

Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
Mestrado Profissional em Processamento de Materiais e Catálise

Evelise Machado Ferri da Silva

**Influência da concentração de dopantes na deposição química do polipirrol sobre
superfícies de cobre**

São José dos Campos

2018

Evelise Machado Ferri da Silva

Influência da concentração de dopantes na deposição química do polipirrol sobre superfícies de cobre

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba como requisito parcial para a obtenção do grau Mestre em Processamento de Materiais e Catálise.

Área de concentração: Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Liu Yao Cho

São José dos Campos

2018

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Silva, Evelise Machado Ferri da
Influência da concentração de dopantes na polimerização in situ de polipirrol sobre superfícies de cobre / Evelise Machado Ferri da Silva; orientador, Prof.Dr. Liu Yao Cho. - São José dos Campos, SP, 2018.
1 CD-ROM, 111 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise.

Inclui referências

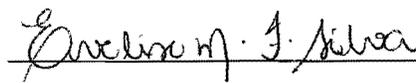
1. Processamento de Materiais e Catálise. 2. Deposição química . 3. Polipirrol. 4. Cobre. 5. Dopantes. I. Cho, Prof.Dr. Liu Yao , orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise. III. Título.

Eu, Evelise Machado Ferri da Silva, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 30 de Agosto de 2018.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 28 / 08 / 2018

EVELISE MACHADO FERRI DA SILVA

“INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE DOPANTES NA DEPOSIÇÃO QUÍMICA DO POLIPIRROL SOBRE SUPERFÍCIES DE COBRE.”

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

PROF.^ª DR.^ª ERIKA PETERSON GONÇALVES

E. Gonçalves

PROF. DR. LIU YAO CHO

Liu Yao Cho

PROF.^ª DR.^ª ANDREZA RIBEIRO SIMIONI

A. Simioni

PROF.^ª DR.^ª ANDREA SANTOS LIU- IFSP

A. Santos Liu

Prof. Dr. Leandro José Raniero

Diretor do IP&D – Univap

São José dos Campos, 28 de Agosto de 2018.

*Dedico este trabalho aos meus familiares,
colegas e professores que tanto me
ensinaram ao longo da vida e da carreira.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãos e familiares que me deram apoio, condições e carinho me motivando para alcançar meus objetivos e superar obstáculos para a conclusão de mais esta etapa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Liu Yao Cho, à Prof. Dra. Erika Peterson Gonçalves e à Profa. Dra. Andrea Santos Liu pela ajuda e dedicação, compartilhando todos os seus conhecimentos, tornando possível a realização deste trabalho.

Aos funcionários dos laboratórios do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, em especial a Priscila Maria Sarneiro Correa Maciano Leite por todo suporte oferecido durante os experimentos.

A todos os professores e à instituição, Universidade do Vale do Paraíba, pelo conhecimento adquirido ao longo do curso.

Por fim, a Deus por me dar disposição e força para superar todos os obstáculos e tornar meus sonhos realidade.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê” – Arthur Schopenhauer

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a possibilidade da deposição química *in situ* de polipirrol sobre substrato metálico de cobre 99,9 %, bem como na presença de diferentes dopantes em concentrações de 0,05, 0,025, 0,0125 e 0,00625 mol L⁻¹. Utilizaram-se ácidos alifáticos (ácido esteárico e ácido tartárico) e ácidos aromáticos (ácido salicílico, alizarina e ácido dodecil benzeno sulfônico). O objetivo foi avaliar a possibilidade de dopagem, a morfologia da camada formada e a influência de cada dopante na eficiência da proteção contra corrosão do filme polimérico formado. Avaliou-se ainda as mudanças nos parâmetros eletroquímicos provocadas pelos dopantes e suas variações de concentração, o que implicou diretamente na eficiência de proteção contra corrosão dos mesmos. A deposição química foi possível em todas as situações, utilizando-se solução alcóolica e peróxido de hidrogênio como catalisador. Para cada cenário de polimerização além dos estudos eletroquímicos, a caracterização dos filmes depositados foi efetuada fazendo-se uso da microscopia eletrônica de varredura e da difração de raios X. A presença do polipirrol promoveu deslocamento dos potenciais de corrosão para direção mais positiva, bem como diminuição da corrente de corrosão, que ocorreu de forma ainda mais efetiva na presença dos dopantes. Os filmes formados apresentaram-se homogêneos e na forma de pequenos aglomerados esféricos. Verificou-se a presença dos dopantes nas diferentes concentrações em cada um dos filmes poliméricos aderidos ao substrato metálico, desta forma foi comprovada a dopagem. A avaliação da eficiência da proteção contra corrosão dos filmes poliméricos na presença dos diferentes dopantes, nas diferentes situações, apresentou a melhor resposta na concentração de 0,025 mol L⁻¹ de alizarina, com 99,81 % de eficiência. A morfologia da camada mostrou-se homogênea e na forma de microesferas compactadas. Os parâmetros eletroquímicos obtidos nessa condição foram: potencial de corrosão de -0,152 V e corrente de corrosão de $-1,45 \times 10^{-4}$ mA cm⁻².

Palavras-chave: Deposição química. Polipirrol. Cobre. Dopantes. Corrosão.

INFLUENCE OF DOPANT CONCENTRATION ON IN SITU CHEMICAL DEPOSITION OF POLYPYRROLE ON COPPER SURFACES

ABSTRACT

This work studied the possibility of in situ chemical deposition of polypyrrole on copper 99.9%, as well as in the presence of different dopants in concentrations of 0.05, 0.025, 0.0125 e 0.00625 mol L⁻¹. Aliphatic acids (stearic acid and tartaric acid) and aromatic acids (salicylic acid, alizarin and dodecyl benzene sulphonic acid) were used. The study aimed to evaluate the doping possibility, the morphology of the layer and the influence of each dopant on the corrosion protection efficiency. Was also evaluated the changes on the electrochemical parameters caused by the dopants and their concentration variations, wich implied directly on the corrosion protection efficiency. Chemical deposition was possible in all situations, using water and etanol solution and hydrogen peroxide as catalyst. For each polymerization scenario, besides the the electrochemical studies, the deposited films were characterized by scanning eléctron microscopy and X-ray diffraction. The presence of polypyrrole promoted the displacement of the corrosion potencies as well as the reduction of the corrosion, wich occurred even more effectively in presence of dopants. The films were homogeneous and formed of clusters of small spherical grains. The presence of the dopants in the diferente concentrations in each of the polymeric films adhered to the metallic substrate was verified. The evaluation of the corrosion protection efficiency of the polymers films in the presence of the different dopants on the different situations presented the best response in presence of 0.025 mol L⁻¹ of Alizarin, with 99.81 % efficiency. The morphology of the layer was homogeneous and in the form of compacted microspheres. The electrochemical parameters obtained on this condition were: corrosion potential of -0.152 V and corrosion current of -1.45x10⁻⁴ mA cm⁻².

Keywords: Chemical deposition. Polypyrrole. Copper. Dopants. Corrosion

LISTA DE FIGURAS

Figura 1— Troca de cargas entre um dopante genérico X e a molécula do pirrol.....	20
Figura 2— Estruturas planar e pentagonal do pirrol	21
Figura 3— Mecanismo de polimerização do polipirrol através do acoplamento de dois cátions radicais.....	23
Figura 4— Representação do polipirrol neutro e com a respectiva formação de polarons e bipolarons após dopagens do tipo-p da molécula de polipirrol.....	28
Figura 5— Estruturas do polipirrol neutro, polaron e bipolaron com seus respectivos intervalos entre a banda de valência e condução	28
Figura 6— Evolução da estrutura de banda de energia do polipirrol com variação de dopagem	29
Figura 7— Representação das possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros condutores..	31
Figura 8— Esquema da polimerização <i>in situ</i> do pirrol sem adição de dopantes	38
Figura 9— Esquema da polimerização <i>in situ</i> do pirrol na presença de dopante.....	41
Figura 10— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de ácido esteárico (AE)	44
Figura 11— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de ácido tartárico (AT)	45
Figura 12— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de ácido salicílico (AS)	46
Figura 13— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de alizarina (AL)	47
Figura 14— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA).....	48
Figura 15— Potencial de circuito aberto para substrato de cobre 99,9%.....	50
Figura 16— Voltametria cíclica para substrato de cobre 99,9 %	51
Figura 17— Curva de Tafel obtida para o substrato de cobre 99,9 %	52
Figura 18— Difratoograma obtido para os discos de cobre utilizados nos experimentos	53
Figura 19— Substrato de cobre recoberto por polipirrol	54
Figura 20— Microscopia eletrônica de varredura de filmes de polipirrol após deposição química <i>in situ</i> em substrato de cobre com ampliação de 5000 vezes	55
Figura 21— Comparativo dos potenciais de circuito aberto para o substrato e para o substrato revestido com filme polimérico.....	55
Figura 22— Comparativo de voltametrias para o substrato e para o substrato revestido com o filme polimérico	56
Figura 23— Curvas de Tafel para o substrato na ausência e na presença de filme polimérico.....	57
Figura 24— Difratoograma obtido para o polipirrol	59
Figura 25— Comparativo do potencial de circuito aberto para diferentes concentrações do dopante ácido esteárico (AE).....	60
Figura 26— Comparativo das voltametrias para as diferentes concentrações do dopante ácido esteárico (AE).....	61
Figura 27— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante ácido esteárico (AE)	61
Figura 28— Resultados da microscopia eletrônica de varredura para as diferentes concentrações do dopante ácido esteárico com ampliação de 5000 vezes após processo corrosivo	63
Figura 29— Difratoograma obtido para o dopante ácido esteárico.....	64
Figura 30— Comparativo dos difratogramas de cobre, polipirrol (PPY), ácido esteárico (AE) e polipirrol na presença do dopante	65
Figura 31— Discos de cobre após deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido tartárico em diferentes concentrações.....	66

Figura 32— Comparativo do potencial de circuito aberto para diferentes concentrações do dopante ácido tartárico (AT)	67
Figura 33— Comparativo das voltametrias para diferentes concentrações do dopante ácido tartárico (AT).....	68
Figura 34— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante ácido tartárico (AT)	68
Figura 35— Resultados da microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes para diferentes concentrações do dopante ácido tartárico após processo corrosivo.....	70
Figura 36— Difratoograma obtido para o dopante ácido tartárico	71
Figura 37— Comparativo dos difratogramas de cobre, polipirrol (PPY), ácido tartárico (AT) e polipirrol na presença do dopante (PPY-AT).....	72
Figura 38— Resultado das deposições químicas nas diferentes concentrações do dopante ácido dodecil benzeno sulfônico.....	73
Figura 39— Comparativo do potencial de circuito aberto para as diferentes concentrações do dopante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA).....	74
Figura 40— Comparativo das voltametrias para as diferentes concentrações do dopante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA).....	75
Figura 41— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA).....	76
Figura 42— Resultados da microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes para diferentes concentrações do dopante ácido dodecilbenzeno sulfônico após processo corrosivo	78
Figura 43— Resultados da deposição química <i>in situ</i> do polipirrol em substrato de cobre na presença de diferentes concentrações do dopante ácido salicílico	80
Figura 44— Comparativo dos potenciais de circuito aberto para as diferentes concentrações do dopante ácido salicílico (AS).....	81
Figura 45— Comparativo das voltametrias para as diferentes concentrações do dopante ácido salicílico (AS).....	82
Figura 46— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante ácido salicílico (AS)	83
Figura 47— Resultados da microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes para diferentes concentrações do dopante ácido salicílico após processo corrosivo.....	85
Figura 48— Difratoograma obtido para o dopante ácido salicílico	86
Figura 49— Comparativo dos difratogramas de cobre, polipirrol, ácido salicílico (AS) e polipirrol (PPY) na presença do dopante.....	87
Figura 50— Resultados da deposição química <i>in situ</i> do polipirrol em substrato de cobre na presença de diferentes concentrações do dopante alizarina.....	88
Figura 51— Comparativo dos potenciais de circuito aberto para as diferentes concentrações do dopante alizarina (AL).....	89
Figura 52— Comparativo das voltametrias para as diferentes concentrações do dopante alizarina (AL)	90
Figura 53— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante alizarina (AL)	90
Figura 54— Resultados da microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes para diferentes concentrações do dopante alizarina após processo corrosivo.....	92
Figura 55— Difratoograma obtido para o dopante alizarina.....	93
Figura 56— Comparativo dos difratogramas de cobre, polipirrol, alizarina e polipirrol na presença do dopante.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1— Estrutura e propriedades dos polímeros condutores mais amplamente estudados	19
Tabela 2— Estrutura e peso molecular dos dopantes utilizados nos experimentos	39
Tabela 3— Medidas de pH de cada solução na presença dos diferentes dopantes na concentração de 0,00625 mol/L a temperatura de 23 °C	49
Tabela 4— Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ para o cobre sem revestimento e cobre revestido com polipirrol depositado quimicamente	52
Tabela 5— Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ da deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido estéarico nas diferentes concentrações	62
Tabela 6— Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ da deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido tartárico nas diferentes concentrações	69
Tabela 7— Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ da deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido dodecilbenzeno sulfônico nas diferentes concentrações	77
Tabela 8— Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ da deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido salicílico nas diferentes concentrações	84
Tabela 9— Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ da deposição química de polipirrol na presença do dopante alizarina nas diferentes concentrações	91
Tabela 10— Comparativo dos melhores resultados obtidos	95

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 POLÍMEROS CONDUTORES	18
3.2 POLIPIRROL	21
3.2.1 MECANISMO DE SÍNTESE DO POLIPIRROL	22
3.2.2 POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA	23
3.2.2.1 Polimerização Química com Ácidos Sulfônicos	24
3.2.2.2 Polimerização <i>In Situ</i> Do Polipirrol	24
3.3 MECANISMOS DE CONDUÇÃO	25
3.4 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES	29
3.4.1 BATERIAS	31
3.5 CATÁLISE	32
3.6 COBRE	32
3.7 CORROSÃO	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	37
4.2 POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA <i>IN SITU</i> DO PIRROL	37
4.3 POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA <i>IN SITU</i> DO PIRROL NA PRESENÇA DE DOPANTE	39
4.4 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	41
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 ESTUDO DO SOLVENTE E DOS ELETRÓLITOS (DOPANTES)	43
5.2 RESULTADOS DO COBRE 99,9 %	49
5.3 RESULTADOS DA DEPOSIÇÃO DO PIRROL SOBRE O COBRE 99,9% SEM A PRESENÇA DE DOPANTES	54
5.4 RESULTADOS DO ÁCIDO ESTEÁRICO	59
5.5 RESULTADOS ÁCIDO TARTÁRICO	65
5.6 RESULTADOS ÁCIDO DODECIL BENZENO SULFÔNICO	72

5.7 RESULTADOS ÁCIDO SALICÍLICO.....	80
5.8 RESULTADOS ALIZARINA	87
5.9 ANÁLISE GERAL DOS FILMES DE POLIPIRROL DOPADOS	94
6 CONCLUSÕES	97
REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

A descoberta dos polímeros condutores mudou drasticamente a visão que se tinha dos materiais poliméricos, e principalmente de seus possíveis usos, levando até a substituição de peças metálicas por componentes poliméricos. Devido ao seu potencial em aplicações tecnológicas, os polímeros condutores tornaram-se uma importante classe de materiais e estão sendo introduzidos em uma ampla gama de dispositivos que são flexíveis, de baixo custo, finos e leves em comparação aos seus análogos tradicionais (NOGUEIRA, 2010).

Uma característica de suma importância para um polímero condutor é a presença de ligações duplas conjugadas ao longo de toda a cadeia polimérica, que juntamente com o dopante permite condução elétrica entre as cadeias poliméricas. Polímeros intrinsecamente condutores tem sido amplamente aplicados na proteção contra corrosão, devido a sua grande efetividade na proteção e também aos seus baixos danos ambientais (LEI, 2014). O pirrol é um dos polímeros condutores que mais tem ganhado destaque nos últimos anos, devido a sua alta condutividade elétrica, excelentes propriedades ópticas, estabilidade química e ambiental além de apresentar uma síntese relativamente simples, podendo ser efetuada por métodos químicos ou eletroquímicos. Por essa razão, o pirrol, é considerado um dos polímeros condutores mais promissores nos estudos da proteção contra a corrosão, bem como no uso de supercapacitores, baterias recarregáveis, dentre outras aplicações (CHO; SONG; LEE, 2007).

A escolha da síntese é importante, pois pode influenciar na morfologia do polímero, bem como sua condutividade elétrica, sendo que melhores resultados são obtidos para polímeros na forma de fibras e filmes, dependendo das condições de síntese a condutividade elétrica do polipirrol pode chegar a 10 S cm^{-1} , no entanto este é um material com algumas limitações bem como baixa resistência mecânica e insolubilidade em vários solventes orgânicos (DE SANATNA, 2012). Com modificações químicas apropriadas, alguns polímeros condutores podem exibir condutividades comparáveis à do cobre (10^6 S cm^{-1}) (MAIA *et al.*, 2000).

A eletropolimerização do pirrol sobre a superfície de metais ativos vem se mostrando uma tarefa difícil, visto que o potencial para oxidação do monômero é superior ao potencial de corrosão de vários metais (REDONDO; BRESLIN, 2007).

O cobre é um material muito utilizado na indústria e em diversos outros setores, sendo um dos três materiais metálicos mais utilizados no mundo. Na maioria de suas aplicações, o cobre fica exposto a condições e ambientes severos, dessa forma é imprescindível que se encontre uma maneira de proteger o mesmo contra corrosão. Os filmes protetores de polímeros condutores podem agir como uma barreira, dificultando a penetração de espécies corrosivas para a superfície do metal, além de apresentarem menor dano ambiental, quando comparado aos metais pesados utilizados com essa mesma finalidade, também podendo conferir maior leveza ao metal (FERREIRA; LIU; CHO, 2017). A prevenção adequada contra corrosão, evita não só prejuízos financeiros como também ambientais (CALISTER; RETHWISCH, 2013).

Devido ao uso crescente de materiais a base de cromo como revestimentos protetores contra corrosão, novos materiais tem sido estudados para este fim, dentre eles os polímeros condutores vem ganhado destaque (DE SANATNA, 2012). A polimerização *in situ* do polipirrol não requer o uso de solventes orgânicos, podendo soluções aquosas serem utilizadas para a deposição, sendo esta uma vantagem do processo (DE SOUZA, 2007).

Com o que foi exposto, dada a dificuldade da eletropolimerização do polipirrol sobre as superfícies de cobre e sendo a polimerização *in situ* um processo que não oferece agressão ao ambiente, a motivação para o presente estudo se deu no sentido de encontrar um método eficiente de proteção contra corrosão do cobre que causasse menores danos ambientais de forma a conferir maior leveza ao material sem perda de suas propriedades.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo verificar a possibilidade da deposição de filmes de polipirrol sobre superfície de cobre 99,9 %, na presença e na ausência de diferentes dopantes e em diferentes concentrações através da polimerização química *in situ*.

Dopantes alifáticos (ácido tartárico e ácido esteárico) e dopantes aromáticos (ácido dodecilbenzeno sulfônico, ácido salicílico e alirazina) foram avaliados nas concentrações de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,000625 \text{ mol L}^{-1}$. Este estudo foi realizado com o objetivo de se estudar a influência do dopante e da sua concentração na morfologia, homogeneidade e aderência dos filmes formados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

As características e propriedades do cobre, dos polímeros condutores, bem como do polipirrol e suas aplicações e importância na proteção contra corrosão estão descritos a seguir.

3.1 Polímeros Condutores

Em 1977, Shirakawa, descobriu que o poliacetileno poderia ser parcialmente oxidado ou reduzido por métodos químicos, tendo dessa maneira a condutividade aumentada em valores de condutividade elétrica acima de 10^4 S cm^{-1} , sendo este um bom resultado visto que a condutividade do cobre é próxima de 10^7 S cm^{-1} . Apesar desse ser o polímero intrinsecamente condutor com maior valor de condutividade, o mesmo apresenta baixa estabilidade química e ao ar, o que impulsionou o estudo de outros polímeros condutores. Desde então muitos polímeros condutores tem sido reportados, o que abriu novas possibilidades para a tecnologia em geral (NOGUEIRA , 2010).

A descoberta dos polímeros condutores mudou drasticamente a visão que se tinha dos materiais poliméricos, e principalmente suas possíveis aplicações, levando até a substituição de peças metálicas por componentes poliméricos, dados seu peso, boa processabilidade a baixas temperaturas e facilidade de modificação química. Devido às suas propriedades elétricas, ópticas, e pelo seu potencial em aplicações tecnológicas, os polímeros condutores tornaram-se uma importante classe de materiais e estão sendo introduzidos em uma ampla gama de dispositivos que são flexíveis, de baixo custo, finos e leves em comparação com seus análogos tradicionais. Os polímeros intrinsecamente condutores, incluindo polianilina, politiofeno e polipirrol, são materiais orgânicos que apresentam propriedades elétricas próximas à dos semicondutores e metais (NOGUEIRA , 2010). A leveza e as mais amplas capacidades de funcionalização química, fazem que esses materiais sejam uma importante alternativa em campos como o aeroespacial e automobilístico (BAKER *et al.*, 2017).

Detalhes fundamentais sobre a química e a física microscópica desses materiais não são ainda totalmente entendidos. Projetar um polímero condutor com condutividade elétrica

desejada é algo que só pode ser considerado dentro de limites bem restritos. Uma forte dependência entre as condições de síntese desses polímeros e suas características elétricas existe, no entanto, pouco se sabe sobre a natureza dos mecanismos de condução nesses materiais (ABREU, 2014). A estrutura e as propriedades dos principais polímeros condutores estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1– Estrutura e propriedades dos polímeros condutores mais amplamente estudados

Polímero Condutor	Estrutura	Estabilidade	Condutividade (S cm ⁻¹)
Poliacetileno		Instabilidade térmica e ambiental	10 ³ a 10 ⁵
Polianilina		Estabilidade térmica e ambiental	10 a 10 ³
Polipirrol		Estabilidade térmica e ambiental	600
Politiofeno		Estabilidade térmica e ambiental	200

Fonte: adaptado de (ABREU, 2014).

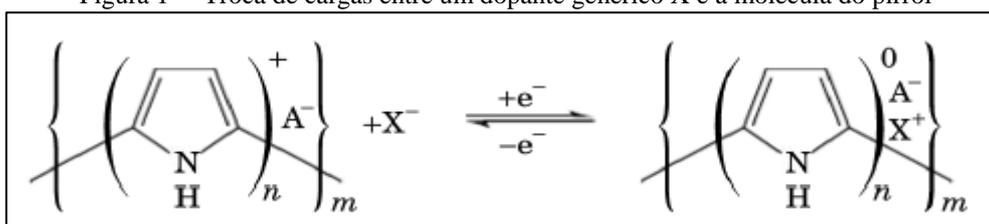
Sabe-se que a condutividade em um sólido é governada por dois fatores: o número de portadores de carga (elétrons/buracos) e a mobilidade desses portadores. Os polímeros condutores possuem um grande número de portadores, mas baixa mobilidade devido principalmente ao grande número de defeitos estruturais (reticulação e desordenamento das cadeias) (MARCHESI, 2010).

Os polímeros condutores são formados por uma cadeia principal contendo ligações simples e duplas conjugadas. A ligação simples, sigma (σ) contém mais elétrons localizados sendo mais forte enquanto a ligação pi (π) contém menos elétrons localizados, o que permite maior mobilidade que a ligação sigma devido a formação de um orbital estendido na conjugação. Apenas esse fato não atribui a esses polímeros uma condutividade próxima à dos

metais e semicondutores. Para que a condução possa existir é necessário que os elétrons sejam removidos ou inseridos por meio do processo de dopagem, no qual moléculas de ácido são adicionadas. Esse processo provoca transformações físico-químicas na cadeia polimérica, promovendo o deslocamento de elétrons ao longo da cadeia, em longas distâncias dando origem a uma estrutura capaz de conduzir eletricidade (MEDEIROS *et al.*, 2012). Além disso, os polímeros condutores intrínsecos apresentam propriedades elétricas, ópticas e magnéticas próximas de metais porém bem distintas dos polímeros convencionais. Por isso podem ser conhecidos como metais sintéticos ou conjugados (FAEZ *et al.*, 2000). Além da condutividade, a possibilidade de variar rápida e reversivelmente seu estado de oxidação e, conseqüentemente, sua condutividade, desde níveis baixos (estados reduzidos) a níveis moderadamente altos (estados oxidados), é outra característica importante desses materiais (NOGUEIRA, 2010).

As condições de síntese desses polímeros bem como a quantidade e as características do dopante é que irão influenciar a condutividade do material, sendo ainda o processo de dopagem reversível. Dessa forma a possibilidade de controle molecular capaz de transformar um material de isolante à condutor somado a facilidade de processamento dos polímeros em baixas temperaturas tem feito com que esses materiais venham sido estudados cada vez mais (MEDEIROS *et al.*, 2012). A dopagem nos polímeros condutores é melhor explicada como um processo redox, em que a oxidação é conhecida como dopagem do tipo *p* e a redução como dopagem do tipo *n*. No processo químico, por exemplo, o polímero em seu estado neutro (isolante), é convertido em um complexo iônico constituindo-se de um cátion ou ânion polimérico na presença de um contra íon que é a forma reduzida do agente oxidante utilizado (ou na forma oxidada se o complexo iônico for um ânion) (AIKWA, 2013). Este processo está representado pela Figura 1, em que se tem o polímero em seu estado neutro, variando para um estado iônico pela sua interação com um dopante (contra íon) genérico.

Figura 1— Troca de cargas entre um dopante genérico X e a molécula do pirrol



Fonte: (ABREU, 2014).

