



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO DE FILMES AUTOSSUSTENTADOS
DE POLIANILINA NA PROTEÇÃO ANÓDICA DE METAIS**

Diocleciano Junqueira

143156

Professor Orientador: Álvaro Meneguzzi

Junho de 2010

DIOCLECIANO JUNQUEIRA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO DE FILMES
AUTOSSUSTENTADOS DE POLIANILINA NA PROTEÇÃO
ANÓDICA DE METAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Materiais da Escola de Engenharia da
UFRGS.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

PORTO ALEGRE

2010

Aos meus pais, Arnaldo e Edeli...

...que sempre lutaram pelo meu sucesso e pela minha felicidade, que me ensinaram o significado de respeito, dignidade e gratidão. E que sempre estiveram ao meu lado, em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, que se iniciou no dia em que nasci. E em especial a algumas pessoas:

Aos meus pais, pelo amor e apoio incondicionais.

A todos os meus professores, pela generosidade em transmitir seus conhecimentos, em especial ao professor Álvaro pela orientação neste trabalho.

À Tati, pela paciência, pelo carinho e por dividir comigo os momentos bons e os ruins dessa etapa.

Aos amigos do apartamento 208 pelas gargalhadas diárias.

Aos colegas da Engenharia de Materiais, pela amizade e companheirismo. Eles que, junto comigo, irão dominar o mundo.

ÍNDICE

RESUMO	5
1. INTRODUÇÃO.....	6
2. OBJETIVOS.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1 O fenômeno da corrosão.....	9
3.2 Formas de proteção contra a corrosão	11
3.2.1 <i>Efeito barreira</i>	11
3.2.2 <i>Inibidores de corrosão</i>	12
3.2.3 <i>Proteção catódica</i>	12
3.2.4 <i>Proteção anódica</i>	13
3.3 Os Polímeros Intrinsecamente Condutores	14
3.4 Os PIC na proteção contra a corrosão	16
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	19
4.1 Síntese do polímero	19
4.2 Obtenção da tinta.....	20
4.3 Os eletrodos	20
4.4 Caracterização da tinta.....	21
4.5 Ensaios eletroquímicos	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 Caraterização da tinta	22
5.1.1 <i>FT-IR</i>	22
5.1.2 <i>Raman</i>	24
5.1.3 <i>Espessura do Filme</i>	25
5.2 Ensaios eletroquímicos	25
5.2.1 <i>Voltametria cíclica</i>	25
5.2.2 <i>Potencial de circuito aberto (OCP)</i>	27
6. CONCLUSÃO	30
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	31
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

RESUMO

A corrosão dos metais é um problema de grande importância econômica para os governos e empresas, atualmente. Por isso, há uma elevada demanda em se encontrar soluções simples, baratas e sustentáveis que eliminem ou, ao menos, minimizem os gastos causados pela deterioração de equipamentos e estruturas metálicas. Alguns metais apresentam uma característica interessante, que é a capacidade de formar um filme de óxido compacto, impermeável e aderente à superfície: a chamada passivação. Este trabalho se propõe a estudar a possibilidade de estimular a passivação através de um revestimento protetor ativo (proteção anódica), produzido a partir da polianilina (PAni), um polímero condutor de eletricidade, em seu estado oxidado e desprotonado. A PAni foi solubilizada em clorofórmio com auxílio do plastificante 4-cloro-3-metil-fenol (CMF) e aplicada sobre eletrodos de aço inox AISI 304. Foram realizados testes de Espectroscopia de Infravermelho e Raman, para caracterizar a tinta, e ensaios de Voltametria Cíclica e Potencial de Circuito Aberto para verificar o comportamento eletroquímico dos eletrodos em uma solução de H_2SO_4 4M. Os resultados mostraram que o CMF permitiu a solubilização da PAni sem alterar suas características químicas. A tinta promoveu a elevação do potencial de circuito aberto do sistema, possibilitando a sua utilização na proteção contra a corrosão de metais passiváveis.

Palavras chave: corrosão; polianilina; passivação; metais; tinta.

1. INTRODUÇÃO

Existe uma classe de polímeros, muito estudada na atualidade, que se destaca devido às suas propriedades elétricas, podendo atingir valores de condutividade da mesma ordem de metais como ferro, cobre, etc. Estes materiais são conhecidos como polímeros intrinsecamente condutores (PIC) e, dentre eles, os mais conhecidos são a polianilina (PAni), o polipirrol (PPy), o poli-diamino-naftaleno (PDAN) e o politiofeno (PTF).

Os PIC foram descobertos há cerca de 30 anos (1), tendo seus descobridores sido premiados no ano 2000 com o prêmio Nobel de química. Desde então, diversas oportunidades de aplicação vêm sendo estudadas para estes polímeros, especialmente na área de microeletrônica, sensores, barreiras de proteção eletromagnética (2), entre outros. Estes polímeros apresentam cadeias com insaturações conjugadas, podem ser sintetizados por via química ou eletroquímica, em geral apresentam reação redox reversível, boa estabilidade ambiental e são produzidos a partir de monômeros relativamente baratos. Devido à sua condutividade elétrica e à reversibilidade das suas reações de oxi-redução, pode-se sugerir a sua utilização como camada protetora ativa para metais passiváveis, estimulando a formação ou a manutenção da camada de óxidos passivantes sobre a superfície dos mesmos.

As poliaminas são uma das famílias de PIC mais comuns, sendo seu principal representante a PAni. Este polímero apresenta todas as características já mencionadas, inerentes à maior parte dos PIC, entretanto, apresenta uma deficiência no que diz respeito ao fato de ser praticamente insolúvel na maioria dos

solventes conhecidos. Isto se torna um empecilho na sua utilização como resina solúvel (*binder*) na fabricação de tintas e a maioria dos trabalhos encontrados na literatura relata o seu uso como carga ou pigmento em formulações de tintas, ou mesmo a produção de filmes de PANi por via eletroquímica, depositando-os diretamente sobre o substrato a proteger.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo confirmar o fenômeno da proteção anódica em metais proporcionada por filmes de PANi auto-sustentados, onde a PANi é a resina principal da tinta (*binder*).

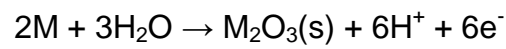
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O fenômeno da corrosão

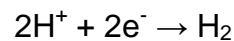
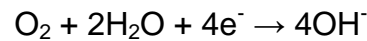
A corrosão é o processo, governado pela termodinâmica, no qual os metais passam do seu estado metálico (reduzido) para a sua forma oxidada. Ela pode ser vista como o inverso da metalurgia extrativa, processo no qual quantidades consideráveis de energia são gastas para extrair e purificar um metal a partir do seu minério. Por exemplo, a energia que pode ser obtida da oxidação de 1 mol (55,85 g) de ferro puro para γ -FeOOH é de 81 kcal, suficiente para manter acesa uma lâmpada de 100 W por aproximadamente uma hora. Então, pode-se dizer que é praticamente impossível parar por completo um processo termodinamicamente tão favorável como este. Estima-se que o custo anual da corrosão e o seu controle para um país desenvolvido seja de, aproximadamente, 3 a 4% do seu Produto Interno Bruto. Para o Brasil, por exemplo, essa soma chegaria a 120 bilhões de reais por ano para 2009 (3, 4).

