvolvidos pela reação quando é utilizada a concentração de salicilato de sódio 1M (pH 7).

Assim, observa-se que no meio salicilato de sódio ocorre a oxidação da chapa de aço que é diminuída de intensidade ao adicionar-se uma maior concentração de pirrol, que apresenta caráter básico, aumentando o pH da solução de salicilato de sódio. Da mesma forma, aumentando-se a concentração do sal também há uma diminuição na oxidação do ferro.

Segundo a bibliografia⁶⁶, o íon ferro forma complexo com o ácido salicílico. Admite-se que este complexo formado com o ferro, ao aderir-se à chapa metálica, proteja a mesma da oxidação.

Em outro trabalho⁵¹, a deposição do Ppy sobre chapas de aço galvanizadas, visando a proteção contra a corrosão, é baseada na formação de complexos de zinco com íons salicilato presentes no meio eletrolítico.

Este complexo, em valores de pH baixo, não é muito estável⁶⁶. Pode-se assim explicar a baixa espessura dos filmes-compósitos Ppy/fosfato de zinco quando os mesmos são sintetizados neste meio em valor de pH baixo. Em polimerizações realizadas com ácido salicílico e pirrol 0,5 M (pH 4) a espessura dos filmes obtidos é baixíssima.

Para as polimerizações neste meio em presença do pigmento fosfato de zinco, escolheu-se a densidade de corrente de 10 mA/cm² com tempos de polimerização de 10 e 20 minutos, não havendo mudanças nos valores de potencial ou evidências experimentais de corrosão do ferro.

A Figura 3.16 apresenta curva potenciométrica típica da eletropolimerização do pirrol neste meio em presença do pigmento fosfato de zinco.

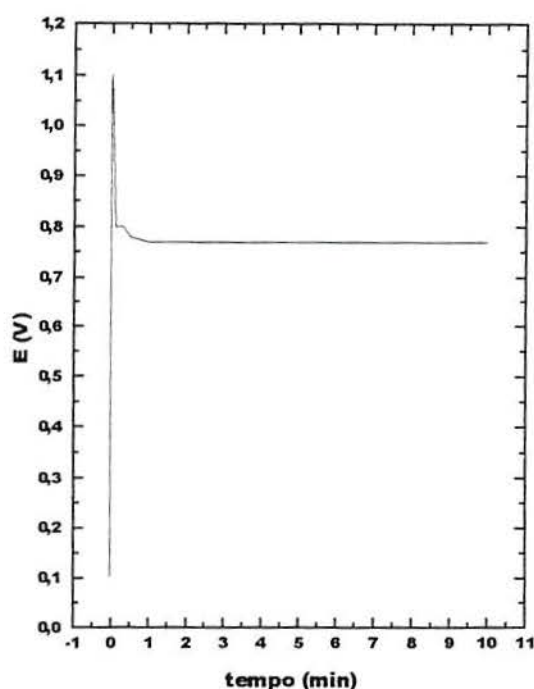


Figura 3.16 – Curva cronopotenciométrica típica da polimerização do pirrol em meio salicilato de sódio 1M com fosfato de zinco, $j=10 \text{ mA/cm}^2$.

3.2.1.2- Voltametria Cíclica nos Meios Eletrolíticos em Presença de Pirrol 0,5 M Com e Sem Fosfato de Zinco

Tendo em vista as observações feitas nas polimerizações preliminares do pirrol, tanto em função dos meios eletrolíticos utilizados para sua síntese como da presença ou ausência do pigmento fosfato de zinco, foram efetuadas voltametrias cíclicas nos cinco meios eletrolíticos relatados em presença e em ausência do pigmento.

Foi utilizada neste estudo a mesma célula eletrolítica utilizada nas polimerizações preliminares com agitação magnética. A varredura dos potenciais foi feita partindo-se em cada meio de -1 V até 1 V e retornando a -1 V . Todos os voltamogramas foram realizados na concentração de $0,5 \text{ M}$ de pirrol, na velocidade de varredura de 50 mV/s e com uma área de eletrodo de $1,5 \text{ cm}^2$.

a- Nitrato de Potássio 0,1 M

Neste meio pouca diferença pode ser observada, através de voltametria cíclica, na formação do Ppy sobre placas de aço em presença ou ausência de pigmento, conforme pode ser visto na Figura 3.17. Os voltamogramas são praticamente idênticos aparecendo sempre o pico de oxidação do pirrol na direção dos potenciais positivos.

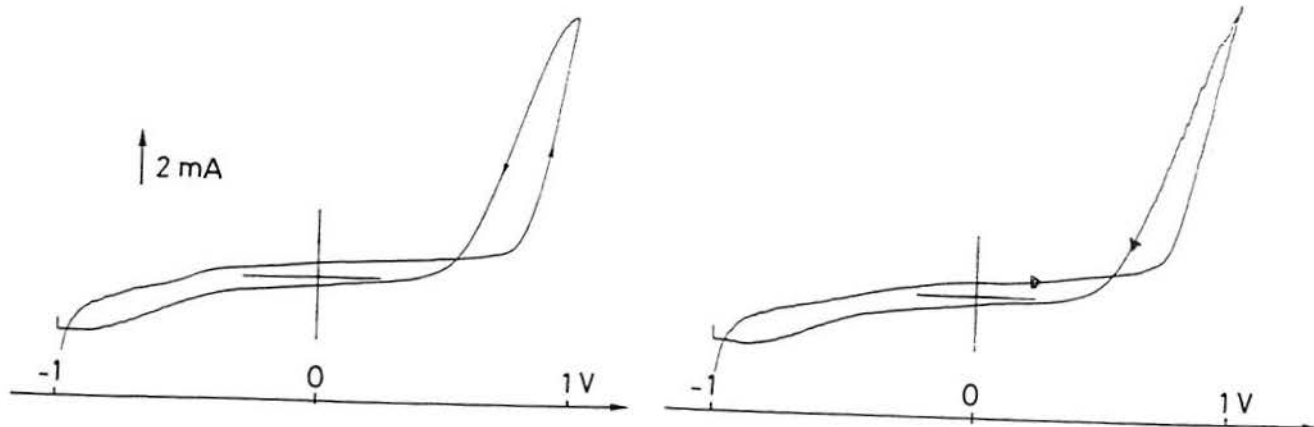
O pico anódico que aparece na redução (traços catódicos) em ambos voltamogramas é devido a uma reativação do ferro que ocorre nas primeiras varreduras, desaparecendo nas varreduras subseqüentes quando o filme de Ppy já está bem formado. Este pico é bem mais evidente nos meios ácido oxálico e ácido tosilico, conforme voltamogramas mostrados a seguir.

Tendo em vista que o pigmento fosfato de zinco não interfere na reação de polimerização do pirrol, utilizou-se as mesmas condições eletroquímicas usadas anteriormente para síntese do Ppy em presença do TiO_2 - 5 e 10 mA/cm^2 com 20 minutos de polimerização.

b- Ácido Oxálico 0,1 M

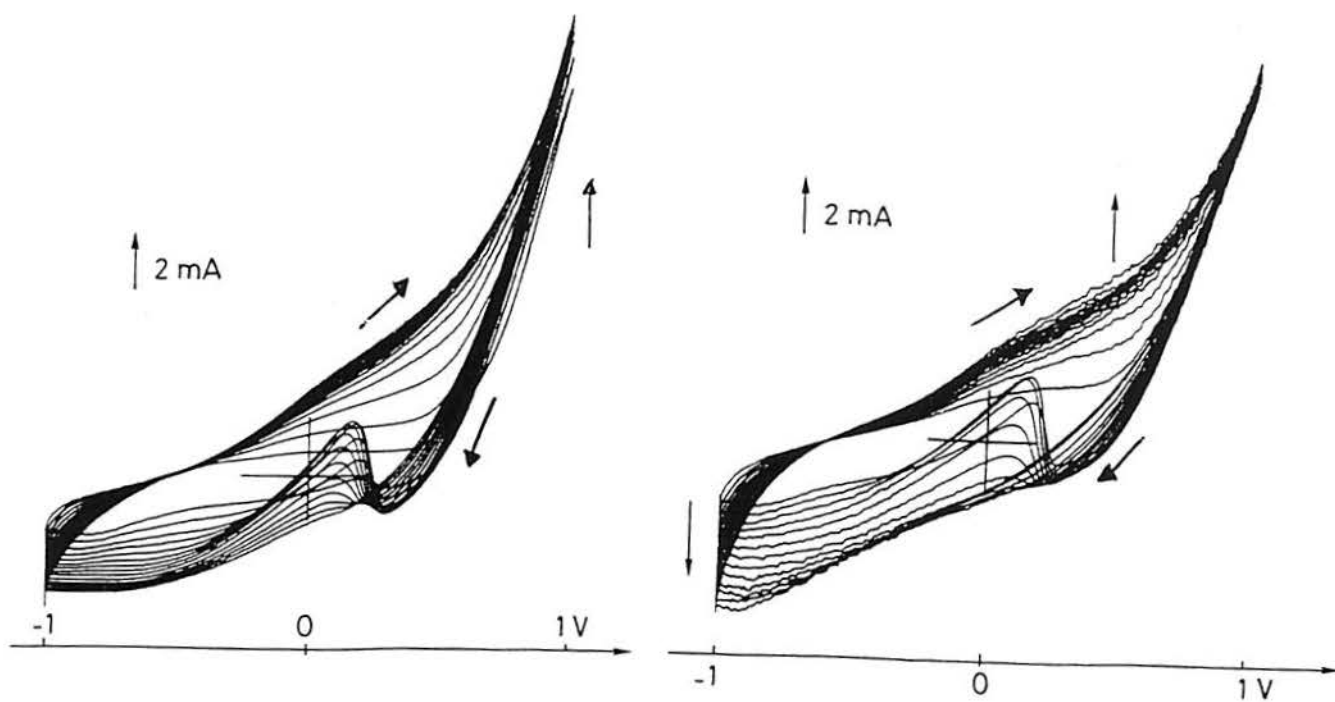
Os estudos voltamétricos conduzidos neste meio mostraram uma diferença marcante nos voltamogramas em função da presença do pigmento.

Em pH em torno de 6 e em ausência de pigmento ocorre a formação do Ppy sem oxidação do ferro⁵³. Porém, ao adicionar o pigmento neste meio, o pico correspondente à oxidação do pirrol desaparece, conforme Figura 3.18, e a placa de aço está nua sem o revestimento do Ppy mesmo após várias varreduras.



a1)

b1)



a2)

b2)

Figura 3.17 - Voltamogramas cíclicos em nitrato de potássio 0,1 M e pirrol 0,5 M a1) primeira varredura em ausência de pigmento, a2) demais varreduras em ausência de pigmento, b1) primeira varredura em presença de 20 g/l de pigmento e b2) demais varreduras em presença de 20 g/l de pigmento. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.

Em pH 2 e em ausência de pigmento, aparecem dois picos: um atribuído à corrosão do ferro, que inicia em potenciais mais negativos e que diminui de intensidade com o tempo e outro atribuído à formação do Ppy, Figura 3.19a.

Adicionando 20 g/l do pigmento neste meio ocorre somente a oxidação do ferro nas varreduras iniciais como pode ser observado pelo crescimento brusco da corrente com o aumento do potencial, Figura 3.19b. Um pico de pequena intensidade, localizado na direção dos potenciais positivos e atribuído à polimerização do pirrol, aparece somente na quarta varredura.

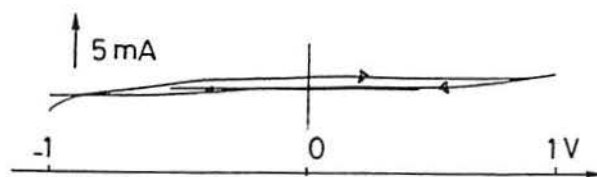
Isso explica a dificuldade em obter-se filmes contínuos de Ppy em presença do pigmento fosfato de zinco ao utilizar este meio eletrolítico para síntese do Ppy. Após os ensaios, a placa de aço apresenta algumas partes cobertas com Ppy e muitas outras partes sem recobrimento nenhum.

Os íons fosfato solúveis, passivantes do ferro, diminuem a intensidade da corrosão inicial do ferro que é comum neste meio em valores baixos de pH e chegam até mesmo a impedir a formação do Ppy, conforme comprovado experimentalmente através de ensaios de voltametria cíclica e também através das polimerizações galvanostáticas conduzidas neste meio.

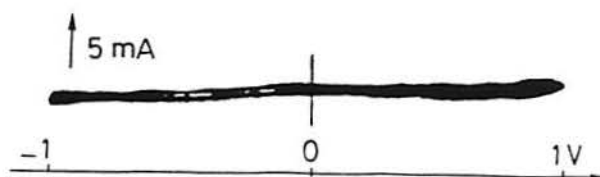
Em polimerizações conduzidas em pH 4 em presença do pigmento fosfato de zinco não foi observado o período de indução, período este onde ocorre a corrosão do ferro.

Assim, nas polimerizações realizadas neste meio, o fosfato solúvel conseguiria fixar-se em certas regiões da placa de aço, enquanto que em alguns sítios ativos ocorre a corrosão do ferro seguida da formação de camada de oxalato de ferro e possibilitando, neste último caso, a formação do Ppy somente nestas regiões.

No entanto, realizou-se alguns experimentos utilizando o ácido oxálico como meio eletrolítico nos valores de pH 4 e 6 e em presença do pigmento fosfato de zinco com densidade de corrente de 5 mA/cm^2 e 20 minutos de polimerização de modo a avaliar o grau de incorporação do pigmento neste meio.

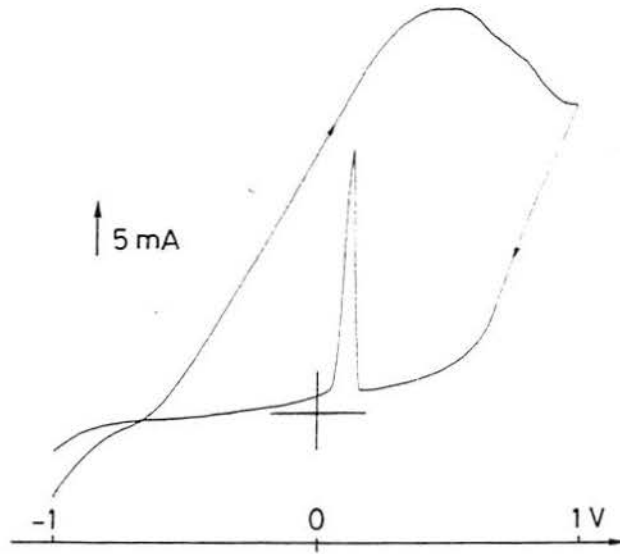


a1)

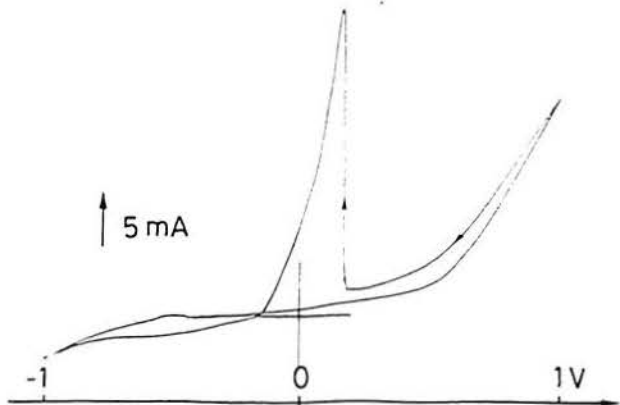
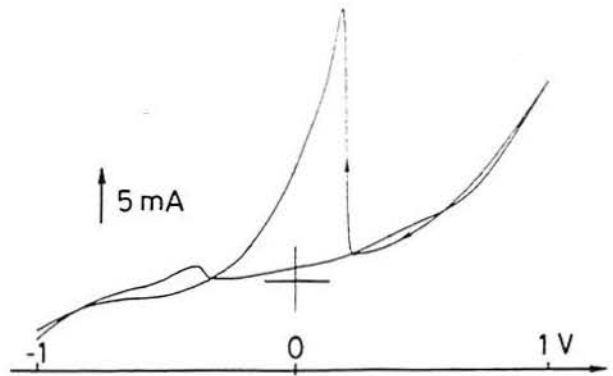


a2)

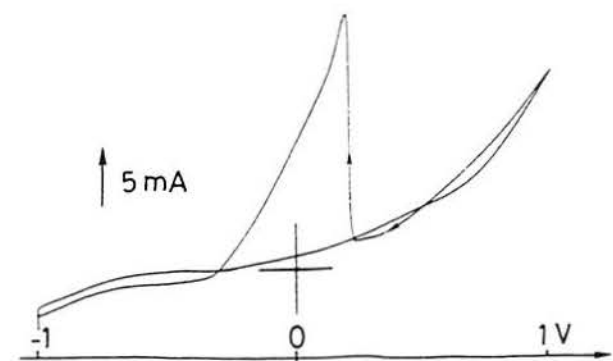
Figura 3.18 - Voltamogramas cíclicos em ácido oxálico 0,1M, pH 6, e pirrol 0,5 M em presença de 20 g/l de pigmento: a1) primeira varredura e a2) demais varreduras.



a1)

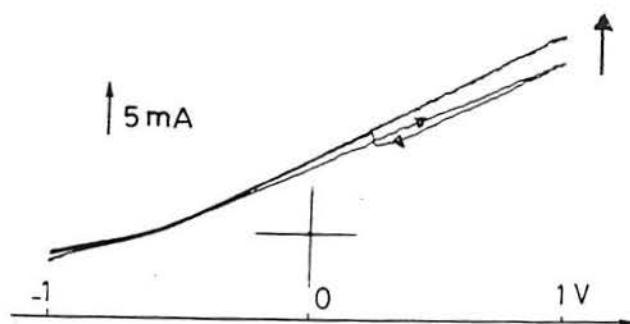


a2)

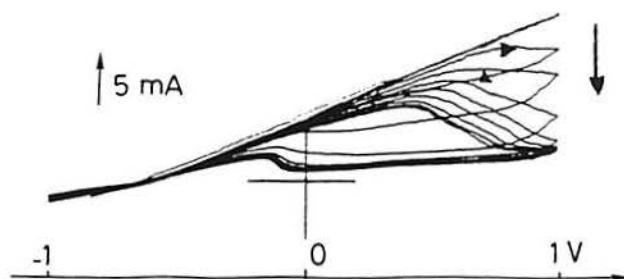


a3)

Figura 3.19a- Voltamogramas cíclicos em ácido oxálico 0,1M, pH 2, e pirrol 0,5 M em ausência de pigmento: a1) primeira varredura, a2) segunda varredura e a3) demais varreduras.



b1)



b2)

Figura 3.19b- Voltamogramas cíclicos em ácido oxálico 0,1M, pH 2, pirrol 0,5 M em presença de 20 g/l de pigmento: b1) primeira e segunda varreduras e b2) demais varreduras. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.

c- Ácido Tosílico 1 M

Neste meio, os voltamogramas cíclicos em presença e em ausência de pigmento, mostram-se semelhantes.

Há um grande pico de corrosão do ferro na varredura inicial, tanto em ausência (j em torno de 153 mA/cm^2) quanto em presença (j em torno de 125 mA/cm^2) do pigmento, que diminui de intensidade e que praticamente desaparece já a partir da terceira varredura. Esta queda brutal da corrente do pico atribuído à oxidação do ferro indica que a superfície metálica está protegida pela formação de uma camada estável que retarda a dissolução do substrato⁵⁰.

Desde a primeira varredura, o pico correspondente à oxidação do pirrol está presente na direção dos potenciais positivos. Após algumas varreduras, há formação de uma camada contínua de Ppy sobre a placa de aço e a solução torna-se levemente esverdeada - fato atribuído à corrosão do ferro e também observado em trabalho recente neste meio tendo como monômero a anilina⁵⁰.

O meio ácido tosílico é altamente agressivo favorecendo bastante a corrosão inicial do aço e, de certa forma, contrabalança o efeito protetor atribuído ao fosfato que é bastante solúvel em meios ácidos.

O estudo da solubilidade do fosfato de zinco nestes cinco meios pode ser encontrado em item posterior.

Os voltamogramas cíclicos realizados neste meio podem ser observados nas Figuras 3.20a e 3.20b.