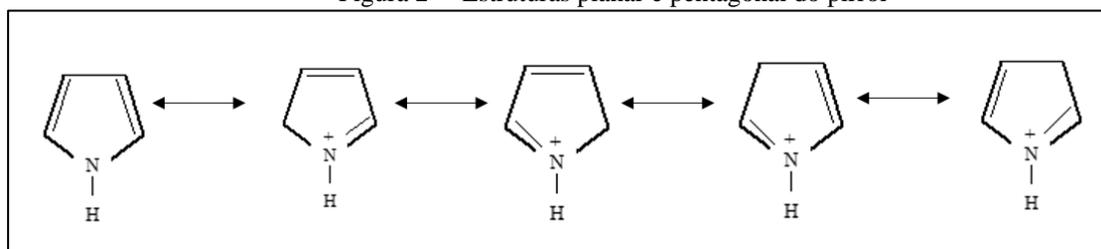
3.2 Polipirrol

Dentro do grupo dos polímeros condutores, o polipirrol é o que tem mais chamado atenção, devido a sua boa condutividade e boa estabilidade ambiental, além de boa condutividade térmica, baixa toxicidade e facilidade de síntese por meios químicos e eletroquímicos (CHO; SONG; LEE, 2007).

Além das propriedades elétricas apresentam propriedades ópticas próximas a dos metais e dos semicondutores, mantendo propriedades mecânicas atrativas e as vantagens de processamento dos polímeros, sendo ainda estável quimicamente e com síntese relativamente simples. Outra vantagem é sua fácil obtenção, baixo custo e propriedades redox que o tornam candidato a diversas aplicações (ABREU, 2014).

Apresenta uma estrutura planar, pentagonal e aromática. Os elétrons π (π) das insaturações movem-se dentro do anel comportando-se como um híbrido de ressonância, podendo ser facilmente removidos ou adicionados através de reações de óxido-redução reversíveis passando de isolante a condutor sem a destruição das ligações necessárias à estabilidade da macromolécula. Isso faz com que o composto possua elevada acidez e explica a característica aromática (ABREU, 2014). A Figura 2 representa essas estruturas.

Figura 2— Estruturas planar e pentagonal do pirrol



Fonte: adaptado de (ABREU, 2014).

O pirrol é pouco solúvel em água e em compostos alcalinos aquosos. Torna-se escuro ao entrar em contato com o ar e pode ser conservado a vácuo. O polímero apresenta a vantagem de poder ser obtido em vários solventes orgânicos, em meio aquoso e também podendo ser formado em solução por um oxidante químico, a partir da polimerização química, que oferece maior facilidade de processamento e capacidade de obtenção de

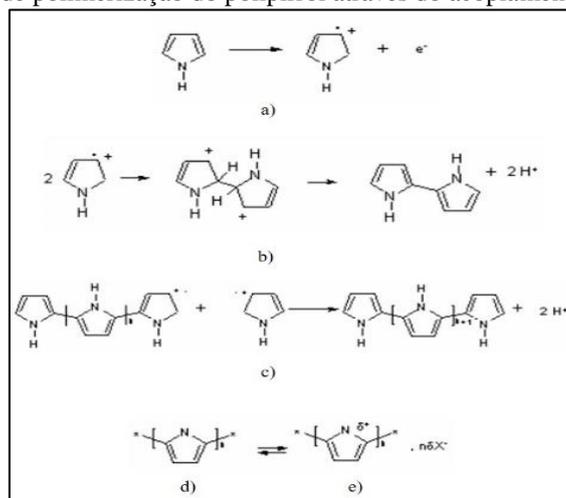
polímeros com maior massa molecular, que no caso dos polímeros condutores acarretam melhoria das propriedades mecânicas e condutividade elétrica (ABREU, 2014).

3.2.1 Mecanismo de Síntese do Polipirrol

Como já mencionado, o polipirrol pode ser sintetizado por via química ou eletroquímica através da oxidação do monômero pirrol. A escolha do método de síntese ocorre em função da aplicação final prevista, sendo um dos maiores desafios, para melhorar e garantir o desempenho dos polímeros condutores, a busca de polímeros com maior estabilidade, maior organização entre as cadeias, baixa concentração de defeitos e maiores valores de condutividade (NOGUEIRA, 2010).

O mecanismo mais aceito é aquele em que o acoplamento entre cátions radicais ocorre. Em uma primeira etapa, há a produção de um cátion radical pela oxidação de um monômero de pirrol. O acoplamento de dois cátions radicais e consequente desprotonação dará origem a um bipirrol. Este é oxidado novamente acoplando-se a outro segmento oxidado. Com a propagação há a continuidade da reoxidação, acoplamento, desprotonação, a formação de oligômeros e finalmente do polipirrol. Devido ao potencial de oxidação do pirrol polimérico ser menor que de seu monômero, o acoplamento radical entre espécies oligoméricas de pirrol são favorecidas. Uma vez que o comprimento da cadeia polimérica excede os limites de solubilidade do solvente, a precipitação do polipirrol ocorre. A terminação ainda não é comprovada, mas acredita-se que há um ataque nucleofílico na cadeia polimérica (CHO; SONG; LEE, 2007). A Figura 3 ilustra o processo.

Figura 3— Mecanismo de polimerização do polipirrol através do acoplamento de dois cátions radicais



Legenda: (a) e (b) representam a etapa de iniciação; (c) representa uma etapa de propagação; (d) forma isolante do polipirrol e (e) forma condutora do polipirrol.

Fonte: adaptado de (BRUCE, 1997).

3.2.2 Polimerização Química

No método de oxidação química, um agente oxidante, como cloreto férrico ou persulfatos são adicionados ao pirrol e um dopante dissolvido em um solvente adequado, resultando na precipitação do pó do polipirrol dopado (CHO; SONG; LEE, 2007).

Para que uma substância seja utilizada como agente oxidante é necessário que a mesma possua potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero. A introdução do agente de oxidação no meio reacional é que irá provocar a formação do cátion radical. Esse método apresenta maior viabilidade para controlar o peso molecular e a característica estrutural do polímero resultante (CHO; SONG; LEE, 2007).

A estabilidade do polímero resultante, assim como sua condutividade elétrica, morfologia e rendimento tem forte dependência das condições de reação. Essas condições incluem tipo e concentração de oxidante e de dopante, bem como sua proporção em relação ao monômero, além do solvente escolhido, pH, temperatura e tempo da polimerização (CHO; SONG; LEE, 2007).

O método de polimerização química oxidativa constitui uma disposição de camada sobre camada. Estes polímeros obtidos por síntese química tem uma estrutura mais estável e com maior grau de cristalinidade do que aqueles obtidos eletroquimicamente. A síntese

química é também mais utilizada industrialmente e mais vantajosa por possibilitar produção de maiores quantidades de material (ABREU, 2014).

3.2.2.1 Polimerização Química com Ácidos Sulfônicos

O tipo de ácido sulfônico utilizado como dopante mostra efeitos positivos nas propriedades do polipirrol resultante, tais como solubilidade, morfologia e condutividade elétrica. Dependendo do ácido utilizado o pirrol pode apresentar morfologia granular ou fibrilar. O polipirrol depositado com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), por exemplo, apresenta excelente solubilidade em m-cresol. Acredita-se que essa solubilidade seja induzida pela boa capacidade de solvatação do ácido sulfônico com um grupo alquil de cadeia longa. Assim pode-se esperar um aumento de solubilidade do polipirrol dopado se o grupo do ácido interagir fortemente com o solvente (CHO; SONG; LEE, 2007).

3.2.2.2 Polimerização *In Situ* Do Polipirrol

É possível obter filmes finos de polímeros intrinsecamente condutores a partir de soluções aquosas. A polimerização *in situ* ocorre através de uma reação química cuja velocidade é determinada a partir das concentrações do monômero, do agente oxidante e do dopante, bem como da natureza do mesmo e o tratamento dado a superfície do substrato. Nesse tipo de polimerização, a cadeia polimérica se forma diretamente sobre a superfície do substrato a partir de uma solução diluída contendo o monômero e um oxidante. O que constitui uma vantagem desse processo, já que solventes orgânicos prejudiciais ao meio ambiente não são requeridos. Após alcançar um peso molecular crítico, ou originar grandes agregados, o polímero que se forma na solução é gradualmente adsorvido na superfície do substrato. Esse processo de adsorção é complexo e resulta da competição entre as interações polímero/substrato, polímero/solvente e substrato/solvente, sendo que no substrato as moléculas do polímero podem adotar conformações diferentes daquelas encontradas na

solução. Para que num processo de adsorção em uma interface sólido-líquido ocorra a deposição de uma camada fina e uniforme na interface líquido-sólido, a velocidade de polimerização deve ser lenta de modo a evitar uma rápida precipitação do polímero (DE SOUZA, 2007).

Na polimerização *in situ*, a formação do polímero ocorre na solução reagente e a deposição do mesmo no substrato se faz por um processo de adsorção. O crescimento dos filmes sobre o substrato ocorrem sob dois regimes, sendo a etapa inicial de nucleação sobre a superfície do substrato e a etapa seguinte de crescimento e adsorção de novas camadas de polímero sobre as camadas iniciais. Os dopantes influenciam na variação inicial da cinética de adsorção para as etapas de nucleação e crescimento, sendo que a mudança do dopante altera as características elétricas, morfológicas e também as propriedades superficiais (DE SOUZA, 2007).

3.3 Mecanismos de Condução

Utiliza-se a teoria das bandas de energia para explicar a estrutura eletrônica que determina as propriedades elétricas dos materiais. O espaço de energia entre as bandas é chamado de lacuna de energia ou “gap”. Nos semicondutores clássicos o “gap” é estreito à temperatura ambiente e a excitação térmica dos elétrons da banda de valência é suficiente para que eles passem para a banda de condução, aumentando a condutividade. Esse modelo de bandas foi idealizado para sólidos cristalinos, no entanto os polímeros possuem uma parte amorfa e uma cristalina. A parte amorfa possui um intervalo de energia proibida entre as bandas de valência e condução, chamado de estado de energia permissível, onde a mobilidade dos transportadores de carga é menor. Estes estados funcionam como armadilhas ou defeitos, espalhando o trânsito dos portadores de carga, sendo nos polímeros associados aos grupos substituintes e ramificações, sendo a condução elétrica dada por saltos entre esses estados localizados (GARCIA, 2009).

Para tentar explicar a condução elétrica em polímeros, o modelo de distribuição de níveis em que se supõe que ocorram níveis intermediários entre a banda de valência e a de condução é utilizado. Estes níveis intermediários são denominados Polarons e Bipolarons, que

são cátions radicais parcialmente deslocalizados, defeitos causados pelo processo de dopagem e responsáveis pelo aumento de condutividade. A remoção de um elétron do topo da banda de valência do polipirrol, por exemplo, provoca seu salto para o nível intermediário e posteriormente para a banda de condução, sendo a quantidade e a mobilidade desses saltos dos portadores de carga que vai governar a condutividade elétrica dos polímeros condutores (GARCIA, 2009).

Um radical catiônico parcialmente deslocalizado sob algum segmento polimérico é denominado polaron e se estabiliza pela polarização no meio circundante. Quando um segundo elétron é removido, duas situações são possíveis, ou o elétron é removido de outro ponto da cadeia, formado outro polaron, ou é removido do polaron já existente, formando um bipolaron, definido como um par de cargas associada a uma forte distorção de retículo polimérico. Polarons e bipolarons podem mover-se ao longo da cadeia polimérica por rearranjo das ligações simples e duplas no sistema π -conjugado, quando sob o efeito de um campo elétrico, como representado pela Figura 4. Pelo menos três elementos contribuem para a mobilidade dos portadores, são eles: o transporte intramolecular, governado pelo deslocamento dos polarons e bipolarons, o transporte intermolecular e o contato entre as partículas, governado pelos “saltos” dos portadores de carga (FOSCHINI, 2009).

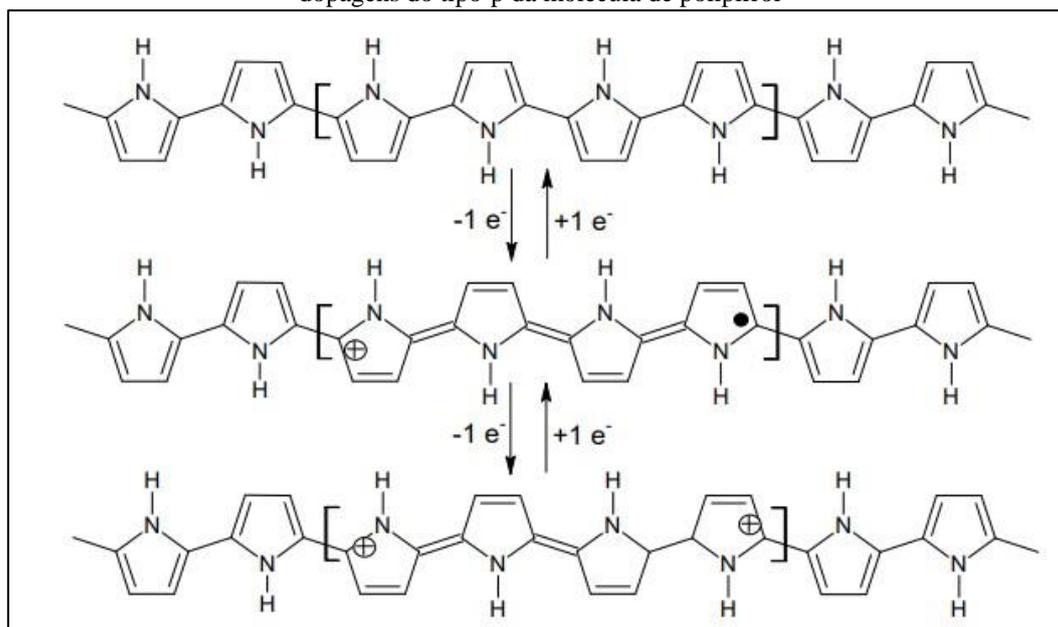
Apesar da dopagem nos polímeros condutores receber a mesma nomenclatura dos semicondutores inorgânicos, seu mecanismo ocorre de forma diferenciada. Nos semicondutores, a dopagem envolve a inserção de impurezas na rede cristalina, o que introduz níveis eletrônicos permitidos no gap de energia existente entre as bandas de valência (BV) e condução (BC), podendo estes níveis serem próximos à BV ou BC, dependendo da natureza da impureza (doadora ou receptora de elétrons). Já nos polímeros, os dopantes não passam a fazer parte da estrutura, mas são inseridos entre as cadeias poliméricas, podendo ser removidos através da aplicação de um potencial elétrico, sendo este o motivo pelo qual o processo de dopagem seja reversível em polímeros (FOSCHINI, 2009).

No caso do polipirrol, o “gap” de energia (E_g) entre as banda de valência e condução é de 3,2 eV, o que faz com que apresente baixa condutividade elétrica em seu estado reduzido. A formação de um cátion radical (polaron) que, com a oxidação, leva à distorção da na rede polimérica devido a uma relaxação da geometria aromática pela formação de estruturas quinoides que se estendem por quatro anéis pirróicos. Os níveis polarônicos encontram-se parcialmente preenchidos e apresentam-se cerca de 0,5 eV das bandas de valência e condução.

Com a perda de mais elétrons formam-se dicátions com duas cargas positivas localizadas na mesma região, inicialmente distorcida. Sendo a distorção altamente localizada sobre os quatro anéis, provocando maior relaxação da cadeia, a formação do bipolaron é energeticamente favorecida. Estes níveis encontram-se vazios, porém altos níveis de dopagem podem causar sua sobreposição, formando bandas bipolarônicas, como representado na Figura 6. Em casos como o do politiofeno que possui baixos valores de E_g , essas bandas podem sobrepor as de valência e condução, alcançando uma situação de condução semelhante a de metais (MUNSTEDT *et al.*, 2003).

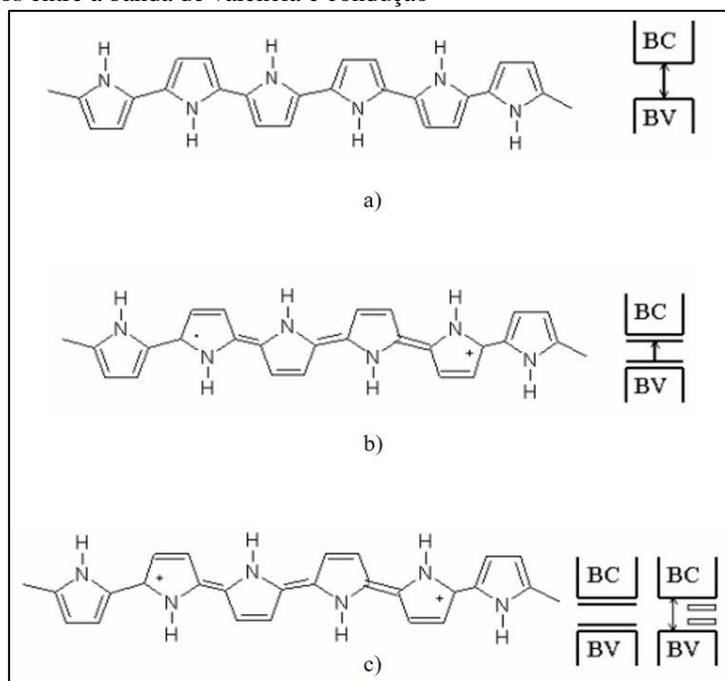
De forma mais sucinta, para abordar o mecanismo de condução nos polímeros condutores normalmente reporta-se às propriedades elétricas dos semicondutores inorgânicos, porém a transferência de carga nos polímeros condutores, acarreta em modificações na distribuição eletrônica do próprio material, fazendo surgir estados eletrônicos localizados entre a BV e a BC, enquanto que nos semicondutores inorgânicos os estados intermediários presentes na banda de condução são estados relacionados aos dopantes inseridos. Os transportadores de carga responsáveis pela condutividade elétrica dos polímeros condutores podem ser os polarons ou bipolarons. O polaron é um cátion-radical e pode estar deslocalizado sobre 5 anéis da cadeia, aproximadamente. Sua formação se dá através da oxidação parcial da cadeia polimérica. Oxidações subsequentes provocam a remoção de um segundo elétron, gerando o bipolaron. Dessa maneira a condução eletrônica está associada à movimentação desses transportadores ao longo da cadeia, rearranjando ligações simples e duplas de modo ressoante no sistema conjugado da estrutura polimérica, como representado na Figura 5. Como os transportadores de carga são defeitos positivos gerados na estrutura polimérica, a sua presença requer a presença de espécies de carga contrária para manter a eletroneutralidade, e estabilidade do sistema. Essas espécies são denominadas dopantes ou contra íons. A extensão espacial dos bipolarons está associada à competição entre repulsões eletrostáticas de cargas semelhantes. A estabilidade desses radicais formados é fator predominante para obtenção de polímeros com elevado grau de conjugação, sendo que quando instáveis há possibilidade de ocorrência de reações paralelas, que irão afetar diretamente as propriedades elétricas desses materiais, sendo por essa razão as condições de polimerização tão importantes (GARCIA, 2009).

Figura 4— Representação do polipirrol neutro e com a respectiva formação de polarons e bipolarons após dopagens do tipo-p da molécula de polipirrol



Fonte: (FOSCHINI, 2009).

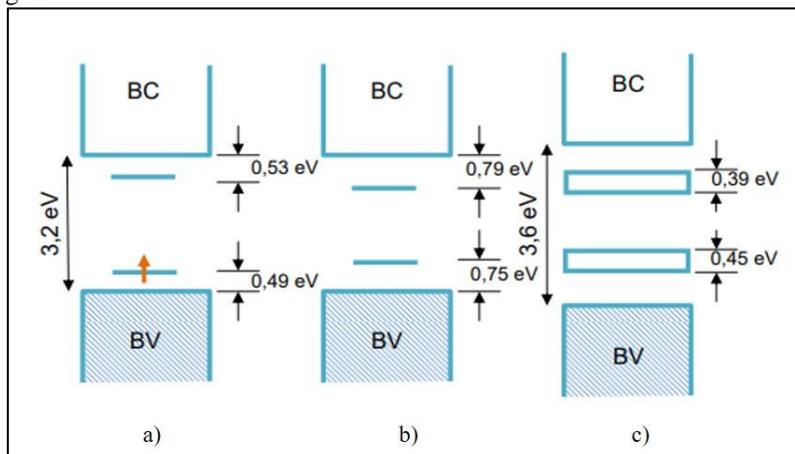
Figura 5— Estruturas do polipirrol neutro, polaron e bipolaron com seus respectivos intervalos entre a banda de valência e condução



Legenda: (a) polipirrol no estado reduzido; (b) poláron; (c) bipolarón.

Fonte: adaptado de (MUNSTEDT *et al.*, 2003).

Figura 6— Evolução da estrutura de banda de energia do polipirrol com variação de dopagem



Legenda: (a) formação de poláron com baixo nível de dopagem; (b) formação de bipolaron com médio nível de dopagem; (c) formação de bandas de bipolaron com elevado nível de dopagem.

Fonte: (FOSCHINI, 2009).

3.4 Aplicações Tecnológicas dos Polímeros Condutores

O desenvolvimento de novos materiais e substâncias que apresentem melhores propriedades físico-químicas, menor impacto ambiental e menor custo de produção, tornaram-se imprescindíveis com o avanço da tecnologia. Dentre esses materiais se destacam os polímeros condutores, devido principalmente a sua condutividade e grande potencial em diversas aplicações (BAKER *et al.*, 2017).

Polímeros intrinsecamente condutores são maleáveis, como a maioria dos polímeros, e podem ser usados como eletrodos flexíveis e transparentes para dispositivos eletroquímicos e células solares. Polímeros condutores apresentam ainda coeficientes de expansão térmica e propriedades mecânicas semelhantes a de polímeros estruturais, tornando o desenvolvimento de componentes compostos poliméricos condutores estáveis uma possibilidade (BAKER *et al.*, 2017).

No estágio atual, polímeros condutores já encontram aplicações como componentes ativos em baterias, biosensores, dispositivos eletroluminescentes, revestimento anticorrosivo, blindagem eletromagnética, sensores de gás e tecidos condutores. Muitas aplicações tecnológicas têm sido propostas e desenvolvidas baseadas nas propriedades dos polímeros

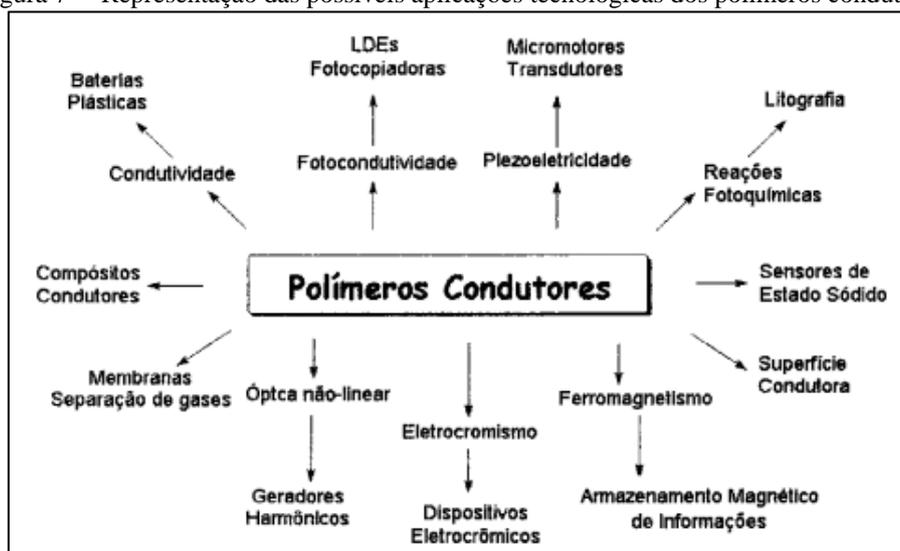
condutores. Estas propriedades incluem, a condutividade do polímero condutor, propriedades eletroquímicas de oxido-redução, formação de estados excitados e morfologia/microestrutura do polímero. Sendo que essas propriedades são fortemente dependentes da microestrutura desses materiais, relacionada principalmente à defeitos e reticulações determinadas também pelo método de síntese. Por essa razão a obtenção de polímeros com maior estabilidade, homogeneidade e maior organização das cadeias pode garantir uma melhor performance desses materiais. Essas propriedades resultam em aplicações como, blindagem eletromagnética, capacitores, dispositivos para armazenamento de energia, dispositivos para óptica não-linear, sensores químicos e catálise (ABREU, 2014).

Os polímeros intrinsecamente condutores tem sido amplamente aplicados na proteção contra corrosão. Devido a sua baixa periculosidade para o meio ambiente e eficiência na proteção contra corrosão, assume-se que esse tipo de material se torne um substituto, potencialmente adequado, de revestimentos convencionais para o combate à corrosão em diferentes ambientes (LEI, 2014).

O polipirrol, em particular, tem sido estudado na imobilização de enzimas, anticorpos e ácidos nucleicos, na preparação de biossensores para detecção de substâncias como glicose e colesterol, como anti-estáticos, sensores de gases, blindagem eletromagnética, baterias poliméricas recarregáveis, como aditivo na formulação de tintas, aumentando a proteção contra corrosão e em sensores mecânicos (MARCHESI, 2010).

A Figura 7 indica algumas dessas aplicações possíveis ou ao menos propostas para os polímeros condutores.

Figura 7— Representação das possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros condutores



Fonte: (MAIA *et al.*, 1999).

3.4.1 Baterias

Atualmente devido às grandes necessidades energéticas, pilhas e baterias tem-se tornado fontes energéticas insuficientes, regidas por processos cineticamente lentos, não sendo apropriadas para aplicações que requerem altas densidades energéticas. Nesse contexto é que os polímeros condutores adquiriram importância em termos energéticos, podendo ser utilizados na fabricação de baterias mais eficientes do que as já existentes. O polipirrol em especial tem-se mostrado vantajoso e promissor para baterias de lítio recarregáveis, destacando-se peso reduzido, grande capacidade de armazenamento de energia, e a possibilidade de fabricação e utilização em forma de finas películas. Durante o uso das baterias os polímeros não se dissolvem, não sendo portanto perigosas (ABREU *et al.*, 2014).

Sensores mecânicos

Este tipo de dispositivo é utilizado na detecção de força, deformação e aceleração, sendo normalmente constituído de polímeros. No entanto ao adicionar polímeros condutores à matriz polimérica isolante, confere um aumento da deformação elástica e condutividade

elétrica da mistura, uma vez que a deformação elástica da matriz isolante causada por uma força de compressão, forma caminhos condutores pela redução da distância entre as partículas do aditivo condutor. Este processo é reversível, sendo que após a retirada da força a mistura retorna as suas dimensões e ao estado de condutividade elétrica do estado não deformado. Essa mistura de elastômeros com polímeros condutores podem ser utilizadas em robótica, na indústria automobilística, dentre outras aplicações (ABREU, 2014).