Uma célula de corrosão eletroquímica é um sistema que compreende um cátodo, local onde ocorrem as reações de redução, ligado fisicamente a um ânodo, onde ocorrem as reações de oxidação e um eletrólito, com o qual ambos têm contato, com elétrons migrando do ânodo para o cátodo através do substrato metálico, cátions migrando do ânodo para o cátodo através do eletrólito e ânions no sentido contrário, mantendo, assim, o balanço das cargas (5).

O metal oxidado pode dar origem a formas iônicas solúveis ou compostos insolúveis, de acordo com as reações a seguir (5, 6):



As reações de redução dependem das condições ambientais e, usualmente, são as seguintes:



A Figura 1 mostra esquematicamente o processo corrosivo e os fatores imprescindíveis para que a corrosão ocorra: eletrólito, regiões catódica e anódica e o contato elétrico entre elas.

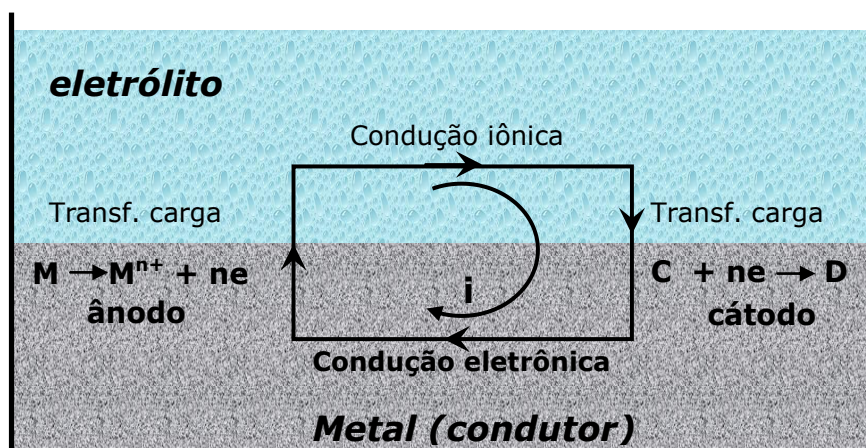


Figura 1 – Representação esquemática do processo de corrosão (7).

É importante notar que a taxa de corrosão pode ser reduzida diminuindo-se a velocidade de algum dos três processos citados: as reações de oxidação, de redução ou a velocidade de migração dos íons no eletrólito (i.e., condutividade elétrica) (5).

3.2 Formas de proteção contra a corrosão

Conforme mencionado anteriormente, a prevenção da corrosão é um fator de grande importância econômica atualmente e, por isso, buscam-se diversas alternativas para combatê-la. Estas se dividem, basicamente, em três grandes grupos: o chamado efeito barreira, a proteção catódica e a proteção anódica.

3.2.1 Efeito barreira

A forma mais comum, e talvez a mais simples, de evitar a corrosão é o chamado “efeito barreira”. Ele consiste em suprimir o contato do eletrólito com o substrato metálico, impedindo, assim, a migração dos íons entre cátodo e ânodo. Para isso, utilizam-se os mais diversos tipos de revestimentos cerâmicos, poliméricos ou metálicos. De uma forma simplificada, o efeito barreira é representado pela Figura 2.

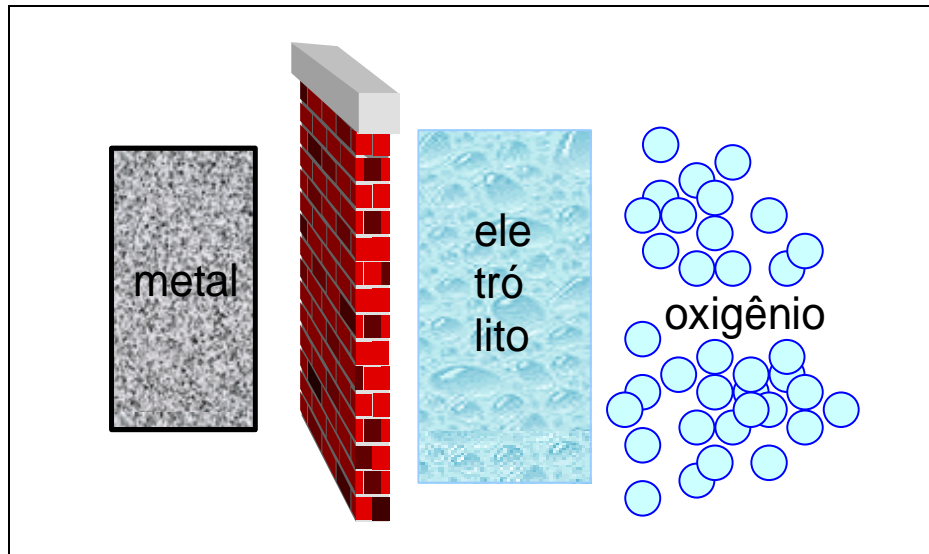


Figura 2 – Diagrama esquemático do “efeito barreira” (8).

3.2.2 Inibidores de corrosão

São substâncias ou misturas de substâncias que, em concentrações adequadas no eletrólito, reduzem ou até mesmo param o processo corrosivo, eliminando o oxigênio livre da solução.

3.2.3 Proteção catódica

A proteção catódica é um método de prevenção da corrosão que foi utilizado pela primeira vez em 1824 por Humphrey Davy, que fixou pedaços de zinco sobre o casco dos navios. No Brasil, a técnica é utilizada desde a década de 60 pela Petrobrás (9). O princípio é ligar o objeto a proteger a um metal que funcione como

ânodo e se corroa, protegendo o objeto. Também pode funcionar pela aplicação externa de um potencial que mantenha o objeto como cátodo em relação a outro objeto que atuará como ânodo.

3.2.4 *Proteção anódica*

A técnica de proteção anódica vem sendo utilizada para combater a corrosão dos metais desde 1954, quando Edeleanu primeiramente demonstrou a viabilidade da proteção anódica. As vantagens primárias da proteção anódica são a sua aplicabilidade a meios altamente corrosivos e a necessidade de correntes muito baixas para sua manutenção. Entretanto, esta técnica não é tão amplamente utilizada devido ao custo e complexidade dos equipamentos elétricos necessários (10).

Esta forma de proteção baseia-se na formação de uma película protetora, composta por óxidos metálicos. Ela é normalmente produzida através da aplicação de corrente anódica externa, a qual provoca uma polarização anódica, passivando o metal (6). No entanto, diferentemente da proteção catódica, a proteção anódica só é aplicável aos metais capazes de formar uma camada passiva de óxido na sua superfície, como o Fe, Cr, Ni, Ti e suas ligas. Outros, como o Zn, Cu, Ag, Cd, Mg, não formam um filme estável, tornando inviável este tipo de proteção.