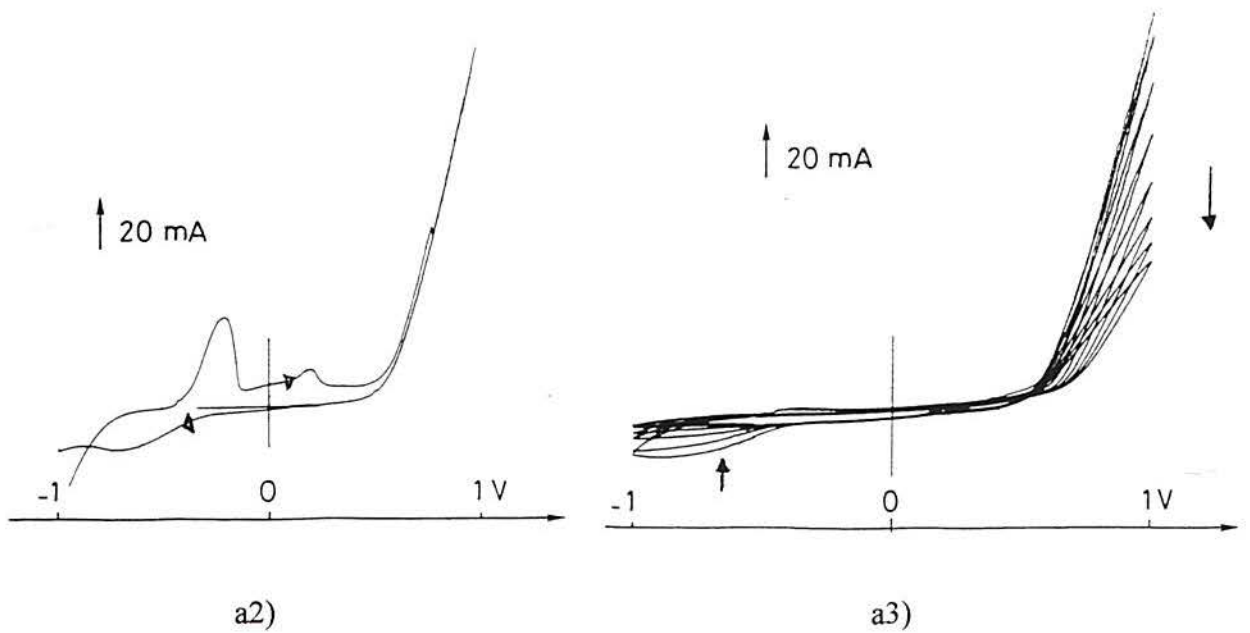
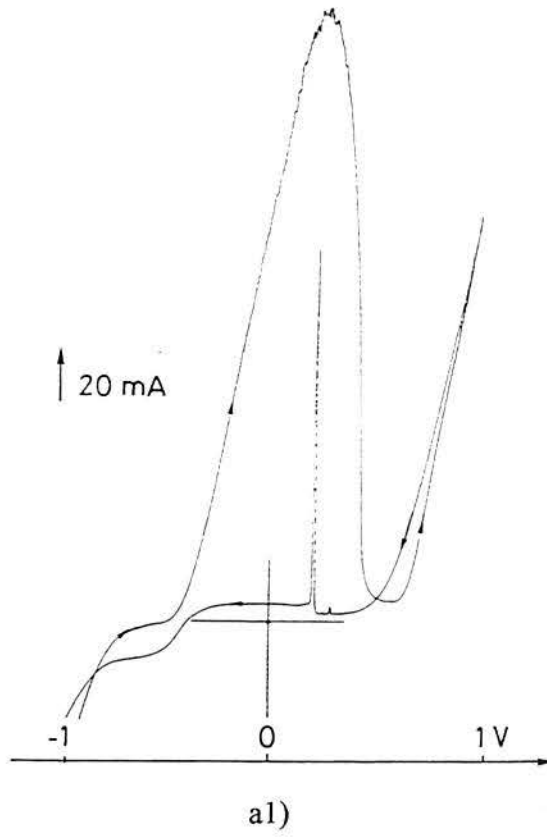


Figura 3.20a - Voltamogramas cíclicos em ácido tosílico 1M e pirrol 0,5 M em ausência de pigmento: a1) primeira varredura, a2) segunda varredura e a3) demais varreduras. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.

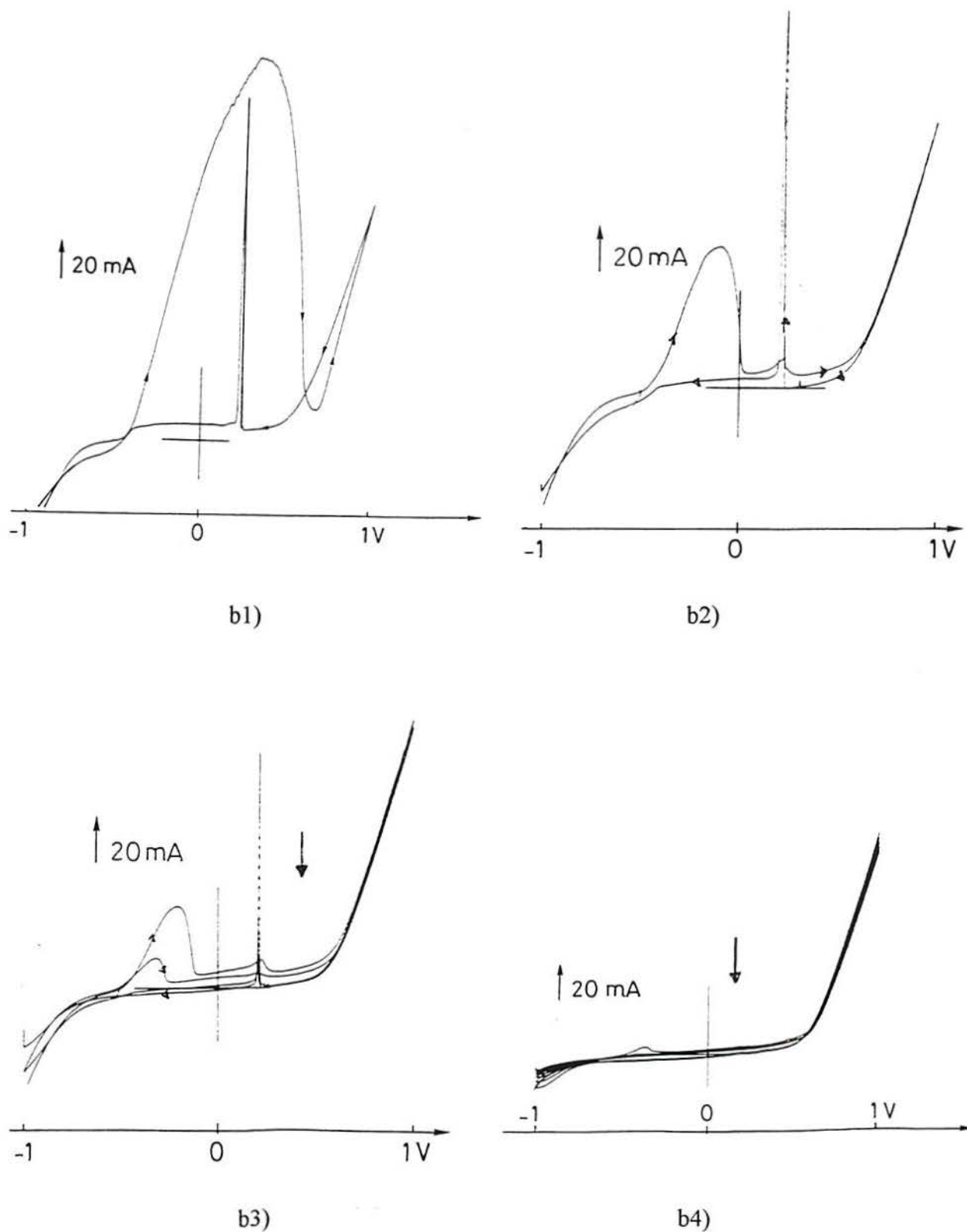


Figura 3.20b - Voltamogramas cíclicos em ácido tosilico 1M e pirrol 0,5 M em presença de 20 g/l de pigmento. b1) primeira varredura, b2) segunda varredura, b3) terceira e quarta varreduras e b4) demais varreduras. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.

d- Tosilato de Sódio 0,5 M

Observou-se uma grande diferença nos voltamogramas em ausência e em presença do pigmento fosfato de zinco, conforme Figura 3.21. Nota-se uma grande alteração no pico correspondente à oxidação do pirrol. Na primeira varredura, em presença do pigmento, aparecem dois picos, no sentido dos potenciais positivos: primeiro o de oxidação do ferro, de pequena intensidade, e após o pico de oxidação do pirrol. Mas, a partir da segunda varredura, o pico atribuído à formação do Ppy desaparece, mostrando somente o pico de oxidação do ferro. A solução, após 7 varreduras, torna-se bastante esverdeada, indicando a corrosão do ferro e somente as bordas da placa de aço ficam recobertas de Ppy de forma descontínua, cheia de falhas e de espessura muito baixa.

Em ausência do pigmento, não se nota o pico de oxidação do ferro na varredura inicial, somente o de oxidação do pirrol. Após 7 varreduras, a solução torna-se levemente esverdeada, indicando porém que também há dissolução do ferro e, sobre a placa de aço observa-se uma camada de Ppy de baixa espessura e descontínua ao longo de toda sua extensão.

Estas evidências foram também observadas através das curvas cronopotenciométricas realizadas neste meio.

No meio tosilato de sódio parece haver competição entre oxidação do ferro e formação do polipirrol, podendo-se assim explicar a baixa espessura do filme obtido neste meio e fazer uma analogia com os meios ácido oxálico e o oxalato de sódio. Em meio oxalato de sódio a polimerização apresenta baixa eficiência de corrente e, conseqüentemente, obtém-se filmes de menor espessura em relação ao meio ácido oxálico, fato já reportado na literatura¹³.

Conclui-se que a presença dos íons tosilato em solução, nos valores de pH 0 e 7, favorece a oxidação do aço. Este fato é comprovado pelas curvas voltamétricas e visualmente pela coloração da solução eletrolítica após as polimerizações.

Em meio ácido tosílico, a adição de 20 g/l de fosfato de zinco não altera a síntese do Ppy, já em meio tosilato de sódio, a inserção de 20 g/l do pigmento fosfato de zinco desfavorece a formação do Ppy, facilitando a corrosão do aço.

e- Salicilato de sódio 1 M

Neste meio eletrolítico não há nenhuma diferença nos voltamogramas cíclicos de síntese do Ppy em presença ou ausência do pigmento fosfato de zinco, conforme Figura 3.22.

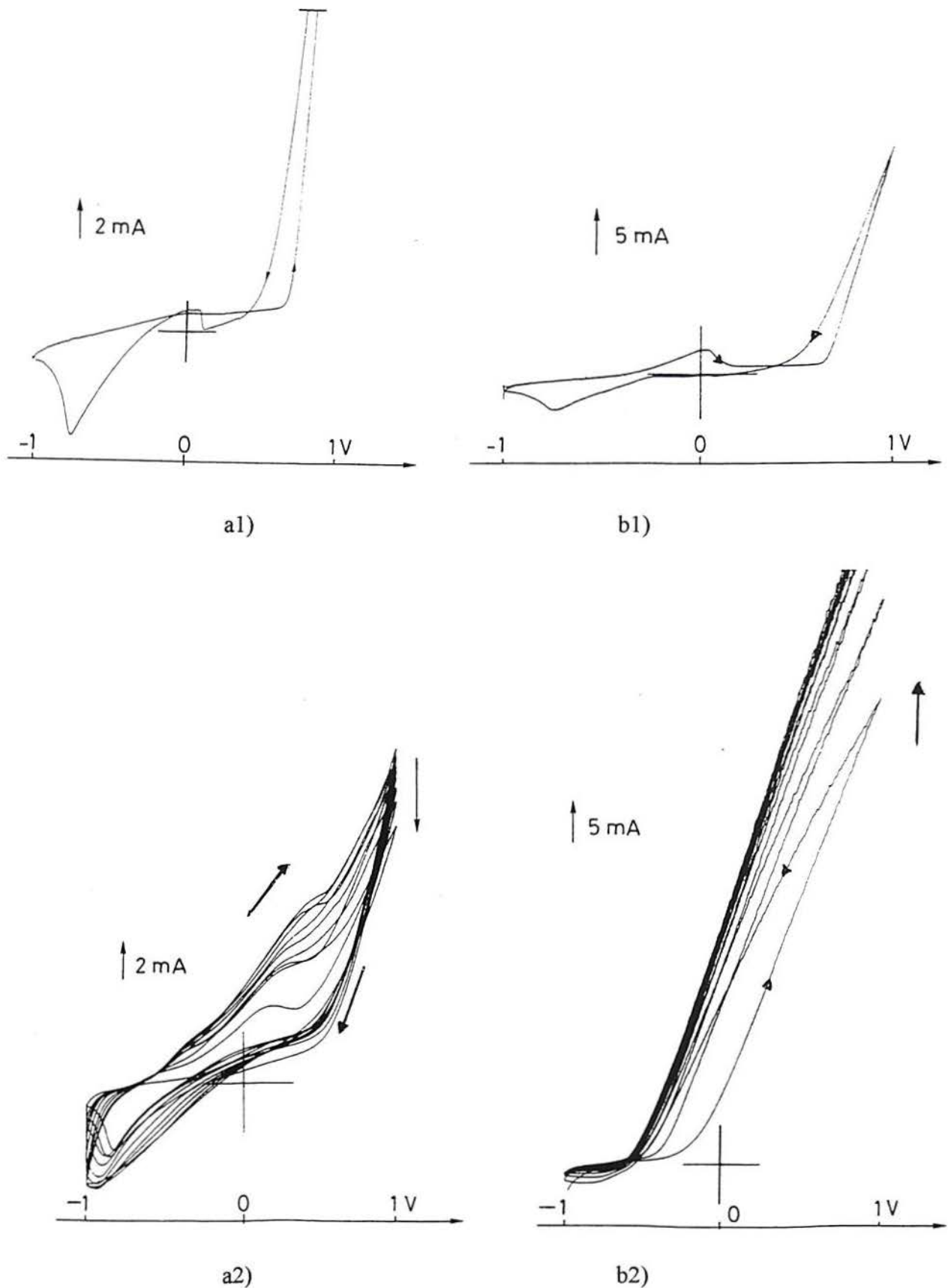
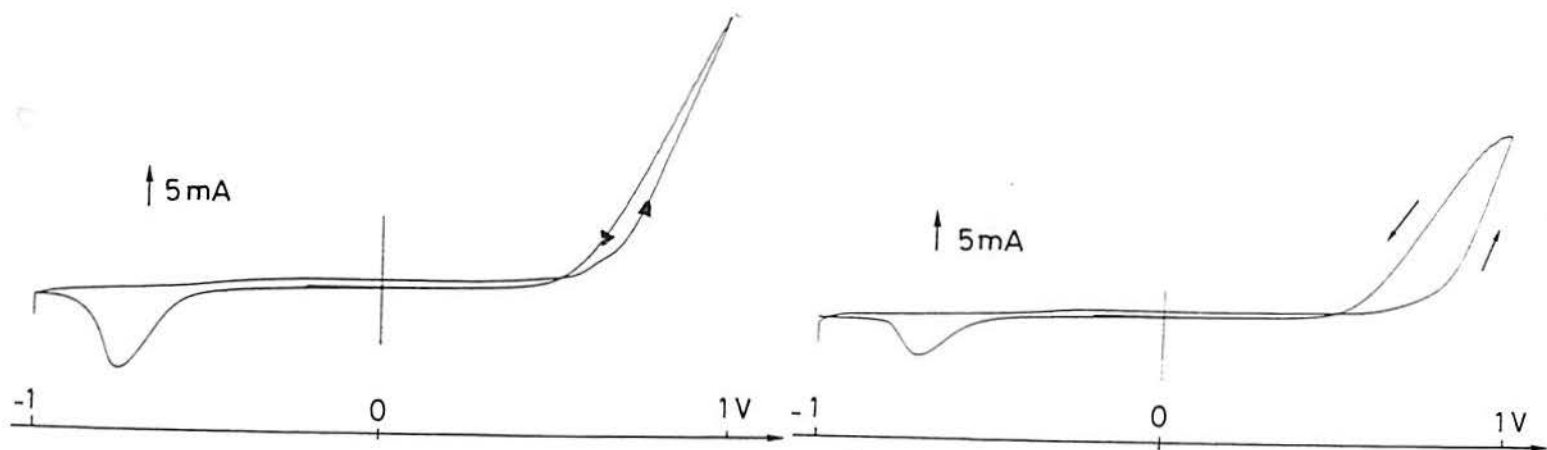
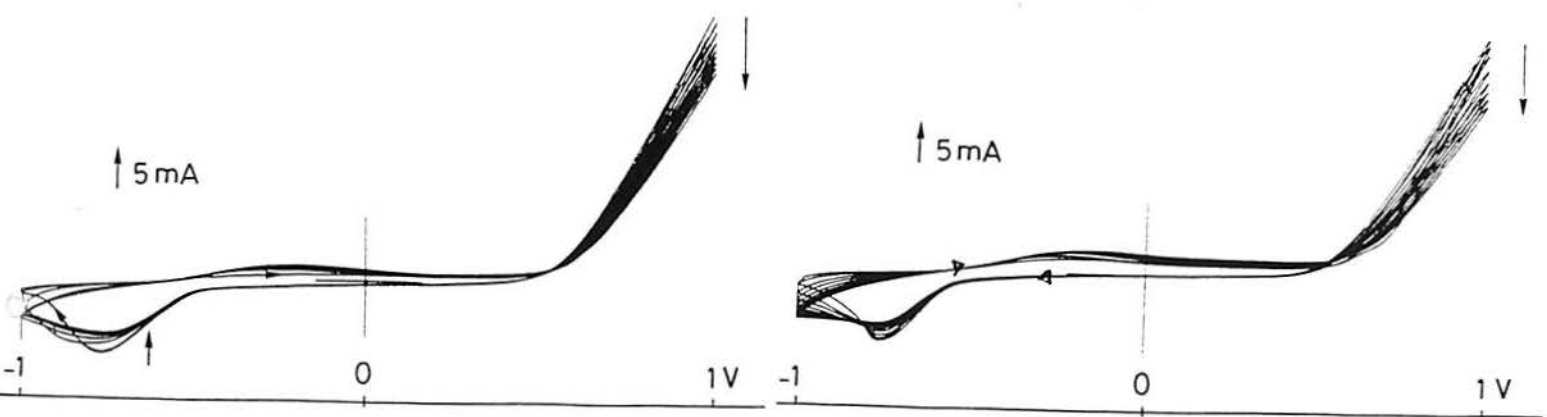


Figura 3.21 - Voltamogramas cíclicos em tosilato de sódio 0,5 M e pirrol 0,5 M: a1) primeira varredura em ausência de pigmento, a2) demais varreduras em ausência de pigmento, b1) primeira varredura em presença de 20 g/l de pigmento e b2) demais varreduras em presença de 20 g/l de pigmento. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.



a1)

b1)



a2)

b2)

Figura 3.22 - Voltamogramas cíclicos em salicilato de sódio 1 M e pirrol 0,5 M: a1) primeira varredura em ausência de pigmento, a2) demais varreduras em ausência de pigmento, b1) primeira varredura em presença de 20 g/l de pigmento e b2) demais varreduras em presença de 20 g/l de pigmento. As setas verticais indicam a seqüência crescente das varreduras.

3.2.2- Determinação da Quantidade de Fosfato de Zinco Incorporada nos Filmes de Ppy em Função da Natureza do Meio Eletrolítico

Após a determinação das condições experimentais a serem adotadas para os diferentes meios eletrolíticos, realizou-se as polimerizações de pirrol e os resultados obtidos quanto o grau de incorporação de fosfato de zinco, em função das quantidades de zinco e fosfato encontradas nos filmes de Ppy, encontram-se nas Tabelas 3.21, 3.22, 3.23 e 3.24.

Para todos os meios eletrolíticos testados é necessário observar que a razão das quantidades de zinco e fosfato (Zn/PO_4), em porcentagem em peso, encontrada no polímero depende de vários fatores, entre eles a natureza do eletrólito, e difere da razão média fornecida pelo fabricante do pigmento fosfato de zinco que é 1,4. Quantidades de zinco ou fosfato que tornam esta razão acima ou abaixo desta é indicativo que o pigmento está sendo incorporado através de uma fração solúvel (na forma de íons – zinco e/ou fosfato), além da sua incorporação na forma sólida.

Segundo a Tabela 3.21 houve baixa incorporação do pigmento ao Ppy nos meios nitrato de potássio e ácido oxálico; levemente superior no ácido oxálico.

No meio nitrato de potássio, cujo pH é mantido em torno 7,5-8,0, há uma tendência a incorporar mais íons fosfato em relação ao íon zinco.

O aumento da concentração do pigmento fosfato de zinco no eletrólito não altera de maneira significativa o grau de incorporação do pigmento, bem como a alteração da concentração de pirrol de 0,1 para 0,5 M.

Conforme observado anteriormente por voltametria cíclica e através de cronopotenciometria, é difícil obter-se filmes de Ppy contínuos ao sintetizá-lo no meio ácido oxálico em presença do pigmento fosfato de zinco.

Outra observação importante é que, ao contrário dos filmes de Ppy sintetizados em presença de TiO_2 , os filmes produzidos em ácido oxálico - pH 4 - e com 5 mA/cm^2 não apresentam período de indução e o potencial atinge valores de 3V e, em pH 6, em torno de 2V, indicando novamente que os fosfatos solúveis protegem a superfície metálica como uma barreira à polimerização do pirrol, aumentando o potencial desenvolvido pela reação de eletropolimerização.

A diferença nas quantidades de Zn e PO_4 no filme de Ppy demonstra que estes íons possam também estar sendo incorporados de uma fração solúvel.

Tabela 3.21 - Quantidade do pigmento fosfato de zinco incorporada nos filmes de Ppy (C_e). Meio eletrolítico: nitrato de potássio/ tensoativo TMDD e ácido oxálico, pirrol 0,1 e 0,5M, tempo de polimerização: 20 minutos. C_e – quantidade de pigmento no eletrólito.

Meio Eletrolítico	j (mA/cm ²)	C_e (g/l)	C_e Zn (% peso)	C_e PO ₄ (% peso)
KNO ₃ 0,1 M, pirrol 0,1 M	5	20	0,1	1,5
KNO ₃ 0,1 M, pirrol 0,1 M	10	10	0,018	1,2
KNO ₃ 0,1 M, pirrol 0,5 M	10	20	0,05	0,7
KNO ₃ 0,1M, pirrol 0,5 M	10	10	0,04	0,8
H ₂ C ₂ O ₄ 0,1 M, pirrol 0,5 M (pH 6)	5	20	0,5	0,5

A Tabela 3.22 mostra os valores de fosfato de zinco incorporados no Ppy sintetizado no meio ácido tosilico 1 M.

Neste meio, a incorporação do pigmento também é bastante pequena. Como visto anteriormente no estudo de incorporação de TiO₂, o tempo de polimerização é um fator razoavelmente importante para o grau de incorporação da partícula. Logo, os tempos curtos de polimerização utilizados neste meio provavelmente não foram suficientes para possibilitar a incorporação do pigmento de fosfato de zinco, lembrando-se que dos 3 e 4 minutos totais, quase 1 minuto corresponde à corrosão do ferro.

O aumento da concentração de pigmento no eletrólito para 40 g/l não aumentou o nível de incorporação do mesmo no filme de Ppy.

Tabela 3.22 - Quantidade do pigmento fosfato de zinco incorporada nos filmes de Ppy (C_c).
Meio eletrolítico: ácido tosilico 1 M e pirrol 0,5 M. C_e – quantidade de pigmento no eletrólito.

j (mA/cm ²)	tempo de polimerização (min)	C_e (g/l)	C_c Zn (% peso)	C_c PO ₄ (% peso)
50	3	20	0,2	0,4
50	4	30	0,05	0,3
50	4	40	0,2	0,1

A Tabela 3.23 mostra a quantidade do pigmento fosfato de zinco incorporada nos filmes de Ppy sintetizados no meio tosilato de sódio.