3.5 Catálise

Materiais de carbono são suporte de catalisadores utilizados em células de combustíveis. No entanto não apresentam boa eficiência e durabilidade. Com isso, o desenvolvimento de novos suportes é de suma importância para a comercialização dessa tecnologia. As características singulares do polipirrol fazem com que este seja o material mais promissor à substituição desses do carbono em células de combustível. O desempenho catalítico de nano esferas de polipirrol vem sido investigado (ABREU, 2014).

3.6 COBRE

O cobre é considerado o terceiro metal mais utilizado industrialmente, perdendo apenas para o alumínio e o ferro. O Brasil está entre os quinze maiores produtores de cobre no mundo. Entre todos os estados o Pará responde por 80% de toda produção, seguido pelos estados de Goiás (7 %), Bahia (5 %), Alagoas (3 %) e Ceará (2 %). Chile, Estados Unidos e Zâmbia são alguns dos países com minas economicamente mais importantes, sendo que delas saem grandes quantidades de seus minerais, em que os mais importantes são a calcosite, calcoprite, que possuem 79,3 e 34,5 % de cobre, respectivamente (VALE, 2017). O cobre em sua forma metálica, é amplamente utilizado em muitas áreas, incluindo eletrônica, biomedicina e construção, devido a sua elevada durabilidade, maleabilidade e ductilidade, além de apresentar alta condutividade elétrica e boa condutividade térmica. A maleabilidade e

ductilidade do cobre fazem do cobre um metal diferenciado, podendo ser facilmente ser transformado em fios, lâminas, bastões, etc. Essas características são as responsáveis pela sua larga utilização, sendo hoje um metal de primeira necessidade, empregado principalmente na área da eletricidade. Os vários usos do cobre, quando comparado à outros metais, fazem dele o metal com maior diversidade de aplicações na humanidade, sendo que a maioria ocorre em condições ambiente. (LEI *et al.*, 2013; LEI, OHTSUKA; SHENG, 2015; LIU *et al.*, 2015; SHARIFIRAD *et al.*, 2010).

O cobre reage facilmente em ambientes contendo oxigênio e sofre facilmente corrosão em uma grande variedade de ambientes, tais como ambientes úmidos ou líquidos, na presença de materiais orgânicos ou inorgânicos e especialmente em ambientes contendo íons cloreto, sendo muito suscetível a corrosão em meios agressivos. A possibilidade de proteger o cobre contra corrosão nessas situações é necessária uma vez que não se espera a formação de uma camada passiva de proteção, atraindo portanto muitos estudos ao redor de inibidores orgânicos e inorgânicos, sendo os orgânicos em maior número. Em inibidores orgânicos a presença de heteroátomos, tais como o nitrogênio, melhora a ação inibidora desses agentes devido a formação de ligações coordenadas com átomos capazes de doar elétrons, bem como a interação com os anéis contendo ligações conjugadas, explicadas pela presença de vacâncias nos orbitais do átomo de cobre (ANTONIJEVIC ; PETROVIC, 2008).

Em contato com o ar atmosférico por tempo prolongado o cobre sofre oxidação formando em sua superfície uma película tóxica oriunda de uma mistura de óxidos, hidróxidos, e carbonatos de cor verde, e insolúvel (CALISTER; RETHWISCH, 2013).

O cobre é facilmente reciclado, sem perda de qualidade ou desempenho, sem diferença entre o material reciclado e o obtido na mineradora. No mundo, 35% das necessidades de cobre são satisfeitas por meio de lixo reciclado (computadores, equipamentos eletrônicos, válvulas e eletrodomésticos). O cobre é portanto, um metal importantíssimo pois permite a conservação de recursos, redução de resíduos, diminuição dos efeitos nas mudanças climáticas, reciclagem e aumento dos ciclos de vida de diversos produtos. Todas essas qualidades fazem do cobre um metal fundamental para o desenvolvimento econômico da humanidade (ASSOCIATION, 2016).

3.7 Corrosão

A corrosão é um problema que está presente em nosso cotidiano, afetando desde utensílios domésticos até aviões através de sua destruição e degradação, além de ser um permanente desafio para o homem, sendo seu estudo de fundamental importância. Em termos gerais, a corrosão pode ser definida como um processo resultante da ação do meio sobre um determinado material, causando sua deterioração. A corrosão é provocada por uma reação química, sendo a velocidade do processo de corrosão determinada pela temperatura, concentração de reagentes e produtos, além de outros fatores, como esforços mecânicos e erosão. Cientificamente, o termo é utilizado para designar o processo de destruição total, parcial, superficial, ou estrutural dos materiais por um ataque eletroquímico, químico ou eletrolítico (ABREU, 2014).

Os materiais não metálicos, como polímeros e cerâmicos, podem sofrer ataques químicos diretos, devido a ação de solventes ou outros agentes corrosivos, no entanto, a maioria dos casos de corrosão deve-se ao ataque químico de metais por via eletroquímica. Um exemplo familiar de corrosão é a formação da ferrugem sobre o ferro, na presença de água e oxigênio (ABREU, 2014).

O fenômeno da corrosão constitui um problema econômico devido aos altos custos envolvidos. Estima-se que, em economias avançadas, os custos associados à prevenção e remediação da corrosão corresponda a 3% do Produto Interno Bruto (PIB), e que um quarto da produção mundial de aço é destruído pela corrosão. Embora difícil de evitar, podem ser tomadas diversas medidas para prevenir ou atenuar a corrosão de metais, proporcionando não somente a redução de prejuízos financeiros, mas também ambientais, pessoais e patrimoniais (CALISTER; RETHWISCH, 2013).

Os processos mais utilizados na prevenção e controle da corrosão são a proteção catódica, os inibidores de corrosão e os revestimentos protetores. A proteção catódica consiste em transformar a peça metálica que se deseja proteger em uma pilha artificial, evitando a deterioração da peça, como o que ocorre nos navios com o revestimento de zinco que devido ao seu potencial de oxidação atua como ânodo protegendo o aço do casco do navio. Outros exemplos são as tubulações subterrâneas para transporte de água, petróleo e gás, grandes estruturas portuárias e plataformas marítimas que se utilizam da proteção catódica para

operarem em segurança. Os inibidores de corrosão são substâncias orgânicas ou inorgânicas que, quando adicionadas ao meio corrosivo, tem o objetivo de impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam na fase gasosa, oleosa ou aquosa. Os revestimentos protetores são aplicados sobre superfícies metálicas formando uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, evitando ou minimizando o processo corrosivo. Devido à diversidade de materiais que podem ser utilizados para o revestimento dos metais e pela facilidade de aplicação dos mesmos, este tem sido o método mais empregado na indústria na proteção contra corrosão, como exemplo temos as tintas epoxídicas utilizadas nas tubulações industriais, e a galvanização em que um metal menos nobre é sobreposto ao metal que se deseja proteger. Apesar do excelente desempenho dessas técnicas às restrições as suas aplicações vem aumentando devido ao uso crescente de compostos de Cromo que podem ser tóxicos e cancerígenos (ABREU, 2014).

Com o intuito de reduzir ou evitar os inconvenientes causados pelo processo corrosivo, nas últimas décadas, tem-se estudado novos materiais mais resistentes e duradouros como o caso dos polímeros condutores, tendo sido apontados por alguns pesquisados como uma alternativa viável na substituição do cromo como revestimento protetor de substratos metálicos. Indústrias em todo mundo têm investido em pesquisas nesse sentido, buscando soluções mais eficazes e menos dispendiosas. Como já citado anteriormente o pirrol é o mais promissor, devido a sua alta condutividade, estabilidade química, possibilidade de mudanças das propriedades físicas e eletroquímicas e facilidade de síntese em meio aquoso. Estudos científicos já comprovaram que o polipirrol pode ser utilizado como revestimento anticorrosivo, uma vez que funciona como uma barreira contra penetração de oxidantes e ânions negativos, como o caso do cloreto (Cl^-) (ABREU, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos realizados em laboratório foram divididos em cinco etapas, polimento dos discos de cobre, polimerização química do pirrol na ausência e na presença de dopantes, estudo dos parâmetros eletroquímicas e de caracterização do filme depositado. Foram realizadas triplicatas de cada procedimento.

4.1 Preparação do Substrato

Como substrato para polimerização química *in situ*, utilizaram-se discos de cobre 99,9 % com 2,0 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura, os quais foram polidos com lixas abrasivas de carbo de silício com granulometrias de 220, 400, 600, 800 e 1200 mesh, da marca 3M. Efetuou-se o desbaste do disco de forma circular, da lixa de maior granulometria para a menor. Para um melhor acabamento esses discos foram polidos em feltro contendo alumina.

4.2 Polimerização Química *In Situ* do Pirrol

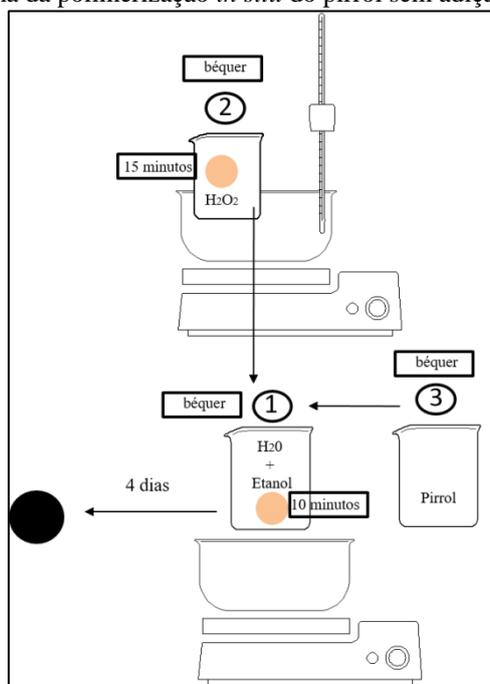
Após anos de estudos realizados nos laboratórios do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, pelo grupo de eletroquímica/orgânica, chegou-se nas melhores concentrações e condições para a deposição química *in situ* de polipirrol em substratos metálicos (FERREIRA; LIU; CHO, 2017). As mesmas estão descritas a seguir, no detalhamento das polimerizações químicas *in situ*, procedidas no presente trabalho. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Para deposição dos filmes poliméricos utilizou-se 25 mL de solução alcóolica (50%/50%), além do monômero e do iniciador, nas concentrações de 0,1 mol L⁻¹ e 0,2 mol L⁻¹, respectivamente. O iniciador utilizado foi o peróxido de hidrogênio, 30 V, da marca Dinâmica, e o monômero do pirrol da marca Sigma-Aldrich, ambos armazenados em

ambiente escuro e refrigerado. A polimerização química foi conduzida a quente, em solução na temperatura de 40 °C.

Inicialmente, preparou-se a solução alcóolica (béquer 1). Posteriormente foram pesados, em béqueres separados, o peróxido de hidrogênio (béquer 2) e o pirrol (béquer 3), em balança da marca GEHAKA, (modelo BG 40). Ao béquer 2 foi adicionado o substrato metálico de cobre 99,9 % e em seguida levado, por 15 minutos, para a solução na temperatura de 40 °C. Durante este período, o pirrol foi adicionado à solução alcóolica, lentamente. Decorrido os 15 minutos, o substrato metálico foi transferido para o béquer contendo a solução alcóolica e o pirrol. O béquer contendo a solução alcóolica, o pirrol e o substrato de cobre, foi então levado para a solução a 40 °C, por 10 minutos. Decorrido este período, o peróxido de hidrogênio remanescente foi transferido, com o auxílio de um conta gotas, também para o béquer contendo solução alcóolica, pirrol e substrato metálico. O sistema-béquer, e solução a 40 °C- permaneceu tampado em reação, por 4 dias. Passados os 4 dias o substrato metálico de cobre 99,9 % foi retirado com filme de polipirrol depositado na superfície. A Figura 8 representa o esquema do procedimento realizado. O disco foi então imerso por três vezes em água destilada e seco ao ar. A aderência dos filmes formados foi avaliada realizando-se o teste com fita adesiva.

Figura 8— Esquema da polimerização *in situ* do pirrol sem adição de dopantes

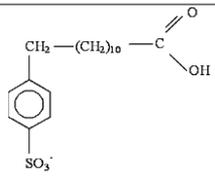
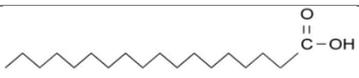
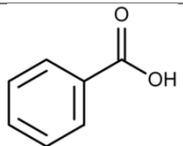
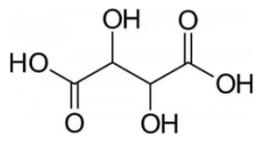
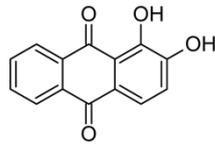


Fonte: A autora.

4.3 Polimerização Química *In Situ* do Pirrol na Presença de Dopante

O estudo da polimerização na presença de dopantes, foi realizado com ácidos alifáticos e aromáticos nas concentrações de 0,05, 0,025, 0,0125 e 0,00625 mol L⁻¹. Os dopantes alifáticos utilizados foram os ácidos tartárico e esteárico, já os aromáticos foram o ácido dodecilbenzeno sulfônico, o ácido salicílico, e a alizarina. As formas estruturais, bem como a massa molecular dos dopantes estão apresentadas na Tabela 2.

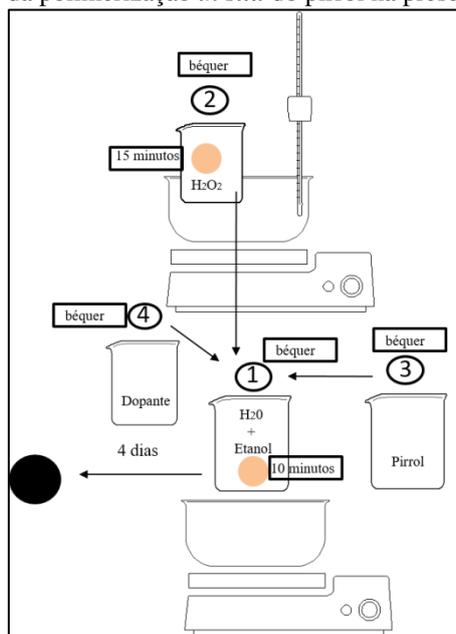
Tabela 2– Estrutura e peso molecular dos dopantes utilizados nos experimentos

Dopante	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)
Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico		348,48
Ácido Esteárico		284,47
Ácido Salicílico		138,12
Ácido Tartárico		150,09
Alizarina		240,21

Fonte: A autora.

A polimerização na presença de dopantes também foi realizada a quente, em solução a 40 °C. O mesmo procedimento descrito para a polimerização sem a presença de dopantes foi realizado, com a diferença da adição dos dopantes descritos acima nas concentrações citadas, em cada reação. Inicialmente, preparou-se a solução alcóolica (béquer 1). Posteriormente, em béqueres separados, foram pesados o peróxido de hidrogênio (béquer 2), o pirrol (béquer 3), e o dopante (béquer 4), em balança da marca GEHAKA, (modelo BG 40). Ao béquer contendo o peróxido de hidrogênio foi adicionado o substrato metálico de cobre 99,9 %, e em seguida, o béquer contendo o peróxido de hidrogênio e o substrato metálico, foi levado por 15 minutos para a solução na temperatura de 40 °C. Durante este período, o pirrol e o dopante foram adicionados à solução alcóolica, lentamente. Decorrido os 15 minutos, o substrato metálico foi transferido para o béquer contendo solução alcóolica, pirrol e dopante. O béquer contendo solução alcóolica, pirrol, dopante e o substrato metálico, foi então levado para a solução a 40 °C, por 10 minutos. Decorrido este período, o peróxido de hidrogênio remanescente foi transferido, com o auxílio de um conta gotas, também para o béquer contendo solução alcóolica, pirrol, dopante e substrato metálico. O sistema-béquer e solução a 40 °C permaneceu tampado em reação, por 4 dias. Para cada 4 dias um dopante em uma das concentrações citadas (0,05, 0,025, 0,025, 0,00625 mol L⁻¹) ficou reagindo. Passados os 4 dias o substrato metálico de cobre 99,9 % foi retirado com filme de polipirrol, na presença de cada um dos dopantes nas diferentes concentrações, depositado na superfície do cobre. A Figura 9 representa um esquema do procedimento realizado. O disco foi então imerso por três vezes em água destilada e seco ao ar. A aderência dos filmes formado foi verificada fazendo-se uso do teste com fita adesiva.

Figura 9— Esquema da polimerização *in situ* do pirrol na presença de dopante



Fonte: A autora.

4.4 Análises Eletroquímicas

Análises eletroquímicas foram conduzidas utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato (modelo MQPG-01 Microquímica), acoplado a um computador, em uma célula de um compartimento contendo três eletrodos, sendo eles: o eletrodo de trabalho, discos de cobre com polipirrol depositado, nas condições descritas anteriormente, com área exposta de 0,53 cm², o eletrodo de referência, solução saturada Ag/AgCl, Cl⁻, e o eletrodo auxiliar, constituído de um bastão de platina.

O comportamento em meio corrosivo dos filmes depositados, foi estudado a partir dos gráficos obtidos do potencial de circuito aberto, com 120 minutos de duração, e da voltametria cíclica, conduzida a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ com potenciais de eletrodo variando de -0,5 a +0,5 V, ambos realizados a 25 °C em 50 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl, P.A), 0,1 mol L⁻¹. Os parâmetros de corrosão foram obtidos das curvas de Tafel, após o tratamento de dados feitos no programa Origin- Pro 8.

4.5 Caracterização dos Filmes Depositados

Para que houvesse confirmação da presença dos dopantes e do pirrol nas amostras foram realizados testes de caracterização nas mesmas.

Microscopia eletrônica de varredura (mev)

A morfologia da superfície de cobre revestida com os filmes de polipirrol nas diferentes condições apresentadas anteriormente foram analisadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss (modelo EVO 10-07-47), operando com feixe de elétrons a 20 KV e ampliações da magnitude de 5000.

Difratometria de raio X (DRX)

Para verificar a composição dos filmes de polipirrol depositados utilizou-se o difratometro de raio X da marca Shimadzu (modelo XRD 6000), empregando o método do pó, com tubo de difração de cobre e comprimento de onda de 1,54. Os difratogramas de raios X dos filmes foram coletados em geometria 2θ na faixa de 10 a 30°, com velocidade de 0,02° min^{-1} por um período de 40 minutos para cada amostra. Os gráficos obtidos foram tratados e analisados através do software X'pert High Score Plus.

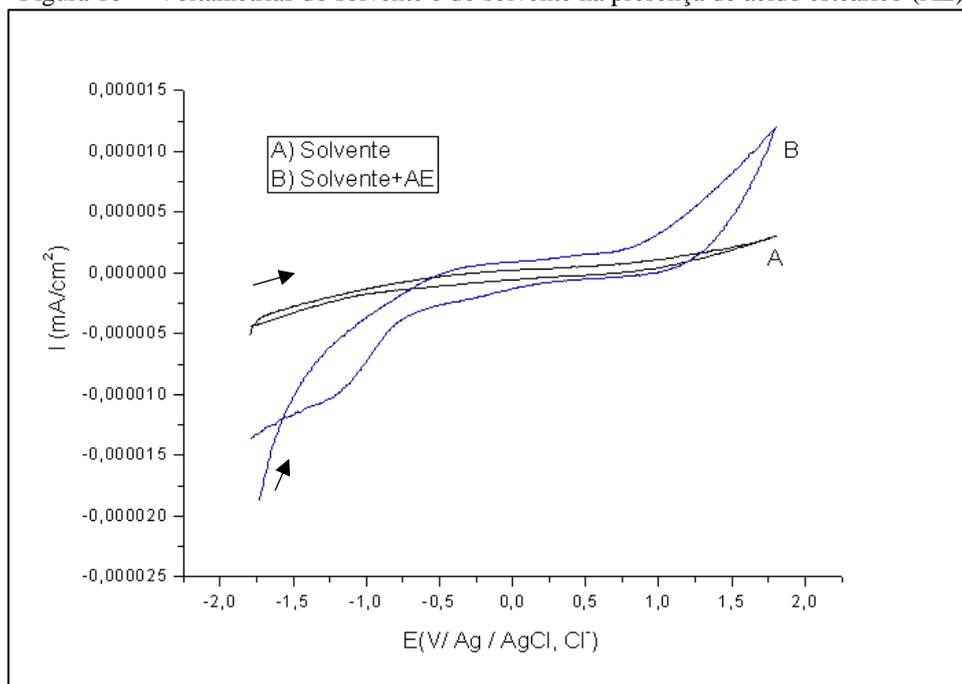
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos obtidos a partir dos ensaios eletroquímicos foram tratados e a partir das Curvas de Tafel e da Potenciometria foi possível avaliar os dados eletroquímicos resultantes de cada experimento. Os dados da difratometria de raios-X foram analisados, sendo possível caracterizar os filmes formados.

5.1 Estudo do Solvente e dos Eletrólitos (Dopantes)

Para garantir que os sinais obtidos da voltametria apresentariam somente as respostas redox do filme polimérico formado, voltametrias cíclicas conduzidas a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e com potências de eletrodo variando de $-1,8$ a $+1,8 \text{ V vs Ag/AgCl}$, foram realizadas para o solvente (água e etanol), e solvente na presença de cada um dos dopantes. Para isso o eletrodo de trabalho utilizado foi de carbono vítreo, da marca METROHM. As respostas obtidas, após o tratamento no software, estão dispostos nas Figura 10, Figura 11, Figura 12, Figura 13 e Figura 14, em que a direção inicial está indicada pelas setas acima de cada curva.

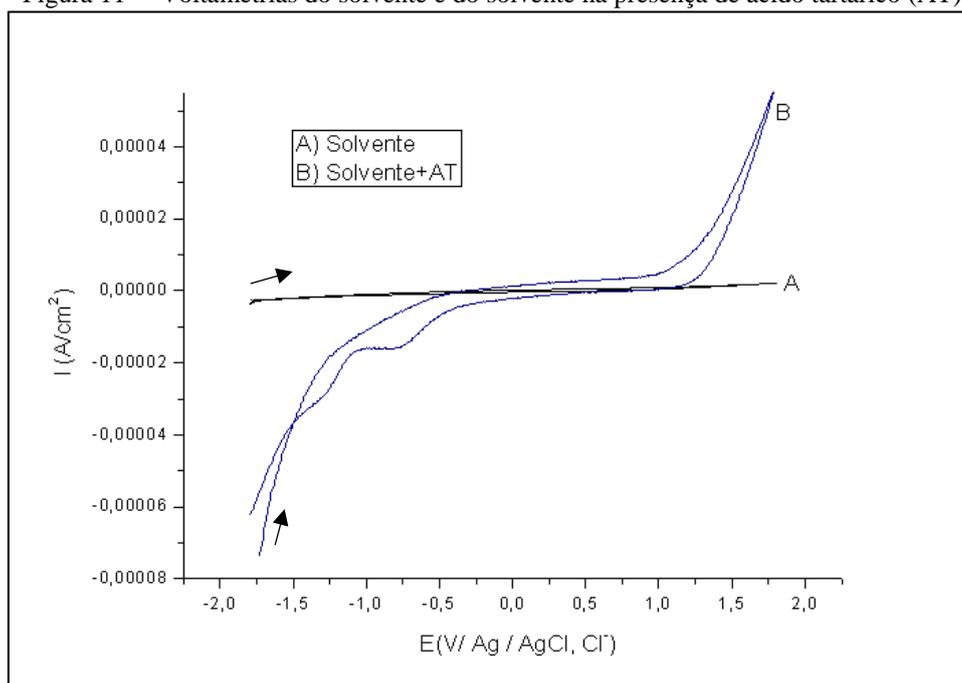
Figura 10— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de ácido esteárico (AE)



Fonte: A autora.

A Figura 10 mostra que o solvente é inerte e a adição do ácido esteárico provocou um aumento da corrente de descarga do sistema eletroquímico. O que implica em um sistema mais condutor e portanto com maior quantidade de íons. Uma descarga anódica pode ser observado na curva B em um potencial de aproximadamente 1,75 V, o que pode indicar um processo de oxidação do solvente, e um pico catódico pode ser observado no potencial de -1,2 V, que pode indicar um processo de redução do solvente.

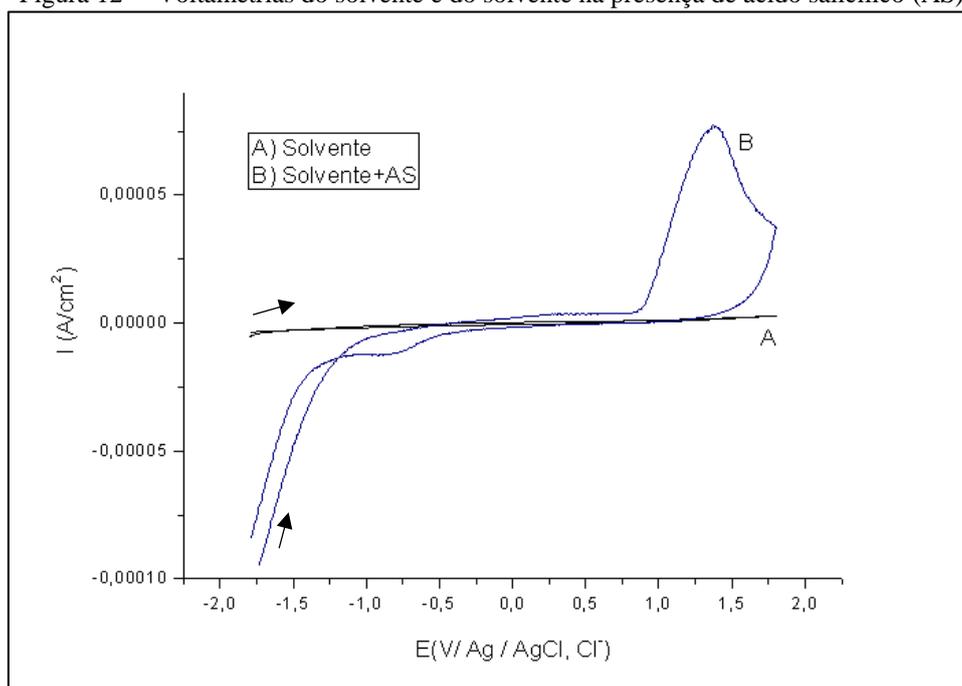
Figura 11— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de ácido tartárico (AT)



Fonte: A autora.