3.3 Os Polímeros Intrinsecamente Condutores

Os polímeros sempre foram conhecidos como isolantes elétricos até a descoberta de Shirakawa *et al.* (1) de que o poliacetileno dopado com iodo exibia uma condutividade elétrica muito mais alta que o poliacetileno “neutro”. O desenvolvimento dessa nova classe de polímeros até hoje oferece diversas oportunidades promissoras de aplicações, incluindo eletrônica molecular (11), atuadores (12), painéis eletrocromáticos (13), supercapacitores (14), transistores (15), células fotovoltaicas (16), proteção “antifouling” (17) e proteção contra a corrosão (18).

Os PIC são constituídos de cadeias conjugadas contendo elétrons π deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. Na sua forma neutra, são materiais semicondutores, mas podem ser dopados e convertidos em formas eletricamente condutoras (19).

Os PIC podem atingir condutividades elétricas da mesma ordem de grandeza de metais (1). A Figura 3 mostra uma comparação entre a condutividade de alguns metais com a de alguns PIC.

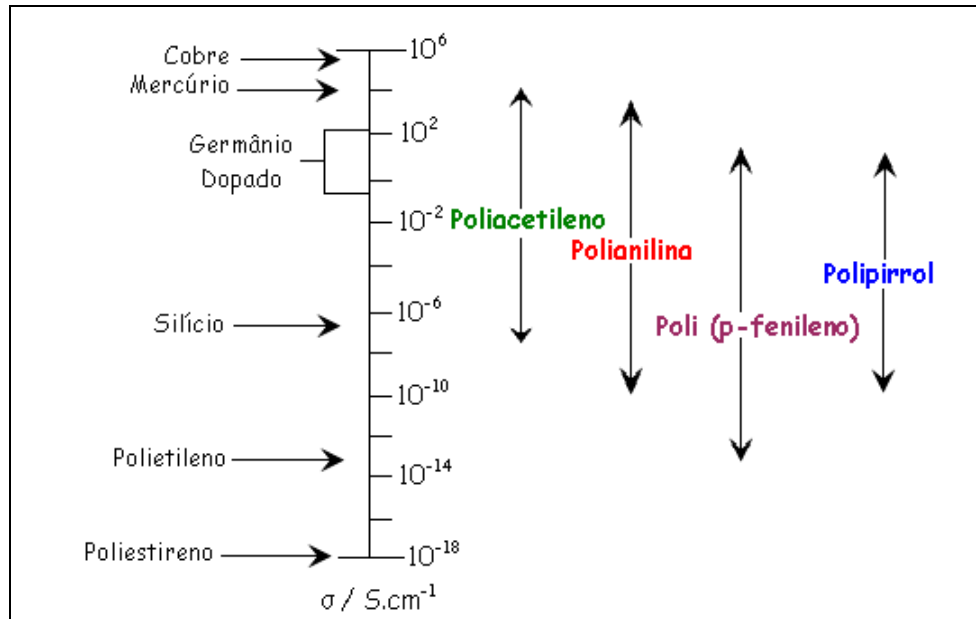


Figura 3 – Comparação entre a condutividade elétrica de alguns metais com a de alguns PIC (20).

A polimerização destes materiais se dá, normalmente, pelo emprego de um agente oxidante em um meio adequado (método químico), como é o caso da produção da PANi, onde o agente oxidante persulfato de amônio é adicionado a uma solução ácida contendo o monômero anilina.

A PANi, sintetizada quimicamente ou eletroquimicamente, é um polímero condutor incomum, pois apresenta quatro estados de oxidação. Estes estados são a leucoesmeraldina base, leucoesmeraldina protonada, esmeraldina base e esmeraldina protonada (Figura 4).

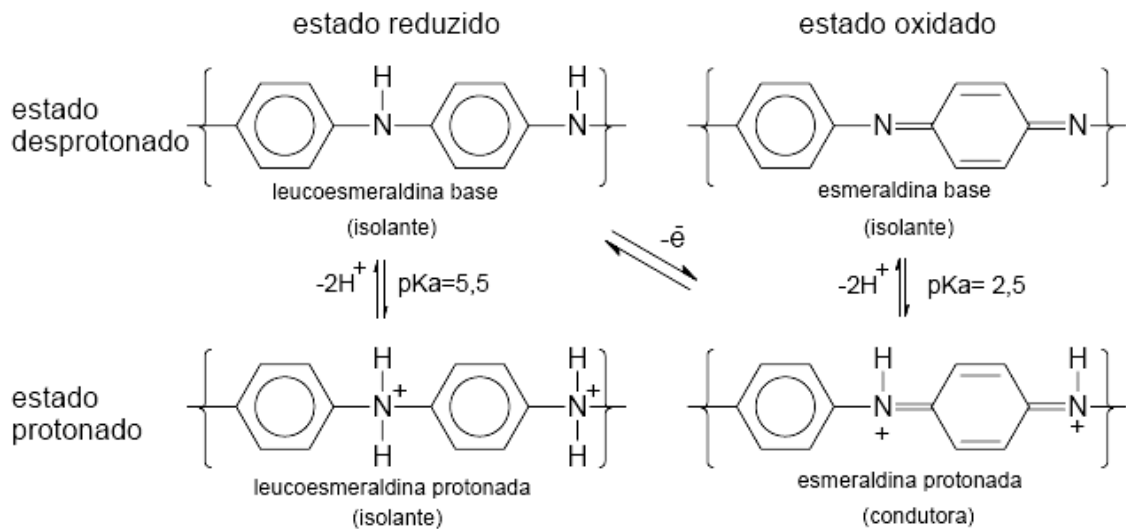


Figura 4 – Estruturas moleculares dos quatro estados de oxidação da PANi (21).

3.4 Os PIC na proteção contra a corrosão

A utilização de PIC na proteção contra a corrosão foi sugerida pela primeira vez por MacDiarmid em 1985 (18). Recentemente, a PANi, tanto na forma dopada como desdopada, demonstrou possuir propriedades de proteção contra a corrosão, especialmente na forma oxidada/desdopada (esmeraldina base, EB) (22). Elsenbaumer (1995) (23) mostrou que amostras de aço carbono, revestidas com PANi e expostas a soluções salinas e HCl diluído, exibiram resistência a corrosão muito maior que outras revestidas com tinta epóxi.

Os PIC, revestindo um metal passivável, o conduzem a seu domínio de passivação. Se o meio for favorável (eletrólito, pH, oxigênio,...), forma-se uma camada de óxidos protetora que é automaticamente renovada quando a superfície é deteriorada (Figura 5).