Da mesma forma que para o ácido tosilico, o grau de incorporação do pigmento fosfato de zinco neste meio é pequeno e praticamente não é alterado pelo aumento do tempo de polimerização e pelo aumento da concentração de fosfato de zinco no eletrólito.

Tabela 3.23 - Quantidade do pigmento fosfato de zinco incorporada nos filmes de Ppy (C_c).
Meio eletrolítico: tosilato de sódio 0,5 M e pirrol 0,5 M. C_e – quantidade de pigmento no eletrólito.

j (mA/cm ²)	tempo de polimerização (min)	C_e (g/l)	C_c Zn (% peso)	C_c PO ₄ (% peso)
10	10	10	0,02	zero
10	10	20	0,02	zero
10	20	20	0,02	0,02

A Tabela 3.24 mostra a quantidade de pigmento fosfato de zinco incorporada nos filmes de Ppy sintetizados no meio salicilato de sódio.

Tabela 3.24 - Quantidade do pigmento fosfato de zinco incorporada nos filmes de Ppy (C_e).
 Meio eletrolítico: salicilato de sódio, pirrol 0,5 M. C_e – quantidade de pigmento no eletrólito.

Concentração de Salicilato de sódio (M)	j (mA/cm ²)	tempo de polimerização (min)	C_e (g/l)	C_e Zn (% peso)	C_e PO ₄ (% peso)
0,1	10	10	5	1	0
0,1	10	20	5	1,2	0,3
0,1	10	20	10	1,2	0,3
1	10	10	10	2,3	0,4
1	10	10	20	4,6	1,1
1	10	20	10	2,5	0,3
1	10	20	20	3,5	0,9
1	5	20	20	4	1,1

O salicilato de sódio foi o meio eletrolítico onde se obteve o maior grau de incorporação do pigmento ao Ppy. A concentração de salicilato de sódio 1 M, em relação à concentração 0,1 M, favorece a incorporação do pigmento, bem como o aumento da concentração do pigmento fosfato de zinco no eletrólito, porém o aumento do tempo de polimerização de 10 para 20 minutos não interferiu no grau de incorporação do mesmo ao Ppy.

Pode-se supor portanto que, em princípio, pelos dados apresentados na Tabela 3.24, o pigmento fosfato de zinco deve incorporar-se de forma razoavelmente uniforme ao longo da matriz polimérica, pois o aumento de 10 para 20 minutos de polimerização não altera a porcentagem em peso de pigmento incorporado, ou seja, aumentando a espessura do filme polimérico, a porcentagem de pigmento incorporado é aproximadamente a mesma. Este fato é analisado por ESCA em item posterior.

Já com o pigmento TiO₂, conforme Tabela 3.4, a distribuição das partículas ocorre em maior intensidade na porção metade superior do filme-compósito, tendo em vista que o aumento do tempo de polimerização (de 10 para 20 minutos no meio KNO₃, por exemplo) aumenta para mais que duas vezes a incorporação do TiO₂ ao Ppy.

Estes resultados mostraram-se bastante reprodutíveis. Utilizando as condições experimentais de 10 mA/cm², 10 minutos de polimerização e com 20 g/l de C_e , as amostras apresentaram uma média de 4,5 % em peso de zinco e 1,2% em peso de fosfato e para a mesma C_e e com 5 mA/cm² e 20 minutos de polimerização obteve-se a média de 3,8% em

peso de zinco e 1% em peso de fosfato, ambas as médias obtidas através de 5 amostras em cada condição.

Os ensaios subsequentes portanto foram realizados somente em meio salicilato de sódio, optando-se pela condição de 10 mA/cm² e 10 minutos de polimerização devido ao menor tempo de polimerização.

Foram obtidas altas eficiências de corrente de eletropolimerização do pirrol no meio salicilato de sódio, próximas a 100%, mesmo em presença do pigmento fosfato de zinco no eletrólito, obtendo-se um filme-compósito Ppy/fosfato de zinco de espessura entre 23 e 26 micrômetros.

3.2.3 - Influência da Concentração do Pigmento Fosfato de Zinco no Eletrólito na Concentração do mesmo no Filme de Ppy

Aumentou-se a concentração do pigmento fosfato de zinco no eletrólito para 40 e 80 g/l de modo a observar a influência na concentração de pigmento no filme de Ppy. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.25.

Tabela 3.25- Concentração do pigmento fosfato de zinco no filme de Ppy (C_c) em função da concentração do mesmo no eletrólito (C_e). Eletrólito: Salicilato de sódio 1 M, pirrol 0,5 M. Condições experimentais: 10 mA/cm² e 10 minutos de polimerização.

C _e (g/l)	C _c Zn (% peso)	C _c PO ₄ (% peso)	Razão Zn/PO ₄
10	2,3	0,4	5,7
20	4,5	1,2	3,7
40	10	4,3	2,3
80	8	3,8	2,1

Observa-se uma diferença marcante entre as razões (em porcentagem em peso) de zinco e de fosfato encontradas nos filmes de Ppy e a mesma razão fornecida pelo fabricante do pigmento fosfato de zinco HEUCOPHOS ZMP. Segundo o fabricante, o pigmento é constituído de 55 a 57% em peso de zinco e 38 a 41% em peso de fósforo na forma de fosfato e portanto a razão Zn/PO₄ é de no máximo 1,5 e no mínimo de 1,3; sendo a média 1,4.

A razão Zn/PO₄ encontrada no polímero é maior que a fornecida pelo fabricante e diminui à medida que aumenta a concentração do pigmento fosfato de zinco no eletrólito,

aproximando-se da proporção destes elementos fornecida pelo fabricante do pigmento.

Isto indica que o pigmento deve entrar de duas formas na matriz polimérica. Em uma o íon zinco (solúvel), após formar um complexo com o íon salicilato, é inserido na matriz de Ppy. Este processo não é simples, pois envolve trocas de íons entre o dopante e os íons da solução. Na segunda forma, o pigmento na forma sólida é incorporado mecanicamente.

A incorporação de complexos de metal de transição como contra-íons na matriz de Ppy é descrita na literatura⁶⁷. O número de complexos aniônicos de metal de transição que podem ser eletroquimicamente incorporados no Ppy depende primariamente da estabilidade eletroquímica destas espécies.

Assim, a incorporação mecânica, que ocorre pela fixação do pigmento na matriz polimérica, é facilitada pelo aumento da concentração do pigmento fosfato de zinco no eletrólito.

Este fato é confirmado por análise de espectroscopia de fotoelétrons X em item posterior, na qual aparecem nos espectros dois tipos de zinco incorporados junto à matriz polimérica: um que chamamos de condutor, o qual estaria ligado diretamente ao Ppy, e outro não-condutor que estaria localizado entre as concavidades do polímero e fixado apenas mecanicamente.

Assim, segundo a Tabela 3.25, para uma concentração de 40 g/l do pigmento fosfato de zinco no eletrólito, 10% do pigmento é incorporado de forma mecânica e o restante de Zn (4%) é incorporado na forma solúvel. Este cálculo é efetuado utilizando a porcentagem em peso de fosfato como base para o cálculo da quantidade de pigmento incorporado na forma sólida (incorporação mecânica). A quantidade de Zn correspondente à razão Zn/PO₄ fornecida pelo fabricante (1,4) é somada à quantidade de fosfato. O excedente de Zn supõe-se que é incorporado como contra-íon do Ppy ao formar complexo com o íon salicilato.

3.2.4- Teor de Molibdênio nos Filmes de Ppy

Segundo o fabricante do pigmento HEUCOPHOS ZMP, este pigmento anticorrosivo trata-se de um fosfato de zinco e molibdênio o qual forma molibdato de ferro insolúvel quando o mesmo entra em contato com os íons ferro, levando à formação de uma camada protetora passiva.

Verificou-se, assim, a quantidade de molibdênio incorporado em relação às quantidades de zinco e fosfato. Como a quantidade de molibdênio presente na formulação do pigmento é bastante pequena - da ordem de 1,5% em peso - a análise do teor de molibdênio

foi realizada por espectroscopia de emissão de plasma (ICP) e os resultados encontram-se na Tabela 3.26.

Tabela 3.26 - Quantidade de Molibdênio (em % em peso) em relação à quantidade de fosfato e zinco incorporada pelo filme de Ppy.

Quantidade de fosfato de zinco no eletrólito (C_e)	Quantidade de Mo em relação à quantidade total ($Zn + PO_4$) incorporada ao polímero (% peso)	Quantidade de Mo em relação à quantidade ($Zn + PO_4$) na proporção Zn/PO_4 média 1,4 (% peso)
20	0,7	1,3
40	0,9	1,2

Pode-se visualizar na Tabela 3.26 dois cálculos efetuados para a porcentagem em peso de molibdênio. A segunda coluna foi calculada tendo como base toda a quantidade de Zn e PO_4 encontrada nas análises, ou seja, o somatório das quantidades de Zn e PO_4 que aparecem na Tabela 3.25, independente da forma como estes íons foram incorporados na matriz de Ppy.

Já na terceira coluna calculou-se a porcentagem de molibdênio em função da quantidade de pigmento fosfato de zinco que é incorporado na forma sólida, conforme a razão Zn/PO_4 média 1,4 fornecida pelo fabricante e a quantidade restante de Zn, que é incorporada na forma de íon, foi desprezada.

Conclui-se portanto que o molibdênio é incorporado na matriz polimérica em quantidades aproximadamente iguais a dada pelo fabricante (1,5% em peso).

O elemento molibdênio deve ser incorporado mecanicamente, pois, ao considerar-se nos cálculos somente a quantidade de pigmento incorporado desta forma, a porcentagem em peso deste elemento no pigmento fosfato de zinco aproxima-se muito à fornecida pelo fabricante.

3.2.5- Influência do Tamanho Médio das Partículas na Taxa de Incorporação do Pigmento ao Ppy

Segundo o fabricante, o diâmetro médio das partículas do pigmento fosfato de zinco HEUCOPHOS ZMP é 2,75 micrômetros, porém, através da avaliação da granulometria das partículas por microscopia eletrônica de varredura, encontrou-se um valor médio de 1,051 micrômetros em relação ao número de partículas (contagem de 169 partículas) e 2,6

micrômetros em relação ao volume ocupado por estas partículas.

O histograma da Figura 3.23 mostra a distribuição do tamanho das partículas do pigmento fosfato de zinco antes da moagem.

Já foi relatado na literatura⁶⁸ a dificuldade em obter-se partículas do pigmento fosfato de zinco menores que esta dimensão. No entanto, tentou-se diminuí-lo ainda mais visando o aumento do grau de incorporação do pigmento na matriz polimérica pela técnica de moagem automática com pilão e gral de ágata durante algumas horas.

Após 1 hora de moagem reduziu-se o diâmetro médio das partículas para 0,977 micrômetros e após 5 horas de moagem para 0,551 micrômetros, ambos em relação ao número de partículas. A Figura 3.24 mostra o histograma após 5 horas de moagem.

Após foram realizadas polymerizações com o pigmento com o tamanho médio de partículas reduzido à metade. Os resultados são apresentados na Tabela 3.27 e correspondem a uma média de três amostras para cada condição experimental.

Foi observada uma diminuição nos valores do grau de incorporação do pigmento ao Ppy ao utilizar o pigmento moído no eletrólito.

Pelas observações experimentais, o pigmento moído aglomerou-se facilmente, sendo possível observar visualmente, tanto por agitação magnética quanto por agitação em *looping*, a formação de grânulos grandes não visíveis na polymerização do pirrol em presença do pigmento não moído.

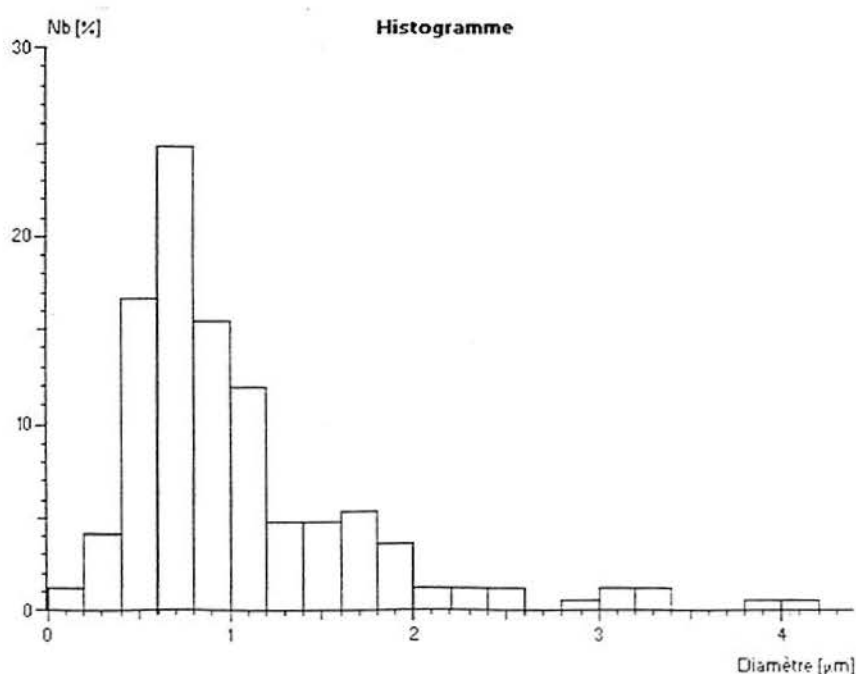


Figura 3.23 – Histograma das partículas de fosfato de zinco ZMP antes da moagem.

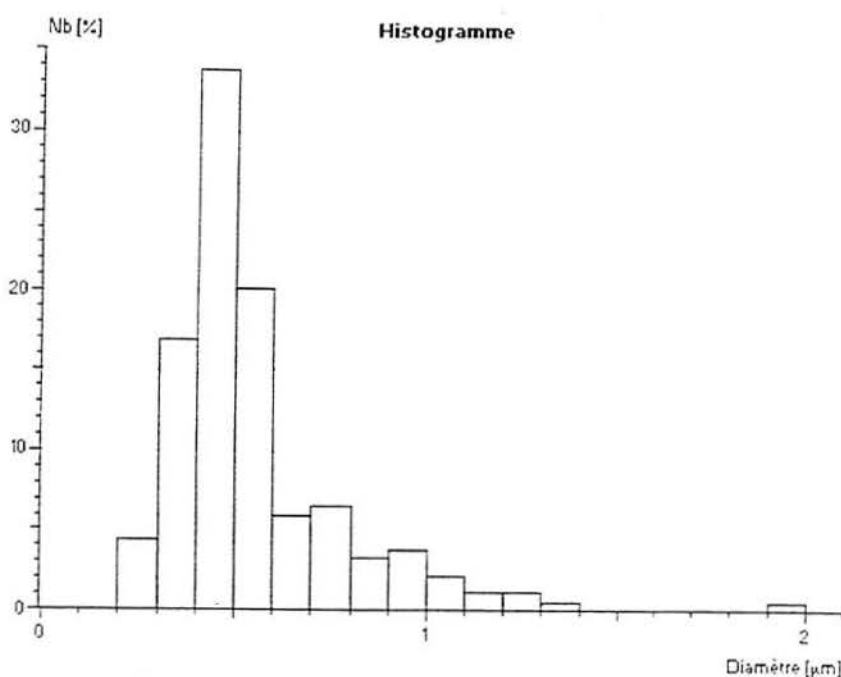


Figura 3.24 – Histograma das partículas de fosfato de zinco ZMP após 5 horas de moagem.

Tabela 3.27- Concentração do pigmento fosfato de zinco no filme de Ppy (C_c) em função da concentração do mesmo no eletrólito (C_e). Meio Eletrolítico: Salicilato de sódio 1 M, pirrol 0,5 M, pigmento fosfato de zinco moído 5 horas. Condições experimentais: 10 mA/cm² e 10 minutos de polimerização.

C_e (g/l)	C_c Zn (% peso)	C_c PO ₄ (% peso)	Razão Zn/PO ₄
20	2	0,5	4
40	4	1,1	3,6
80	6	2,3	2,6

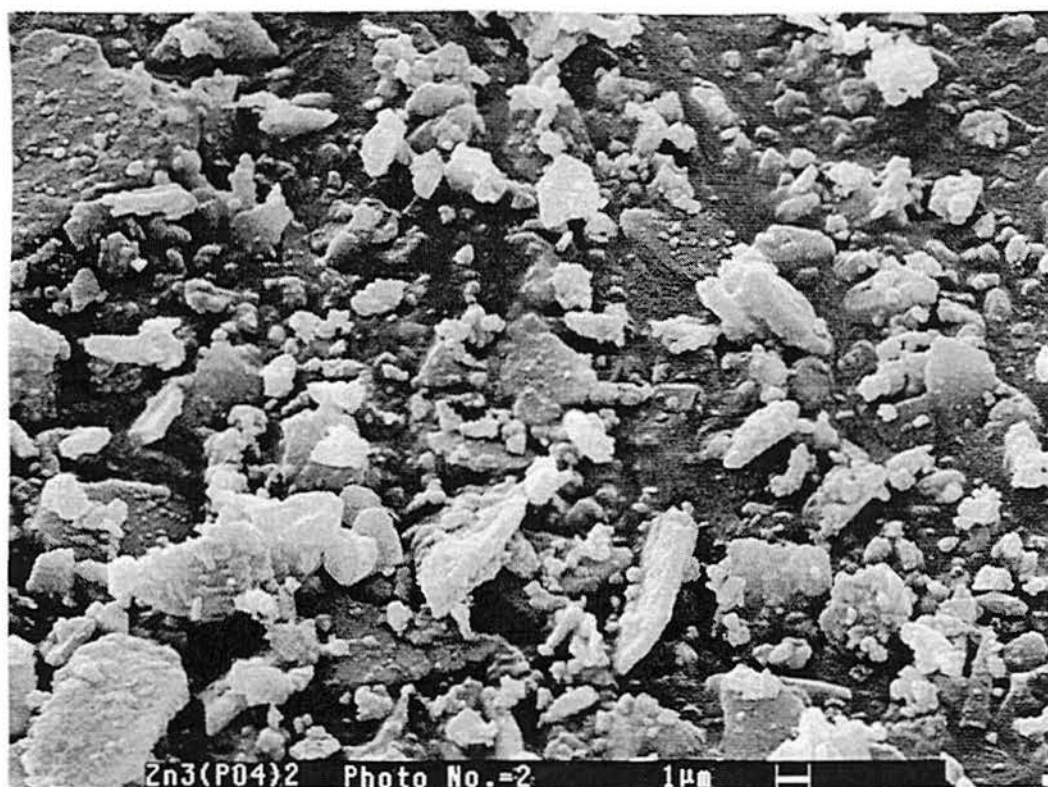
É possível que, ao reduzir o diâmetro das partículas do pigmento à metade de seu tamanho médio original e tendo sua morfologia sido alterada para formas mais arredondadas, conforme Fotomicrografias 3.6 e 3.7, houve modificação também em sua área superficial ativa favorecendo sua aglomeração ao entrar em contato com a solução eletrolítica em agitação, dificultando desta forma sua dispersão.

É mais provável, porém, que este fenômeno deva-se a uma modificação da superfície do pigmento durante a moagem, como por exemplo: modificação das cargas elétricas da

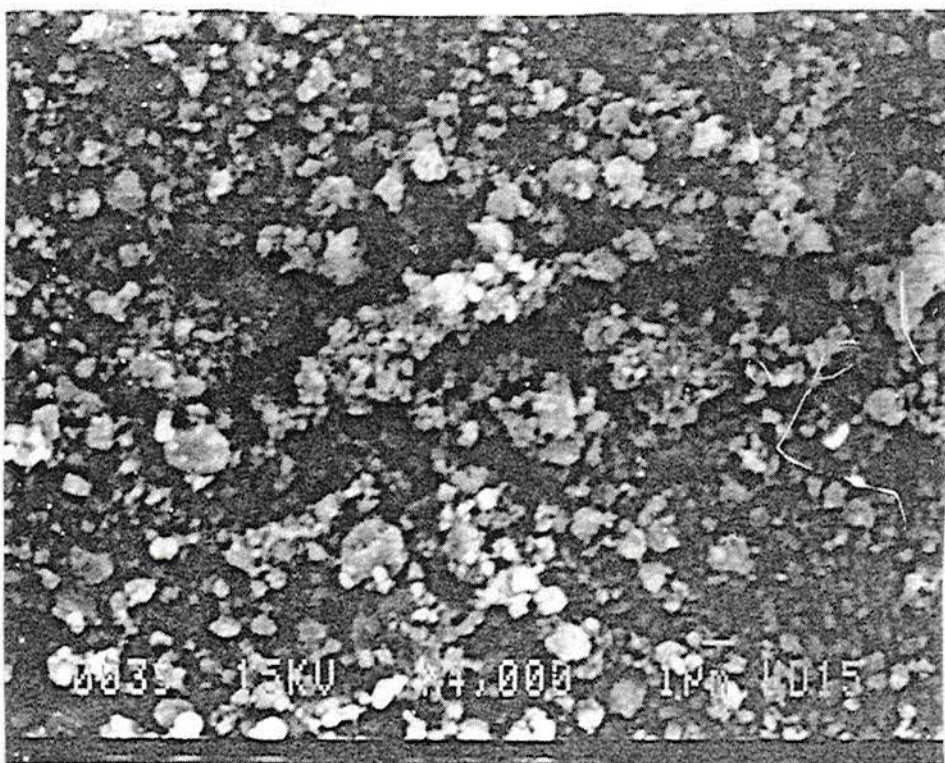
superfície, adsorção de moléculas de água e/ou dióxido de carbono são algumas das hipóteses. Houve, inclusive, alteração na coloração do mesmo após moagem; o mesmo, de coloração branca, tornou-se levemente amarelado.

Explica-se desta forma a diminuição no grau de incorporação do pigmento fosfato de zinco moído e a alteração na razão Zn/PO_4 em relação ao pigmento não moído. Assim, com 40 g/l de pigmento fosfato de zinco no eletrólito, utilizando o pigmento não moído (Tabela 3.25) obteve-se 4,3% em peso de PO_4 e 10% em peso de Zn, enquanto que com o pigmento moído (Tabela 3.27), as porcentagens diminuíram para 1,1 e 4%, respectivamente.

Desta forma, pode-se vislumbrar que as características da superfície do pigmento influenciam na incorporação do mesmo no Ppy.