O mesmo foi observado na Figura 11, ou seja, o solvente é inerte e a adição do ácido tartárico provocou um aumento da corrente de descarga do sistema eletroquímico. Picos anódicos podem ser observados em -1,3 V e em -0,9 V, que representam os processos de oxidação e de redução do sistema eletroquímico.

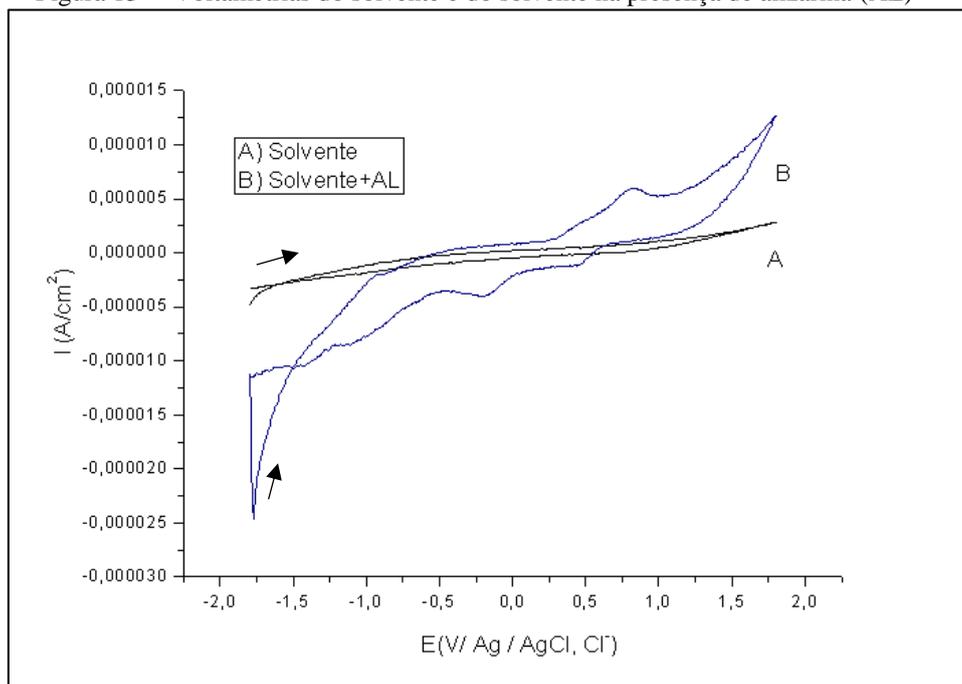
Figura 12— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de ácido salicílico (AS)



Fonte: A autora.

Na Figura 12 observou-se o aumento da corrente de descarga do sistema eletroquímico com a adição do ácido salicílico, sendo o solvente inerte. Nesse caso, um grande descarga anódica, de oxidação do sistema eletroquímico foi observada em um potencial de 1,3 V e um pico catódico em cerca de -0,8 V.

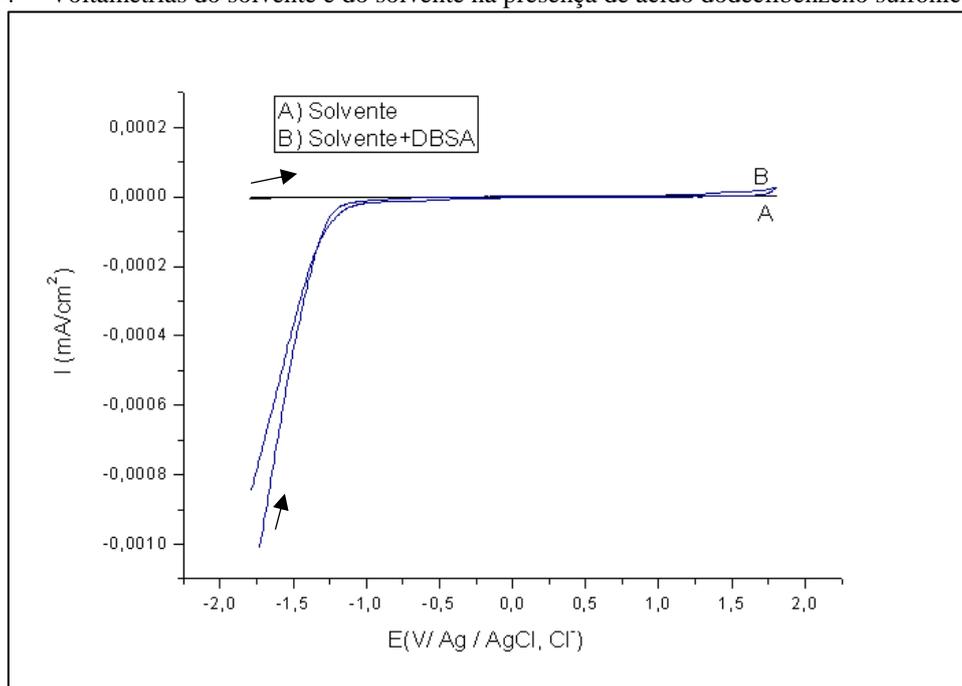
Figura 13— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de alizarina (AL)



Fonte: A autora.

A Figura 13 mostra que o solvente é inerte e a adição do dopante alizarina aumenta a corrente de descarga do sistema eletroquímico. Pico anódico e descarga eletroquímica, podem ser observados na curva B, em 0,75 V e em 1,7 V, respectivamente, bem como picos catódicos em +0,4 V, -0,25 V e -1,1 V.

Figura 14— Voltametrias do solvente e do solvente na presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA)



Fonte: A autora.

Diferentemente dos casos anteriores, a Figura 14 mostra tanto o solvente como o ácido dodecilbenzeno sulfônico, sem sinais de redução e de oxidação, indicando que ambos são inertes eletroquimicamente neste meio reacional.

O pH das soluções na presença de cada dopante foram medidos e a Tabela 3 indica os valores obtidos. As medidas foram realizadas a 23 °C na presença de 0,00625 mol L⁻¹ de cada ácido.

Tabela 3— Medidas de pH de cada solução na presença dos diferentes dopantes na concentração de 0,00625 mol/L a temperatura de 23 °C

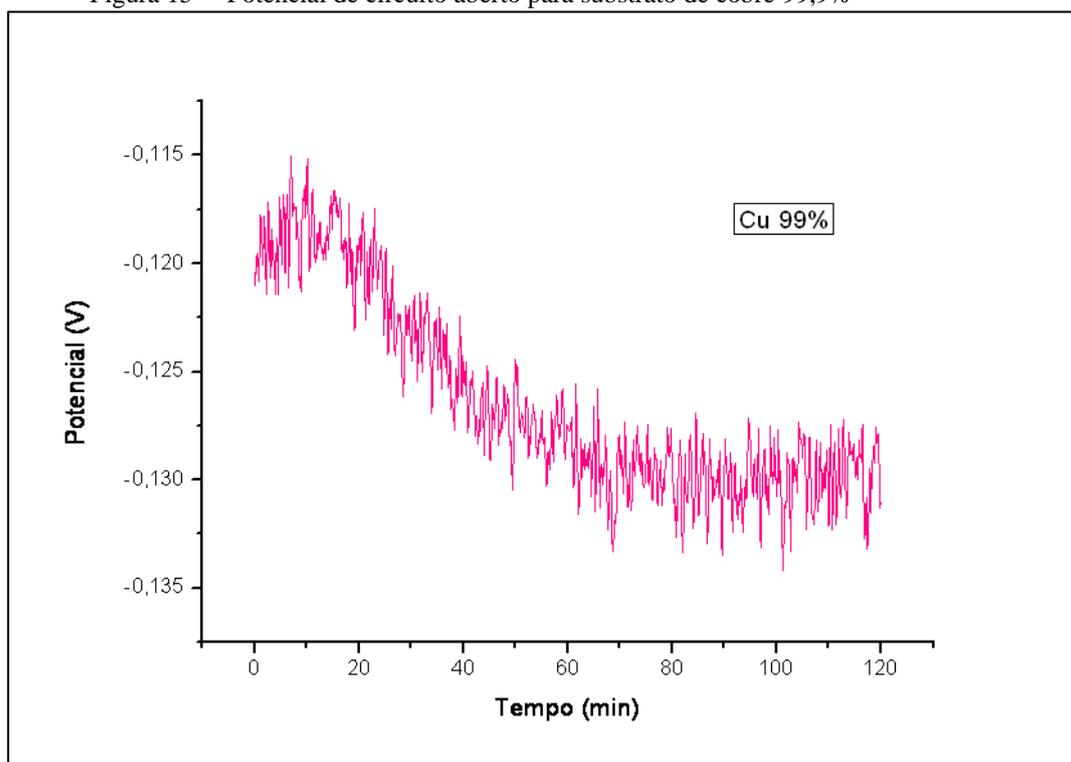
Dopante	pH
Ácido Tartárico	3,17
Ácido Esteárico	4,25
Ácido Salicílico	3,22
Alizarina	4,10
Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico (DBSA)	2,12

Fonte: A autora.

5.2 Resultados do Cobre 99,9 %

Potenciais de circuito aberto (OCP) e voltametria cíclica foram realizados para o cobre sem revestimento para que a eficiência do filme polimérico pudesse ser estudada. Acredita-se que a deposição do filme ocorra nas ranhuras do metal, o que melhora a aderência do filme formado por essa razão não foi requerido o grau de polimento espelhado do substrato metálico de cobre 99,9%. (FERREIRA; LIU; CHO, 2017). As respostas eletroquímicas obtidas estão representadas pela Figura 15, Figura 16 e Figura 17.

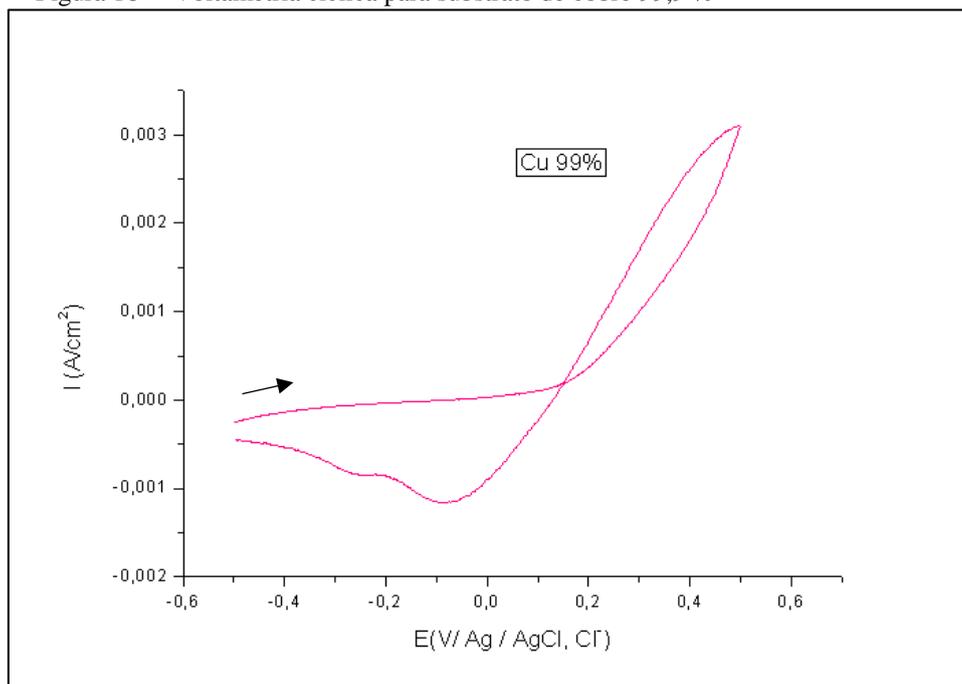
Figura 15— Potencial de circuito aberto para substrato de cobre 99,9%



Fonte: A autora.

Os potenciais de circuito aberto foram estudados para que o comportamento em meio corrosivo fosse avaliado em cada caso. Padronizou-se, para todas as análises, o período de 120 minutos, sendo possível neste intervalo verificar estabilização dos potenciais. Para o cobre, sem o filme protetor, pode ser observado pela Figura 15 que a curva do OCP apresentou um máximo de -0,115 V decaindo exponencialmente até se estabilizar, após 60 minutos, em cerca de -0,130 V.

Figura 16— Voltametria cíclica para substrato de cobre 99,9 %



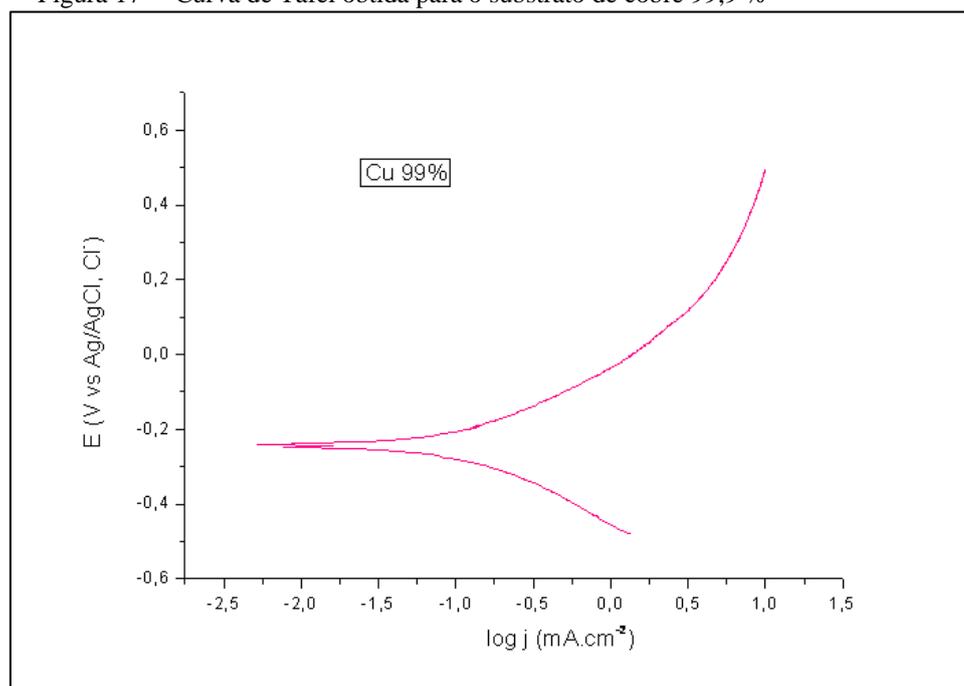
Fonte: A autora.

A voltametria cíclica do substrato metálico (cobre 99,9 %), representada pela Figura 16, indicou um aumento do potencial em cerca de 0,15 V. Este aumento é caracterizado pela oxidação do cobre metálico 99,9 % sendo que a partir deste potencial houve o início da corrosão do cobre com a formação de íons e óxidos de cobre. A reação de oxidação do cobre está representada pela equação 1.



O retorno do voltamograma apresentou ondas em -0,08 V e -0,27 V, possivelmente picos catódicos das espécies em processo de redução gerados na ida da curva, indicada pela seta sobre ela.

Figura 17— Curva de Tafel obtida para o substrato de cobre 99,9 %



Fonte: A autora.

A curva de Tafel, representada pela Figura 17, foi traçada a partir da curva de polarização (voltametria cíclica), para análise qualitativa do processo corrosivo e extração dos parâmetros eletroquímicos do cobre 99,9 %. A curva de Tafel permitiu a determinação da corrente de corrosão ($E_{\text{corrosão}}$) e da densidade da corrente de corrosão ($j_{\text{corrosão}}$), sendo esses valores de $-0,245 \text{ V}$ e $7,59 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente, como apresentados na Tabela 4.

Tabela 4– Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o cobre sem revestimento e cobre revestido com polipirrol depositado quimicamente

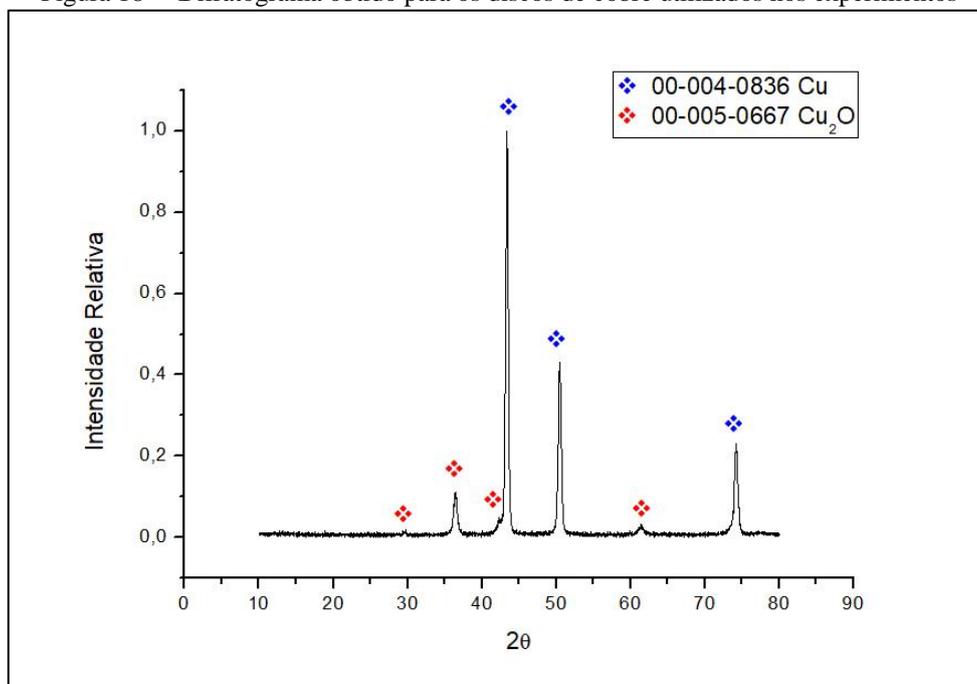
Amostra	log j	$j_{\text{corr}} (\text{mA cm}^{-2})$	Eficiência da proteção (%)	Potencial de corrosão (V)
Cu	-1,12	$7,59 \times 10^{-2}$		-0,245
Cu-PPY	-1,47	$3,39 \times 10^{-2}$	55,33	-0,152

Fonte: A autora.

A análise por difração de raios X realizada no substrato de deposição dos filmes poliméricos descreve o material pela ficha JCPDS-ICDD número 00-004-0836 que está relacionada ao metal cobre, que possui estrutura cristalina cúbica, portanto parâmetros de rede $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ e parâmetros de rede $a=b=c=3,6150 \text{ \AA}$. Os picos de difração mais intensos são

apresentados em 2θ igual a $43,298^\circ$ (100%), $50,134^\circ$ (46 %) e $74,133^\circ$ (20 %). Observa-se ainda a presença de óxido cuproso, descrito pela ficha JCPDS-ICDD número 00-005-0667, que descreve o composto como um composto cristalino de estrutura cúbica com parâmetros de rede $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ e parâmetros de rede $a=b=c= 4,2696 \text{ \AA}$. Os picos característicos mais intensos para este material difratam em 2θ igual a $36,419^\circ$ (100 %), $42,298^\circ$ (37 %) e $61,345^\circ$ (27 %). A presença do óxido pode ser explicada pois a análise por difração de raios X foi realizada em substrato previamente utilizado para deposição e análises de proteção contra corrosão, e devido ao fato do processo oxidativo ser gradual e constante em materiais metálicos não protegidos, resíduos da oxidação causada nos ensaios não foi retirada por limpeza abrasiva. O difratograma obtido está representado na Figura 18.

Figura 18— Difratograma obtido para os discos de cobre utilizados nos experimentos



Fonte: A autora.

5.3 Resultados da Deposição do Pirrol Sobre o Cobre 99,9% sem a Presença de Dopantes

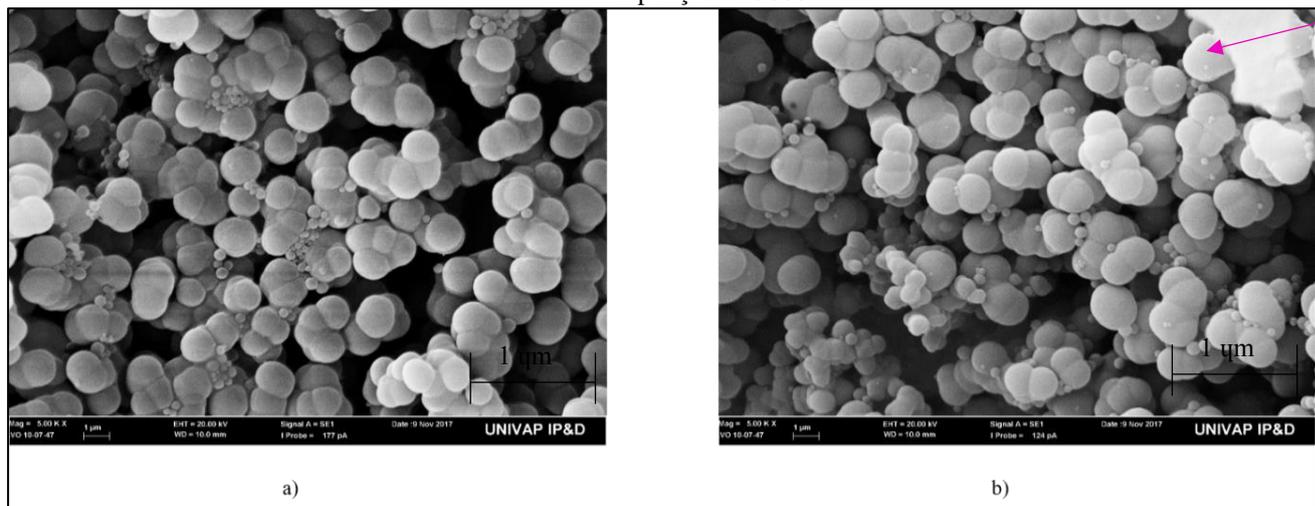
Com o resultado obtido foi possível verificar que as concentrações do agente oxidante e do monômero foram satisfatórias pois resultaram em um filme homogêneo e aderente (teste realizado com fita adesiva), como observado na Figura 19. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 20, apresentou micro esferas na composição do filme depositado, diferentemente do que é citado pela literatura, que indicou morfologia dos filmes de polipirrol na forma de “couve flor”, quando a deposição é realizada eletroquimicamente. O MEV mostrou ainda que mesmo após exposição ao meio corrosivo de NaCl não houve degradação do filme formado. A Figura 20 (a) representa a morfologia antes do processo corrosivo e a Figura 20 (b) após permanência em solução corrosiva. Ambos os casos apresentaram micro esferas na morfologia da superfície, apenas com diferença na densidade da deposição, que aparentemente é maior após processo corrosivo (região indicada pela seta), o que indica que mesmo após exposição à solução corrosiva a morfologia do filme apresentou-se íntegra, sem destruição das microesferas, indicando resistência à corrosão do filme de polipirrol.

Figura 19— Substrato de cobre recoberto por polipirrol



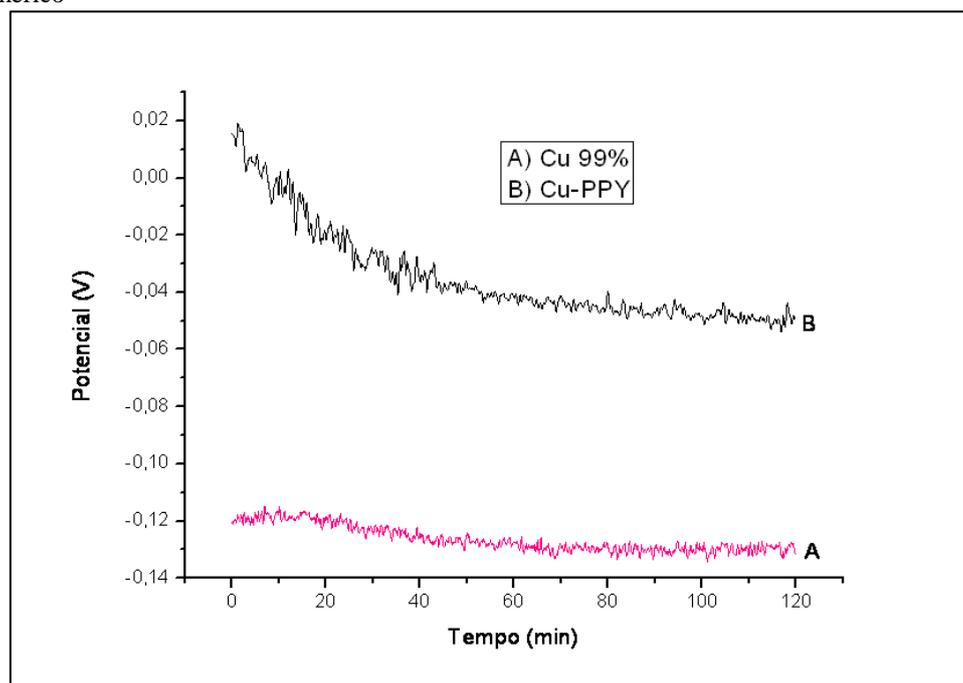
Fonte: A autora.

Figura 20— Microscopia eletrônica de varredura de filmes de polipirrol após deposição química in situ em substrato de cobre com ampliação de 5000 vezes



Legenda: (a) antes do processo corrosivo; (b) após processo corrosivo.
Fonte: A autora.