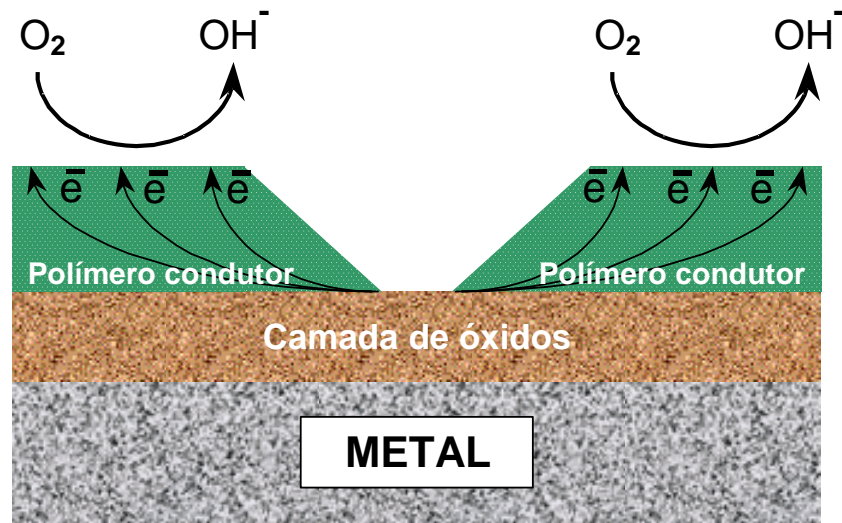


Figura 5 - Esquema descritivo do mecanismo de proteção contra a corrosão de um metal passível por um filme de PIC (24).

Neste caso, como mostra a Figura 6, o PIC se reduz a um dado potencial onde a camada de óxidos passivantes do metal é formada e preservada e o valor da corrente de redução do filme (também chamada de densidade de corrente de corrosão, J_{cor}) é pequeno.

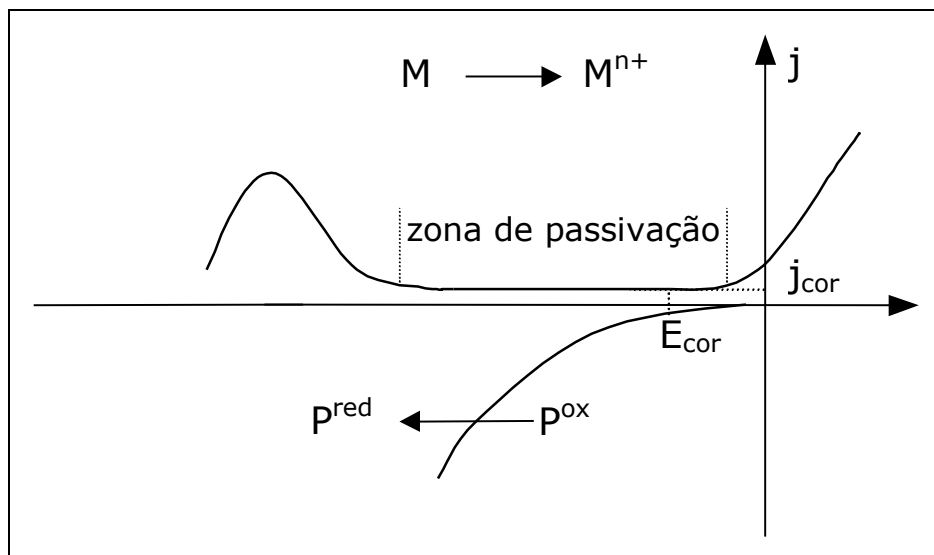


Figura 6- Esquema da polarização de uma superfície oxidável passível por um polímero condutor (8).

Para o sistema Fe/H₂O, o ferro forma uma camada de óxidos termodinamicamente estáveis e passivantes para praticamente todo o domínio de

pH em valores dados de potencial, como pode ser visto no diagrama de Pourbaix (Figura 7).

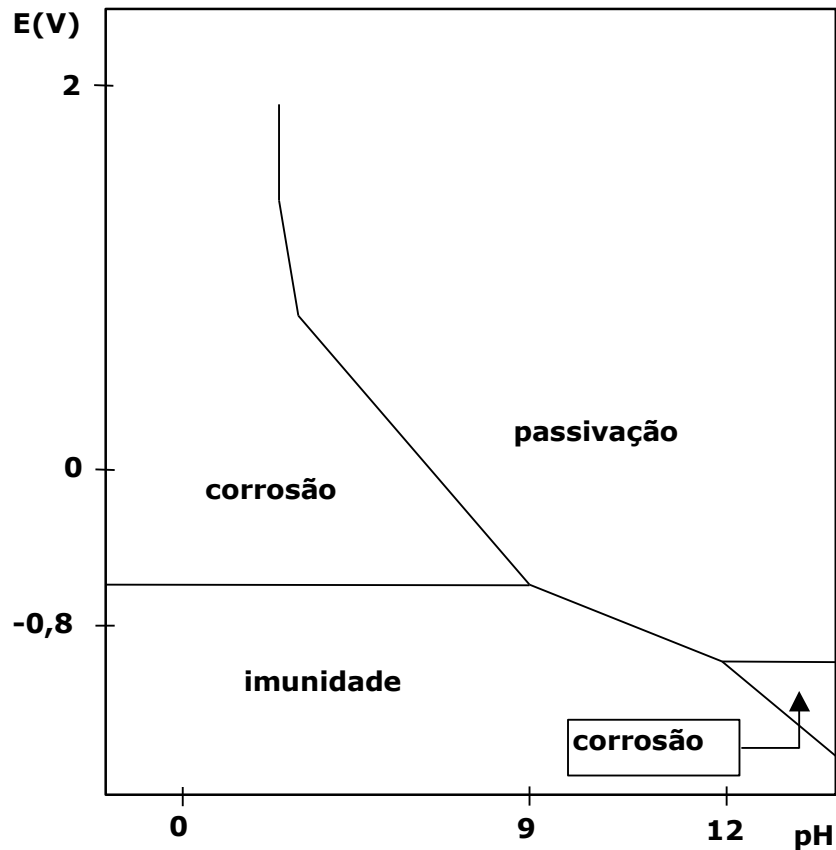


Figura 7 - Circunstâncias teóricas de corrosão, imunidade e passivação do Fe em água (25).

Se o PIC possuir um potencial do par redox maior que o potencial exigido para a formação da camada de óxidos passivantes no pH do meio utilizado, o PIC irá preservar esta camada de óxidos, protegendo o metal. Tal fenômeno foi mostrado por DeBerry (26) e MacDiarmid *et. al* (18) para o aço inox SS 430 coberto por um filme de PAni dopado e oxidado em meio aquoso ácido.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi produzida uma através da incorporação ao polímero de um plastificante e um solvente. Adicionou-se à PAni solvente clorofórmio e o plastificante 4-cloro-3-metil-fenol. Os procedimentos aplicados estão descritos a seguir.

4.1 Síntese do polímero

A PAni foi sintetizada por via química. Adicionou-se, em meio aquoso de HCl 1M, anilina purificada por destilação a vácuo e, em seguida, persulfato de amônio PA Merck. Após 6 horas de reação sob agitação mecânica, a suspensão obtida foi filtrada e enxaguada sucessivas vezes, restando apenas a PAni em pó, na sua forma oxidada/dopada. Esta foi desdopada com uma solução aquosa de NH_4OH 0,5 M por 6 horas sob agitação moderada com pH 10, sendo então filtrada e lavada com a mesma solução e, por fim, seca em estufa a 60 °C por 24 horas. Desta forma se obtém a PAni oxidada/desdopada.