Fotomicrografia 3.6 - Fosfato de zinco ZMP antes da moagem. Aumento 4000 vezes.



Fotomicrografia 3.7 - Fosfato de zinco ZMP depois de 5 horas de moagem. Aumento 4000 vezes.

3.2.6 - Estudo da Solubilidade do Fosfato de Zinco ZMP em Alguns Meios Eletrolíticos

Na tentativa de correlacionar o grau de incorporação do pigmento fosfato de zinco ao filme de Ppy preferencialmente em um determinado meio eletrolítico com sua solubilidade neste meio foram realizados ensaios de solubilidade do pigmento nos 5 meios que foram propostos para este estudo: o KNO_3 e o $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M, tosilato de sódio, ácido tosilico e salicilato de sódio.

Os estudos de solubilidade estão apresentados na Tabela 3.28 para o pigmento não moído utilizando pirrol na concentração de 0,5 M e 40 g/l de fosfato de zinco ZMP. O pigmento ficou em contato com a solução em agitação durante 10 minutos.

A Tabela 3.28 constitui-se também num resumo de todo o trabalho desenvolvido para a incorporação do fosfato de zinco ao Ppy.

Apesar de ser difícil fazer uma correlação da solubilidade do pigmento fosfato de zinco em solução com seu grau de incorporação no filme de Ppy em condições eletroquímicas pré-determinadas como densidade de corrente e tempo de polimerização diferentes para cada

meio eletrolítico, pode-se chegar a algumas conclusões importantes.

Em meios ácidos como o ácido oxálico, ácido salicílico e o ácido tosilico, o pigmento é mais solúvel que em meios neutros, conforme havia sido proposto anteriormente através de estudos de voltametria cíclica.

Mesmo o pigmento sendo mais solúvel nestes meios, não há indicação que o mesmo irá incorporar-se em maior quantidade no filme, pois, segundo a bibliografia e comprovações deste trabalho, a maior parte da incorporação se dá basicamente de forma mecânica, isto é, através da contribuição da agitação do meio eletrolítico. Também a presença de fosfato altamente solúvel prejudica a polimerização do pirrol, conforme observado experimentalmente.

Os valores da composição de pigmento no filme para o ácido oxálico em pH 4 não aparecem na Tabela 3.28, pois não foi possível sintetizar filmes de qualidade, isto é, completamente recobertos com Ppy neste meio e neste valor de pH, pois, como foi visto anteriormente, o fosfato altamente solúvel prejudica a polimerização do pirrol

Foram realizadas algumas polimerizações em meio ácido salicílico, pH 4, para verificar a contribuição do fator pH ao meio, tendo em vista que em meio salicilato de sódio foi observada a maior incorporação de pigmento ao filme de Ppy. Foi adicionado somente 10 g/l de pigmento no eletrólito neste meio, pois, ao adicionar-se uma maior quantidade, o pH da solução eleva-se.

Invariavelmente, devido ao valor de pH baixo, o filme obtido foi de baixa espessura e para a coleta dos dados da Tabela 3.28 foi necessário a raspagem de 3 amostras sintetizadas nas mesmas condições eletroquímicas

Conclui-se que meios eletrolíticos de baixo valor de pH não são adequados à síntese do Ppy em presença do pigmento fosfato de zinco.

Em meios neutros como o nitrato de potássio, ácido oxálico (pH 6), salicilato de sódio e tosilato de sódio, a quantidade de pigmento solúvel é menor, ocorrendo portanto a polimerização do pirrol em presença do pigmento sem maiores problemas, exceto em meio ácido oxálico.

Porém somente em meio salicilato de sódio há incorporação de pigmento fosfato de zinco de forma considerável, comprovando-se assim também uma influência da natureza do meio eletrolítico na incorporação do pigmento.

Observou-se também uma tendência dos íons mais solúveis em determinado meio serem incorporados em maior quantidade no filme sintetizado naquele meio. Por exemplo, o íon fosfato, em relação ao íon zinco, é mais solúvel no meio nitrato de potássio e, ao mesmo

tempo, ele está presente em maior quantidade no filme de Ppy sintetizado neste meio.

Da mesma forma para o salicilato de sódio - em ambas concentrações 1M e 0,1 M - onde a concentração do íon zinco é maior em solução, para o ácido oxálico (pH 6) e tosilato de sódio, onde a concentração dos íons fosfato e zinco em solução é praticamente igual, e para o ácido tosilico e para o ácido salicílico, onde a concentração de íon fosfato em solução é ligeiramente maior em relação ao íon zinco, a mesma tendência também é observada nos filmes-compósitos de Ppy/fosfato de zinco sintetizados no respectivo meio.

Tabela 3.28 - Solubilidade do pigmento fosfato de zinco não moído em cada meio e no filme de Ppy (C_e) em função da composição do mesmo no eletrólito (C_e), Ra= Razão Zn/PO₄, composição do pigmento sólido (% peso):Zn: 55-57, PO₄: 38-41 e Ra média: 1,4.

Meio Eletrolítico	Solubilidade no meio (ppm)		C_e (% peso)											
	Zn	PO ₄	$C_e = 10$ g/l			$C_e = 20$ g/l			$C_e = 40$ g/l			$C_e = 80$ g/l		
			Zn	PO ₄	Ra	Zn	PO ₄	Ra	Zn	PO ₄	Ra	Zn	PO ₄	Ra
KNO ₃ 0,1 M + tensoativo (pH=7)	5	23,1	0,05	0,7	0,07	0,04	0,8	0,05	-----	-----	-----	-----	-----	-----
H ₂ C ₂ O ₄ 0,1 M (pH=6)	8,7	8	-----	-----	-----	0,5	0,5	1	-----	-----	-----	-----	-----	-----
H ₂ C ₂ O ₄ 0,1 M (pH=4)	50	60	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Sac. Sódio 1M (pH = 7)	10,2	3	2,3	0,4	5,7	4,5	1,2	3,7	10	4,3	2,3	8,0	3,8	2,1
Sac. Sódio 0,1 M (pH = 7)	8	3	1,2	0,3	4	2,2	0,9	2,4	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ác. Salicil. 0,1 M * (pH=4,0)	172	260	-----	-----	-----	0,2	0,4	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ác. Tosilic. 1 M (pH=0)	900	1760	-----	-----	-----	0,1	0,3	0,3	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Tosilato sódio 0,5 M (pH = 7,0)	12	10	0,02	zero	-----	0,02	0,02	1	-----	-----	-----	-----	-----	-----
H ₂ O sem pirrol (pH=6,0)	2	1,2	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
H ₂ O com pirrol (pH=6,0)	3	2,8	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

*10 g/l de pigmento (0,5 g em 50 ml), restante dos meios: 40 g/l.

3.2.7- Ensaio de Corrosão

O desempenho dos filmes-compósitos Ppy/fosfato de zinco foi avaliado utilizando as técnicas de perda de massa, registro de curvas potencial versus tempo, ensaio acelerado de névoa salina e impedância eletroquímica.

3.2.7.1 - Perda de Massa

Os testes de perda de massa de amostras revestidas com filmes de Ppy contendo ou não o pigmento fosfato de zinco em solução de NaCl 3,5% mostraram resultados positivos como podemos observar pela Figura 3.25 que é a representação gráfica da Tabela 3.29 (filmes não dedopados) e pela Figura 3.26 que é a representação gráfica da Tabela 3.30 (filmes dedopados). Todos os resultados apresentados constituem-se em médias de 3 amostras.

Tabela 3.29- Quantidade de ferro em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% desprendida por placas de aço revestidas ou não. Meio eletrolítico de síntese do Ppy: Salicilato de sódio 1M. Condições experimentais: 10 mA/cm², 10 minutos de polimerização. Filmes de Ppy não dedopados.

Tempo de imersão (h)	Quantidade de Ferro (mg Fe/200ml)				
	Aço 1010 desengraxado	Aço 1010 desengraxado e tratado com HNO ₃ 10%	Aço 1010 revestido com Ppy	Aço 1010 revestido com Ppy/fosfato de zinco (C _e = 20 g/l)	Aço 1010 revestido com Ppy/fosfato de zinco (C _e = 40 g/l)
5h 30 min	0,8	0,7	0,48	0,32	0,2
24	5,2	4,8	4,4	4	1,5
48	8,3	----	5,8	4,4	3,5
72	9,2	----	6,8	6,2	4,3
168	16	13	8,5	7,5	6

Comprova-se pela Tabela 3.29 que os filmes de Ppy sintetizados com C_e =40 g/l promovem uma proteção anticorrosiva maior em relação aos filmes sintetizados com C_e =20 g/l que apresentam uma menor concentração de pigmento fosfato de zinco e, portanto, o mesmo exerce um fator importante na capacidade protetora do aço pelo filme-compósito.

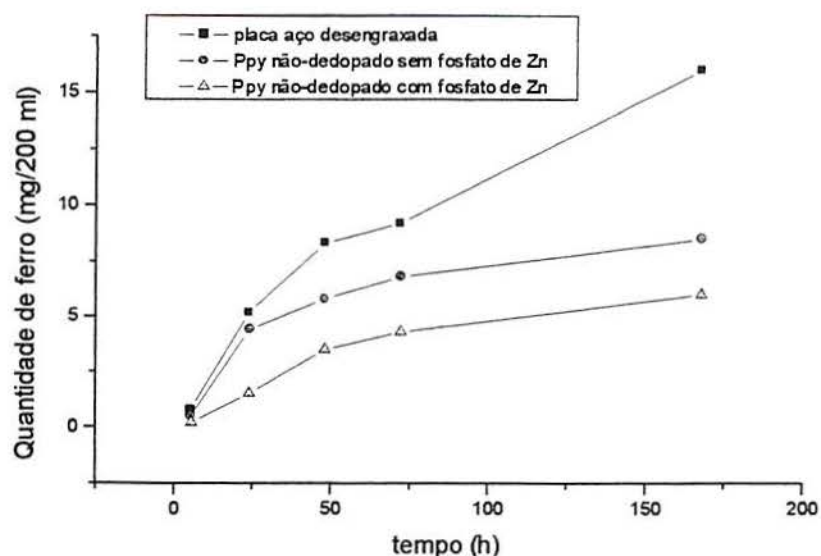


Figura 3.25 - Quantidade de ferro (mg/200ml) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%. Meio eletrolítico de síntese do Ppy: Salicilato de sódio 1M, $C_e=40$ g/l para a placa com pigmento. Condições experimentais: 10 mA/cm^2 , 10 minutos de polimerização. Filmes de Ppy não dedopados.

Nos filmes de Ppy não dedopados, como pode ser visto pela Figura 3.25, o comportamento dos filmes de Ppy com e sem pigmento fosfato de zinco é semelhante aos filmes de Ppy que apresentam TiO_2 em sua matriz, conforme Figura 3.7 (filmes dedopados).

De início ocorre rapidamente o ataque do aço que logo é retardado, podendo-se observar uma diminuição na inclinação das retas.

Porém, há uma maior diferença nos valores de perda de massa entre os filmes de Ppy sem e com o pigmento fosfato de zinco, em favor deste último. A diferença é marcante principalmente após 24 horas de ensaio.

A quantidade de ferro desprendida pela placa é menor quando os filmes-compósitos Ppy/fosfato de zinco são dedopados, comparando os resultados mostrados nas Tabelas 3.29 e 3.30, podendo-se até mesmo observar uma estabilização do processo corrosivo em torno de 3 mg/200 ml após 48 horas em imersão em solução de NaCl 3,5%.

Portanto, o comportamento dos filmes de Ppy dedopado com e sem TiO_2 , mostrado na Figura 3.7, é idêntico ao dos filmes de Ppy dedopado com e sem pigmento fosfato de zinco mostrado na Figura 3.26, excetuando-se as primeiras 24 horas de ensaio, quando o filme Ppy/fosfato de zinco apresenta uma perda de massa sensivelmente menor em

relação ao filme de Ppy.

Tabela 3.30- Quantidade de ferro em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% desprendida por placas de aço 1010 revestidas com filmes de Ppy dedopados com e sem pigmento fosfato de zinco. Meio eletrolítico de síntese do Ppy: Salicilato de sódio 1M. Condições experimentais: 10 mA/cm², 10 minutos de polimerização.

Tempo de imersão (h)	Quantidade de Ferro (mg Fe/200ml)	
	Aço 1010 revestido com Ppy	Aço 1010 revestido com Ppy/fosfato de zinco (C _e = 40 g/l)
24	2,1	0,8
48	3	2,8
72	3,4	3,2
168	5,5	3,5

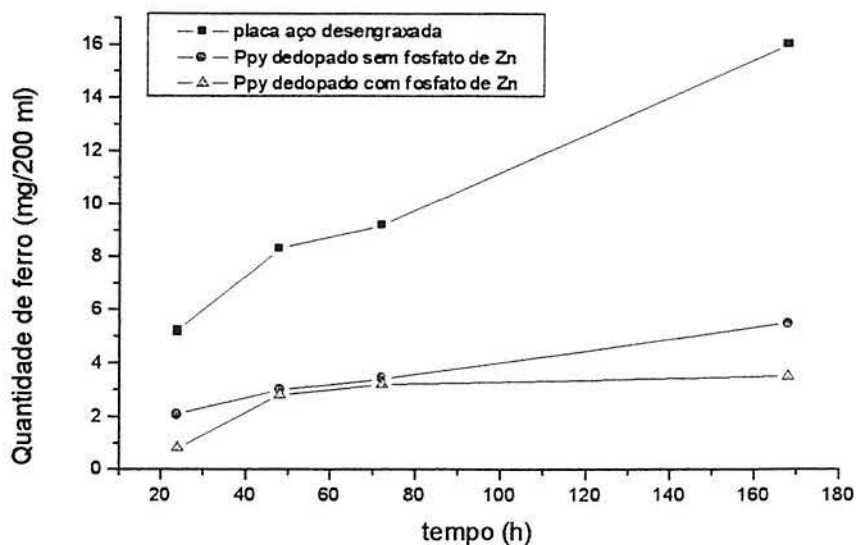


Figura 3.26- Quantidade de ferro (mg/200ml) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%. Meio eletrolítico de síntese do Ppy: Salicilato de sódio 1M, C_e=40 g/l para a placa com pigmento. Condições experimentais: 10 mA/cm², 10 minutos de polimerização. Filmes de Ppy dedopados.

Placas de aço revestidas com o filme de Ppy dedopado sem pigmento também diminuem a quantidade de ferro desprendida em solução em relação ao filme não dedopado, mas não chega a estabilizar este valor, como no caso do mesmo filme contendo o pigmento fosfato de zinco, indicando que o processo de dedopagem é importante para a maior proteção da placa de aço, tendo em vista que os resultados apresentados foram bastante reprodutíveis.

Quanto ao processo de dedopagem dos polímeros condutores, já foi relatado na bibliografia⁶⁹, através de ensaios de impedância eletroquímica em meio tartarato de sódio 0,1 M, resultados melhores quanto à proteção anticorrosiva destes polímeros sobre chapas de aço galvanizado quando os mesmos são dedopados em relação aos filmes de Ppy não dedopados.

Schauer *et al.*¹⁶ relataram que a transição da polianilina do estado condutor para isolante (dedopagem) melhora as propriedades barreira do filme de polianilina sobre o aço, aumentando a resistência dos poros do revestimento. Deste modo, retarda-se a ação corrosiva do meio sobre placas de aço, pois é facilitada a separação de cargas das regiões anódicas (oxidação do metal com formação de películas passivantes) e catódicas (reação $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2OH^-$), fator essencial no mecanismo de proteção anticorrosiva ativa (eletroquímica) dos polímeros condutores eletrônicos.

Acredita-se que, após a redução total do polímero, o mesmo troque seu mecanismo de proteção, servindo somente como proteção barreira.

Conforme observação anterior, ao comparar-se filmes de Ppy dedopados sem TiO_2 da Figura 3.7 e filmes de Ppy dedopados sem o pigmento fosfato de zinco da Figura 3.26, os mesmos apresentam praticamente valores iguais de quantidade de ferro desprendida da placa no decorrer de 7 dias, apesar de serem sintetizados em condições experimentais diferentes.

Porém, a taxa de corrosão dos filmes-compósitos de Ppy dedopado com TiO_2 é levemente diminuída em relação aos filmes-compósitos de Ppy dedopado com fosfato de zinco, ou seja, a quantidade de ferro desprendida pelo aço revestido com o filme-compósito Ppy/ TiO_2 estabiliza-se em torno de 2,5 mg/200 ml de solução a partir de 48 horas e continua até 168 horas.

Tendo os dois filmes-compósitos aproximadamente a mesma espessura, o efeito barreira proporcionado pela presença de TiO_2 , da ordem de 14%, é aproximadamente equivalente ao obtido pelo efeito protetor produzido pelo pigmento fosfato de zinco sobre o filme de Ppy, em torno de 10% (incorporação no estado sólido), até 7 dias de ensaio.

Conclui-se, por este ensaio, que a passivação do ferro promovida pelo pigmento fosfato de zinco ZMP com a formação de molibdato de ferro insolúvel sobre a placa de aço ou mesmo do complexo formado pelo pigmento fosfato de zinco com o ferro⁴³ é um fator

considerável no retardamento do processo corrosivo, pela comparação de filmes de Ppy com e sem o pigmento fosfato de zinco sintetizados nas mesmas condições experimentais, dedopados ou não.

3.2.7.2- Curvas potencial de corrosão Versus tempo

A variação do potencial de um metal mergulhado num eletrólito é uma técnica seguidamente utilizada para caracterizar o comportamento do metal frente à corrosão, uma vez que o deslocamento do potencial de corrosão, ou potencial de circuito aberto, em função do tempo reflete as modificações que ocorrem na superfície metálica.

De modo a verificar a capacidade protetora do filme-compósito Ppy/fosfato de zinco em relação ao filme de Ppy sintetizado no mesmo meio, foi realizado mais um teste de avaliação das propriedades anticorrosivas em NaCl 3,5%: o levantamento das curvas E versus t.

Os filmes de Ppy e Ppy/fosfato de zinco não foram dedopados para a realização deste ensaio.

Conforme pode-se visualizar pela Figura 3.27, os filmes-compósitos novamente mostraram-se superiores aos filmes de Ppy no que diz respeito às propriedades protetoras neste meio, ou seja, os filmes de Ppy com o pigmento fosfato de zinco apresentam um decaimento bem mais lento do potencial de corrosão, ou potencial de circuito aberto, com o tempo em relação aos filmes em ausência de pigmento.

Este ensaio é qualitativo e serve apenas para comparação com resultados já obtidos através dos ensaios de perda de massa. Nem todos os resultados foram reprodutivos, porém, de maneira geral, todas as amostras com fosfato de zinco mostraram comportamento eletroquímico superior.

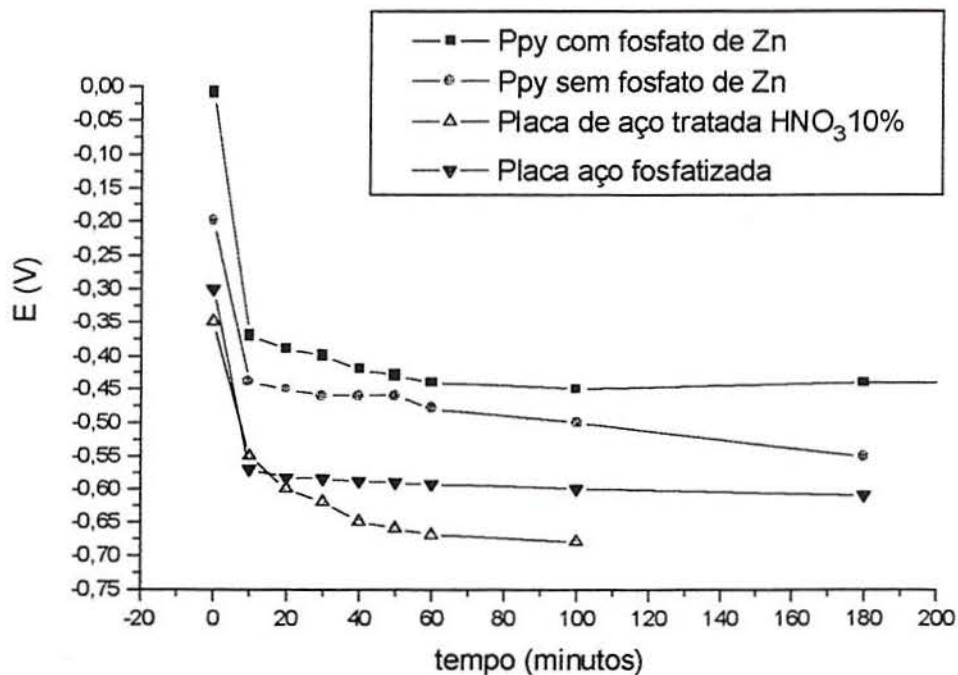


Figura 3. 27- Potencial de corrosão em função do tempo em meio NaCl 3,5%.

Nota-se que a placa fosfatizada teve efeito protetor menor que o próprio filme de Ppy em ausência de pigmento. Seu efeito protetor é semelhante, nos momentos iniciais, ao da placa tratada com HNO₃ 10% e após tende a uma estabilização do potencial.

3.2.7.3 Ensaios de Névoa Salina ou *Salt Spray*

Este ensaio, assim como para os filmes-compósitos Ppy/TiO₂, foi realizado no período de 5 e 24 horas para amostras de Ppy sintetizadas em meio salicilato de sódio 1 M em ausência e em presença de 40 g/l de fosfato de zinco ZMP no eletrólito e não dedopadas.

Através das Fotografias 3.5 e 3.6, observa-se que as amostras que apresentam o entalhe em X apresentam corrosão após 5 horas de exposição à névoa salina.

A amostra do filme-compósito Ppy/fosfato de zinco sem entalhe apresenta um pequeno ponto de corrosão, praticamente invisível e sem empolamento nas demais áreas.

Ao analisar as amostras onde não há o entalhe em X, a área superficial onde ocorre a corrosão vermelha nas amostras sem o pigmento fosfato de zinco é de aproximadamente 17%, enquanto que para a amostra com pigmento este valor diminui para cerca de 2%.