Figura 21— Comparativo dos potenciais de circuito aberto para o substrato e para o substrato revestido com filme polimérico



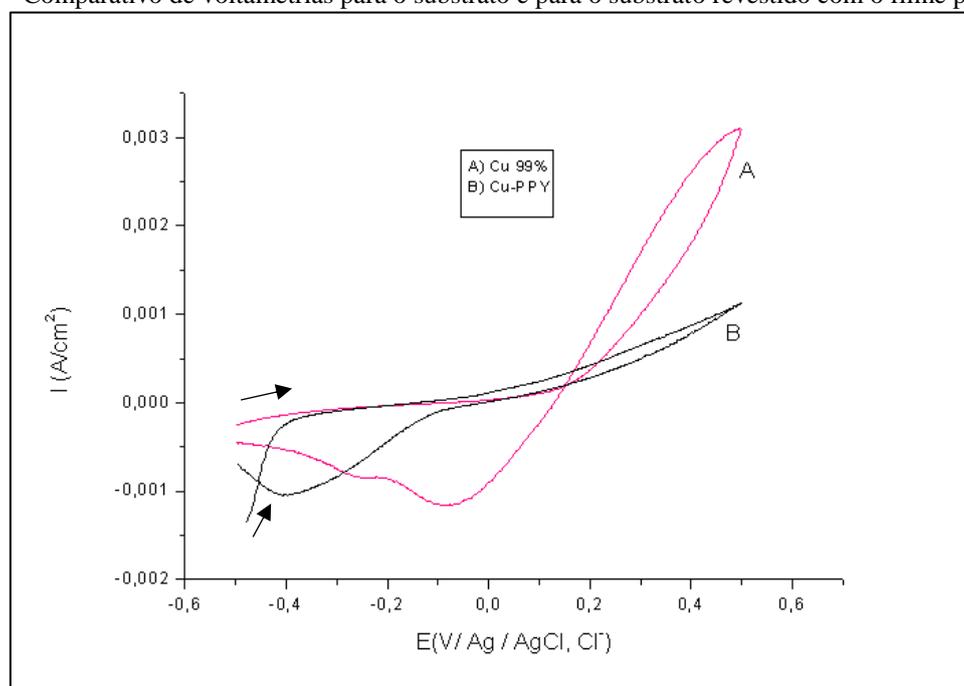
Fonte: A autora.

A Figura 21 apresenta o potencial de circuito aberto para a superfície do cobre 99,9% e cobre revestido somente com o polipirrol sem a presença de dopantes. Observou-se que a curva do cobre revestido apresentou potencial com início em cerca de 0,015 V, e estabilizou-se em cerca de -0,045 V, após decaimento exponencial. Valores mais positivos em relação ao

cobre 99,9 %, que apresentou potencial de início em -0,115 V e estabilizou-se em potencial de -0,130 V.

A posição relativa do potencial de corrosão ($E_{\text{corrosão}}$) e do potencial de circuito aberto (E_{pca}) fornecem uma tendência termodinâmica em relação ao processo de corrosão no sistema eletroquímico estudado. Quando $E_{\text{corrosão}}$ é maior que E_{pca} , o sistema eletroquímico tende a apresentar um processo de corrosão lento. Quando $E_{\text{corrosão}}$ é mais negativo que E_{pca} o sistema eletroquímico tende a apresentar um processo ativo de corrosão espontâneo (LU; BASAK; ELSERBAUMER, 1998).

Figura 22— Comparativo de voltametrias para o substrato e para o substrato revestido com o filme polimérico



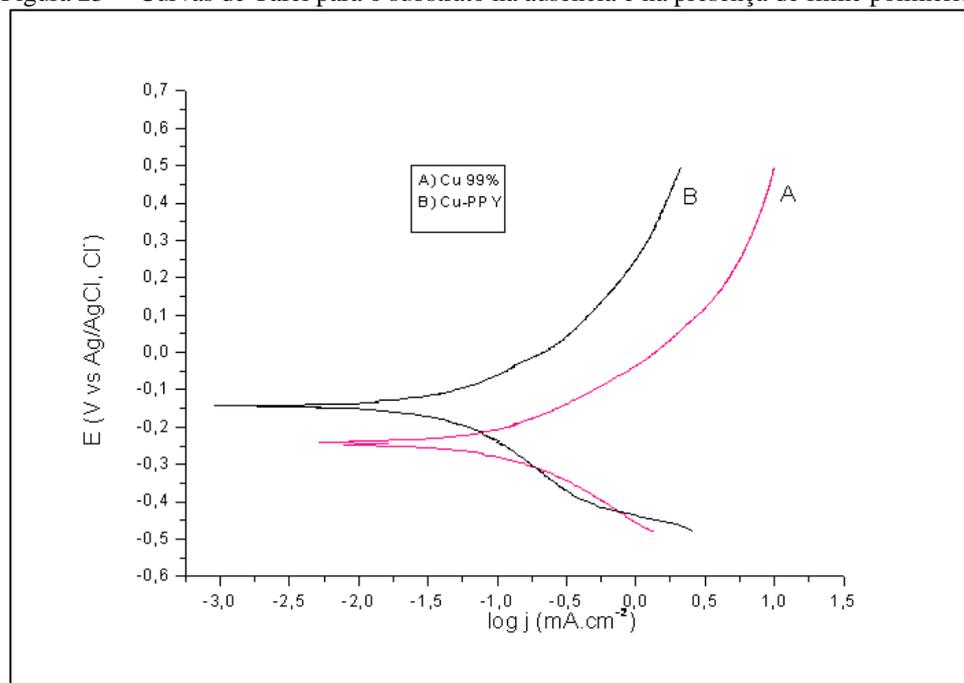
Fonte: A autora.

A voltametria cíclica, Figura 22, mostrou que quando a superfície contém o filme de polipirrol, o processo de oxidação do cobre foi minimizado, como observado na curva B. Verificou-se também que a espécie gerada nesta superfície é diferente daquela sem a presença do polímero, ou seja o substrato puro (cobre 99,9%), uma vez que a curva de retorno apresentou um pico de redução em cerca de -0,4 V na curva B e -0,09 V na curva A.

As curvas de Tafel, Figura 23, foram extraídas da voltametria cíclica para que os parâmetros eletroquímicos, em cada caso fossem avaliados. A curva de Tafel mostrou que quando o cobre 99,9 % foi recoberto com polipirrol, o potencial de corrosão ($E_{\text{corrosão}}$) sofreu um deslocamento para valores mais positivos, e a densidade da corrente de corrosão ($j_{\text{corrosão}}$)

é menor em relação ao cobre sem revestimento, como está representado na Tabela 4. O recobrimento oferece proteção contra corrosão, comportamento já citado em literatura (LEI, 2014), (FERREIRA; LIU; CHO, 2017).

Figura 23— Curvas de Tafel para o substrato na ausência e na presença de filme polimérico



Fonte: A autora (2018).

O tratamento dos dados da voltametria cíclica, permitiu através da curva de Tafel avaliar a densidade de corrente de corrosão, sendo possível obter a eficiência da proteção contra corrosão para cada caso. A eficiência do filme pode ser determinada pela equação, cuja resposta é determinada em porcentagem (%), (YEH *et al.*, 2008). Em que j_{corr} e $j_{corrPpy}$, são os valores de densidade de corrente de corrosão na ausência e na presença de polipirrol, respectivamente.

$$Eficiência\ da\ Proteção = \left[\frac{(j_{corr} - j_{corrPpy})}{j_{corr}} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

Para o pirrol sem a presença de dopantes o valor de aproximadamente 55% foi encontrado, como apresentado na Tabela 4. Alguns mecanismos podem explicar a proteção contra corrosão oferecida pelo polipirrol, um deles assume que quando no seu estado oxidado, o polímero age melhorando a camada passiva de óxido formada na interface polímero/metal,

mantendo o metal em seu estado passivo. Outro mecanismo é o da barreira física, no qual o polímero age como uma barreira contra a penetração de agentes oxidantes ou ânions agressivos, protegendo o substrato metálico (LEI, 2014).

A difração de raios X é uma técnica de caracterização de arranjos atômicos e moleculares em que se estuda o fenômeno da difração nas estruturas analisadas. Este estudo baseia-se na incidência de um feixe de raios X, que são radiações eletromagnéticas com alta energia e comprimento de onda da ordem do espaçamento inter atômico. Quando incide sobre o sólido uma fração desse feixe é disperso em todas as direções pelos elétrons associados a cada íon que se encontra na trajetória do feixe.

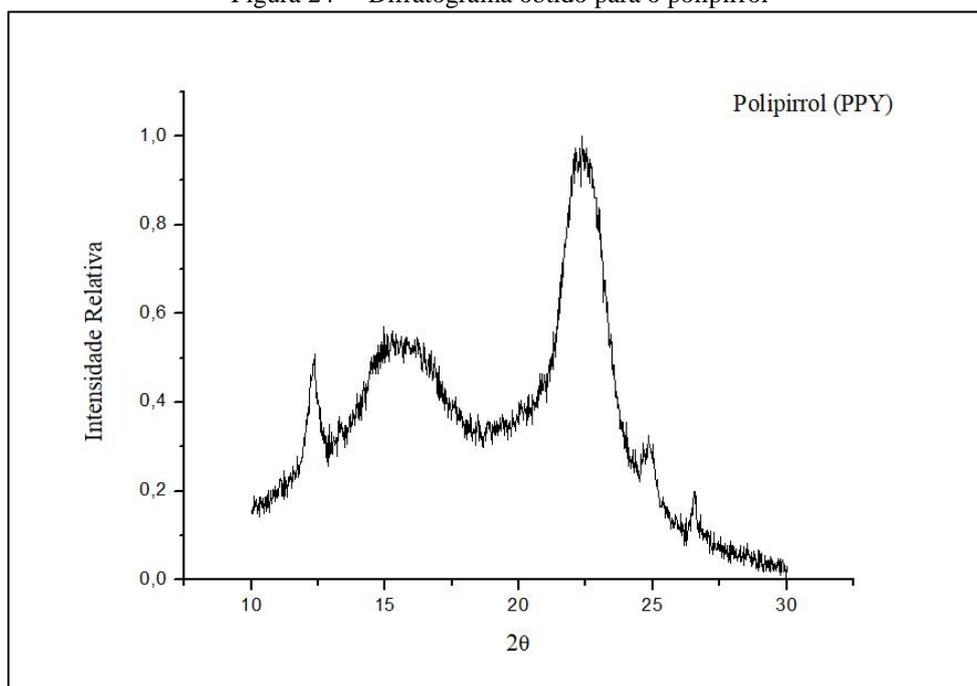
Considerando dois planos atômicos paralelos (h,k,l) separados por uma distância interplanar d_{hkl} com a incidência de um feixe de raios X coerente nestes dois planos com um ângulo θ . Os raios dispersos pelos átomos também ocorrerá em um ângulo θ e a diferença entre os comprimentos de onda da trajetória de difração será igual a um número inteiro, n, de comprimento de onda. O equacionamento é ditado pela Lei de Bragg e está representado pela equação 3.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (3)$$

Em que n é a ordem de reflexão. A equação relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico com o ângulo de feixe difratado. Esta relação é única para cada material e está descrita pelo JCPDS-ICDD. O ICDD (International Centre for Diffraction Data) é o banco de dados internacional de identificação dos compostos cristalinos e o JCPDS refere-se a Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Por essa razão as fichas cristalográficas de cada material são referidas como JCPDS-ICDD. Os polímeros são amorfos e por isso não possuem ficha cadastrada. O polipirrol não possui ficha JCPDS-ICDD registrada.

Pela Figura 24, observou-se que o composto possui a maioria das respostas de difração apresentadas como ondas, que são característica de material amorfo, como os polímeros, e que referem-se à distância intermolecular das cadeias poliméricas. Certo grau de cristalinidade pode ser notado nos ângulos de difração em 12,3341°, 24,8673° e 26,5855°, possivelmente obtidos pela interação entre os radicais do pirrol. Para levantamento dos ângulos de difração deste composto, será necessário estudo aprofundado do composto, o que não é o escopo deste trabalho.

Figura 24— Difratoograma obtido para o polipirrol



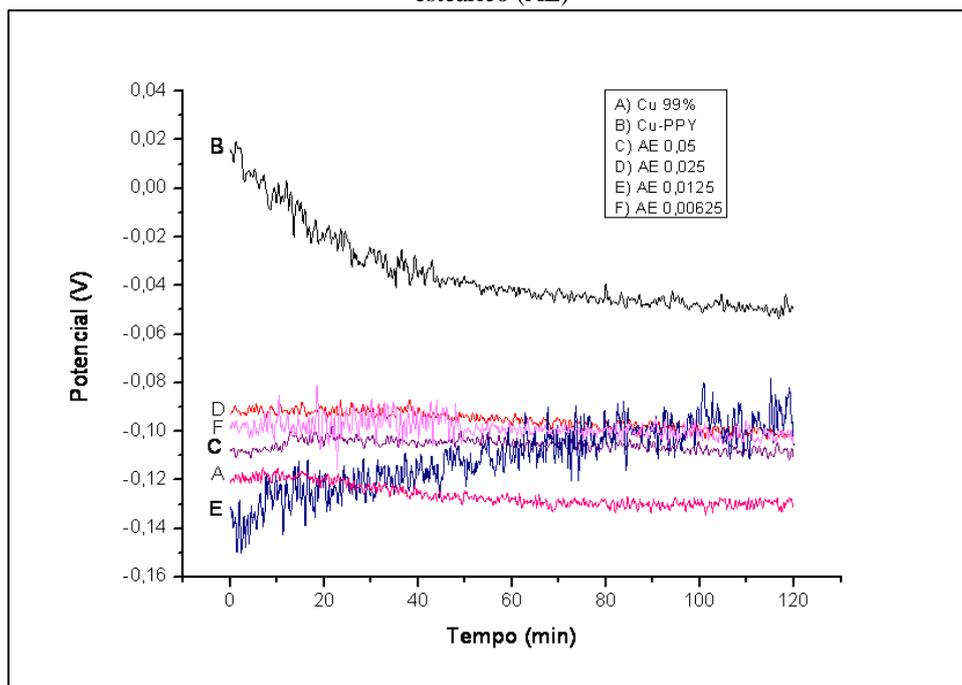
Fonte: A autora.

5.4 Resultados do Ácido Esteárico

As polimerizações químicas foram efetuadas conforme descrito no item 0. As respostas eletroquímicas obtidas para o dopante ácido esteárico nas diferentes concentrações estão apresentados nas Figura 25, Figura 26, Figura 27.

A Figura 25 apresenta as curvas do potencial de circuito aberto (OCP) para as diferentes concentrações estudadas. Os potenciais iniciais oscilaram e decaíram exponencialmente, com exceção da concentração de $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ (curva E), que apresentou crescimento de forma exponencial. Os potenciais finais se estabilizaram por volta de $-0,10 \text{ V}$.

Figura 25— Comparativo do potencial de circuito aberto para diferentes concentrações do dopante ácido esteárico (AE)

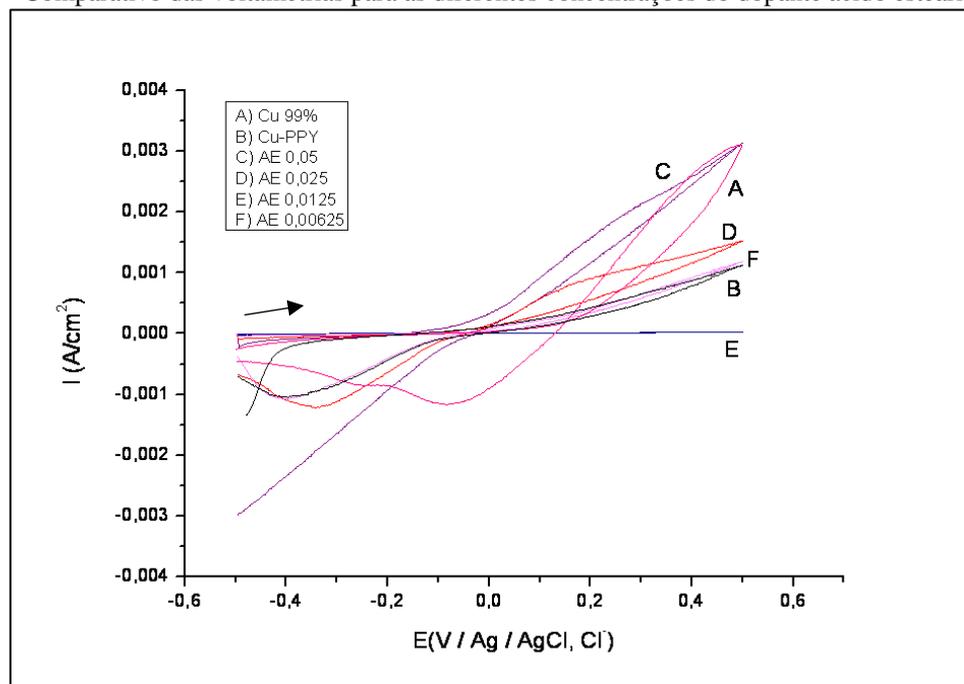


Fonte: A autora.

A partir do potencial de circuito aberto apresentado pela Figura 25 estudou-se o comportamento das placas de cobre sem revestimento de polímero condutor e com revestimento nas diferentes concentrações do dopante em solução corrosiva de NaCl 0,1 mol L⁻¹. A longa cadeia alifática pode explicar o fato dos potenciais, na presença do ácido esteárico, apresentarem menores valores em relação ao caso em que apenas o polipirrol estava presente na solução. Avaliou-se pelas curvas de Tafel, Figura 27, obtidas após o tratamento dos dados da voltametria cíclica, Figura 26, que a menor densidade de corrente de corrosão se deu na concentração de 0,0125 mol L⁻¹, resultando portanto na maior eficiência de proteção contra corrosão, 99,55 %, como apresentado na

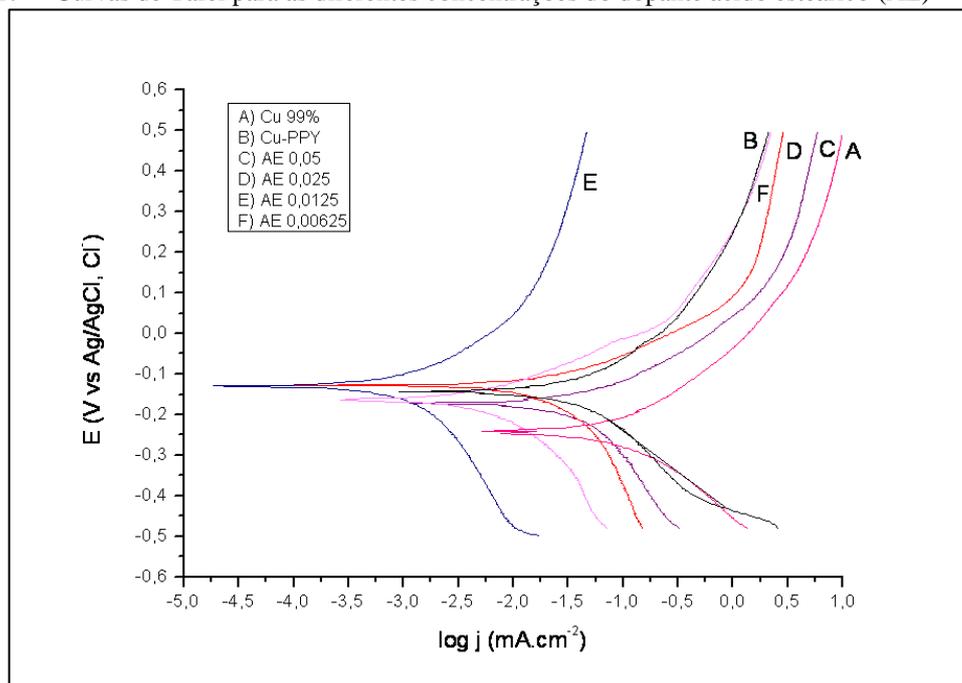
. A eficiência é calculada pela equação, descrita no item 0.

Figura 26— Comparativo das voltametrias para as diferentes concentrações do dopante ácido esteárico (AE)



Fonte: A autora.

Figura 27— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante ácido esteárico (AE)



Fonte: A autora.

Sabe-se que o revestimento com o polipirrol age como uma barreira física no ambiente corrosivo, o que na corrosivo, o que na presença do dopante é ainda mais eficiente devido ao maior impedimento do transporte de do transporte de espécies corrosivas para a superfície do cobre. O fator limitante no processo de condução de um

de condução de um polímero dopado, é a mobilidade dos portadores de carga, sendo portanto qualquer mudança qualquer mudança na cadeia polimérica responsável por causar alterações nas propriedades condutoras. Por essa condutoras. Por essa razão alterações na concentração do dopante provocam tamanha variação dos resultados. dos resultados. No caso do ácido esteárico, um ácido graxo, obteve-se o resultado mais satisfatório na satisfatório na concentração de $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores da

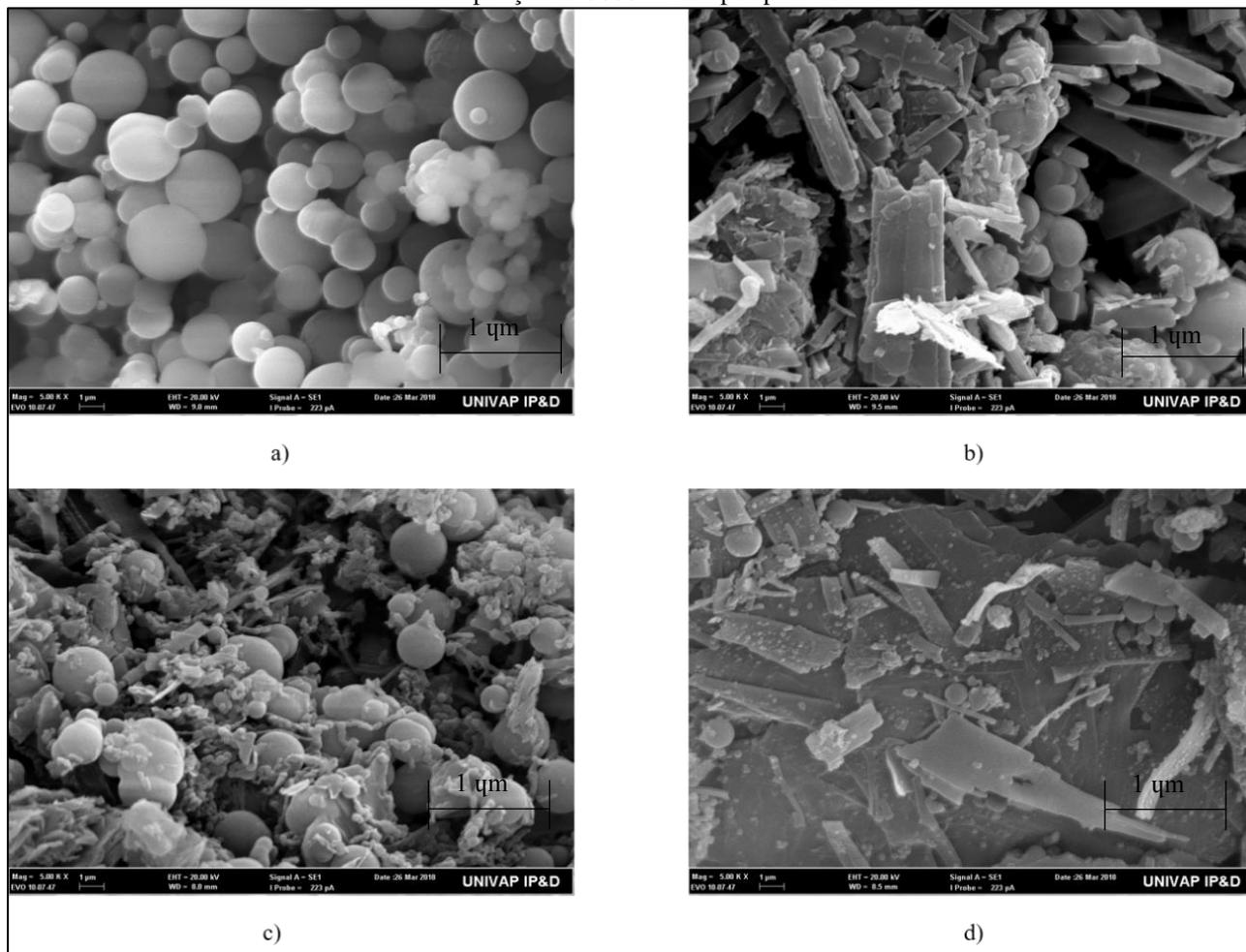
permitiram definir a seguinte ordem de eficiência de proteção: $\text{Cu}_{\text{ppy}} < \text{AE}_{\text{ppy}0,05} < \text{AE}_{\text{ppy}0,025} < \text{AE}_{\text{ppy}0,00625} < \text{AE}_{\text{ppy}0,0125}$. Acredita-se que caráter hidrofóbico do filme polimérico formado, aumenta com o tamanho da cadeia alifática, o que implica diretamente na aderência e homogeneidade do filme formado (DE SOUZA, 2007).

Tabela 5–Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ da deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido esteárico nas diferentes concentrações

Amostra	Concentração (mol L^{-1})	$\log j$	j_{corr} (mA cm^{-2})	Eficiência da proteção (%)	Potencial de corrosão (V)
Cu	-	-1,12	$7,59 \times 10^{-2}$		-0,245
Cu-PPY	-	-1,47	$3,39 \times 10^{-2}$	55,33	-0,152
AE-PPY	0,05	-1,73	$1,86 \times 10^{-2}$	75,45	-0,175
AE-PPY	0,025	-2,09	$8,13 \times 10^{-3}$	89,28	-0,125
AE-PPY	0,0125	-3,47	$3,39 \times 10^{-4}$	99,55	-0,135
AE-PPY	0,00625	-2,70	$2,00 \times 10^{-3}$	97,37	-0,168

Fonte: A autora.