4.2 Obtenção da tinta

Para a produção da tinta, foram adicionados em um béquer:

- 1 parte de PAni desdopada;
- 2 partes de plastificante 4-cloro-3-metil-fenol (CMF);
- Solvente clorofórmio em excesso.

A mistura permaneceu sob agitação mecânica vigorosa, em temperatura ambiente, por 1 hora, repondo-se o solvente quando necessário devido à evaporação.

4.3 Os eletrodos

Foram utilizados eletrodos de aço inoxidável AISI 304 na forma de placas finas com dimensões de 6,5 x 3 x 0,1 cm. Eles receberam a cobertura do filme de PAni com o auxílio de um aparelho Spin Coater modelo KW-4 da Chemat Technology a cerca de 1000 rpm por 60 segundos. Após a pintura, foram secos em estufa a 60 °C por 24 horas.

4.4 Caracterização da tinta

A tinta produzida passou por análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Utilizou-se um espectrômetro Perkin-Elmer modelo Spectrum 1000. As amostras foram misturadas com KBr e preparadas na forma de pastilhas.

A espectroscopia Raman foi realizada num aparelho Dilor X-Y equipado de um detector multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier. Utilizou-se raia excitadora a 514.5 nm, proveniente de um laser de argônio ionizado Spectra-Physics modelo 165.

As espessuras dos filmes foram medidas com o auxílio de um aparelho medidor de espessura de filmes não condutores ou não magnéticos feitos sobre aço ou ferro do tipo Fisher modelo Dualscope MP20.

4.5 Ensaios eletroquímicos

Foram conduzidos ensaios de potencial de circuito aberto e de voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 4M. Utilizaram-se eletrodos de calomelano saturado (ECS) como referência e de platina como contra-eletrodo. Os dados foram obtidos através de um potenciostato PGSTAT302 da Ecochemie.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da tinta

O estudo da caracterização da tinta se deu com o intuito de comparar as propriedades da PANi com as propriedades do filme produzido, composto de PANi, CMF e clorofórmio. Com isto, pode-se verificar possíveis interações químicas entre a PANi e os demais componentes da tinta.

5.1.1 FT-IR

A Figura 8 mostra o espectro de infravermelho obtido de uma amostra de PANi desdopada. A banda a 1580 cm^{-1} é atribuída às vibrações de alongação dos $\text{C}=\text{C}_{\text{aromáticos}}$ quinônicos e o pico a 1493 cm^{-1} às vibrações de alongação dos $\text{C}=\text{C}_{\text{aromáticos}}$ benzenóicos (27-30). Como pode ser observado, a proporção relativa entre grupos quinóides e benzenóicos é bastante próxima, o que indica que a PANi está na forma de esmeraldina base, que, idealmente, têm 50% de cada grupo.

As bandas a 1250 e 1141 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongação das aminas aromáticas secundárias (27-31) e a banda a 1298 às aminas

primárias das terminações de cadeia. A banda a 822 cm^{-1} é atribuída à deformação fora do plano das ligações C-H dos ciclos aromáticos substituídos em 1-4 (28-32).

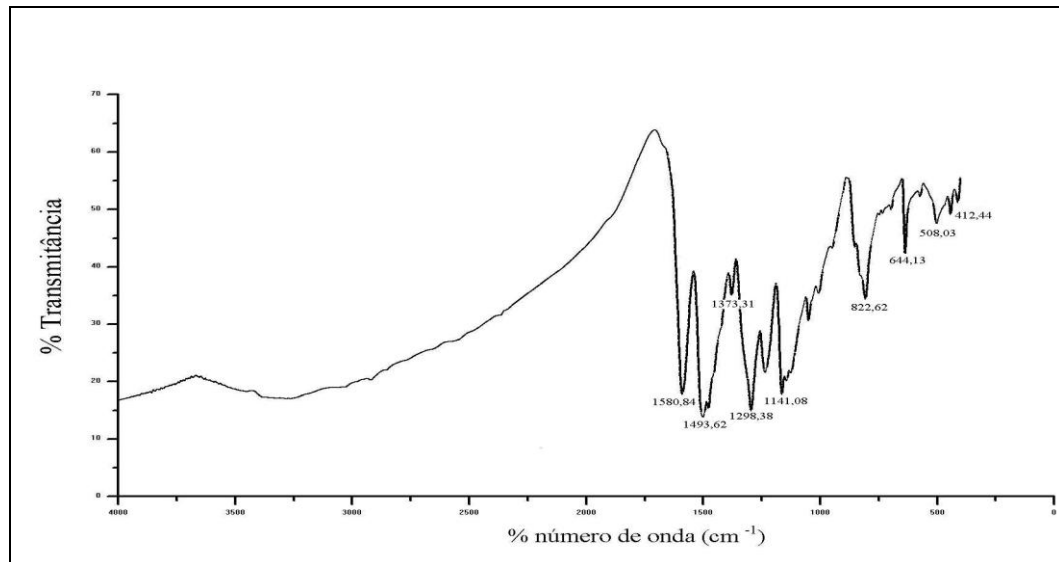


Figura 8 – Espectro FT-IR da PANi desdopada.

O resultado da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier do filme de PANi (Figura 9) mostra que não houve deslocamento dos picos pela incorporação do CMF.

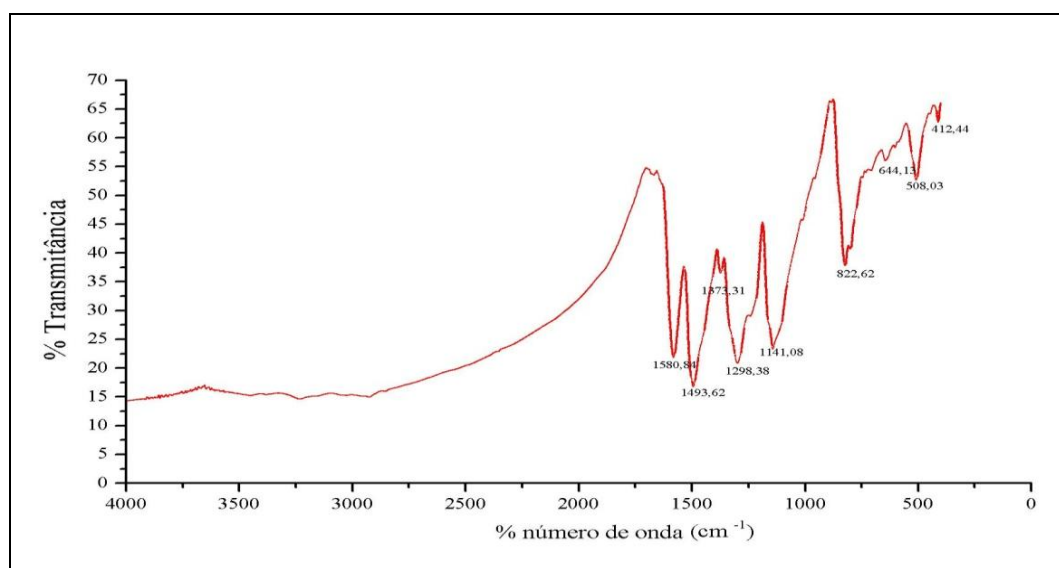


Figura 9 – Espectro FT-IR do filme de PANi

5.1.2 Raman

A espectroscopia Raman (Figura 10) mostra que a PAni encontra-se na sua forma oxidada (esmeraldina base), pois as bandas a 1588 e 1628 cm^{-1} são atribuídas respectivamente aos estiramentos C=C do anel quinônico e benzóico, as bandas a 1492 e 1465 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C=N da PAni oxidada, a banda 1412 cm^{-1} ao estiramento C-C quinônico, a banda a 1218 cm^{-1} ao estiramento C-N e a deformação C-H quinônica aparece a 1165 cm^{-1} (24, 33-37).