As Fotografias 3.7 e 3.8 mostram o ataque nas amostras após 24 horas de exposição à névoa salina. Após 24 horas de exposição à névoa salina, pode-se observar sobre as placas

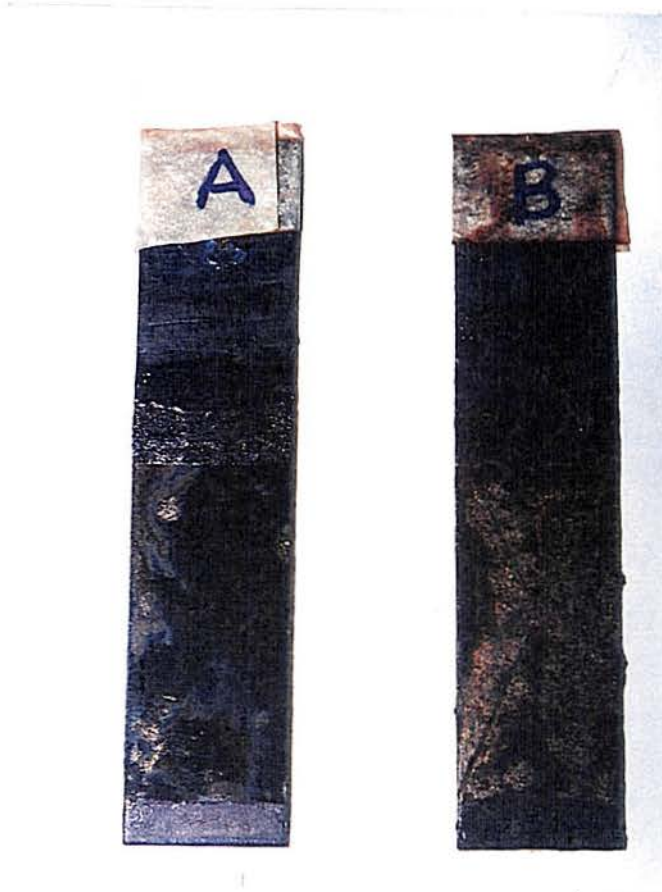
revestidas com filme de Ppy sem o pigmento fosfato de zinco uma forte coloração vermelha, indicando uma corrosão intensa, ainda que somente em alguns pontos.

Novamente há uma diminuição no ataque corrosivo nas amostras de Ppy que contêm o pigmento fosfato de zinco em relação aos filmes de Ppy que não o contêm.

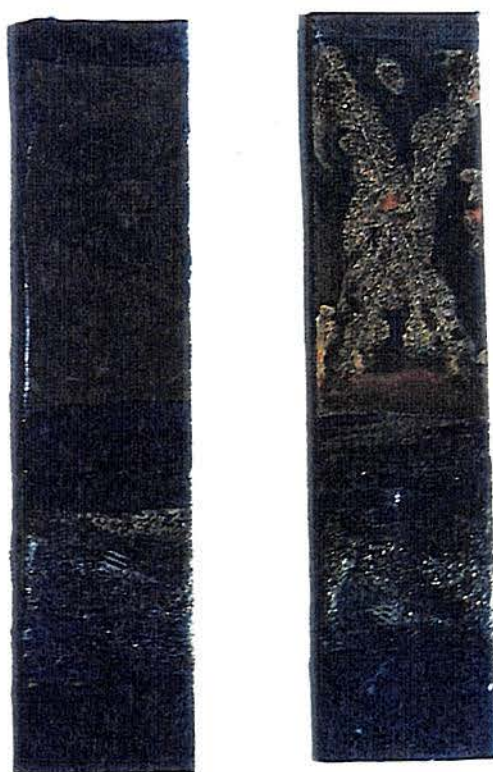
Ao analisar as amostras sem entalhe, a amostra sem o pigmento fosfato de zinco apresenta um ataque em cerca de 75% da área total, enquanto que para a amostra com pigmento, a área corroída é praticamente inalterada em relação à amostra exposta durante 5 horas de ensaio. Porém, as duas mostras com entalhe mostram-se severamente corroídas.

Não há presença de empolamento no revestimento em nenhuma região fora da zona corroída em nenhuma das amostras.

Conclui-se portanto que o pigmento fosfato de zinco ZMP melhora as propriedades anticorrosivas do Ppy.



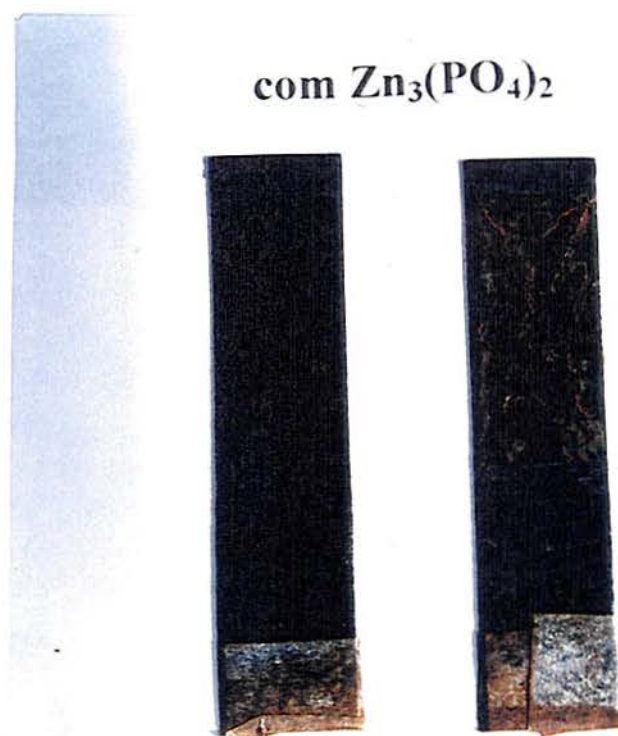
Fotografia 3.5- Ensaio de névoa salina de filmes de Ppy sem fosfato de zinco ZMP após 5 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.



Fotografia 3.6- Névoa salina de filmes de Ppy com fosfato de zinco ZMP após 5 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.



Fotografia 3.7- Névoa salina de filmes de Ppy sem fosfato de zinco ZMP após 24 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.



Fotografia 3.8- Névoa salina de filmes de Ppy com fosfato de zinco ZMP após 24 horas de ensaio: amostra da esquerda sem entalhe, amostra da direita com entalhe em X.

3.2.7.4 - Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no meio NaCl 3,5% de modo a avaliar as propriedades protetoras de amostras de filmes de Ppy e Ppy/fosfato de zinco não dedopados.

Todos os ensaios foram realizados com filmes de Ppy sintetizados em meio salicilato de sódio 1 M e, quando em presença de pigmento, na concentração de 40 g/l no eletrólito.

Não foi observado alteração na espessura do filme de Ppy em presença ou em ausência de fosfato de zinco.

Na Tabela 3.31 observa-se os valores de resistência e capacitância, obtidos a partir dos diagramas de Nyquist pela aplicação de correntes de amplitude de 10 mA a partir da corrente nula, e potencial de circuito aberto para 3 amostras do filme de Ppy sem pigmento de fosfato de zinco sintetizadas nas mesmas condições.

A Tabela 3.32 mostra os valores de resistência, capacitância e potencial de circuito aberto obtidos para o filme de Ppy com pigmento fosfato de zinco. Estes valores foram adquiridos no momento inicial, após 24 e 48 horas de imersão na solução de NaCl para 3 amostras.

Tabela 3.31- Resistência, capacitância e potencial de circuito aberto do filme de Ppy sem pigmento fosfato de zinco em meio NaCl 3,5%, obtidos por EIS.

Amostra	Tempo de ensaio (horas)	1° ARCO		2° ARCO		E de corrosão (V)
		R (ohms.cm ²)	C (F/cm ²)	R (ohms.cm ²)	C (F/cm ²)	
1	0	50,9	6,33x10 ⁻⁵	-----	-----	-0,15
1	24	45,7	3,6x10 ⁻⁴	-----	-----	-0,65
1	48	40,2	2,4x10 ⁻⁴	121,1	4,2x10 ⁻²	-0,68
2	0	64,8	5,79x10 ⁻⁵	-----	-----	-0,09
2	24	39	1,4x10 ⁻⁴	-----	-----	-0,66
2	48	114,8	7,8x10 ⁻³	-----	-----	-0,68
3	0	64,8	5,43x10 ⁻⁵	-----	-----	-0,1
3	24	40,8	1,7 x10 ⁻⁴	83,6	3,2x10 ⁻²	-0,58
3	48	36,9	1,4x10 ⁻⁴	72,2	4,3x10 ⁻²	-0.63

Os 3 gráficos de Nyquist da amostra 2 são mostrados na Figura 3.28.

Tabela 3.32- Resistência, capacitância e potencial de circuito aberto do filme de Ppy com pigmento fosfato de zinco em meio NaCl 3,5%, obtidos por EIS.

Amostra	Tempo de ensaio (horas)	1° ARCO		2° ARCO		E de corrosão (V)
		R (ohms.cm ²)	C (F/cm ²)	R (ohms.cm ²)	C (F/cm ²)	
1	0	47,5	1,2x10 ⁻³	-----	-----	+0,08
1	24	37,3	7,3x10 ⁻⁵	-----	-----	-0,57
1	48	45,3	1,4x10 ⁻⁴	102,4	2x10 ⁻²	-0,63
2	0	46,8	1,8 x10 ⁻³	-----	-----	+0,05
2	24	75,4	2,2x10 ⁻⁴	-----	-----	-0,58
2	48	45,27	5,9x10 ⁻⁴	105,8	2,3x10 ⁻¹	-0,67
3	0	38,7	1,5x10 ⁻³	-----	-----	+0,05
3	24	62,6	1,6x10 ⁻⁴	-----	-----	-0,6
3	48	63,9	1,8x10 ⁻³	115,4	1,6x10 ⁻²	-0,66

Na Figura 3.29 é mostrado os 3 gráficos de Nyquist representativos da amostra 1 da Tabela 3.32 para o instante inicial, após 24 horas e após 48 horas de imersão na solução.

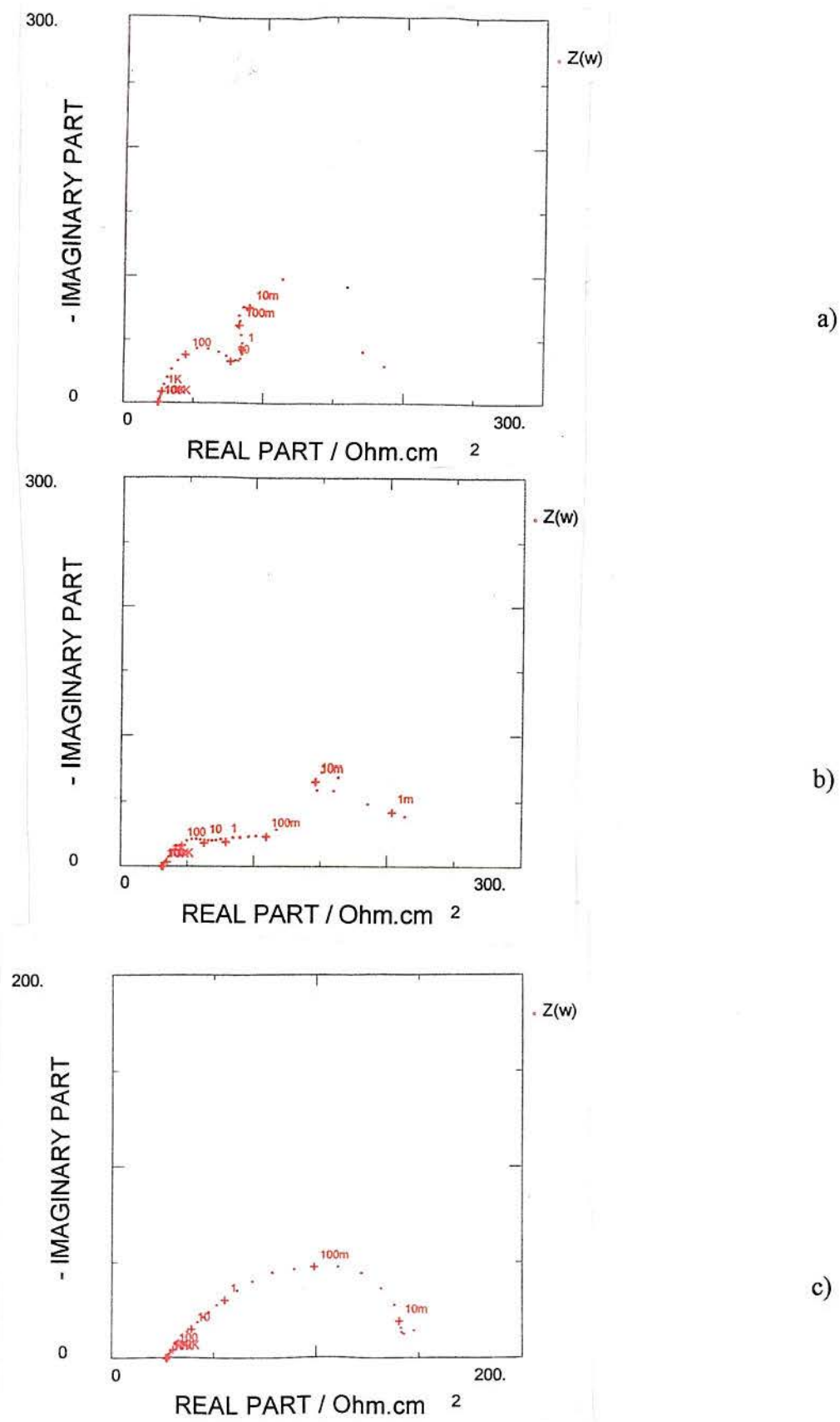


Figura 3.28 – Diagramas de Nyquist para amostras de Ppy sem pigmento fosfato de zinco (a) no momento inicial, (b) após 24 horas e (c) após 48 horas.

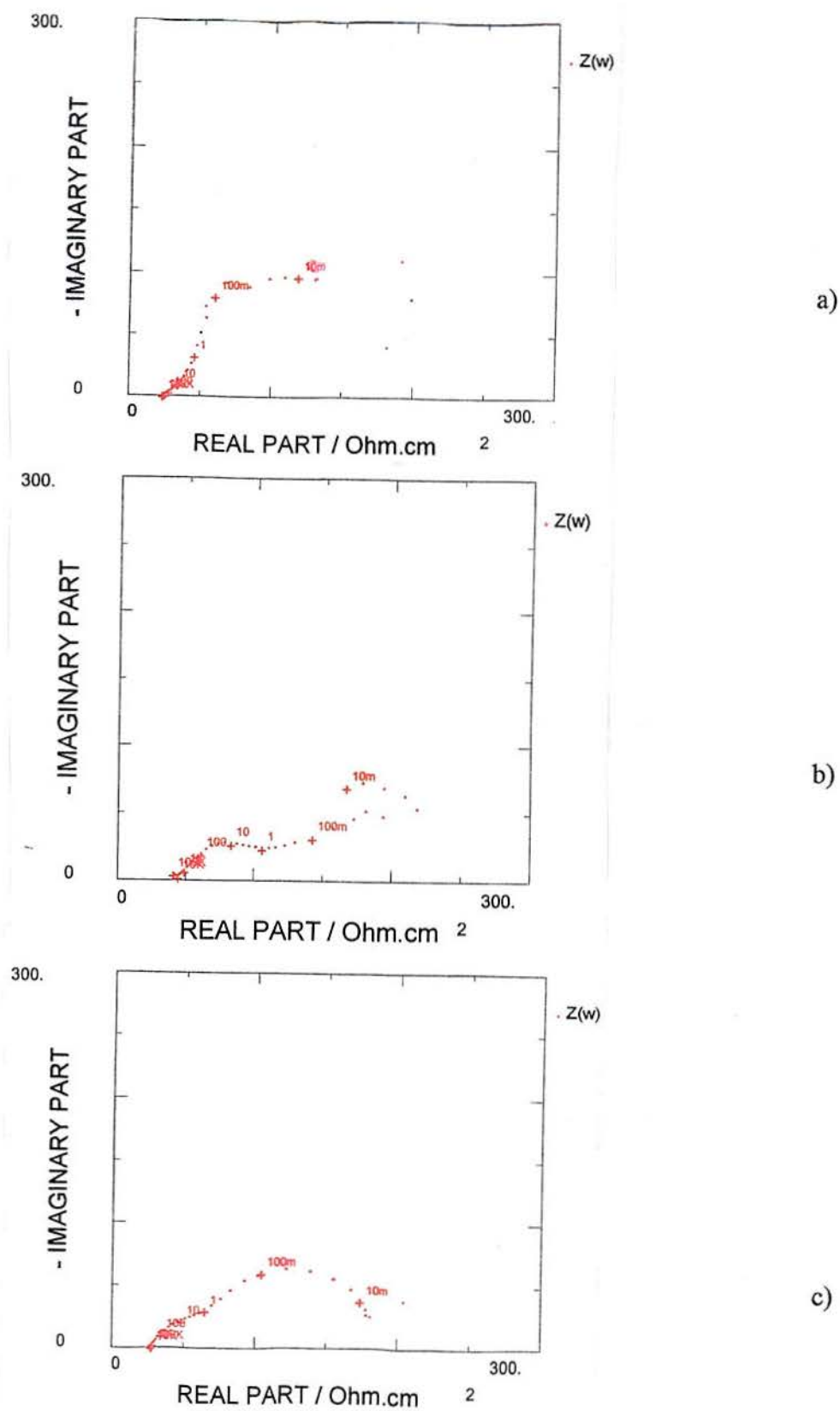


Figura 3.29 – Diagramas de Nyquist para amostras de Ppy com pigmento fosfato de zinco.(a) no momento inicial, (b) após 24 horas e (c) após 48 horas.

Apesar de ter sido utilizada uma amplitude alta de 10 mA, pode-se fazer correlações de nível qualitativo entre os filmes de Ppy com e sem o pigmento fosfato de zinco.

Observa-se, através das Figuras, que o filme-compósito Ppy/fosfato de zinco, da mesma forma como para os filmes-compósitos Ppy/TiO₂, apresenta a formação de uma reta de 45° em altas frequências nos instantes iniciais de imersão na solução de NaCl da amostra, atribuída à resistência do poro e, portanto, os valores de capacitância e resistência neste momento foram obtidos na frequência de 1Hz, que encontra-se acima da reta de 45°. Em frequências mais baixas, esta reta torna-se visivelmente vertical, efeito extremamente pronunciado e mais evidente que para o filme-compósito Ppy/TiO₂. Os valores de capacitância neste caso são diretamente relacionados ao filme Ppy-fosfato de zinco.

O mesmo efeito apresenta-se de forma diferenciada para o filme de Ppy em ausência do pigmento fosfato de zinco. Nos instantes iniciais, primeiro há formação de um arco para após formar uma reta vertical. Observa-se que, já para estes arcos, o valor de capacitância é da ordem do valor da capacitância de dupla camada dos metais.

Outra tendência que aparece em todas as amostras, tanto de filmes de Ppy como dos filmes-compósito Ppy/fosfato de zinco, ocorre após 24 horas de imersão em solução. Após o primeiro arco, a partir do qual observa-se um valor de capacitância da ordem da capacitância da dupla camada dos metais, há uma formação de um controle difusional.

Alguns ensaios foram realizados em meio NaCl, porém com abaixamento do pH para 2 com HCl, tendo em vista que o pigmento fosfato de zinco é mais solúvel em meio ácido. Deste modo, ele se solubilizaria mais facilmente para formar a camada passivante sobre o ferro.

Os resultados são apresentados na Tabela 3.33.

Da mesma forma que para o meio NaCl pH 6, o filme-compósito apresenta uma reta de 45° a altas frequências. O valor de capacitância neste caso foi obtido em 1mHz.

Os filmes de Ppy/fosfato de zinco e Ppy em ausência de fosfato de zinco apresentam comportamento similar ao mesmo meio, porém em pH 6.

Tabela 3.33- Resistência, capacitância e potencial de circuito aberto do filme de Ppy sem e com fosfato de zinco em meio NaCl 0,6 M pH 2, obtidos por EIS.

Amostra	Tempo de ensaio (horas)	1° ARCO		2° ARCO		E de corrosão (V)
		R (ohms/cm ²)	C (F/cm ²)	R (ohms/cm ²)	C (F/cm ²)	
Ppy	0	25,7	5,7x10 ⁻⁵	158,9	2,3x10 ⁻²	-0,08
Ppy	24	39,9	3,1x10 ⁻⁴	145,8	6,1x10 ⁻²	-0,63
Ppy/fosfato de zinco	0	99	5,8x10 ⁻³	-----	-----	+0,05
Ppy/fosfato de zinco	24	73,4	4,5x10 ⁻⁵	-----	-----	-0,61

Por todos os ensaios de corrosão apresentados, chega-se à conclusão que existe uma correlação entre eles, pois todos apresentam evidências qualitativas e quantitativas favoráveis aos filmes-compósitos Ppy/fosfato de zinco com relação à proteção anticorrosiva.

Nos ensaios de perda de massa, os filmes de Ppy dedopados com o pigmento fosfato de zinco apresentaram uma redução em torno de 40% na quantidade de ferro desprendida pelas amostras em relação aos filmes de Ppy dedopados sem o pigmento após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%. Os filmes de Ppy não dedopados com pigmento apresentaram uma redução de cerca de 30% na perda de massa em relação aos filmes de Ppy sem pigmento no mesmo período.

Pelo acompanhamento de potencial de corrosão de amostras não dedopadas na mesma solução também foi possível chegar à conclusão que os filmes com pigmento mostram desempenho superior para proteção anticorrosiva.

Por névoa salina, observou-se, nas amostras sem entalhe, uma diminuição considerável da área corroída nas amostras de filmes de Ppy em presença de pigmento, permanecendo em torno de 2% da área total exposta após 5 horas de ensaio. Não observou-se alteração na área corroída após 24 horas de exposição da mesma amostra. Já a amostra de Ppy sem pigmento apresenta em torno de 70% da área corroída após 24 horas de exposição.

O fato de não haver alteração na área corroída poderia ser devido a uma ação passivante do pigmento durante as 24 horas de ensaio. Do mesmo modo, após 24 horas do ensaio de perda de massa, há uma redução considerável da quantidade de ferro desprendida pelos filmes-compósitos Ppy/fosfato de zinco em relação aos filmes de Ppy sem pigmento,

dedopados ou não, para, após este período, haver um aumento gradativo ou uma estabilização em valores mais altos para os filmes não dedopados e dedopados, respectivamente.