Figura 28— Resultados da microscopia eletrônica de varredura para as diferentes concentrações do dopante ácido esteárico com ampliação de 5000 vezes após processo corrosivo



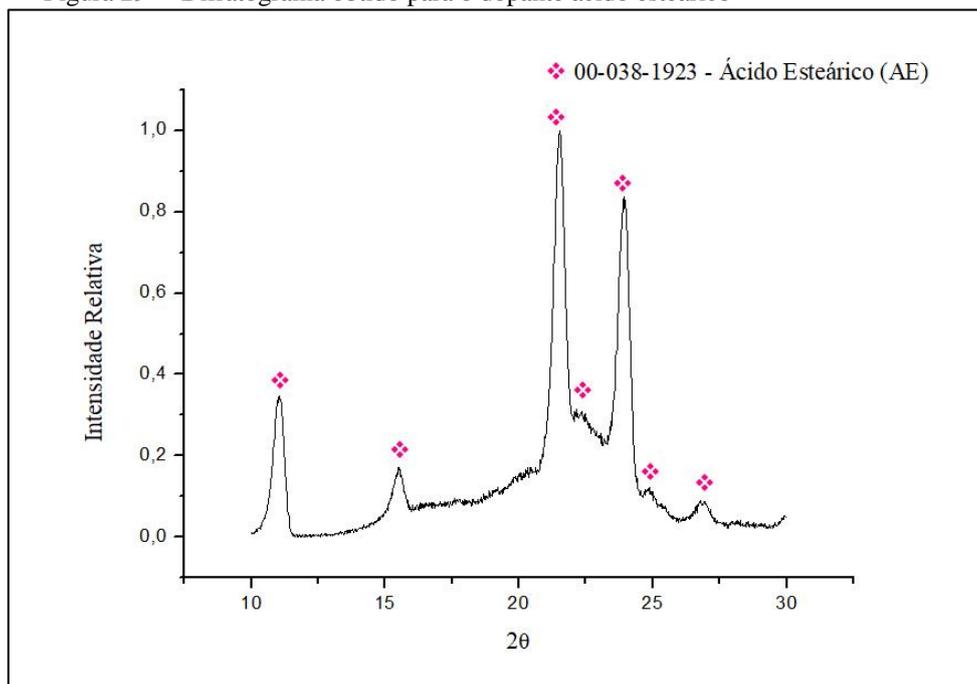
Legenda: (a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$; (c) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$; (d) $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: A autora.

A microscopia eletrônica de varredura, representada pela Figura 28, mostrou que a morfologia do filme de polipirrol na presença do dopante ácido esteárico é formado de microsferas para concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e nas demais concentrações apresentou uma mistura do dopante com o polipirrol. Foi possível observar que na maior concentração do ácido esteárico as microsferas apresentaram-se menos homogêneas e com maior espaçamento entre elas, o que pode explicar a menor eficiência de proteção.

O ácido esteárico é um sólido cristalino caracterizado por difração de raios-X na ficha JCPD-ICDD, número 00-038-1923. Os picos mais intensos, no intervalo analisado, os pico de 35,8 % de intensidade em 2θ igual a $21,631^\circ$ e 10,2 % de intensidade difratado em 2θ igual a $24,178^\circ$, representados na Figura 29.

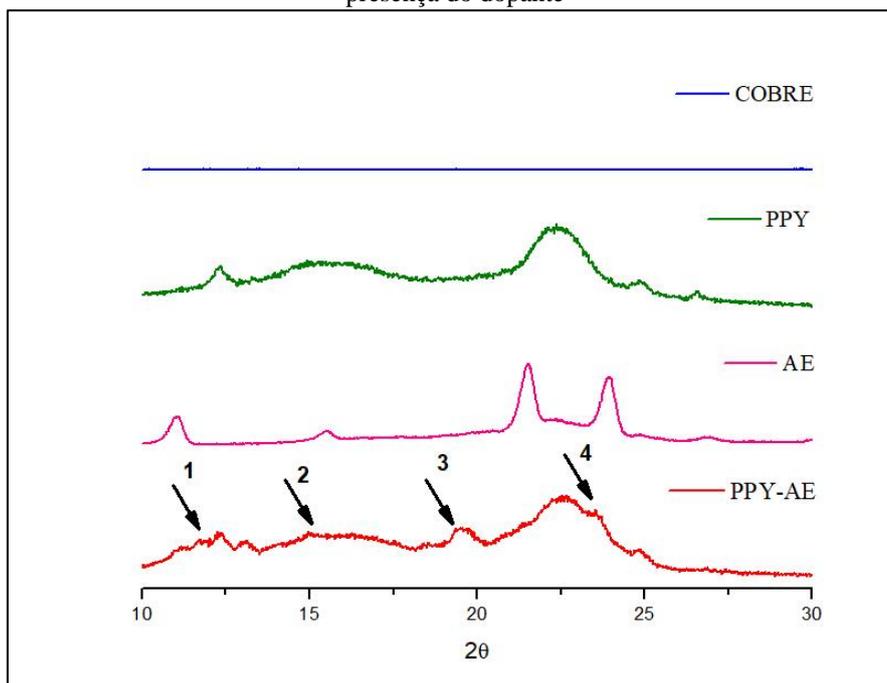
Figura 29— Difratoograma obtido para o dopante ácido esteárico



Fonte: A autora.

Devido a sua interação com o polipirrol, houve o deslocamento dos picos característicos, sendo representado pela seta 3 na Figura 30. Esse comportamento é esperado dada a interação química que ocorre, há alteração na organização atômica do material, tendo como consequência a alteração de seu ângulo de difração. Pelo mesmo motivo, é observado o acoplamento da onda característica de material amorfo do polipirrol, que ocorre no intervalo de 20° e 25°, com o pico de ácido esteárico, difratado em 24,178°, conforme indicado pela seta 4, o mesmo pode ser observado pela seta 2 com o acoplamento da onda amorfa do intervalo de 12,5° a 17,5°, característico do polipirrol, e o ângulo de difração 15,5108° característico do ácido esteárico. Por fim, na região indicada pela seta 1, observa-se que houve a formação de um novo composto com baixo grau de cristalinidade, não podendo ser identificado pelas fichas JCPDS-ICDD conhecidas.

Figura 30— Comparativo dos difratogramas de cobre, polipirrol (PPY), ácido esteárico (AE) e polipirrol na presença do dopante



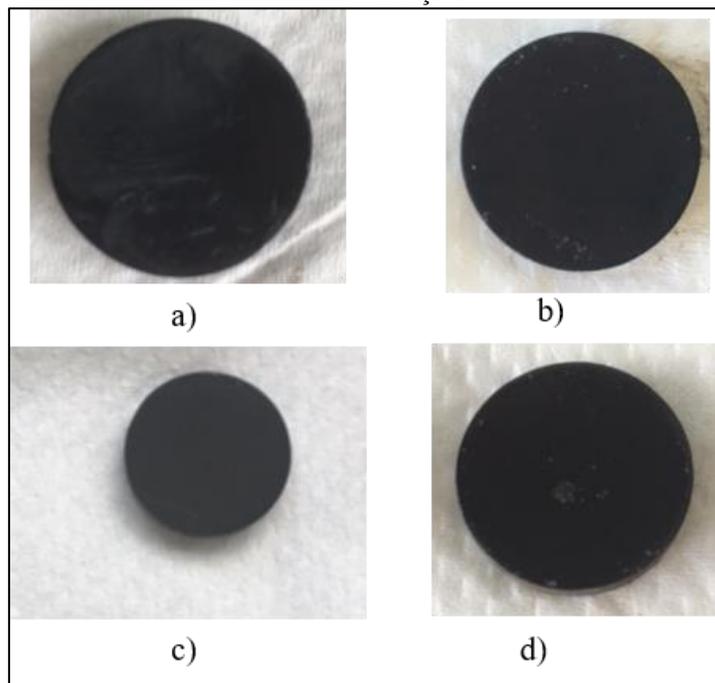
Fonte: A autora.

O substrato de cobre não interfere no processo de formação do filme depositado, visto que no intervalo de ângulos de difração analisados, o metal formador do substrato não apresenta sinal de difração de raios X, sendo este caracterizado pelas fichas JCPDS-ICDD números 00-0004-0836 e 00-005-0667. O difratograma característico do substrato é mostrado na Figura 18. O resultado mostrou que o filme está dopado com o ácido esteárico.

5.5 Resultados Ácido Tartárico

As deposições químicas efetuadas conforme descrito no item 0, apresentou bons resultados para o ácido tartárico, resultando em filmes poliméricos homogêneos e aderentes (teste realizado com fita adesiva), em todas as concentrações, como observado na Figura 31.

Figura 31— Discos de cobre após deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido tartárico em diferentes concentrações

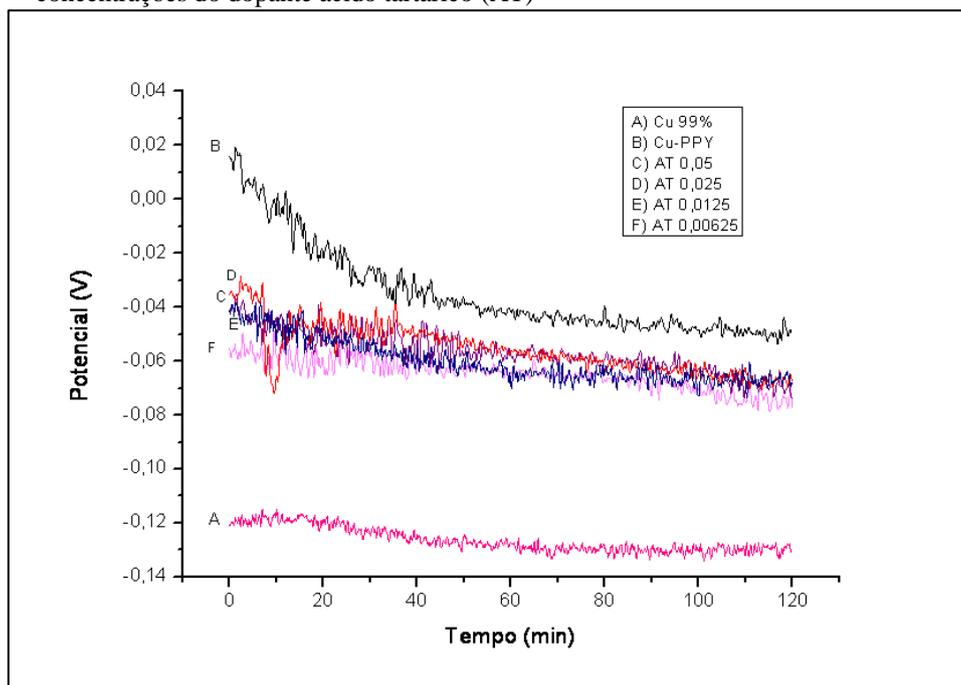


Legenda: (a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$; (c) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$; (d) $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$.
Fonte: A autora.

As respostas eletroquímicas estão apresentadas pela Figura 32, Figura 33 e Figura 34.

A Figura 32 mostra que as curvas dos potenciais de circuito aberto (OCP) das amostras revestidas apresentaram maior potencial em relação à amostra não revestida. O revestimento na presença do ácido tartárico em diferentes concentrações apresentaram potenciais próximos, sendo que decaíram de forma exponencial e se estabilizaram em cerca de $0,06 \text{ V}$. O comportamento dos potenciais de circuito aberto mostrou redução do potencial com a adição do ácido tartárico, mesmo comportamento exibido pelo ácido esteárico, o que pode ser explicado pela longa cadeia alifática, no entanto na presença do ácido tartárico houve deslocamento dos potenciais para valores mais positivos.

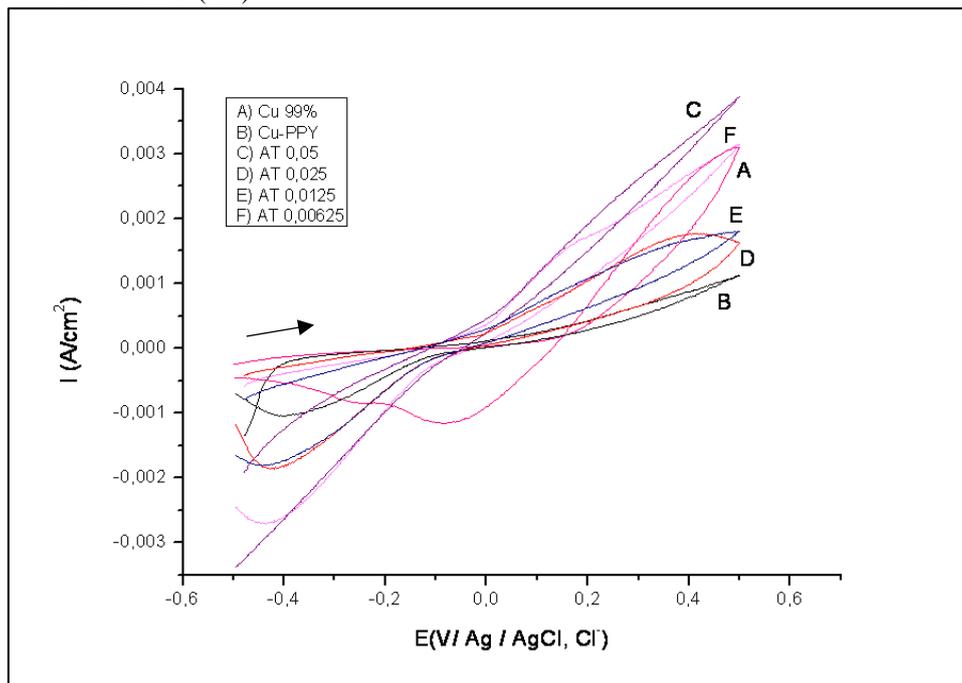
Figura 32— Comparativo do potencial de circuito aberto para diferentes concentrações do dopante ácido tartárico (AT)



Fonte: A autora.

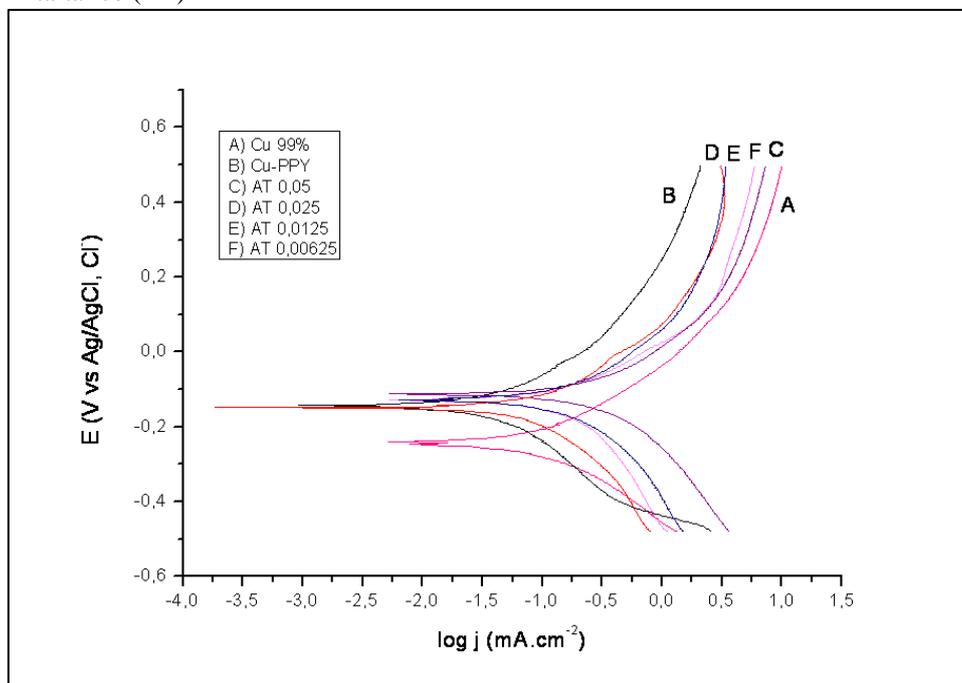
As curvas das voltametrias cíclicas representadas pela Figura 33, foram tratadas para traçar as curvas de Tafel, representadas pela Figura 34, das quais foram extraídos os parâmetros eletroquímicos apresentados na Tabela 6. Observou-se que a variação da concentração provocou deslocamentos do potencial de corrosão e também da corrente de corrosão.

Figura 33— Comparativo das voltametrias para diferentes concentrações do dopante ácido tartárico (AT)



Fonte: A autora.

Figura 34— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante ácido tartárico (AT)



Fonte: A autora.

Os parâmetros eletroquímicos da Tabela 6, obtidos das curvas de Tafel, mostraram que a eficiência de proteção do polipirrol contendo ácido tartárico possuem a seguinte ordem para as superfícies revestidas: $Cu_{ppy} < AT_{ppy0,00625} < AT_{ppy0,0125} < AT_{ppy0,05} < AT_{ppy0,025}$.

Tabela 6– Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ da deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido tartárico nas diferentes concentrações

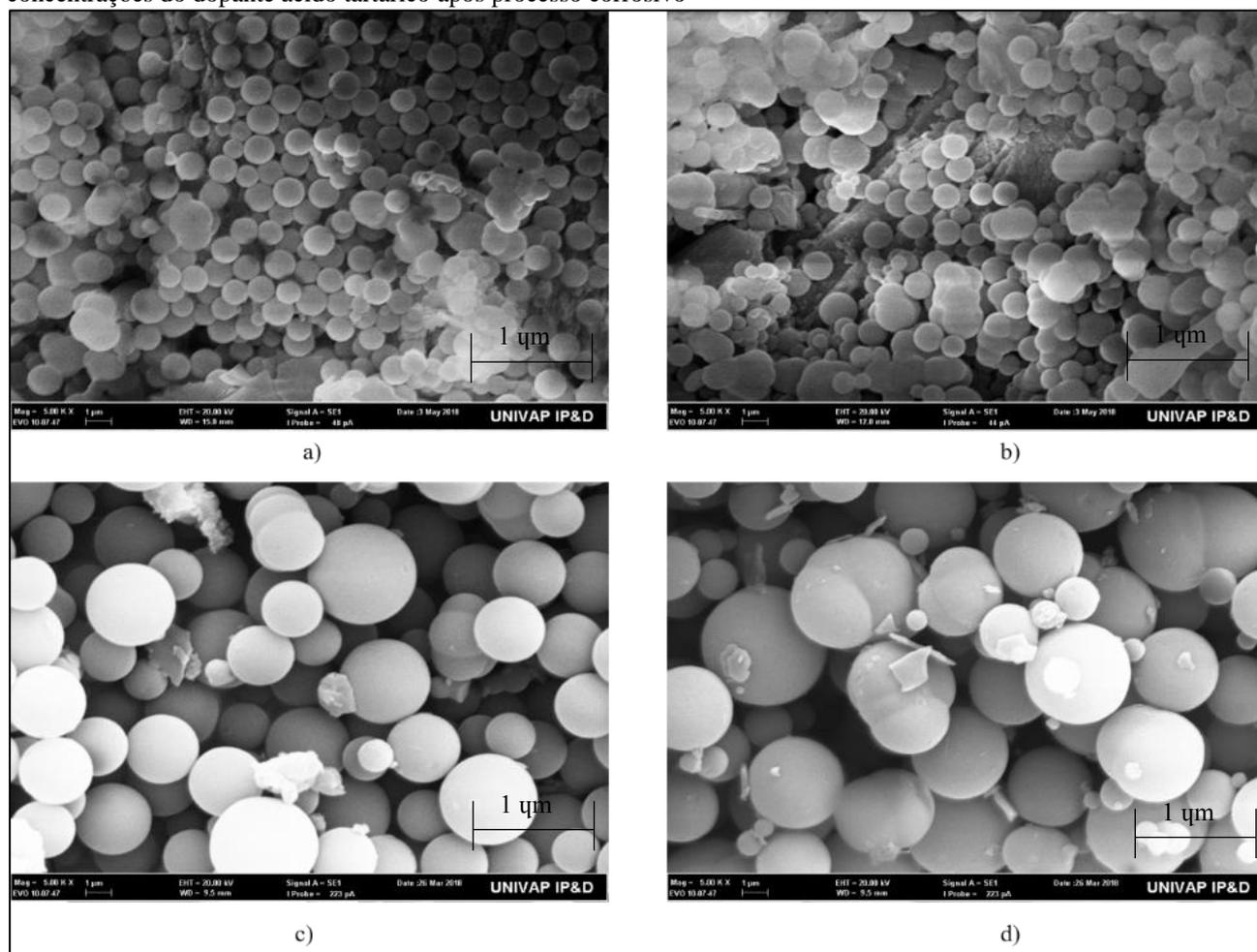
Amostra	Concentração (mol L ⁻¹)	log j	j _{corr} (mA cm ⁻²)	Eficiência da proteção (%)	Potencial de corrosão (V)
Cu	-	-1,12	7,59x10 ⁻²		-0,245
Cu- PPY	-	-1,47	3,39x10 ⁻²	55,33	-0,152
AT- PPY	0,05	-0,89	1,29x10 ⁻¹	69,82	-0,108
AT- PPY	0,025	-1,66	2,19x10 ⁻²	71,16	-0,148
AT- PPY	0,0125	-1,36	4,37x10 ⁻²	42,46	-0,125
AT- PPY	0,00625	-1,32	4,79x10 ⁻²	36,90	-0,132

Fonte: A autora.

O ácido tartárico comparado ao ácido esteárico apresenta menor cadeia e menor massa molecular e por essa razão mesmo em maiores concentrações já apresentou um filme homogêneo, como comprovado pela Microscopia Eletrônica de Varredura, Figura 35, em que se observou pequenos espaçamentos entre as microesferas. No entanto, a quantidade de ramificações e grupos laterais do ácido tartárico é maior, o que pode explicar menor eficiência da proteção contra corrosão, devido a menor mobilidade dos portadores de carga. A análise das respostas eletroquímicas permitiu concluir que o melhor resultado foi obtido na concentração de 0,025 mol L⁻¹, com uma eficiência de proteção de 71,16%, como apresentado na Tabela 6. Nessa concentração houve uma menor densidade de corrente de corrosão, bem como maior deslocamento do potencial de corrosão para direção mais positiva, comparado às outras situações, como observado na Figura 32 e na Figura 34. A estrutura formada com 0,025 mol L⁻¹ de dopante apresentou menor espaçamento entre as microesferas, e maior densidade do filme formado, como visto no resultado da microscopia eletrônica de varredura na Figura 35 (b), o que caracteriza a homogeneidade e justifica a melhor eficiência na proteção contra corrosão, pois impede de maneira eficaz, a transferência de cargas corrosivas para o substrato

que se deseja proteger. O menor tamanho dos cristalitos de um material aumenta o número de interfaces e de contatos entre os mesmos, com a predominância das conduções eletrônica e iônica. Nas menores concentrações houve a formação de filmes menos homogêneo e com maiores microesferas, o que pode justificar a perda de eficiência.

Figura 35— Resultados da microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes para diferentes concentrações do dopante ácido tartárico após processo corrosivo

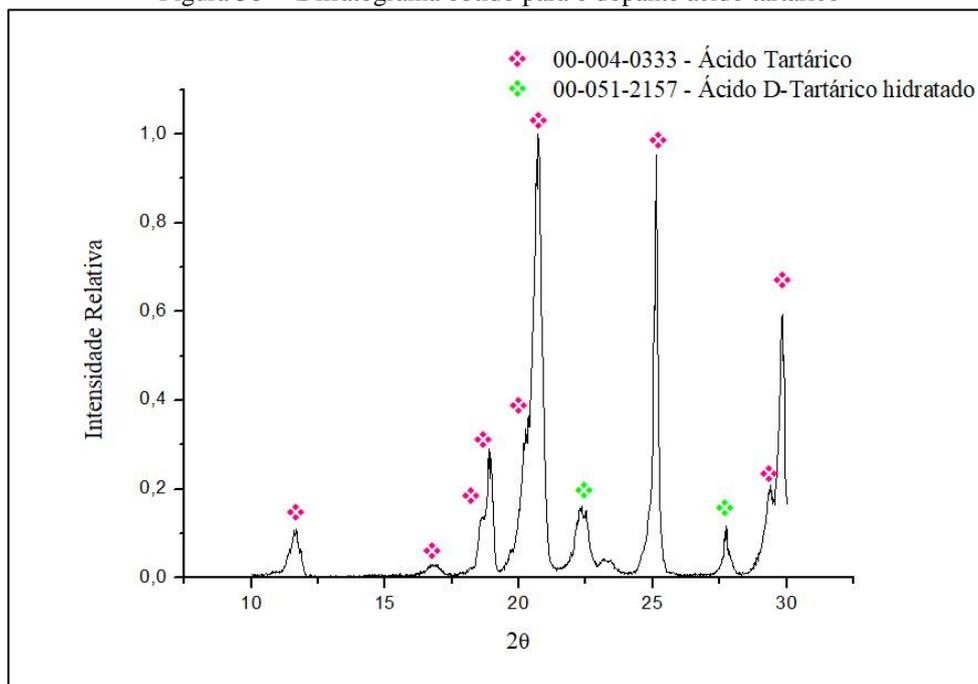


Legenda: (a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$; (c) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$; (d) $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: A autora.

O ácido tartárico é um composto cristalino que está descrito pela ficha JCPDS-ICDD número 00-004-0333 que apresenta picos de difração característicos mais intensos em 2θ iguais a $20,495^\circ$ (100 %), $25,064^\circ$ (70 %) e $11,558^\circ$; $18,705^\circ$ e $22,491^\circ$ (60 %), como apresentado na Figura 36. A presença de um composto hidratado pode estar relacionado ao armazenamento e à própria interação do ácido tartárico com o ambiente.

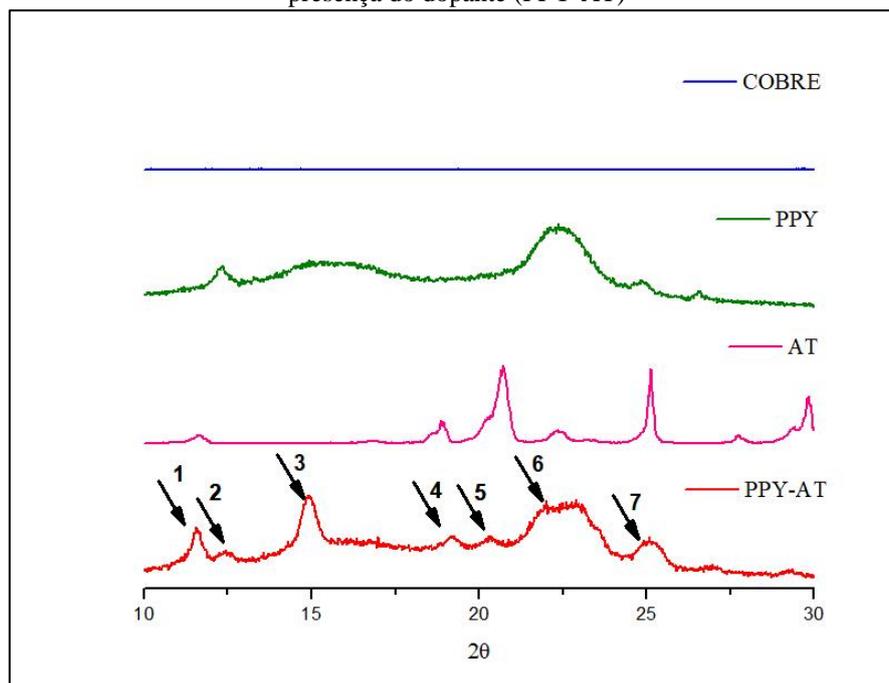
Figura 36— Difratoograma obtido para o dopante ácido tartárico



Fonte: A autora.