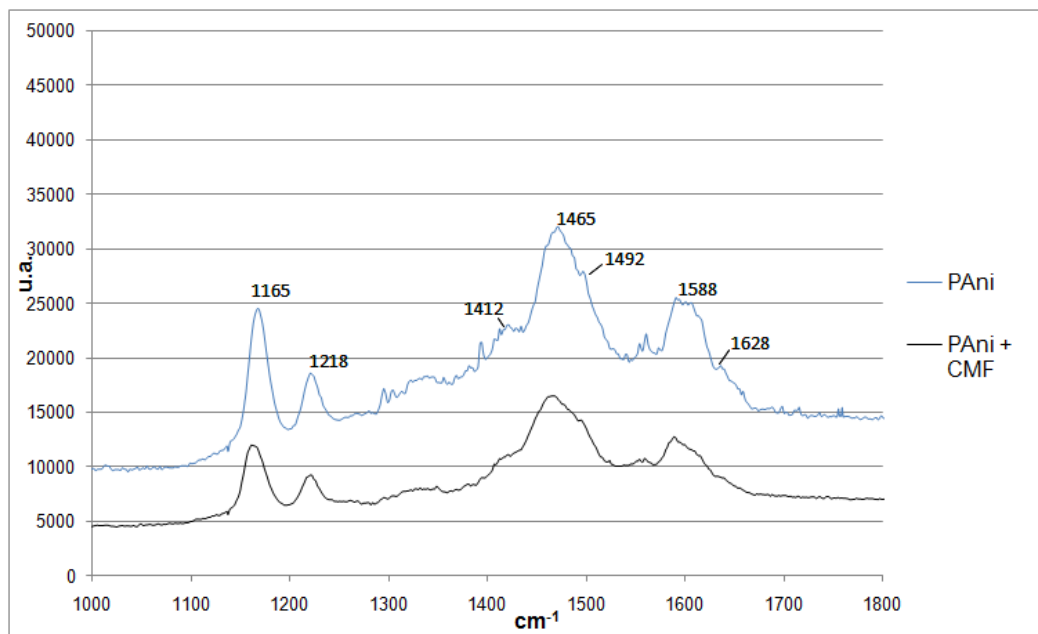


Figura 10 – Espectroscopia Raman da PAni e do filme de PAni + CMF.

Os picos encontrados para ambas as amostras foram praticamente os mesmos. Isso leva a crer que o CMF não provoca nenhuma alteração a nível molecular na PAni. Segundo Trivedi *et al.* (2), o CMF apenas facilita a ação do solvente na função de dispersar as cadeias do polímero e promover a formação de um filme coeso e uniforme sobre a superfície.

5.1.3 Espessura do Filme

As medidas de espessura foram realizadas em triplicata. A espessura média encontrada nos filmes foi de $3,85 \pm 1,5 \mu\text{m}$.

5.2 Ensaio eletroquímicos

Para todos os valores de potencial elétrico apresentados neste trabalho, utilizou-se como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Portanto, essa informação será omitida no texto para fins de simplificação.

5.2.1 Voltametria cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados com uma taxa de variação do potencial de 25 mV/s entre -1 e 1,5V em uma solução de H_2SO_4 4M.

O teste para o aço inox nu (Figura 11) mostra um pico de corrosão entre -0,25V e 0V. Após este potencial, a corrente de corrosão cai para valores próximos de zero devido à proteção da camada passiva de óxidos presente na superfície do metal (6, 38, 39). Essa situação se mantém até cerca de 1,1V, quando então, a corrente aumenta devido à redução do oxigênio da água.

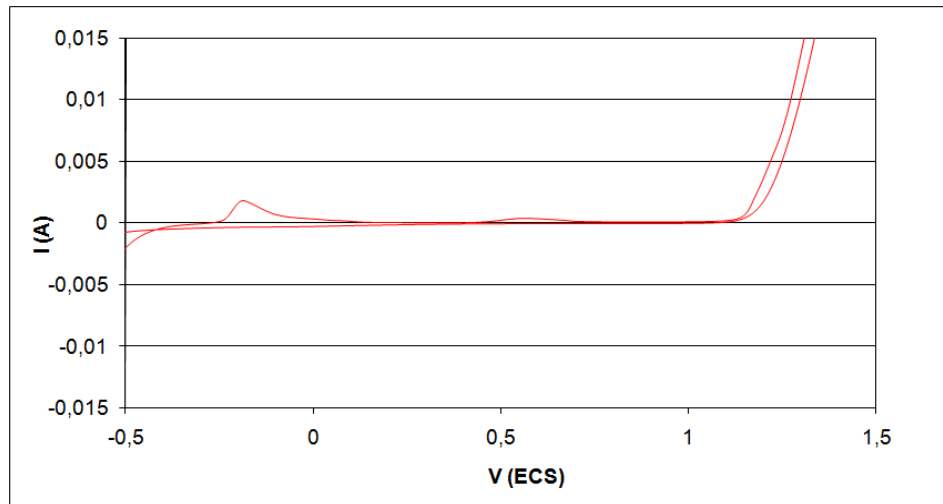


Figura 11 – Voltametria cíclica do aço inox nu.

Na Figura 12, que mostra o gráfico de voltametria cíclica do aço inox com revestimento do filme de PANi, pode-se visualizar um pico anódico intenso após 0,25V, devido à redução da PANi e a conseqüente oxidação do metal. Na varredura reversa, verifica-se que o metal não mais se oxidou no restante do ensaio, existindo apenas um pico catódico referente à re-oxidação da PANi. Isso significa que a camada passiva formada não se dissolveu quando o potencial de corrosão deste aço foi novamente atingido.