Os ensaios de impedância eletroquímica indicam comportamentos dissimilares para os filmes de Ppy com e sem pigmento fosfato de zinco nos instantes iniciais de imersão em NaCl 3,5%, mesmo aplicando-se amplitudes de corrente de 10 mA.

Após 24 horas de ensaio, os valores de capacitância dos filmes Ppy/fosfato de zinco e Ppy em ausência de pigmento são da ordem da capacitância da dupla camada dos metais e seu potencial de corrosão encontra-se próximo ao potencial de corrosão do ferro.

O pigmento fosfato de zinco, conforme é observado nos itens 3.2.9 e 3.2.10, distribui-se de modo heterogêneo sobre a superfície do polímero, fato que pode prejudicar sua ação passivante sobre a placa de aço de modo mais duradouro.

O pigmento fosfato de zinco, na sua forma sólida, encontra-se na porção superior do filme, não aparecendo na interface metal-polímero, conforme item 3.2.10, fato que também pode estar prejudicando sua ação passivante.

Apesar destas observações, a presença do pigmento fosfato de zinco na matriz de Ppy melhora as propriedades anticorrosivas do mesmo.

Comparação dos resultados obtidos com dados de literatura só foi possível para filmes de Ppy sem pigmento. Ainda assim, com algumas restrições, pois as condições dos testes realizados e/ou amostras nem sempre são totalmente iguais.

Filmes de Ppy sintetizados em meio salicilato de sódio 0,1 M por técnica potenciostática (1,1 V durante 30 minutos) sobre aço galvanizado formam um arco capacitivo já nos instantes iniciais de imersão em solução de NaCl 3,5% (capacitância $0,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) e, após 60 minutos de imersão, já atingem valor de capacitância equivalente à capacitância da dupla camada dos metais⁶⁹. Em outro trabalho⁷⁰, o Ppy sintetizado em meio oxalato de sódio sobre aço galvanizado, tendo espessura de 15 μm , também forma um arco capacitivo logo nos instantes iniciais de imersão em solução de NaCl 0,03 M.

Portanto, os filmes de Ppy, com ou sem pigmento, sintetizados neste trabalho apresentam características interessantes para a proteção contra a corrosão.

3.2.8 - Espectroscopia de Infra-Vermelho

As Figuras 3.30 e 3.31 mostram, respectivamente, os espectros dos filmes de Ppy sem e com o pigmento fosfato de zinco. Os picos referentes ao Ppy encontram-se próximos às mesmas regiões anteriormente relatadas no item 3.1.10 para o filme Ppy/TiO₂.

A Tabela 3.34 mostra os picos encontrados para o Ppy sem e com fosfato de zinco.

Conforme esta Tabela, não há diferença significativa que possa ser observada via espectroscopia de infra-vermelho entre os espectros de Ppy sintetizado em meio salicilato de sódio em presença ou ausência do pigmento fosfato de zinco e mesmo comparando-os com os espectros de Ppy sintetizado em meio ácido oxálico em presença ou ausência de TiO₂.

No entanto, algumas diferenças são observadas na região de baixo número de onda. As bandas atribuídas à vibração C-H fora do plano nas regiões de 900-910 cm⁻¹ e 775-781 cm⁻¹ apresentaram-se menos definidas no espectro do filme de Ppy sintetizado em meio salicilato de sódio em presença ou não do pigmento fosfato de zinco no filme em relação ao espectro do filme de Ppy sintetizado em meio ácido oxálico com ou sem TiO₂.

Outra diferença pode ser observada na região de 1175-1190 cm⁻¹, cuja banda é atribuída ao estiramento C-H. Esta banda não é definida no espectro do Ppy em ausência do pigmento fosfato de zinco e é pouco definida na presença do mesmo, apresentando-se deslocada para 1163 cm⁻¹.

A banda em torno de 480 cm⁻¹, atribuída à deformação do anel do pirrol, encontra-se próxima a 470 cm⁻¹, tanto para o Ppy sem pigmento como para o filme de Ppy com o pigmento.

Como para o espectro do Ppy com e sem TiO₂, observamos uma longa cauda de absorção na região de alto número de onda devido a alta concentração de grupamentos N-H e alguns picos acima de 3100 cm⁻¹ devido aos grupamentos COH/OH e traços de água.

Tabela 3.34- Bandas de absorção infra-vermelho do Ppy. Meio eletrolítico: Salicilato de sódio 1M. Condições experimentais: 10 mA/cm², 10 minutos de polimerização.

Número de onda (cm ⁻¹)/ Atribuições das vibrações	Números de onda das vibrações encontradas experimentalmente (cm ⁻¹)	
	Ppy sem fosfato de zinco	Ppy com fosfato de zinco
480/ deformação do anel do pirrol	472	470
775-781, 900-910, 960- 970/ vibração C-H fora do plano	758, 903, 960	901, 962
1030-1050/ deformação NH	1028	1028
1175-1190, 1310-1320, 2820-2920/ estiramento CH	1314, 2915	1163, 1314, 2915
1360-1370/ vibração no plano do anel pirrolítico	1373	1371
1480-1540, 1550-1560 estiramento C=C do anel do pirrol	1459, 1541	1457, 1543
3100-3500/ estiramento NH	Cauda de absorção	Cauda de absorção

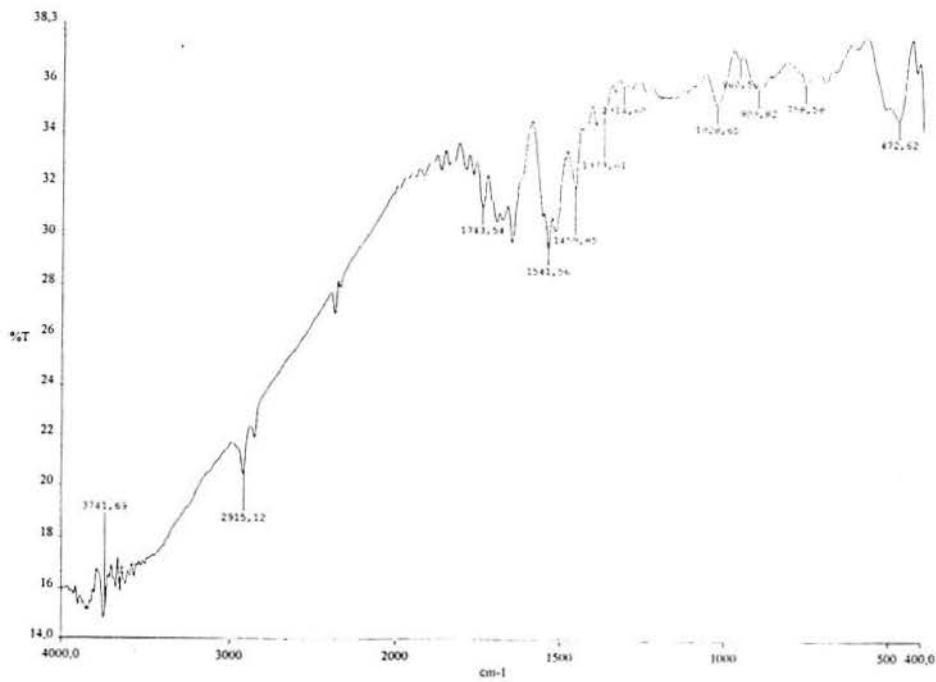


Figura 3.30 – Espectro infra-vermelho Ppy sem fosfato de zinco ZMP. Meio: Salicilato de sódio 1 M.

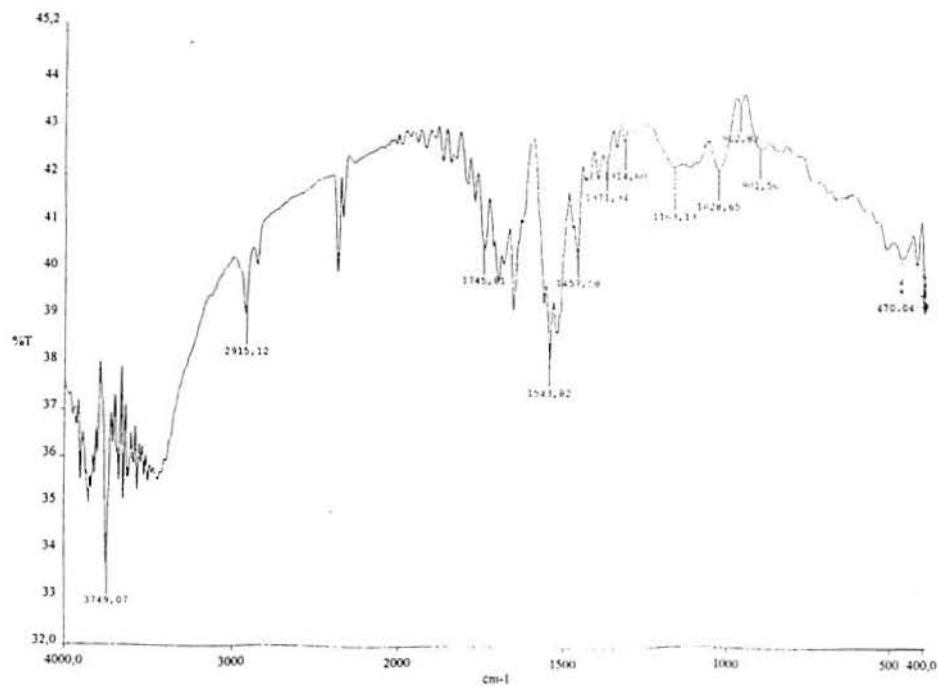


Figura 3.31- Espectro infra-vermelho Ppy com fosfato de zinco ZMP Meio: Salicilato de sódio 1 M e fosfato de zinco ($C_e = 40$ g/l).

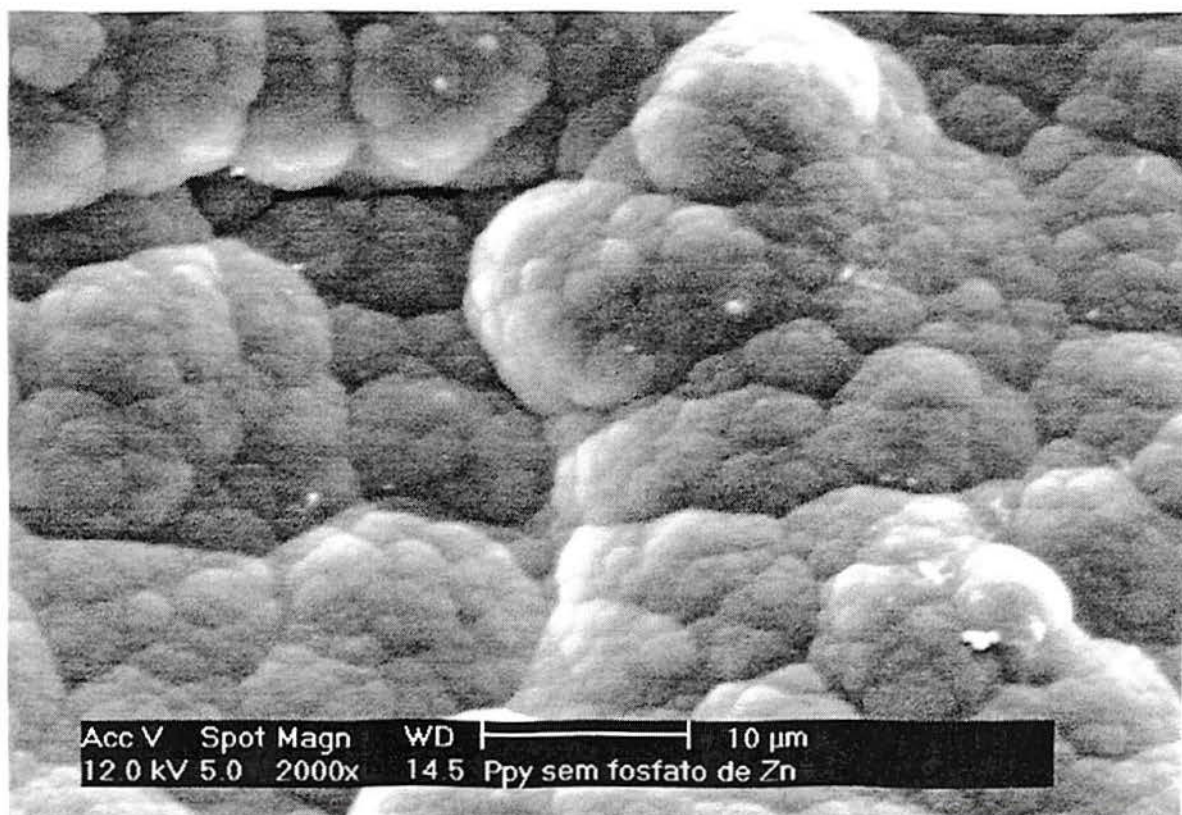
3.2.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Observou-se a distribuição do pigmento fosfato de zinco na matriz de Ppy através de microscopia eletrônica de varredura.

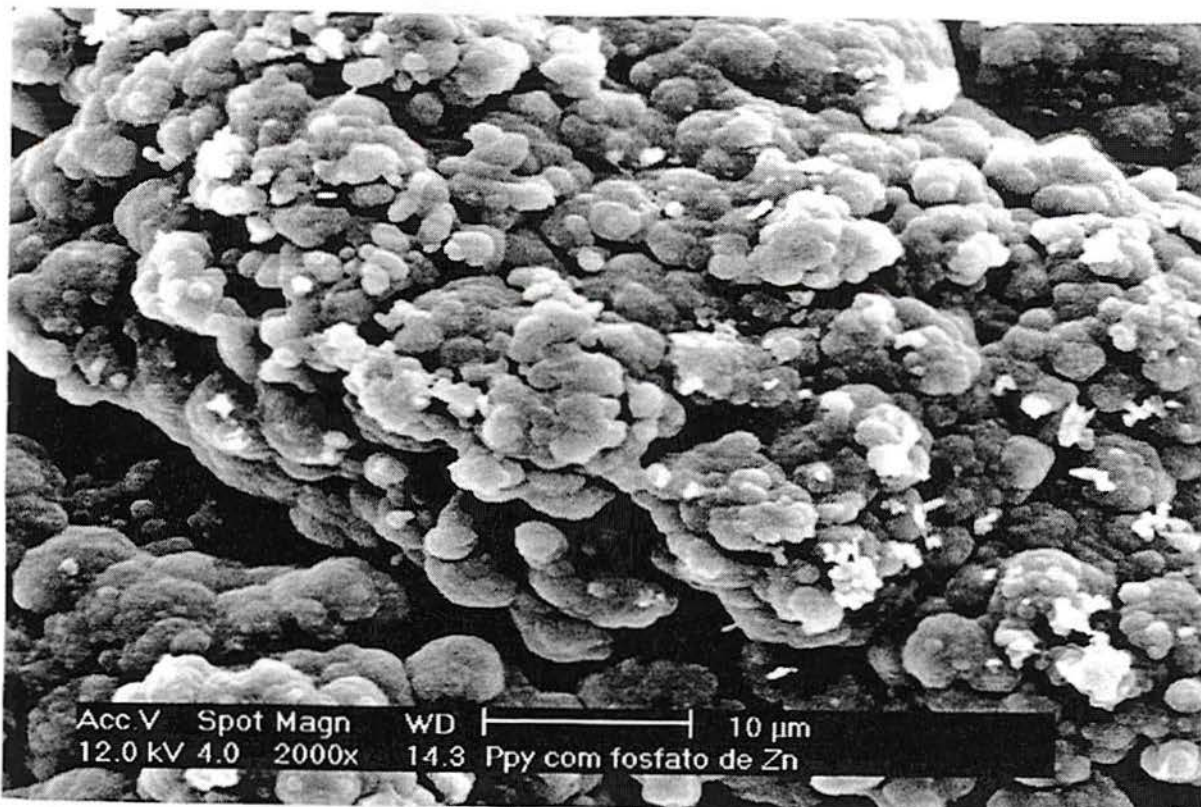
O Ppy obtido no meio salicilato de sódio apresenta aparentemente a mesma morfologia obtida para o Ppy no meio ácido oxálico, conforme pode-se observar pela Fotomicrografia 3.8. É observado também que o pigmento fosfato de zinco não se distribui tão uniformemente na superfície do polímero como o TiO_2 na superfície de Ppy, conforme Fotomicrografias 3.9 e 3.10 para o pigmento fosfato de zinco e Fotomicrografias 3.4 e 3.5 para o TiO_2 .

Observa-se a inserção de partículas de vários tamanhos e a presença de alguns aglomerados. O tamanho da partícula primária do pigmento não pôde ser distingüido por intermédio das fotomicrografias.

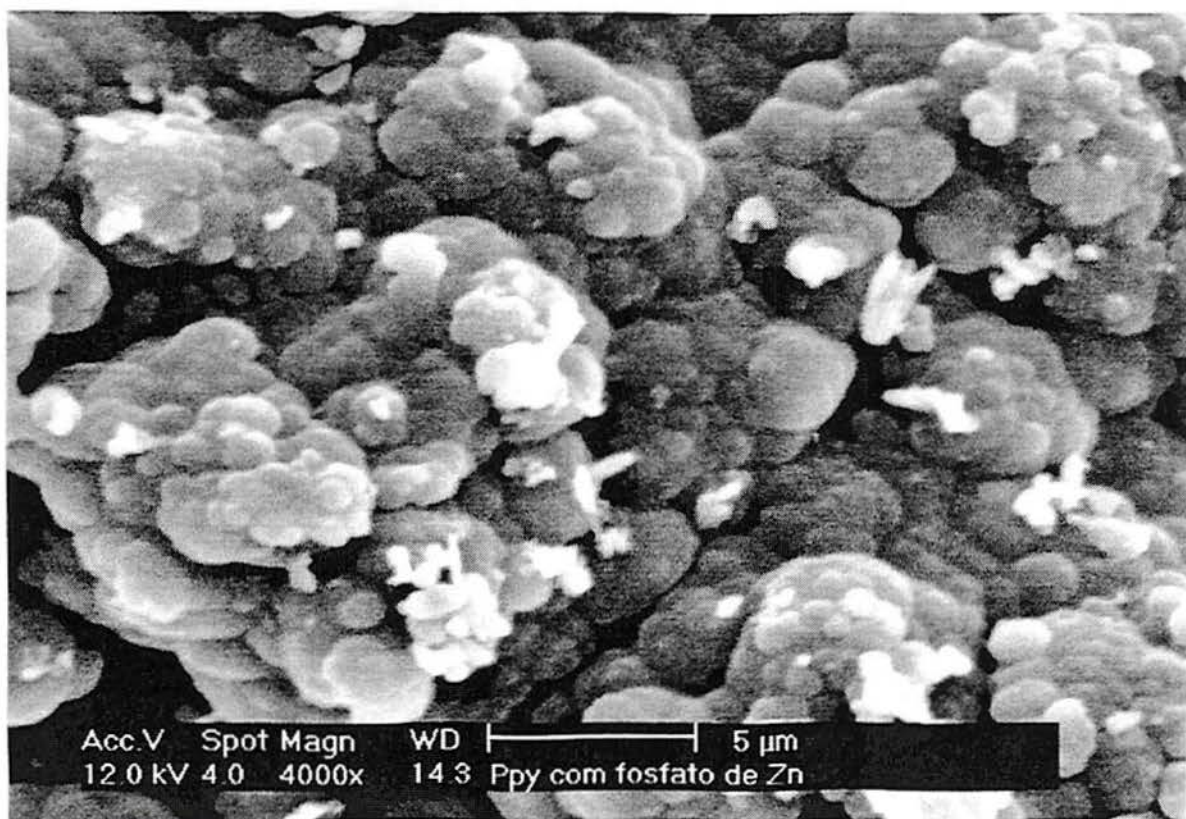
Pela Fotomicrografia 3.10 pode-se observar nitidamente a diferença entre a estrutura “couve-flor” do polímero e a partícula de fosfato de zinco.



Fotomicrografia 3.8 – Ppy sem pigmento fosfato de zinco. Meio: Salicilato de sódio 1 M.



Fotomicrografia 3.9 – Ppy com pigmento fosfato de zinco. Meio: salicilato de sódio 1 M, $C_e = 40$ g/l pigmento não moído.



Fotomicrografia 3.10 – Ppy com pigmento fosfato de zinco. Meio: salicilato de sódio 1 M, $C_e = 40$ g/l pigmento não moído.

3.2.10- Espectroscopia de Fotoelétrons X

Primeiramente foram observados dois sinais atribuídos ao elemento zinco, um na região de energias de 1020,5-1023,2 eV atribuído ao $Zn2p^{3/2}$ e outro em 1045 eV ao $Zn2p^{1/2}$.

Em ambos os casos, há um outro sinal pouco acima ou abaixo desta região. Este sinal, um dublete ou triplete, é deslocado de alguns eV ao utilizar-se *flood gun* e desaparece após aproximadamente 2 horas de decaagem iônica.

Estes dois sinais de zinco adicionais representam, portanto, que o zinco está disperso no polímero em duas formas físicas diferentes: uma na forma que chamamos de “condutora” cujo sinal aparece na região de 1020,5-1023,2 eV e outra “não-condutora” cujo sinal aparece acima ou abaixo desta região, sendo esta última forma encontrada somente nas camadas superficiais do polímero, representando as partículas sólidas de pigmento fosfato de zinco fixadas mecanicamente no polímero, enquanto que a outra forma seria a forma na qual o zinco, através de diversos mecanismos, se incorporaria ao Ppy como contraíon, ou seja, o zinco solúvel (em pequena quantidade) poderia se complexar ao salicilato de sódio formando assim um contraíon que estaria ligado ao Ppy através de atração eletrostática e está presente ao longo de toda a espessura do polímero.

As Figuras 3.32 e 3.33 mostram, respectivamente, os espectros de ESCA de filmes Ppy/fosfato de zinco antes e após 2 horas de decaagem, mostrando o desaparecimento do pico atribuído ao zinco não-condutor.