Como resultado da interação do polipirrol com o ácido tartárico, observa-se o aparecimento de um pico identificado pela seta 3, na Figura 37, resultado de uma fase cristalina proveniente da interação química entre dopante e o polímero, que não aparece definido na amostra polimérica sendo esta região característica da porção amorfa deste material. As setas 1,2,4 e 5 mostram a presença do dopante, sendo esta uma região onde o polipirrol não sofre difração nem de sua porção amorfa. A seta 6 mostra a interação entre os compostos com alargamento da banda com a criação de um platô formado pela sobreposição dos sinais da região amorfa e picos característicos do ácido tartárico. A seta 7 mostra uma região com pico alargado após a interação pela dopagem. Observa-se ainda o desaparecimento dos picos de ácido tartárico com $2\theta > 27,5^\circ$. Todas essas variações são explicadas pela alteração na rede cristalina do ácido tartárico pela presença do polipirrol. Os resultados indicaram que o filme está dopado com ácido tartárico.

Figura 37— Comparativo dos difratogramas de cobre, polipirrol (PPY), ácido tartárico (AT) e polipirrol na presença do dopante (PPY-AT)

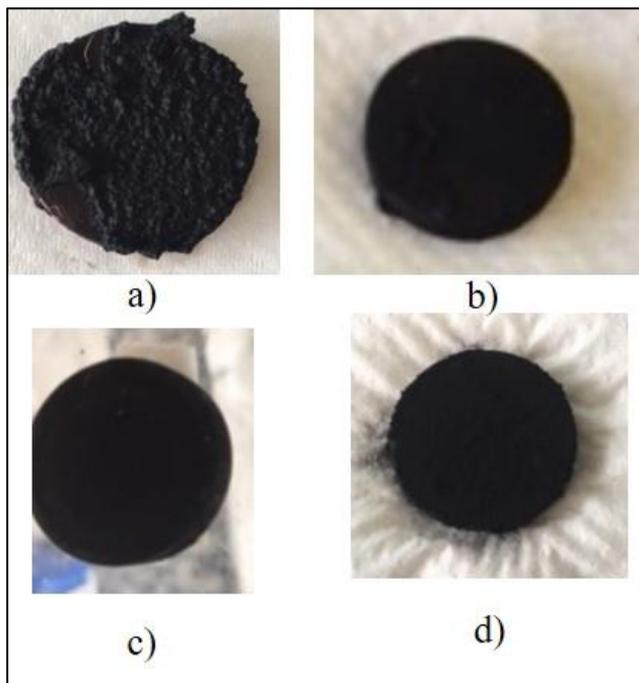


Fonte: A autora.

5.6 Resultados Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico

Para o ácido dodecilbenzeno sulfônico a deposição química do polipirrol na presença de maiores concentrações do dopante resultou em filmes mais rugosos como pode ser visto na Figura 38. A deposição em concentrações menores produziu camadas mais homogêneas, aderentes (teste realizado com fita adesiva) e uniformes, como observou-se também pela microscopia eletrônica de varredura, Figura 42.

Figura 38— Resultado das deposições químicas nas diferentes concentrações do dopante ácido dodecil benzeno sulfônico

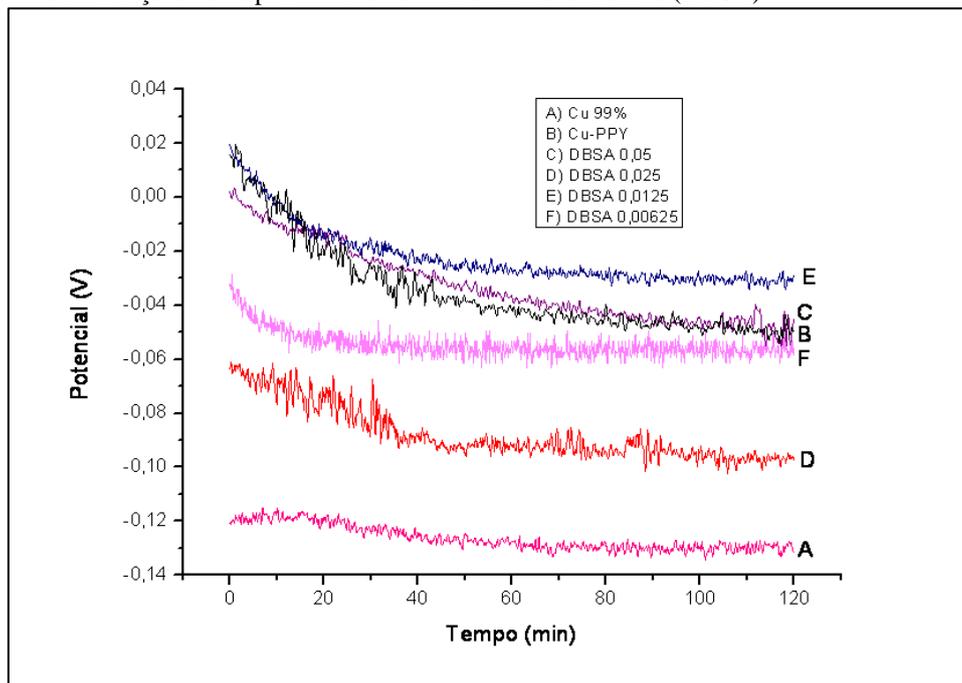


Legenda: (a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$; (c) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$; (d) $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$.
Fonte: A autora.

As respostas eletroquímicas obtidas estão representadas pela Figura 39, Figura 40, e Figura 41.

As curvas do potencial de circuito aberto, Figura 39, das camadas de polipirrol contendo ácido dodecilbenzeno sulfônico apresentaram valores de potenciais deslocados para direção mais positiva em relação à superfície sem revestimento, sendo que todas decaíram de forma exponencial até estabilização.

Figura 39— Comparativo do potencial de circuito aberto para as diferentes concentrações do dopante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA)

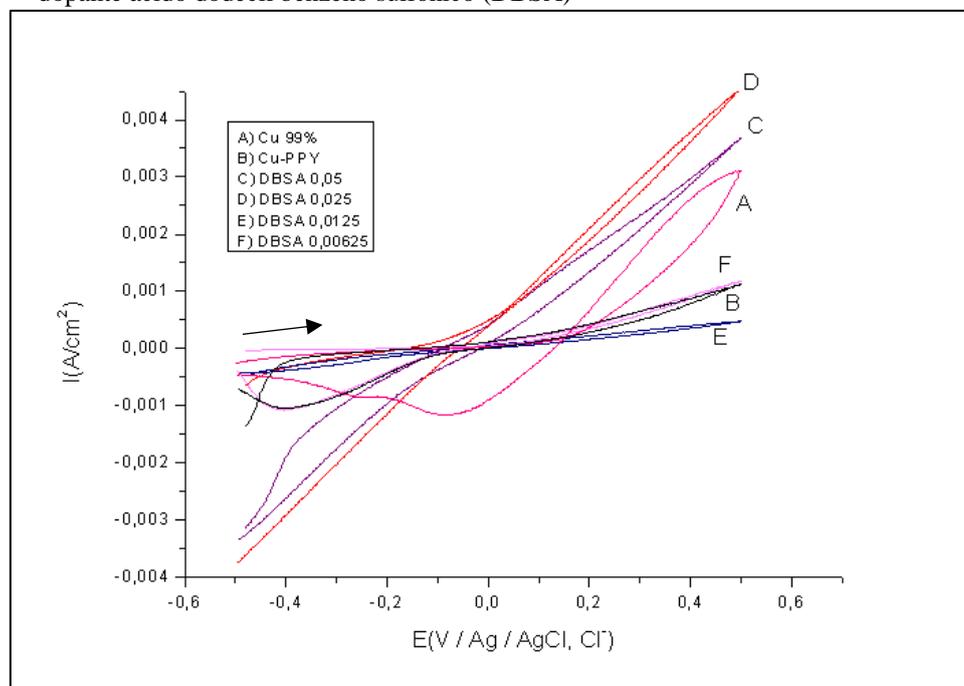


Fonte: A autora.

Os voltamogramas da Figura 40 mostraram que nas concentrações de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ do dopante em questão houve deslocamento do início da descarga (processo de oxidação) para valores em torno de $-0,10 \text{ V}$, relativamente menor do que na superfície de cobre 99,9 %. Nas demais concentrações ($0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$) o processo de descarga foi minimizado e as intensidades das correntes foram maiores do que a superfície do cobre sem revestimento. A tendência eletroquímica dos potenciais mostraram que a adição do dopante causou redução dos potenciais quando comparado ao polipirrol sem dopante, o que pode ser explicado pelo aumento da cadeia alifática longa ligada ao anel aromático, mesma situação observada para o ácido tartárico. A literatura reporta que cadeias longas acopladas ao sistema aromático podem apresentar ação benéfica, exibindo boa inibição inicial da corrosão de metais em meios aquosos. Isso pode ser explicado pela expansão das cadeias hidrocarbônicas para a fase aquosa formado uma camada de proteção na superfície do metal, interferindo tanto nas reações anódicas quanto nas catódicas que ocorrem nos sítios de adsorção, uma vez que quando se há uma amina aromática a adsorção no metal ocorre através do grupo amina (SKOTHEIM; ELSERBAUMER; REYNOLDS, 1998). Acredita-se que ocorra uma intercalação do dopante entre as moléculas do polímero, facilitando o transporte de cargas entre as cadeias e aumentando a condutividade elétrica. No entanto, em ácidos

aromáticos, o aumento dos grupos alifáticos aumenta o impedimento estérico, diminuindo a condutividade elétrica (FURQUIM NETO; CAMPOS, 2000).

Figura 40— Comparativo das voltametrias para as diferentes concentrações do dopante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA)

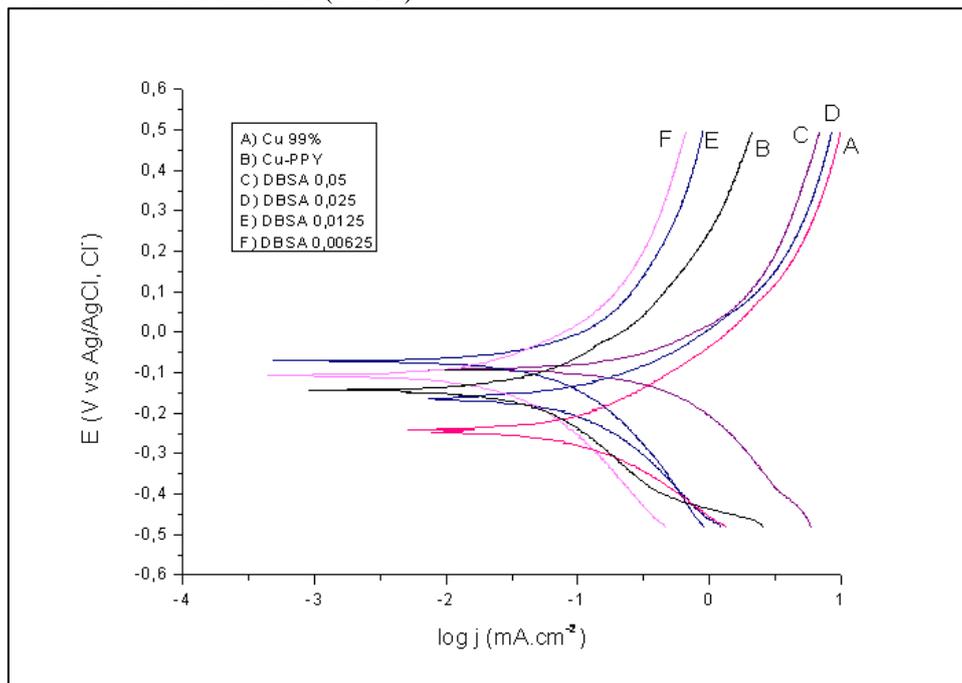


Fonte: A autora.

A análise das curvas de Tafel, Figura 41, obtidas das polarizações, permitiu a obtenção dos parâmetros eletroquímicos das superfícies revestidas com polipirrol sintetizado em meio contendo DBSA.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos foram ordenados na Tabela 7 e análise desses dados mostrou que o potencial de corrosão é cerca de -0,10 V, valor mais positivo em relação a superfície de cobre 99,9 % polido, cerca de -0,245 V. A densidade da corrente de corrosão diminuiu conforme a concentração de DBSA foi reduzida no meio reacional. A eficiência da proteção seguiu a ordem: $\text{Cu}_{\text{ppy}} < \text{DBSA}_{\text{ppy}0,05} < \text{DBSA}_{\text{ppy}0,025} < \text{DBSA}_{\text{ppy}0,0125} < \text{DBSA}_{\text{ppy}0,00625}$.

Figura 41— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA)



Fonte: A autora.

A análise das respostas eletroquímicas permitiu verificar maior deslocamento da densidade de corrente de corrosão para a menor concentração desse dopante, ou seja, 0,00625 mol L⁻¹. De fato, concentração a qual a maior eficiência de proteção foi determinada, como mostra a Tabela 7, que mostra ainda que conforme a concentração do ácido dodecilbenzeno sulfônico foi reduzida houve aumento da eficiência da proteção contra corrosão, bem como o deslocamento das correntes de corrosão para valores mais positivos.

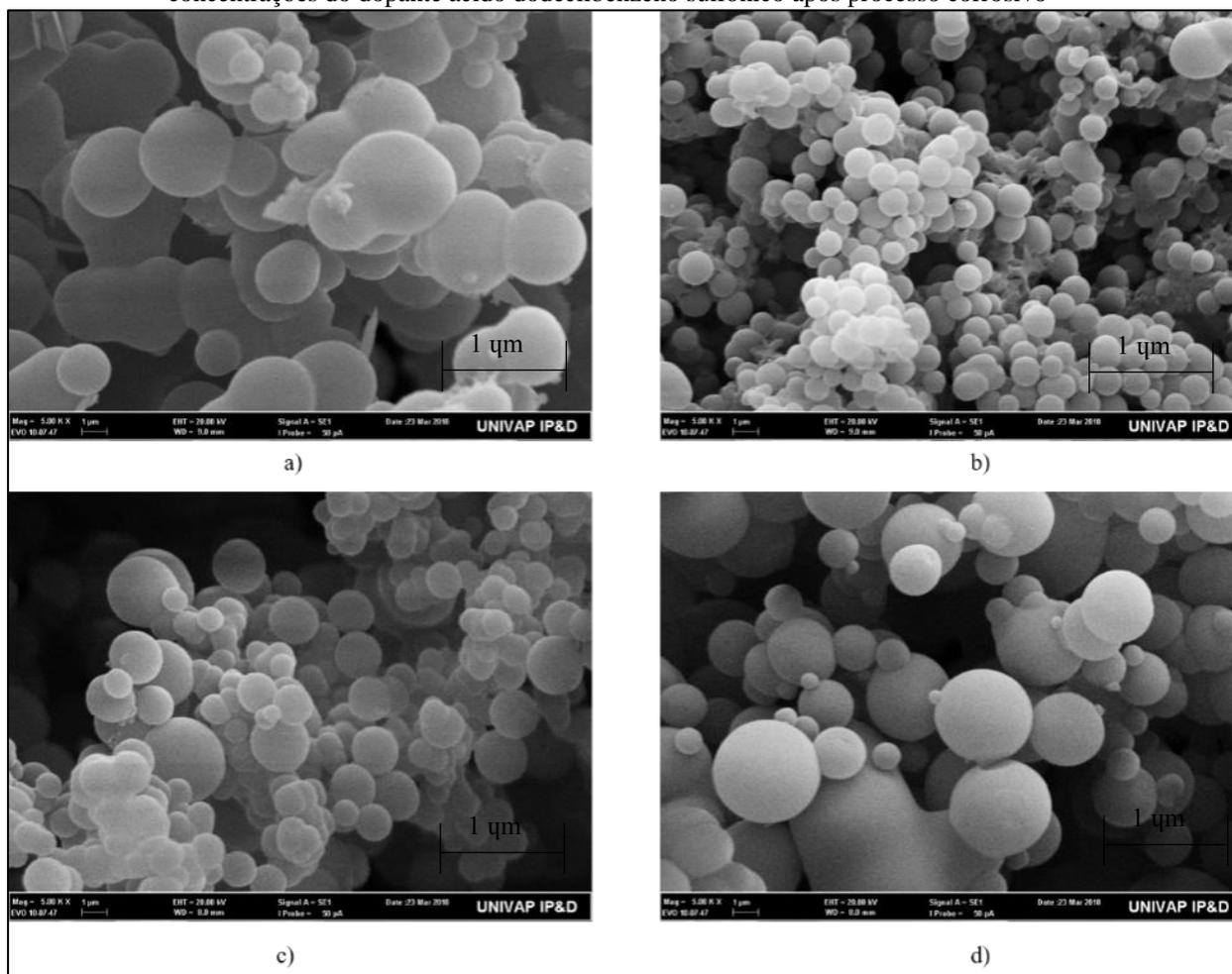
Tabela 7– Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ da deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido dodecilbenzeno sulfônico nas diferentes concentrações

Amostra	Concentração (mol L⁻¹)	log j	j_{corr} (mA cm⁻²)	Eficiência da proteção (%)	Potencial de corrosão (V)
Cu	-	-1,12	7,59x10 ⁻²		-0,245
Cu-PPY	-	-1,47	3,39x10 ⁻²	55,33	-0,152
DBSA-PPY	0,05	-1,03	9,33x10 ⁻²	23,03	-0,094
DBSA-PPY	0,025	-1,45	3,55x10 ⁻²	53,23	-0,16
DBSA-PPY	0,0125	-1,94	1,15x10 ⁻²	84,86	-0,075
DBSA-PPY	0,00625	-2,22	6,03x10 ⁻³	92,06	-0,107

Fonte: A autora.

Os resultados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura estão representados pela Figura 42. A morfologia mostrou que o filme depositado formou-se por aglomerados de microsferas de polipirrol, e que conforme diminui a concentração do dopante, reduziu-se o espaçamento entre as microsferas, o que explica maior eficiência da proteção devido a maior dificuldade das espécies corrosivas alcançarem a superfície do metal que se deseja proteger.

Figura 42— Resultados da microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes para diferentes concentrações do dopante ácido dodecilbenzeno sulfônico após processo corrosivo



Legenda: (a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$; (c) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$; (d) $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: A autora.

Para melhorar as propriedades elétricas tem-se usado a adição de dopantes aromáticos, sendo o ácido dodecil benzeno sulfônico um dos mais utilizados, podendo ainda melhorar a estabilidade térmica dos polímeros devido a sua elevada temperatura de degradação. O ácido dodecil benzenosulfônico também assume a função de agente surfactante. O uso de surfactantes é bastante comum nas produções de polipirrol, podendo as influenciar de três maneiras importantes. A primeira delas é que surfactantes aniônicos podem formar uma ligação iônica com o polycation polipirrol, a segunda maneira é a capacidade de adsorção da parte hidrofóbica das moléculas no polímero condutor e por fim, se presentes, micelas surfactantes podem afetar a distribuição dos reagentes entre as fases micelar e aquosa alterando o curso da reação de polimerização do pirrol (CAMPOS, REZENDE; FAEZ, 2009).

Reporta-se que o DBSA reduza as interações inter e intramoleculares para colocar-se entre as moléculas do polímero, sendo que quando adicionado durante a polimerização impede a formação de ligações cruzadas na cadeia polimérica, contribuindo para a maior condutividade do polímero. Acredita-se ainda que ocorra intercalação do dopante entre as moléculas do polímero, facilitando o transporte de cargas entre as cadeias e aumentando a condutividade elétrica. Sabe-se que agentes surfactantes podem agir reduzindo a tensão superficial entre a fase líquida e a superfície do sólido. Para os ácidos de cadeia aromática, o número de anéis aromáticos aumenta a hidrofobicidade do filme formado, que depende ainda do contra íon do dopante utilizado (DE SOUZA, 2007).

Um maior impedimento estérico pode ocorrer durante a reação de polimerização devido às ramificações desse dopante, além disso há a presença da carga negativa do grupo SO_3^- , o que pode impedir a mobilidade das cargas. Por essas razões a melhor interação entre o ácido dodecilbenzeno sulfônico e polipirrol na proteção contra corrosão do substrato de cobre ocorreu na menor concentração do dopante, ou seja, $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$.

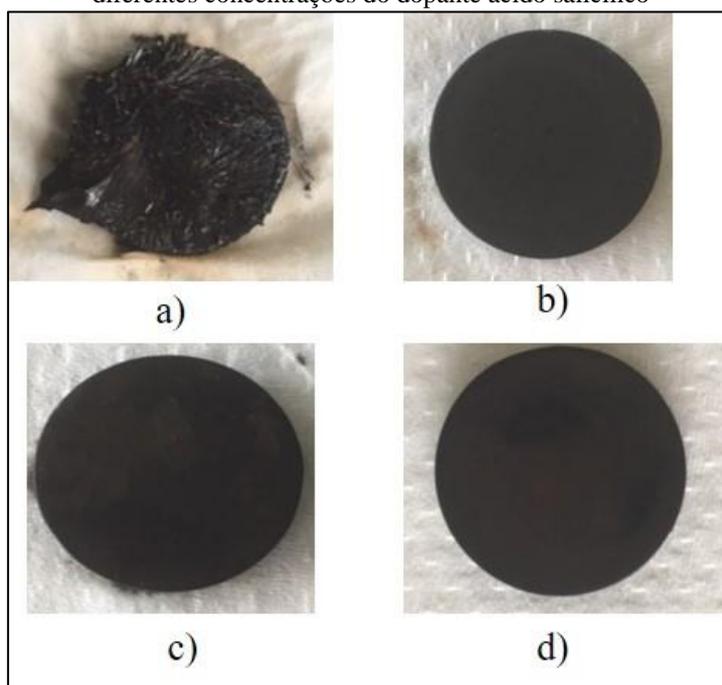
O ácido dodecil benzeno sulfônico, apresenta-se na forma líquida e devido a limitação do aparelho de DRX, não foi possível efetuar a caracterização desse filme. O uso de surfactantes promove o deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores, bem como alargamento dos mesmos. Maiores ângulos de difração indicam menor distância interplanar, infere-se então que há maior interação entre as cadeia poliméricas quando se faz uso de surfactantes. A maior proximidade entre as cadeias pode contribuir com maior número de saltos eletrônicos, implicando em maiores valores de condutividade elétrica (CAMPOS; FAEZ; REZENDE, 2014).

Embora a comprovação de dopagem do filme do polipirrol na presença de DBSA não tenha sido possível, os parâmetros eletroquímicos das superfícies contendo este ácido apresentaram indícios de dopagem, pois fornecem resultados diferentes daqueles relativos à superfície apenas com a presença do polipirrol, sem o dopante.

5.7 Resultados Ácido Salicílico

Os resultados da deposição química do polipirrol na presença do dopante ácido salicílico estão representados pela Figura 43. O filmes formados apresentaram-se mais homogêneos e aderentes em concentrações menores que $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido salicílico.

Figura 43— Resultados da deposição química *in situ* do polipirrol em substrato de cobre na presença de diferentes concentrações do dopante ácido salicílico

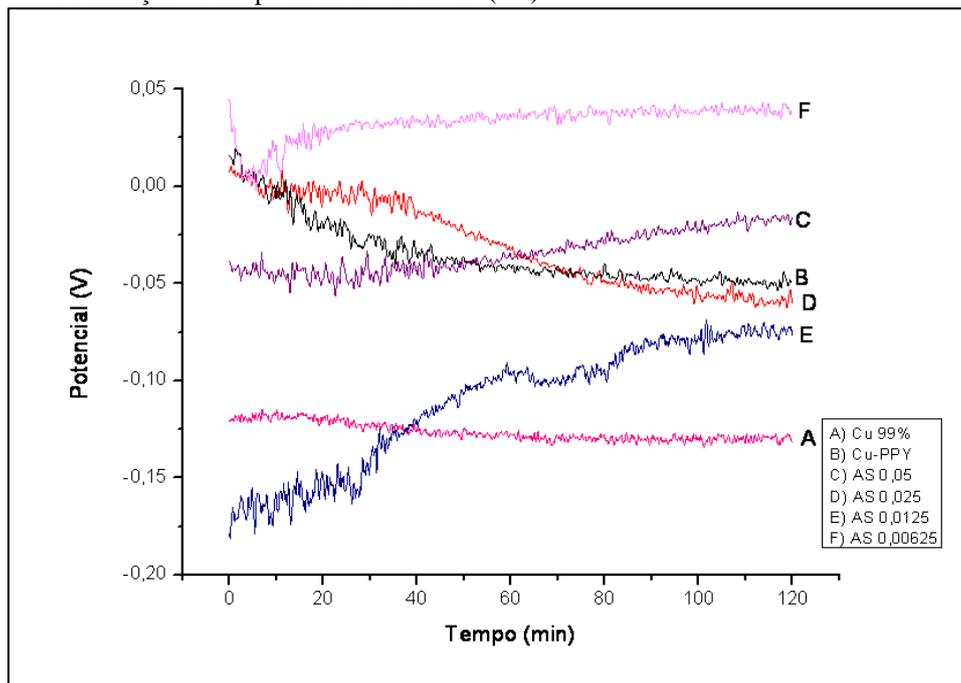


Legenda: (a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$; (c) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$; (d) $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$.
Fonte: A autora.

As respostas eletroquímicas permitem avaliar melhor os resultados e estão representadas pela Figura 44, Figura 45 e Figura 46.

O potencial de circuito aberto, Figura 44, mostrou que as curvas das superfícies revestidas com polipirrol na presença de ácido salicílico se estabilizaram em valores superiores àquele da superfície do cobre 99,9 % apenas polido.