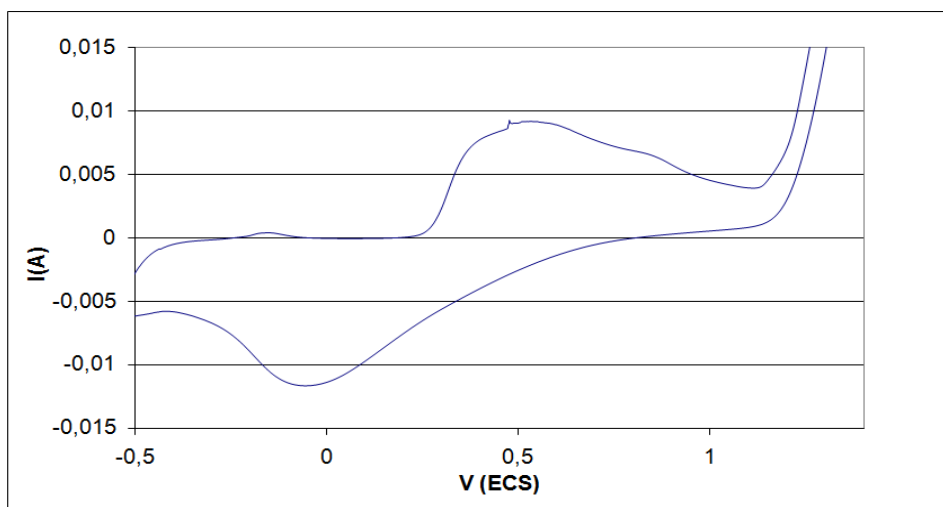


Figura 12 – Voltametria cíclica do aço inox revestido com filme de PANi.

5.2.2 Potencial de circuito aberto (OCP)

Os ensaios de OCP foram realizados em solução de H_2SO_4 4M, permanecendo o eletrodo em contato com a solução por pelo menos 16 horas.

O gráfico de OCP do aço inox nu (Figura 13) mostra um potencial de abandono inicial de aproximadamente 0,45 V, que decai a uma taxa praticamente constante, chegando a um potencial de pouco mais de 0,442V após as 16 horas. Para este aço, de acordo com os resultados da voltametria cíclica, os valores de potencial obtidos indicam que ele está no seu estado de passivação.

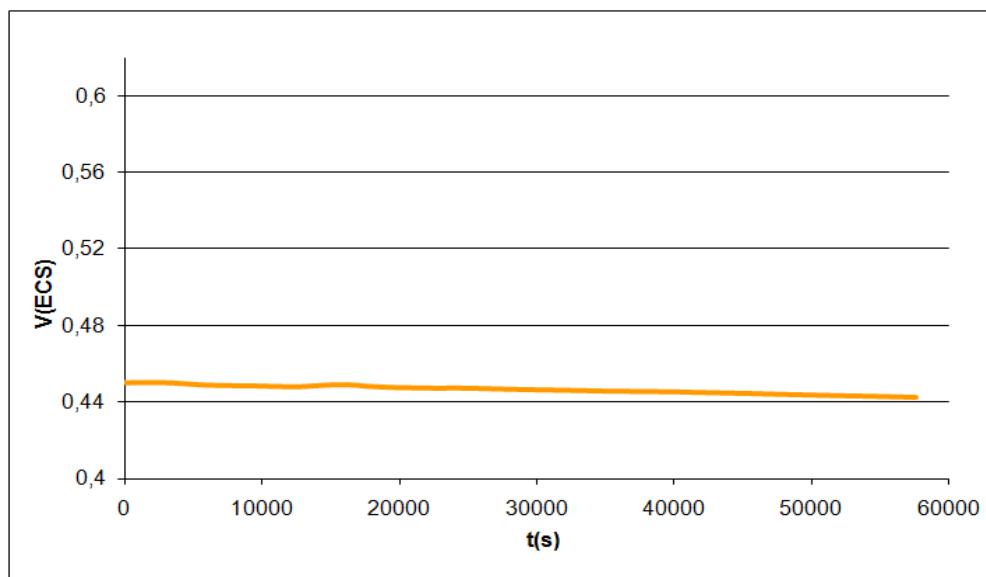


Figura 13 - OCP de aço inox nu.

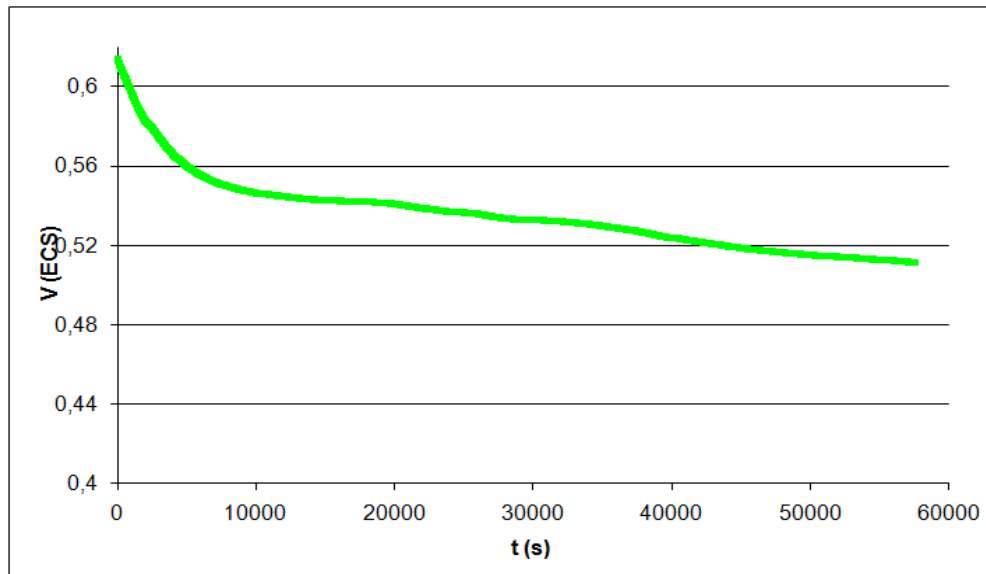


Figura 14 - OCP de aço inox com PANi.

A curva OCP do aço inox com PANi (Figura 14) iniciou em um potencial mais alto que a do aço nu, a pouco mais de 0,6V. A curva decaiu a uma taxa um pouco mais elevada, inicialmente, e depois tendeu à estabilidade em valores um pouco acima de 0,5V. Isso demonstra que, para este meio, o filme de PANi encontra-se na sua zona de redução implicando, assim, num aumento do potencial aplicado sobre o metal, levando-o para valores mais distantes do seu potencial de corrosão.

Este resultado mostra que, para metais mais ativos, que não resistiriam a um meio agressivo como este de H_2SO_4 4M, o revestimento com PANi pode ser o diferencial entre a corrosão e a passivação do metal. O potencial extra fornecido pela PANi ao sistema poderia conduzir o metal à sua zona passiva, fazendo com que um metal, antes vulnerável à corrosão, possa resistir a ela, através da formação da camada de óxidos em sua superfície. Resultados semelhantes foram encontrados por Wessling e Hugot-LeGoff *et al.* (39, 40). Kinlen *et al.* afirma que a proteção contra a corrosão proporcionada por filmes de PIC não é devida somente à formação da camada passiva, mas também devido a formação de um

complexo Fe-PAni, que teria um potencial de oxidação mais positivo que a PAni sozinha e, assim, facilitaria a redução de oxigênio através de um mecanismo catalítico de reação (41).