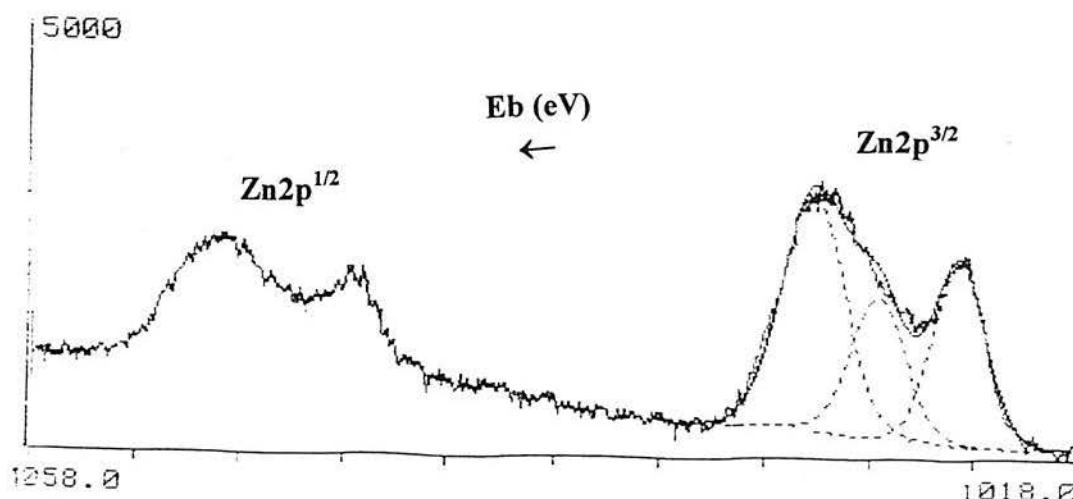


Figura 3.32- Espectro ESCA do elemento zinco presente no filme Ppy/fosfato de zinco antes da decaagem com íons argônio.

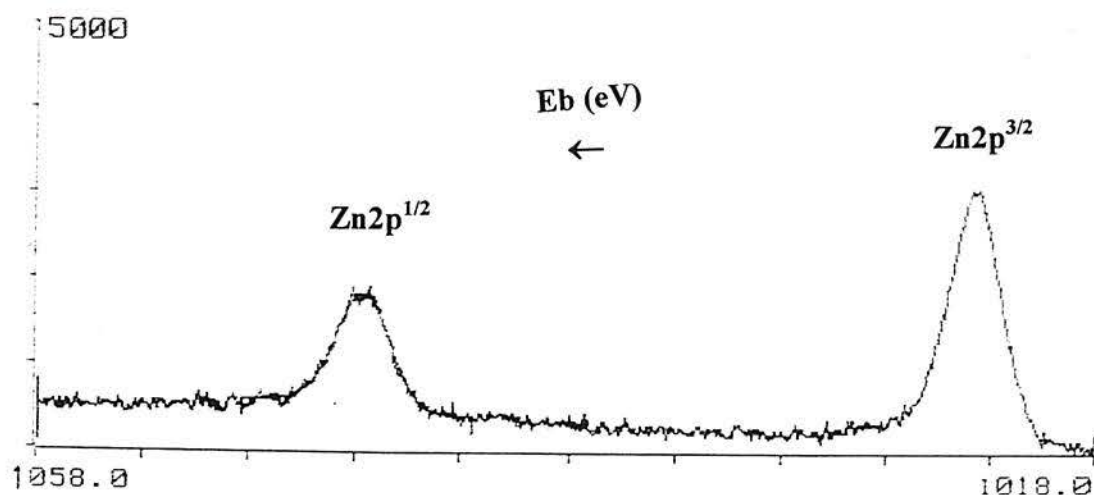


Figura 3.33- Espectro ESCA do elemento zinco presente no filme Ppy/fosfato de zinco depois de 2 horas da decapagem com íons argônio.

De modo análogo ao realizado com os filmes-compósitos Ppy/TiO₂, inicialmente verificou-se a distribuição das partículas do pigmento fosfato de zinco sobre a superfície polimérica antes da decapagem iônica com argônio obtendo-se as relações de intensidade Zn/C, indicativas da quantidade de fosfato de zinco na amostra, mostrados pela Tabela 3.35.

As placas foram cortadas em 3 partes iguais e numeradas de 1 a 3, sendo a parte 1 correspondente à base da placa e, conseqüentemente, a número 3 à parte superior da placa.

Tabela 3.35 - Relação de intensidade Zn/C para o filme-compósito Ppy/fosfato de zinco nas partes 1,2 e 3 antes da decapagem. Filmes sintetizados em salicilato de sódio 1M e 40 g/l de fosfato de zinco no eletrólito (pH 7).

	Amostra 1			Amostra 2		
Parte	1	2	3	1	2	3
Zn/C	0,17	0,14	0,11	0,05	0,08	0,03

Observa-se uma diferença sensível entre as amostras 1 e 2. Como a superfície do polímero não apresenta uma distribuição homogênea do pigmento, provavelmente a diferença

das intensidades Zn/C das amostras seja devido a esta heterogeneidade superficial do pigmento no filme de Ppy.

As amostras 1 e 2 foram decapadas em tempos diferentes e os valores da relação Zn/C da amostra 1 antes e depois de várias decapagens podem ser observados na Figura 3.34. Somente a curva representativa da parte 1 da amostra 1 encontra-se representada de modo a facilitar a visualização do fenômeno.

A parte 1 da amostra 1 foi decapada por 3 horas e meia, 6 horas e meia e 9 horas e meia, obtendo-se relações de Zn/C de 0,04, 0,03 e 0,01, respectivamente.

A parte 2 da mesma amostra foi decapada durante 2 horas e meia, 5 horas e meia e 8 horas e meia, obtendo-se os valores de 0,02, 0,02 e 0,01 para a relação Zn/C, respectivamente, enquanto a parte 3 da amostra 1 foi decapada somente uma única vez por 1 hora e meia obtendo-se um valor de 0,02 para a relação Zn/C.

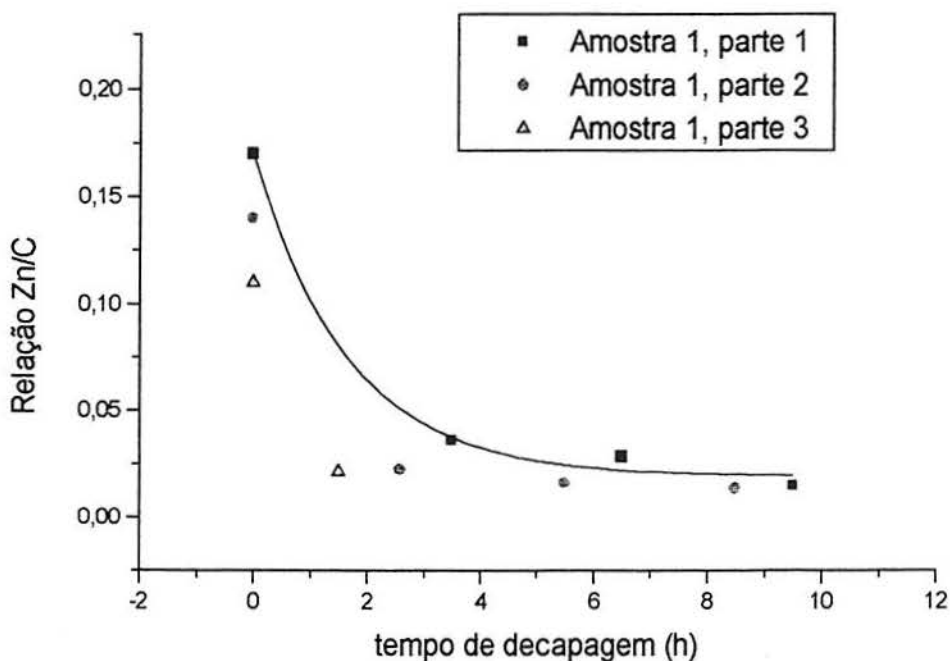


Figura 3.34 – Relação Zn/C da amostra 1 (partes 1, 2 e 3) antes e após uma série de decapagens.

Pelos dados representados na Figura 3.34, observa-se que após aproximadamente 2

horas de decapagem, quando ocorre um decaimento rápido da quantidade de zinco, o teor deste elemento é relativamente estável ao longo do filme polimérico.

Este fato, junto à observação relatada acima na qual, após 2 horas, o sinal do zinco não-condutor desaparece do espectro, faz com que chegue-se à conclusão que o zinco, nas camadas mais inferiores do filme-compósito, encontra-se inserido somente na forma de íon.

A parte 1 da amostra 2 foi decapada durante 1 h, obtendo-se um valor de 0,07 para a razão Zn/C, enquanto que a parte 2 da mesma amostra foi decapada por 30 minutos e a parte 3 durante 15 minutos, obtendo-se valores para a relação Zn/C de 0,03 para ambos.

Outras amostras foram analisadas e sofreram decapagem iônica durante 15 minutos, observando-se um leve aumento na quantidade de zinco em relação à camada superficial do polímero. Este aumento da quantidade de pigmento, após pequenos tempos de decapagem, também foi observado para o filme-compósito Ppy/TiO₂.

Supondo que a velocidade de decapagem é da ordem de aproximadamente 2,5 micrômetros por hora de decapagem, baseado nas mesmas considerações feitas anteriormente para as decapagens do filme-compósito Ppy/TiO₂, um esquema da distribuição do pigmento ao longo da espessura do filme polimérico é representado na Figura 3.35.

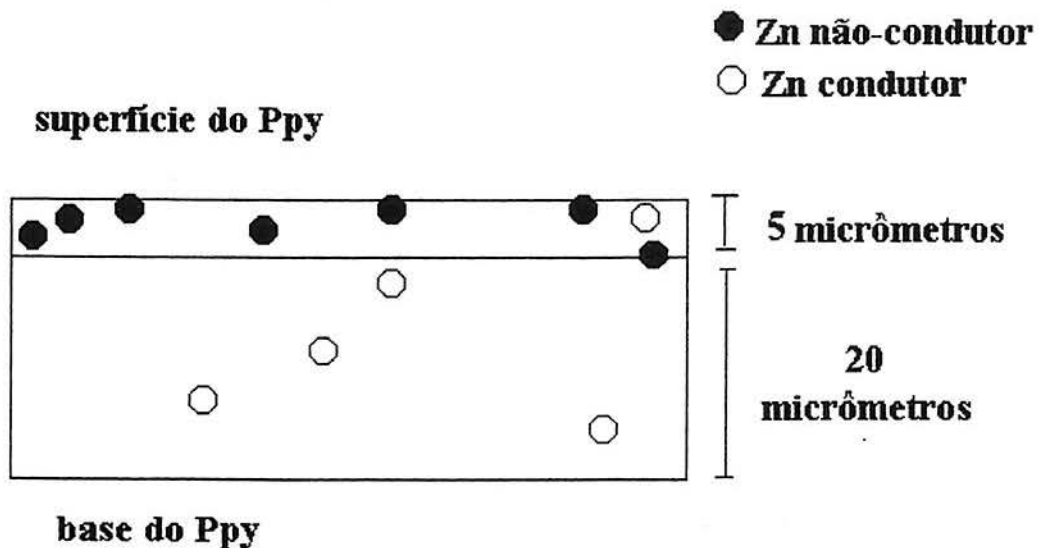


Figura 3. 35 – Esquema representativo da distribuição da partícula de fosfato de zinco, a partir do sinal de zinco, ao longo da espessura do Ppy sintetizado em meio salicilato de sódio 1 M.

A evidência experimental obtida através de polimerizações realizadas alterando-se o tempo de polimerização de 10 para 20 minutos, sem observação no grau de incorporação do

pigmento fosfato de zinco, leva a supor que o Zn, na forma de íon, realmente se distribua uniformemente ao longo da superfície polimérica e o Zn sólido como fosfato de zinco, encontrado somente na porção superior do filme-compósito, deva ser incorporado em todas as amostras de forma semelhante.

CONCLUSÃO

Capítulo 4

Através deste trabalho, foi possível sintetizar filmes-compósitos de Ppy com os pigmentos TiO_2 e fosfato de zinco. Os resultados obtidos permitem chegar às seguintes conclusões:

* A incorporação de pigmentos ao Ppy é grandemente favorecida pela agitação do meio eletrolítico e não há incorporação significativa devido ao fenômeno da eletroforese.

* O aumento da concentração dos pigmentos TiO_2 e fosfato de zinco na solução eletrolítica aumenta a concentração dos mesmos na matriz de Ppy até um certo valor, a partir do qual ocorre a saturação do mesmo no filme de Ppy.

* A adição do pigmento TiO_2 , mesmo em grande quantidade, e a agitação da solução eletrolítica não alteram a eficiência de corrente de eletropolimerização do pirrol. Portanto, para a síntese dos filmes-compósitos de Ppy/ TiO_2 com alta eficiência de corrente, as densidades de corrente entre 2 e 5 mA/cm^2 são as mais adequadas.

* O meio eletrolítico ácido oxálico 0,1 M permite uma maior incorporação de TiO_2 ao Ppy em relação ao meio eletrolítico KNO_3 0,1 M, tendo-se alcançado até 14% em peso de TiO_2 neste meio.

* Utilizando como meio eletrolítico o KNO_3 0,1 M, observou-se uma elevação no grau de incorporação do TiO_2 ao Ppy ao aumentar-se o tempo de polimerização de 10 para 20 minutos. Assim, pode-se afirmar que a incorporação do TiO_2 é facilitada pelo aumento da espessura do filme polimérico e, conseqüentemente, da rugosidade do mesmo. Porém, tempos maiores que 20 minutos não alteram significativamente o grau de incorporação do pigmento.

- * Meios eletrolíticos na concentração de 0,001 M produzem filmes-compósitos de baixa espessura e de má qualidade.
- * No filme-compósito Ppy-TiO₂, o TiO₂ é encontrado principalmente na porção superior da matriz polimérica de Ppy, sendo porém também encontrado no interior do filme.
- * Por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotoelétrons X observa-se uma distribuição superficial bastante homogênea do TiO₂ no filme de Ppy, diminuindo o número de poros no filme de Ppy.
- * A presença do TiO₂ no filme de Ppy melhorou as propriedades anticorrosivas do Ppy, conforme mostraram os ensaios de névoa salina, perda de massa e impedância eletroquímica realizados em solução NaCl 3,5%.
- * O pigmento fosfato de zinco interfere na reação de polimerização do pirrol em determinados meios, concentrações e valores de pH. Não há formação, ou muito pouca, de Ppy nos meios ácido oxálico e tosilato de sódio em presença deste pigmento.
- * Dos meios eletrolíticos testados, o salicilato de sódio foi o único onde observou-se quantidade considerável de incorporação do pigmento fosfato de zinco ao Ppy, obtendo-se um índice máximo de incorporação do pigmento, na sua forma sólida, em torno de 10%.
- * A diminuição da granulometria do pigmento à metade do seu tamanho original não possibilitou um aumento no grau de incorporação do pigmento fosfato de zinco ao filme de Ppy, provavelmente devido à mudança de cargas elétricas da superfície e absorção de moléculas de água e/ou dióxido de carbono pelo mesmo.
- * Observou-se, através das análises quantitativas dos elementos Zn e PO₄ e de espectroscopia de fotoelétrons X (XPS), que o pigmento fosfato de zinco é incorporado de 2 maneiras ao Ppy: uma na sua forma sólida, que é encontrada na parte superior do filme-compósito, e outra na forma de contra-íon, ao longo de toda a matriz polimérica, após uma troca de íons entre o dopante (íon salicilato) e o pigmento (íon zinco).

* Observou-se uma distribuição superficial heterogênea do pigmento fosfato de zinco no filme de Ppy por microscopia eletrônica de varredura e também por espectroscopia de fotoelétrons X.

* Pelos ensaios de perda de massa, curvas do potencial de corrosão versus tempo, névoa salina e espectroscopia de impedância eletroquímica, os filmes-compósitos de Ppy/fosfato de zinco apresentaram resultados melhores, quanto às propriedades protetoras, em relação ao filme de Ppy em ausência do pigmento.

* Pelos ensaios de névoa salina, realizados entre 5 e 24 horas, aliados aos ensaios de perda de massa, pode-se sugerir que o pigmento fosfato de zinco age de forma a passivar o metal ao entrar em contato com a solução de NaCl. Esta evidência é bastante pronunciada nas primeiras 24 horas para ambos os ensaios, tanto pela inalteração da área que apresenta corrosão (entre 5 e 24 horas), quanto pela grande diferença de perda de massa (em quantidade de ferro) entre os filmes de Ppy e Ppy/fosfato de zinco após 24 horas. sendo atacado.

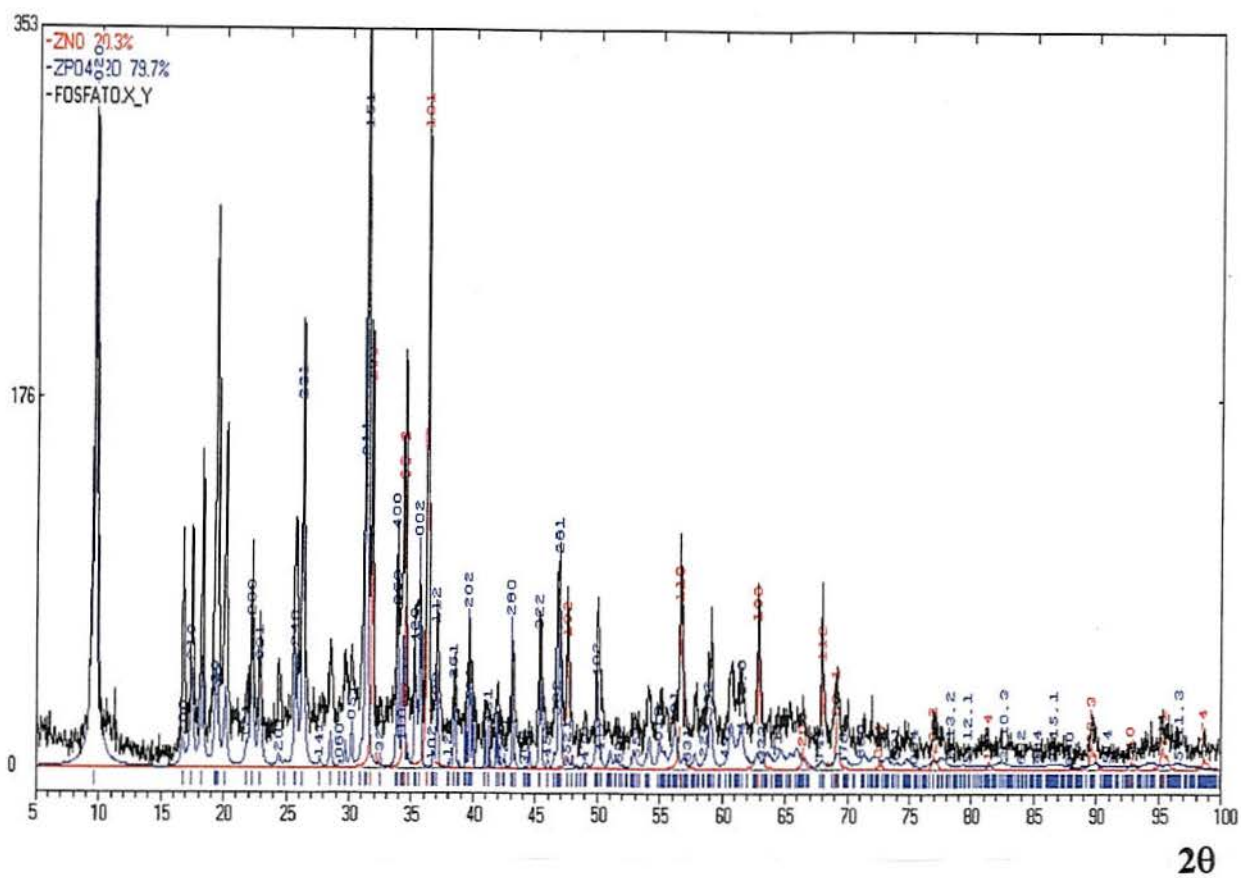
* A distribuição heterogênea do pigmento fosfato de zinco, na sua forma sólida, na superfície do polímero pode estar impedindo sua ação passivante de maneira mais eficaz.

* Conforme os ensaios de perda de massa em solução NaCl 3,5%, filmes de Ppy dedopados, tanto em presença do pigmento TiO_2 , quanto do pigmento fosfato de zinco, mostraram melhores propriedades protetoras para o aço 1010 em relação aos mesmos filmes não dedopados.

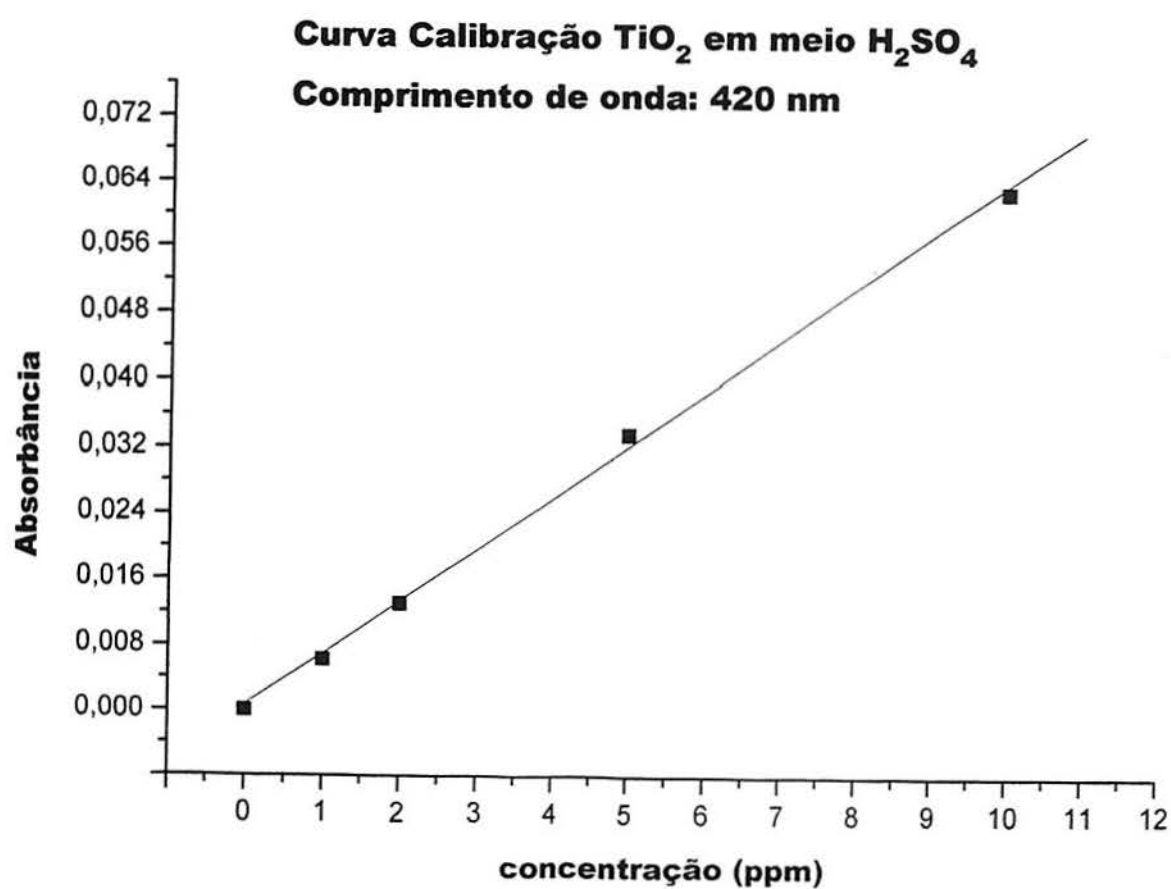
* Pelas análises de espectroscopia de infra-vermelho não foi possível detectar diferenças nos espectros dos filmes-compósitos Ppy/ TiO_2 e Ppy/fosfato de zinco em relação aos filmes de Ppy sintetizado nos respectivos meios eletrolíticos. Há apenas, nos espectros dos filmes-compósitos Ppy/fosfato de zinco, uma interferência nas bandas de baixo número de onda.

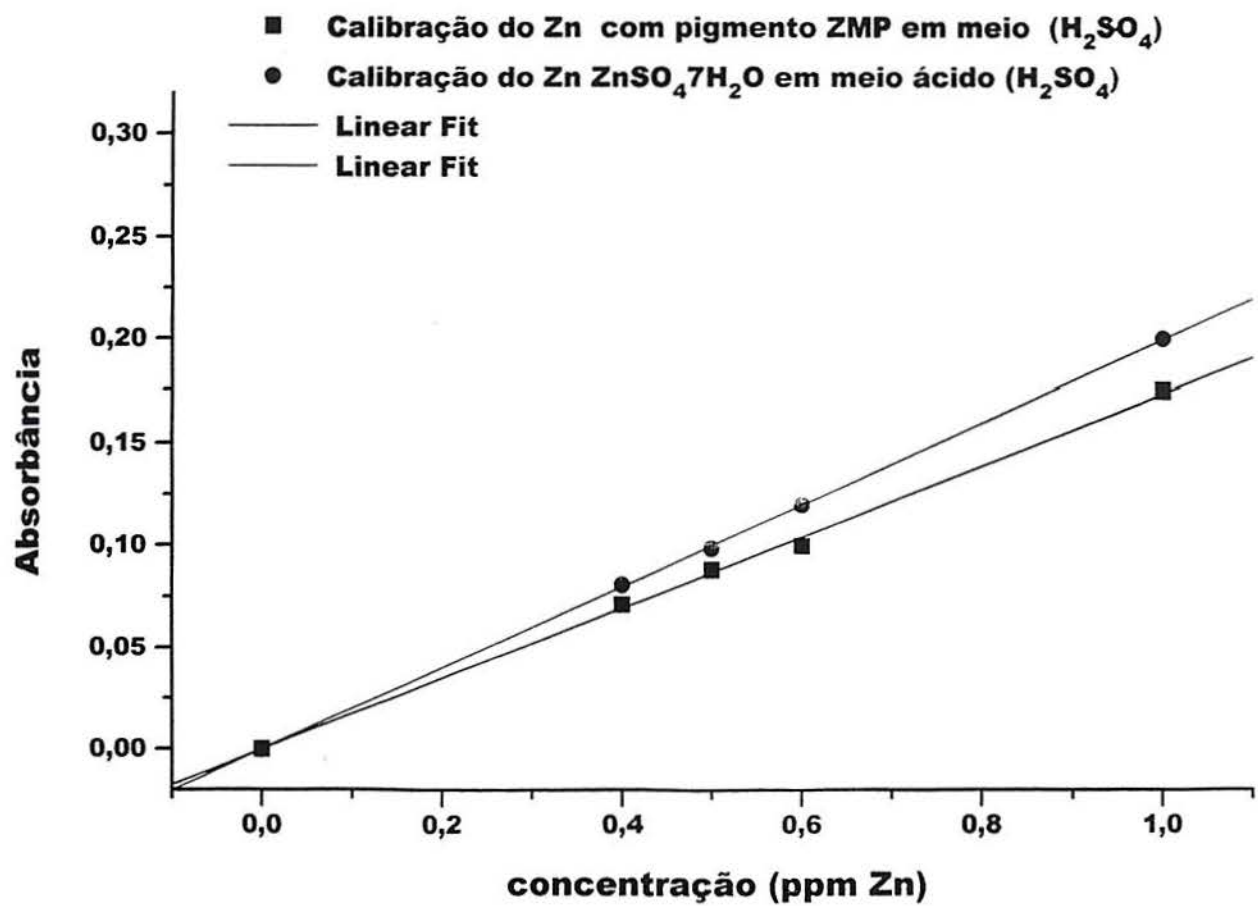
Concluindo, os resultados obtidos mostraram que para a eletrodeposição do Ppy com os pigmentos TiO_2 e fosfato de zinco sobre o aço 1010 é necessária uma seleção adequada das condições de síntese dos mesmos.

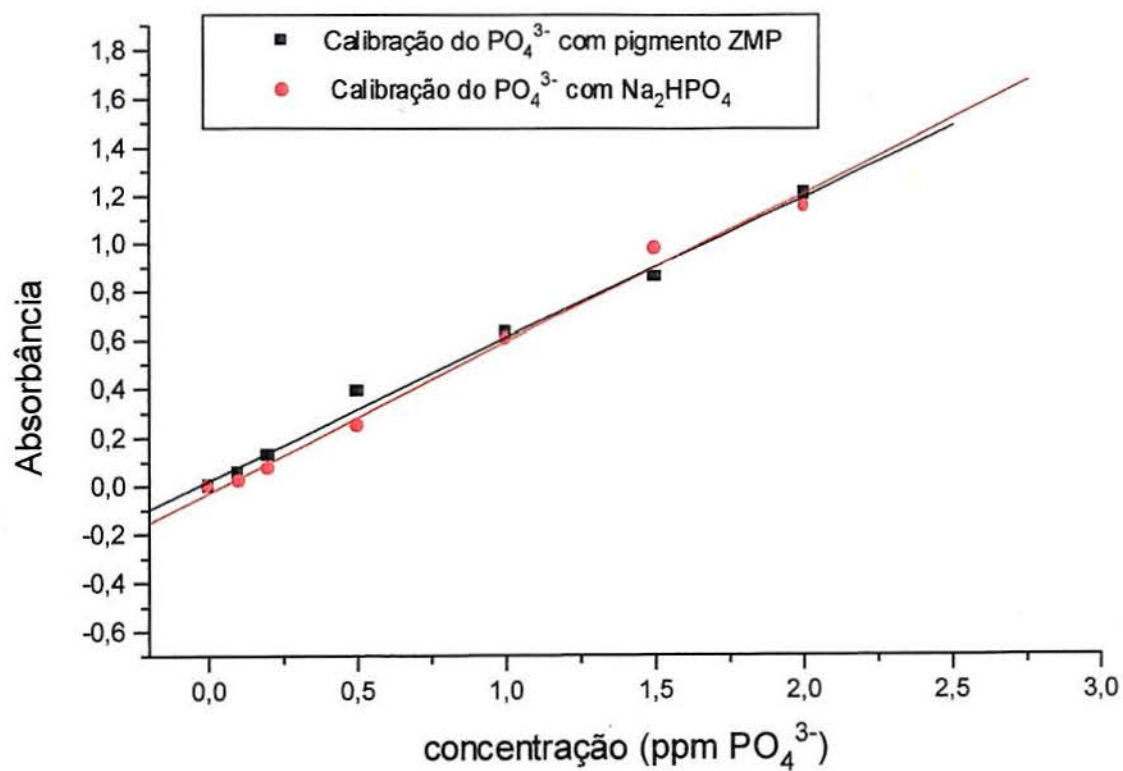
A síntese de filmes-compósitos de Ppy/TiO₂ e Ppy/fosfato de zinco é um processo viável para a utilização como revestimentos de proteção contra a corrosão do aço, podendo substituir com vantagem as camadas de fosfato de zinco sobre aço 1010.

Difratometria de Raio X do pigmento fosfato de zinco

Curva de calibração do TiO₂ em meio ácido sulfúrico



Curva de Calibração do Zinco em meio ácido sulfúrico

Curva de calibração do fosfato em meio ácido sulfúrico

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WEST, J.M.: *Electrodeposition and Corrosion Processes* Cap.6 pág.138-160 Van Nostrand Reinhold Company, London (1971).
2. SHREIR, L. L. : *Corrosion Control* V.2 Cap.11 e 18.3 Newnes Butterworths, London (1976).
3. TURGOOSE, S.: *Chemical Inhibitors for Corrosion Control* B.G.Clubey (Ed.), Royal Soc. Chem, Manchester (1990).
4. GENIÈS, E.M.; PIERRE, G.; SANTIER, C.; TSINTAVIS, C. Patente Francesa N° EN 8 307 958 (1983).
5. NEAGLE, D.; BITHIHN, R.: *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 983.
6. GENIÈS, E.M.; LAPKOWSKI, M.; SANTIER, C.; VIEIL, E.: *Synthetic Metals* **18** (1987) 631.
7. DUEK, E. R.; De PAOLI, M-A.; MASTRAGOSTINO, M.: An Electrochromic Device Based on Polyaniline and Prussian Blue *Advanced Materials* **4** (1992) 287.
8. OTERO, T.F.; ANGULO, E.; RODRIGUEZ, J.; SANTAMARIA, C.: Electrochemomechanical Properties from a Bilayer: Polypyrrole/Non-Conducting and Flexible Material – Artificial Muscle *Journal of Electroanalytical Chemistry* **341** (1992) 47.
9. TRIVERDI, D.C.; DHAWAN, S.K.: Antiestatic Applications of Conducting Polyaniline *Polymers for Advanced Technologies* **4** (1993) 335-340.

10. TSUKAMOTO, J.; OHIGASHI, H.; MATSUMARA, K.; TAKAHASHI, A.: *Synthetic Metals* **4** (1982) 177.
11. KOST, K.M.; BARTAK, D.E.; KAZEE, B.; KUWANA, T.: *Analytical Chemistry* **60** (1988) 2379-2384.
12. LENZ, D.M.: *Polianilina- Um polímero Condutor Eletrônico e sua Aplicabilidade na Metalização de Polímeros Convencionais - Dissertação de Mestrado* PPGEM - UFRGS – Porto Alegre – Brasil (1995) 117 páginas.
13. FERREIRA, C.A.: *Electrosynthese de Couches de Polypyrrole sur electrodes de Fer et de Zinc. Application a la protection des metaux - Tese de Doutorado* Université Paris 7 - França (1991) 176 páginas.
14. SITARAM, S.P.; STOFFER, J.O.; O'KEEFE, T.J.: Application of Conducting Polymers in Corrosion Protection *Conducting Polymers for Corrosion Protection* **69** (1997) 65-69.
15. WESSLING, B.: Passivation of Metals by Coating with Polyaniline: Corrosion Potential Shift and Morphological Changes *Advanced Materials* **6** (1994) 226-228.
16. SCHAUER, T.; JOOS, A.; DULOG, L.; EISENBACH, C.D.: Protection of Iron Against Corrosion with Polyaniline Primers *Progress in Organic Coatings* **33** (1998) 20-27.
17. LU, W-K; EISENBAUMER, R.L.; WESSLING, B.: Corrosion Protection of Mild Steel by Coatings Containing Polyaniline *Synthetic Metals* **71** (1995) 2163-2166.

18. WESSLING, B.: Corrosion Prevention With an Organic Metal (Polyaniline): Surface Ennobling, Passivation, Corrosion Tests Results *Anais Eurocoat 97* (1997) 85-101.
19. TROCH-NAGELS, G.; WINAND, R.; WEYMEERSCH, A., RENARD, L.: Electron Conducting Organic Coating of Mild Steel by Electropolymerization *Journal of Applied Electrochemistry* **22** (1992) 756-764.
20. DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K.K.; GARDINI, G.P.: *Journal of Chemical Society Chemical Communications* (1979) 635.
21. SCHIRMEISEN, M.; BECK, F.: Electrocoating of Iron and Other Metals with Polypyrrole *Journal of Applied Electrochemistry* **19** (1989) 401-409.
22. PERES, R.C.D.; PERNAUT, J.M.; De PAOLI, M-A.: Polypyrrole/Dodecylsulfate: Effects of Different Synthesis Conditions *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **29** (1991) 225-231.
23. WARREN, L.F.; ANDERSON, D.P.: *Journal of Electrochemical Society* **134** (1987) 101-105.
24. MENGOLI, G.; MUNARI, M. T.; BIANCO, P.; MUSIANI, M.M.: Anodic Synthesis of Polyaniline Coatings onto Fe Sheets *Journal of Applied Polymer Science* **26** (1981) 4247-4257.
25. ARMES, S.P.: Optimum Reaction Conditions for the Polymerization of Pyrrole by Iron (III) Chloride in Aqueous Solution *Synthetic Metals* **20** (1987) 365-371.

26. STREET, G.B.: *Handbook of Conducting Polymers* T.A. Skotheim (Ed.) Vol. 1, Cap. 8, p. 265-291 Marcel Dekker, New York (1986).

27. GENIÈS, E.M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C.: Polyaniline: A Historical Survey *Synthetic Metals* **36** (1990) 139-182.

28. DIAZ, A.F.; BARGON, J.: *Handbook of Conducting Polymers* T.A. Skotheim (Ed.) Vol. 1, Cap. 3, p. 81-115 Marcel Dekker, New York (1986).

29. NAZZAL, A.L.; STREET, G.B.; WYNNE, K.J.: *Molecular Crystal and Liquid Crystals* **125** (1985) 303.

30. KANATZIDIS, M.G.: Conductive Polymers *Chemical Engineering* **65** (1990) 36.

31. BECK, F.; MICHAELIS, R.: Strongly Adherent, Smooth Coatings of Polypyrrole Oxalate on Iron *Journal of Coatings Technology* **64** (1992) 59-67.

32. BABU, G.N.K.R.; MURALIDHARAN, V.S.; VASU, K.I.: *Plating and Surface Finishing* (5) (1991) 126-132

33. SUZUKI, Y.; ASAI, O.: Adsorption-Codeposition Process of Al₂O₃ particles onto Ag-Al₂O₃ Dispersion Films *Journal of Electrochemical Society* **134** (1987) 1905-1910.

34. BECK, F.; DAHLHAUS, M.; ZAHEDI, N.: Anodic Codeposition of Polypyrrole and Dispersed TiO₂ *Electrochimica Acta* **37** (1992) 1265-1272.
35. HOLDCROFT, S.; FUNT, B.L.: *Journal of Electroanalytical Chemistry* **240** (1988) 87.
36. YONEYAMA, H.; SHOJI, Y.; KAWAI, K.: Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Films Containing Metal Oxide Particles *Chemistry Letters* (1989) 1067-1070.
37. KAWAI, K.; MIHARA, N.; KUWATABA, S.; YONEYAMA, H.: Chemical Synthesis of Polypyrrole Films Containing TiO₂ Powder Particles *Journal of Electrochemical Society*. **137** (1990) 1793-1796.
38. KUWABATA, S., KISHIMOTO, A.; TANAKA, T.; YONEYAMA, H.: Electrochemical Synthesis of Composite Films of Manganese Dioxide and Polypyrrole and their Properties as an Active Material in Lithium Secondary Batteries *Journal of Electrochemical Society* **141** (1994) 10-15.
39. YONEYAMA, H.; SHOJI, Y.: *Journal of Electrochemical Society* **137** (1990) 3826-3830.
40. *Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia* São Paulo: Abrafati (Ed.), vol. 1, p.455 (1993).
41. FUNCKE, W.: *Journal of Coatings Technology* **55** (1983) 31-38.

42. RODICA, G.; CUCU, O. TUGEARU, D.; MATEEAS, F.: Nouvelle Approche de la Relation entre la Structure Pigmentaire et les Caracteristiques Filmogenes des Peintures Sechant et les à UV *Anais Eurocoat 97* (1997) 121-130.
43. DEPIREUX, J.; PIENS, M.: Comportement Electrochimique des Pigments Chromates et Phosphates par Interpretation des Diagrammes d'Impedance *Anais Eurocoat 97* 183-201.
44. GLUGLIELMI, N.: Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths *Journal of Electrochemical Society* **119** (1972) 1009.
45. BECK, F.; DAHLHAUS, M.: Characterization of Anodically Formed Polypyrrole/Tungsten Trioxide Composites *Journal of Applied Electrochemistry* **23** (1993) 781-789.
46. PARKS, G.A.: *Chemical Review* **65** (1965) 177.
47. SAUTTER, F.K.: *Journal of Electrochemical Society* **110** (1963) 557.
48. HORNBY, M.R.: The Importance and Measurement of the Particle Size of Titanium Dioxide with Respect to Coatings Application *Fifteenth International Conference in Organic Coatings - Science and Technology* p. 431-447, Angelos V. Patsis, (1989).
49. DAHLHAUS, M.; BECK, F.: Characterization of Anodically Formed Polypyrrole/Tungsten Trioxide Composites *Journal of Applied Electrochemistry* **23** (1993) 957-965.

50. CAMALET, J-L.: *Electrodeposition de Films de Polyaniline sur Electrode de Fer et Zinc. Caractérisation et évaluation de leurs propriétés anticorrosion - Tese de Doutorado* Université Paris 7 - França (1996) 305 páginas
51. PETITJEAN, J.; AEIYACH, S.; LACROIX, J.C.; LACAZE, P.C.: *Ultra Fast Electropolymerization of Pyrrole in aqueous Media on Oxidables Metals in a One Step Process – Journal of Electroanalytical Chemistry*, submetido.
52. IVES, D.J.G.; JANZ, G.J.: *Reference Electrodes - Theory and Practice* p. 205-207 Academic Press Inc., New York (1969).
53. DOMENECH, S.C.: *Estudo da Incorporação de Pigmento TiO₂ a Filmes de Polipirrol Sintetizados por Método Eletroquímico sobre Substratos de Aço Carbono AISI 1010* Dissertação de Mestrado - PPGEM/UFRGS - Porto Alegre – Brasil (1997) 104 páginas.
54. VOGEL, A.I.: *Química Analítica Cuantitativa* Editorial Kapelusz, vol.2 p. 907-909 Buenos Aires, Argentina (1969).
55. CHRISTIE, A.B.: *Methods of Surface Analysis - Techniques and Applications*, Cambridge University Press, p.126-168 Grã-Bretanha (1989).
56. GABRIELLI, C.: *Measures D'Impedance Appliquées à l'Electrochimie – Cours Théorique – Paris 6* (1998).
57. RAMMELT, U.; REINHARD, G.: *Progress in Organic Coatings*, **21** (1991) 205-226.
58. DESLOUIS, C.; MUSIANI, M.M.; TRIBOLLET, B.; VOROTYNTSEV, M.: Comparison of the AC Impedance of Conducting Polymer Films Studied as Electrode-Supported and Freestanding Membranes *Journal of Electrochemical Society* **142** (1995) 1902-1908.

59. HAASE, V.; BECK, F.: Electrodeposition of N-Substituted Polypyrroles on Iron and the CIPL Strategy *Electrochimica Acta* **39** (1994) 1195-1205.
60. De PAOLI, M-A.; WALTMAN, R.J.; DIAZ, A.F.; BARGON, J.: *Journal of Polymer Science: Chem. Edn.* **23** (1985) 1687.
61. KANG, E.T.; NEOH, K.G.; ONG, Y.K.; TAN, K.L., TAN, B.T.G.: *Macromolecules* **24** (1991) 2822-2828.
62. STREET, G.B.; CLARKE, T.C.; KROUNBI, M.; KANAZAWA, K.; LEE, V.; PFLUGER, P.; SCOTT, J.C.; WEISER, G.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **83** (1982) 253-264.
63. NOVÁK, P.: *Electrochimica Acta* **37** (1992) 1227-1237.
64. SCHULTZ, M.E.R.: *Processo de Metalização de Termoplásticos Utilizando um Polímero Condutor Eletrônico: o Polipirrol – Dissertação de mestrado – PPGEM- UFRGS – Porto Alegre – Brasil* (1996) 97 páginas.
65. GONZÁLEZ-ELIPE, A.R.; SANZ, J.M.; FERNANDEZ, A.; ESPINÓS, J.P.; Chemical Changes in Titanate Surface Induced by Ar⁺ Ion Bombardment MUNNERA, G.: *Surface and Interface Analysis* **19** (1992) 286-290.
66. OHLWEILLER, O.A.: *Química Analítica Quantitativa* Livros Técnicos e Científicos (Ed.) vol.3, p. 746,.Rio de Janeiro-Brasil (1976).
67. SAUNDERS, B.R.; MURRAY, K.S.; FLEMING, R.J.; CERVINI, R.; ALLEN, N.S.: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* John Wiley & Sons (Ed.) vol. 3, Cap. 12, p. 633-676 West Sussex, Inglaterra (1997).
68. LEBLANC, O.: Profitable Application of Research and Development for Novel Anticorrosive Pigments *Journal of the Oil and Colour Chemists Association* **6** (1990) 231-245.

69. STÜLP, S.: *Estudo da Inibição da Corrosão do Zinco com Aplicação de Polímero Condutor Através de Técnicas Eletroquímicas – Dissertação de mestrado – PPGEM – UFRGS – Porto Alegre – Brasil 1998, 102 páginas.*
70. BACHIR, Z.: *Obtention des Films de Polypyrrole en Milieux Aqueux ou Organique par oxydation Electrochimique du Pyrrole sur des Surfaces de Zinc Modifiés et Evaluation de leurs Propriétés Anticorrosion en Milieu NaCl – Tese de Doutorado – Université Paris 7 – França (1998) 159 páginas.*