Outro ponto a se destacar é o efeito barreira promovido pelo revestimento. O filme de PAni, antes de exercer a proteção anódica, atua impedindo o contato do eletrólito com o metal. Somente quando este filme for rompido é que irão se suceder os mecanismos de proteção descritos anteriormente. Além disso, o próprio revestimento de óxidos metálicos, ao ser rompido, é imediatamente reconstituído, pois o filme de PAni atua como proteção ativa, entrando em ação somente quando o metal estiver exposto ao eletrólito, conforme o princípio da passivação dos metais.

6. CONCLUSÃO

Com base nos testes realizados e seus respectivos resultados, pode-se concluir que:

- A utilização de revestimentos de PANi desdopada (esmeraldina base) na proteção anódica de metais é viável e eficaz, visto que esta leva o potencial da célula de corrosão para valores mais altos, ou seja, faz com que o metal em questão se comporte como um metal mais nobre, através da formação de uma camada de óxidos superficial, ou passivação;
- O plastificante CMF mostrou-se capaz de promover a formação de um filme autossustentado e homogêneo de PANi, tornando possível a sua utilização como tinta anticorrosiva sem a necessidade de incorporação de outras resinas à sua fórmula;
- Os resultados mostraram que o papel do CMF na dissolução da PANi é facilitar a movimentação das cadeias poliméricas na formação do filme, sem causar nenhuma alteração na estrutura química das mesmas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização deste trabalho, foram encontradas algumas peculiaridades do processo que poderiam fomentar a realização de novas pesquisas no ramo de proteção contra a corrosão e PIC.

Uma sugestão para trabalhos futuros seria estudar a eficácia de outros plastificantes na incorporação à fórmula da tinta, visto que o CMF é um material de característica polar e a tinta produzida, quando em serviço, não apresentou resistência mecânica a longo prazo devido a esse fator.

A PANi é um polímero muito difícil de ser dissolvido e, por isso, no seu processamento se faz necessária a utilização de solventes muito fortes, como é o caso do clorofórmio, utilizado neste trabalho. Entretanto, o clorofórmio é uma substância tóxica, extremamente volátil e tem a sua venda controlada pelas autoridades civis. Então, numa próxima etapa da pesquisa, se poderia buscar uma alternativa ao uso deste solvente, propondo a utilização de outros materiais com menor toxicidade e melhor viabilidade econômica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Macdiarmid, A. G. *Physical Review Letters* 1977; 39, 1098.
2. Satheesh Kumar, K. K.; Geetha, S.; Trivedi, D. C. *Current Applied Physics* 2005; 5, 603.
3. Brumbaugh, D. *AMPTIAC* 1999; 3, 1.
4. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: www.ibge.gov.br. Acessado em Julho de 2010
5. Stokheim, T. A. R., J. R. *Conjugated Polymers Processing and Applications*; CRC Press; Boca Raton, 2007.
6. Gentil, V. *Corrosão*; Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; Rio de Janeiro, 2003.
7. Panossian, Z. *Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*; IPT; São Paulo, 1993.
8. Meneguzzi, A. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
9. Gentil, V. *Proteção Catódica*; IEC; Rio de Janeiro, 1977.
10. Zhong, L.; Xiao, S.; Hu, J.; Zhu, H.; Gan, F. *Corrosion Science* 2006; 48, 3960.
11. Tour, J. M. *Polym. News* 2000; 25, 329.
12. Maw, S.; Smela, E.; Yoshida, K.; Sommer-Larsen, P.; Stein, R. B. *Sensors and Actuators a-Physical* 2001; 89, 175.

13. Sonmez, G.; Schottland, P.; Zong, K. K.; Reynolds, J. R. *Journal of Materials Chemistry* 2001; 11, 289.
14. Ferraris, J. P.; Loveday, D. C.; Brotherston, I. D.; Mudigonda, D. S. K.; Li, L. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 1999; 217, 400.
15. Lovinger, A. J.; Bao, Z.; Katz, H. E.; Dodabalapur, A. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 1999; 218, 103.
16. Gratzel, M. *Pure and Applied Chemistry* 2001; 73, 459.
17. Wang, X. H.; Li, J.; Zhang, J. Y.; Sun, Z. C.; Yu, L.; Jing, X. B.; Wang, F. S.; Sun, Z. X.; Ye, Z. J. *Synthetic Metals* 1999; 102, 1377.
18. Macdiarmid, A. G. *Short Course on Conductive Polymers*; SUNY; New Platz, 1985.
19. Zarras, P.; Anderson, N.; Webber, C.; Irvin, D. J.; Irvin, J. A.; Guenther, A.; Stenger-Smith, J. D. *Radiation Physics and Chemistry* 68, 387.
20. Freitas, P. S. *Tese de Doutorado, UNICAMP, 2000.*
21. Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. *Synthetic Metals* 1990; 36, 139.
22. McAndrew, T. P. *Trends in Polymer Science* 1997; 5, 7.
23. Lu, W.-K.; Elsenbaumer, R. L.; Wessling, B. *Synthetic Metals* 1995; 71, 2163.
24. Deslouis, C.; Keddou, M. *Lettres de Sciences Chimiques* 1999; 69, 9.
25. Pourbaix, M. *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*; Gauthier-Villars & Cie; Paris, 1963.
26. DeBerry, D. W. *Journal of the Electrochemical Society* 1985; 132, 1022.

27. Stewart, J. E. *Journal of Chemical Physics* 1959; 30, 1259.
28. Ohsaka, T.; Ohnuki, Y.; Oyama, N.; Katagiri, G.; Kamisako, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1984; 161, 399.
29. Habib, M. A.; Maheswari, S. P. *J. Electrochem. Soc.* 1988; 136, 1050.
30. Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*; Willey; New York, 1994.
31. Brahma, S. K. *Solid State Communications* 1986; 57, 673.
32. Storrier, G. D.; Colbran, S. B.; Hibbert, D. B. *Synthetic Metals* 1994; 62, 179.
33. Quillard, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Masters, J.; MacDiarmid, A. G. *Synthetic Metals* 1993; 55, 475.
34. Engert, C.; Umapathy, S.; Kiefer, W.; Hamaguchi, H.-o. *Chemical Physics Letters* 1994; 218, 87.
35. Hugot-Le Goff, A.; Bernard, M. C. *Synthetic Metals* 1993; 60, 115.
36. Bernard, M. C.; HugotLeGoff, A. *Synthetic Metals* 1997; 85, 1145.
37. Bernard, M. C.; Deslouis, C.; El Moustafid, T.; Hugot-LeGoff, A.; Joiret, S.; Tribollet, B. *Synthetic Metals* 1999; 102, 1381.
38. Meneguzzi, A.; Pham, M. C.; Ferreira, C. A.; Lacroix, J. C.; Aeiyaach, S.; Lacaze, P. C. *Synthetic Metals* 1999; 102, 1390.
39. Wessling, B. *Advanced Materials* 1994; 6, 226.
40. Bernard, M. C.; Hugot-LeGoff, A.; Joiret, S.; Dinh, N. N.; Toan, N. N. *Synthetic Metals* 1999; 102, 1383.
41. Kinlen, P. J.; Silverman, D. C.; Jeffreys, C. R. *Synthetic Metals* 1997; 85, 1327.