Figura 44— Comparativo dos potenciais de circuito aberto para as diferentes concentrações do dopante ácido salicílico (AS)

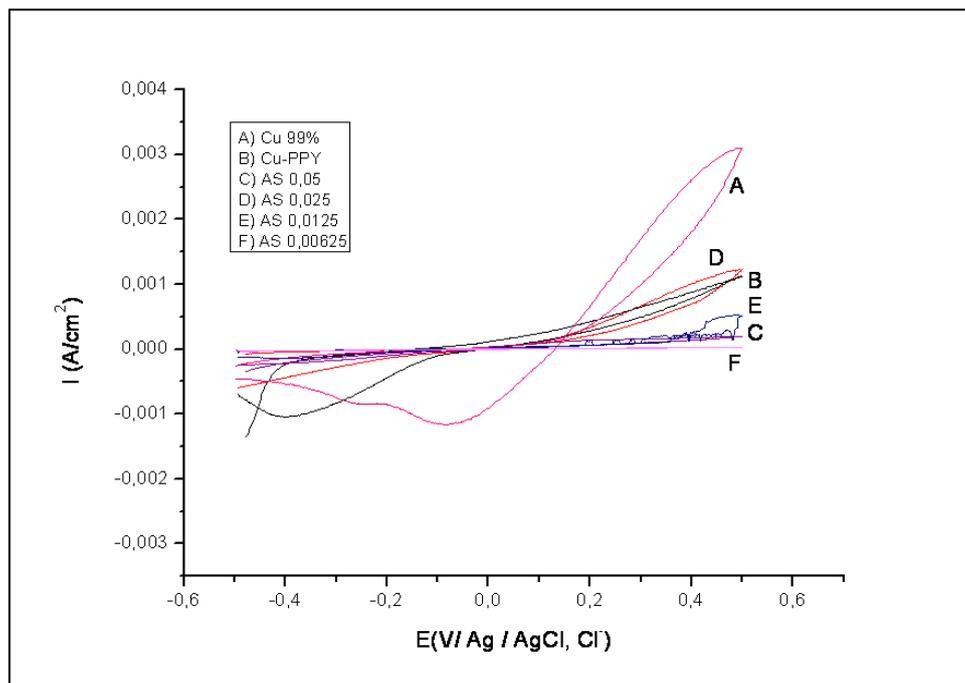


Fonte: A autora.

As voltametrias cíclicas, apresentadas na Figura 45, mostraram que a intensidade da corrente de oxidação, descarga do sistema eletroquímico, foram minimizadas com a presença do polipirrol na superfície do cobre 99,9 %. Esta redução foi ainda mais acentuada com a presença do ácido salicílico na interface substrato metálico/polipirrol/dopante.

Figura 45— Comparativo das voltametrias para as diferentes concentrações do dopante ácido salicílico (AS)

Amostra	Concentração (mol L ⁻¹)	log j	j _{corr} (mA cm ⁻²)	Eficiência da proteção (%)	Potencial de corrosão (V)
Cu	-	-1,12	7,59x10 ²		-0,245
Cu-PPY	-	-1,47	3,39x10 ²	55,33	-0,152



Fonte: A autora.

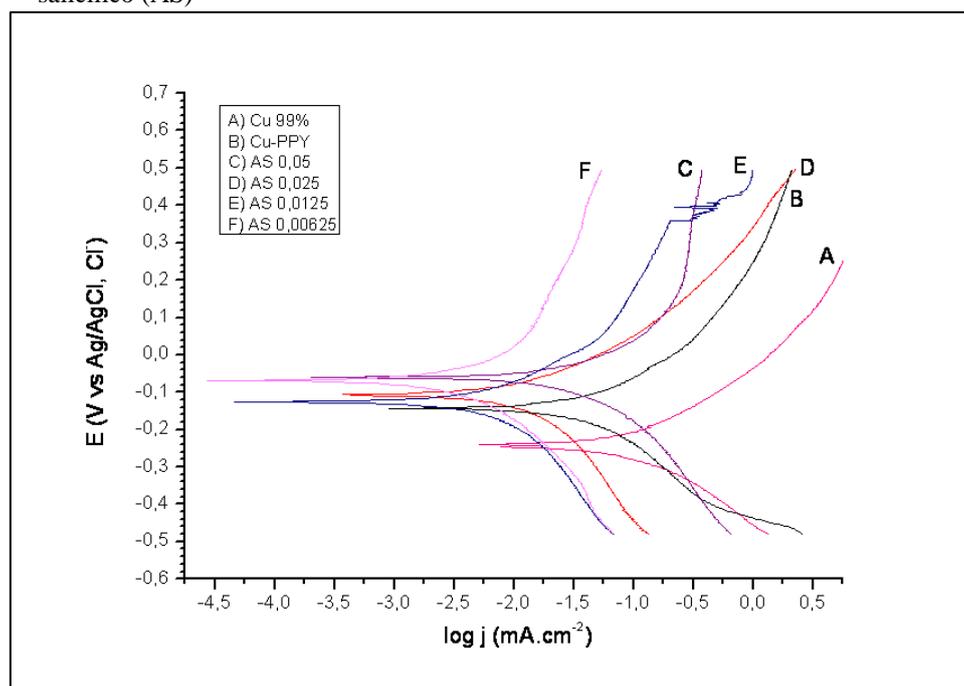
Os parâmetros eletroquímicos representados na

AS-PPY	0,05	-2,05	$8,91 \times 10^{-3}$	88,25	-0,062
AS-PPY	0,025	-2,44	$3,63 \times 10^{-3}$	95,21	-0,11
AS-PPY	0,0125	-2,91	$1,23 \times 10^{-3}$	98,38	-0,13
AS-PPY	0,00625	-3,12	$7,59 \times 10^{-4}$	99,00	-0,065

, obtidos das curvas de Tafel, Figura 46, mostraram que com a redução das concentrações do ácido salicílico houve melhora na eficiência de proteção contra corrosão.

Os potenciais de corrosão ($E_{\text{corrosão}}$) são próximos de -0,10 V, valor deslocado para posição mais positiva em relação a superfície do cobre 99,9 % apenas polido, que é de -0,245 V. A densidade da corrente de corrosão dos filmes de polipirrol diminuíram com a redução das concentrações de ácido salicílico no meio reacional. A utilização do ácido salicílico como dopante apresentou eficiências de proteção contra corrosão superiores à do polipirrol sem a presença de dopante.

Figura 46— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante ácido salicílico (AS)



Fonte: A autora.

Assim como nos resultados apresentados anteriormente, nas curvas de Tafel foi possível observar que a concentração de $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$ do ácido é aquela que apresenta

maior deslocamento da densidade de corrente de corrosão, com eficiência de proteção de 99

Amostra	Concentração (mol L⁻¹)	log j	j_{corr} (mA cm⁻²)	Eficiência da proteção (%)	Potencial de corrosão (V)
Cu	-	-1,12	7,59x10 ²		-0,245
Cu-PPY	-	-1,47	3,39x10 ²	55,33	-0,152
AS-PPY	0,05	-2,05	8,91x10 ⁻³	88,25	-0,062
AS-PPY	0,025	-2,44	3,63x10 ⁻³	95,21	-0,11
AS-PPY	0,0125	-2,91	1,23x10 ⁻³	98,38	-0,13
AS-PPY	0,00625	-3,12	7,59x10 ⁻⁴	99,00	-0,065

%, como representado na

Tabela 8– Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ da deposição química de polipirrol na presença do dopante ácido salicílico nas diferentes concentrações

Amostra	Concentração (mol L ⁻¹)	log j	j _{corr} (mA cm ⁻²)	Eficiência da proteção (%)	Potencial de corrosão (V)
AS-PPY	0,05	-2,05	8,91x10 ⁻³	88,25	-0,062
AS-PPY	0,025	-2,44	3,63x10 ⁻³	95,21	-0,11
AS-PPY	0,0125	-2,91	1,23x10 ⁻³	98,38	-0,13
AS-PPY	0,00625	-3,12	7,59x10 ⁻⁴	99,00	-0,065
Cu-PPY	-	-1,47	3,39x10 ⁻²	55,33	-0,152

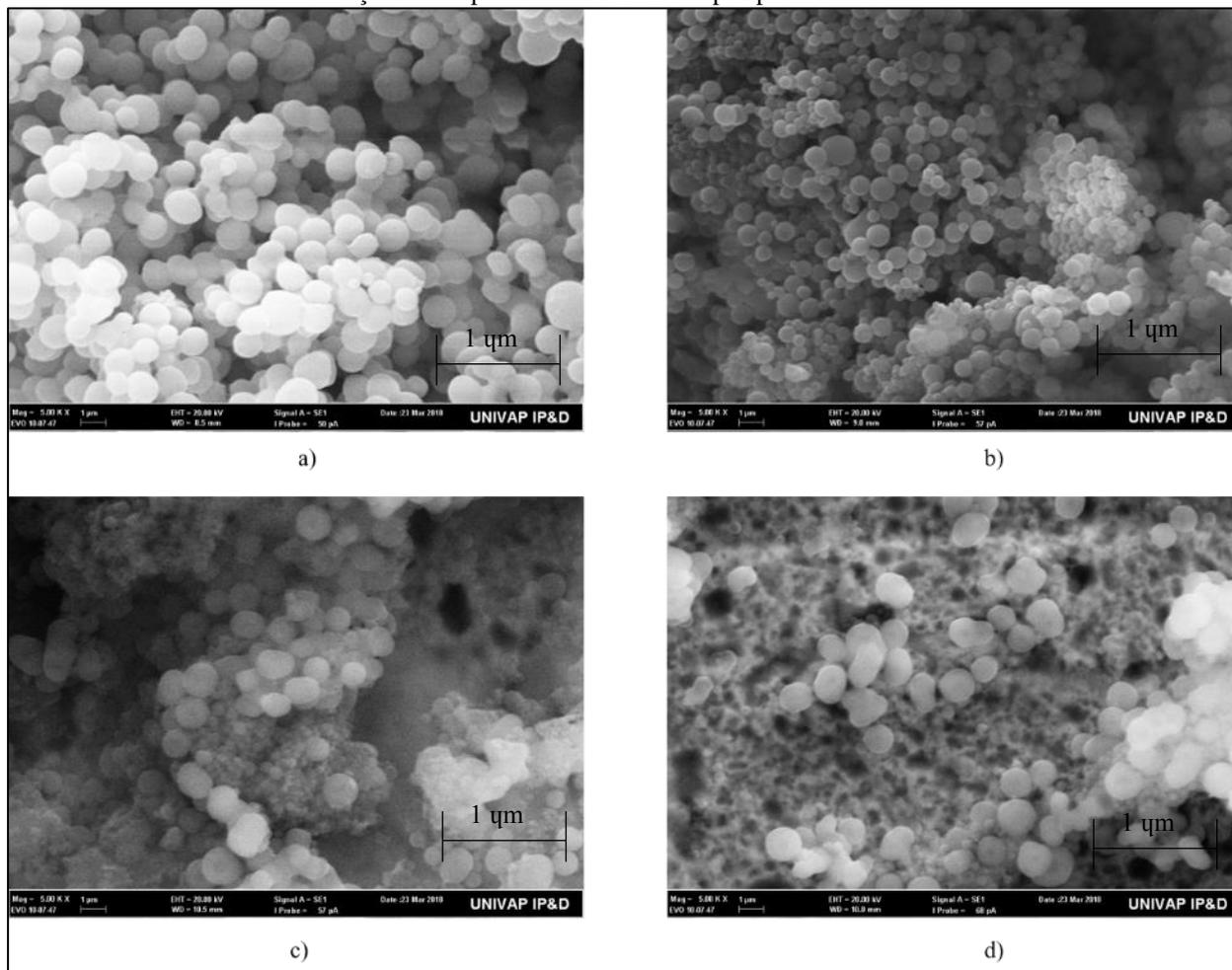
Fonte: A autora.

Os bons resultados de eficiência da proteção contra corrosão podem ser atribuídos a grande homogeneidade dos filmes depositados, como observado na Figura 47, sendo que grãos mais compactos e com maior densidade dos filmes formados, foram observados nas menores concentrações, o que reduz a mobilidade dos agentes de carga e impedem que espécies corrosivos alcancem a superfície do metal, ou migrem através dos poros, o que explica a melhor eficiência da proteção contra corrosão com a redução da concentração do ácido salicílico. A

mostrou que a eficiência de proteção contra corrosão seguiu a seguinte ordem:

$Cu_{ppy} < AS_{ppy0,05} < AS_{ppy0,025} < AS_{ppy0,0125} < AS_{ppy0,00625}$.

Figura 47— Resultados da microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes para diferentes concentrações do dopante ácido salicílico após processo corrosivo



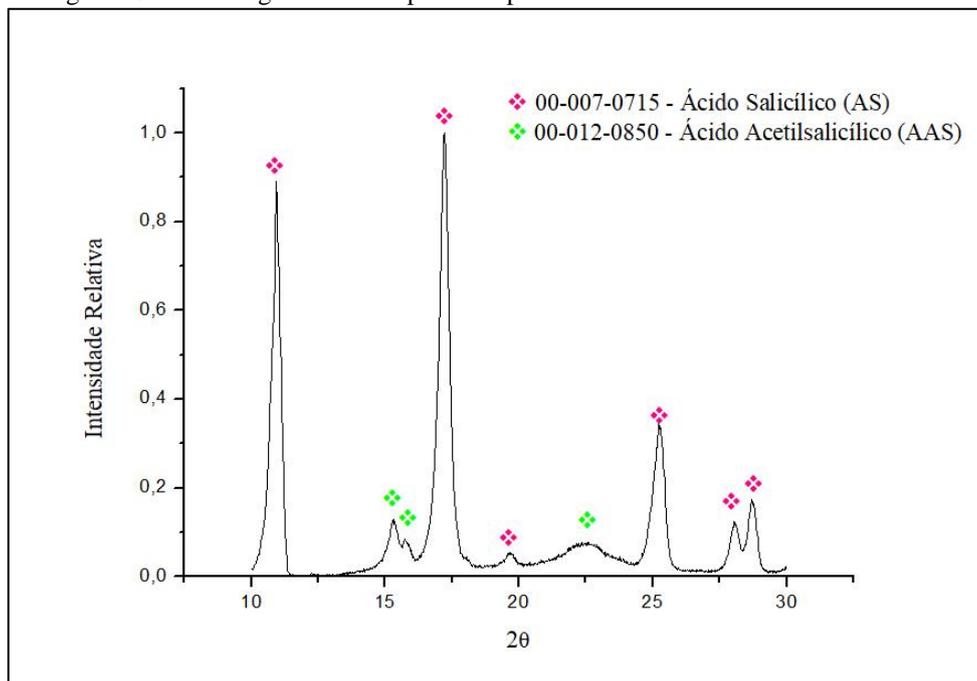
Legenda: (a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$; (c) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$; (d) $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: A autora.

Assim como para o ácido dodecilbenzeno sulfônico, o ácido salicílico apresentou o melhor resultado na menor concentração, a de $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que a conforme a concentração diminui a eficiência de proteção contra corrosão melhorou. Acredita-se que anéis aromáticos aumentam o nível de dopagem do polipirrol e aumentam a cinética de adsorção (DE SOUZA, 2007), por isso em concentrações menores é possível de se obter filmes mais homogêneos, como observou-se através da Figura 43.

Com a dopagem, observa-se a identificação dos picos característicos de ácido salicílico, descrito pela JCPDS-ICDD número 00-007-0715 com picos mais intensos difratados compreendidos no intervalo analisado aparecem em ângulos de difração 2θ iguais a $25,2181^\circ$ (100 %), $10,781^\circ$ (48 %) e $17,038^\circ$ (48 %), como mostrado na Figura 48.

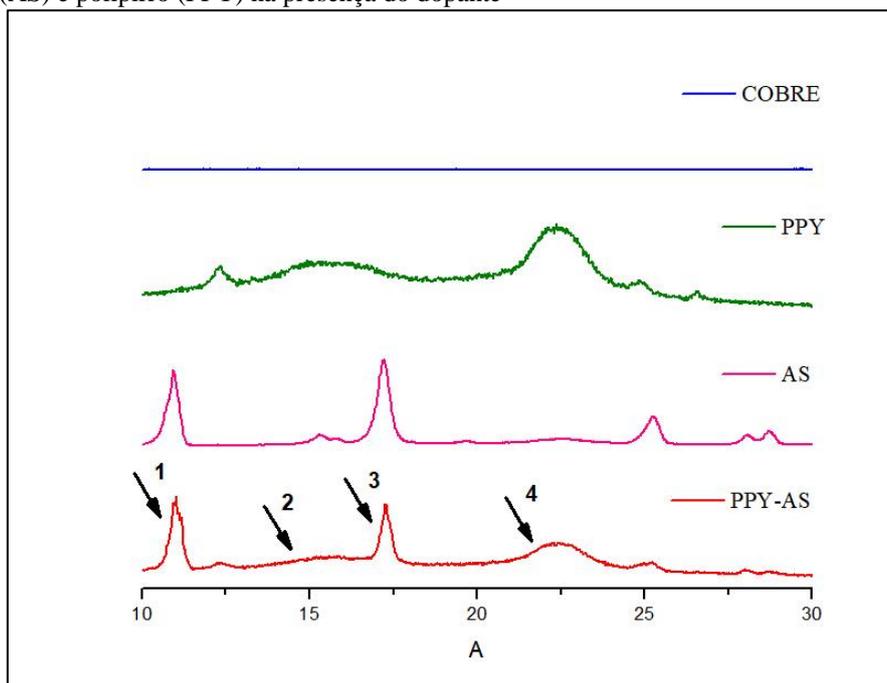
Figura 48— Difratoograma obtido para o dopante ácido salicílico



Fonte: A autora.

As setas 1 e 3, na Figura 49, mostram que a dopagem de polipirrol foi eficiente pois mostram a presença dos picos de ácido salicílico nas amostras analisadas. Observa-se também a atenuação das ondas amorfas apresentadas no polipirrol, ângulo de difração no intervalo 20° a 25° como observa-se nas setas 2 e 4, isto é explicado pela formação de composto, sendo este não identificado pela JCPDS-ICDD registrada. Há ainda a presença de picos discretos nos ângulos de difração de $25,321^\circ$ e $28,0765^\circ$ que são picos menos intensos, porém característicos, do ácido salicílico, indicado pelas setas 5 e 6. Os resultados comprovaram que o filme estava dopado com o ácido salicílico.

Figura 49— Comparativo dos difratogramas de cobre, polipirrol, ácido salicílico (AS) e polipirrol (PPY) na presença do dopante

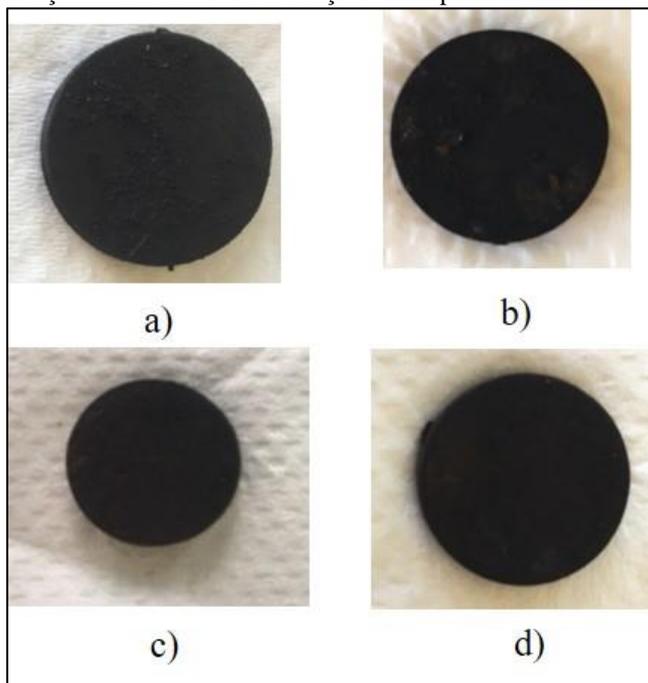


Fonte: A autora.

5.8 Resultados Alizarina

A deposição química do polipirrol na presença do dopante alizarina mostrou-se eficiente e homogênea e aderente (teste com fita adesiva) em todas as concentrações estudadas, como observado na Figura 50. Essa homogeneidade pode ser comprovada também pela microscopia eletrônica de varredura, Figura 54.

Figura 50— Resultados da deposição química in situ do polipirrol em substrato de cobre na presença de diferentes concentrações do dopante alizarina

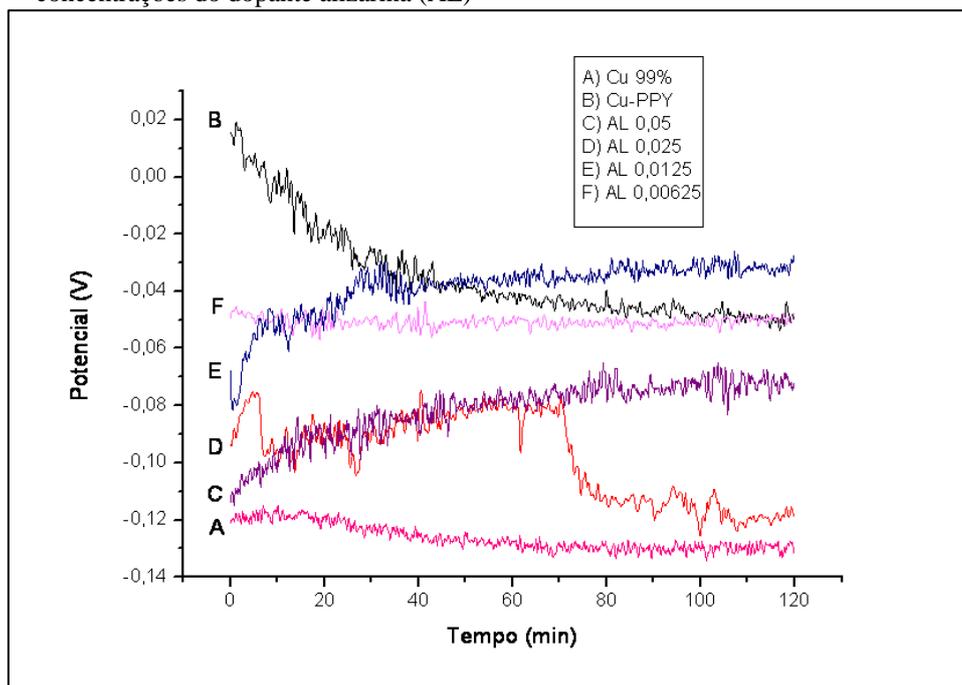


Legenda: (a) $0,05\text{mol L}^{-1}$; (b) $0,025\text{mol L}^{-1}$; (c) $0,0125\text{mol L}^{-1}$; (d) $0,00625\text{mol L}^{-1}$.
Fonte: A autora.

A análise dos resultados eletroquímicos nos permite chegar a conclusões mais pertinentes, e estão representados pela Figura 51, Figura 52 e Figura 53.

A Figura 51 apresenta os potenciais de circuito aberto para as superfícies contendo polipirrol e alizarina. Os potenciais apresentaram estabilização após cerca de 60 minutos, exceto quando a concentração de alizarina utilizada foi de $0,025\text{mol L}^{-1}$. Os potenciais estabilizados apresentaram-se deslocados para a direção mais positiva em relação a superfície de cobre 99,9% apenas polido. A tendência termodinâmica dos potenciais de circuito aberto mostraram redução do potencial em relação à superfície contendo apenas polipirrol, sem a adição do dopante, o que pode ser atribuído ao maior número de anéis aromáticos presentes na estrutura da alizarina.

Figura 51— Comparativo dos potenciais de circuito aberto para as diferentes concentrações do dopante alizarina (AL)



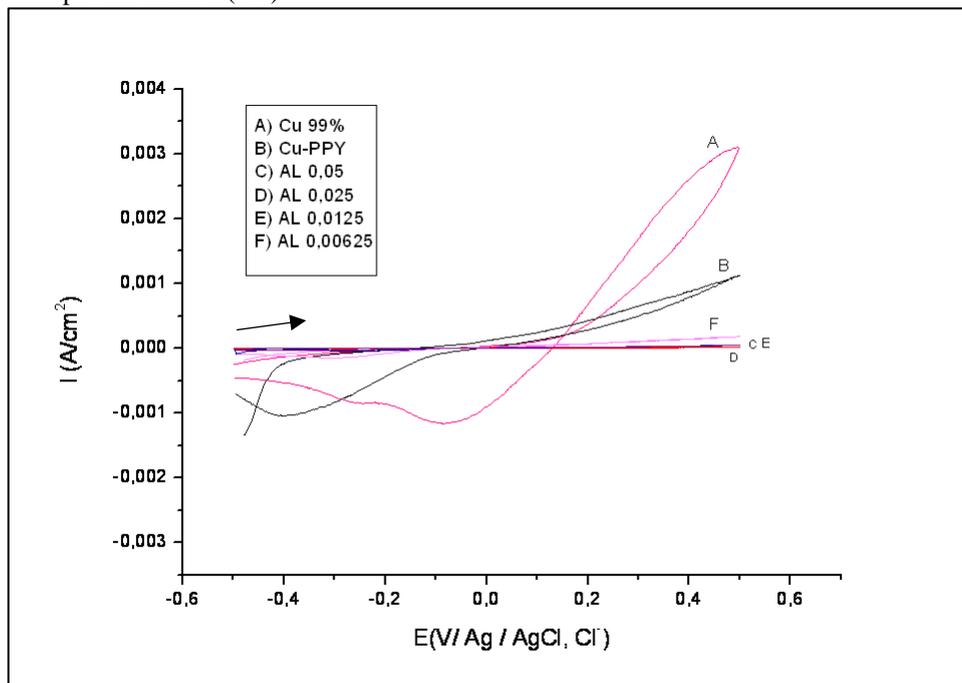
Fonte: A autora.

As voltametrias cíclicas apresentadas na Figura 52, mostraram que a intensidade da descarga da oxidação do sistema eletroquímico foi minimizada nas superfícies contendo polipirrol e alizarina em relação à superfície de cobre 99,9 % apenas polido.

Os parâmetros eletroquímicos, apresentados na Tabela 9, foram obtidos das curvas de Tafel, Figura 53. Estas mostraram que a presença da alizarina na síntese química do polipirrol aumenta para 98 % e 99 % a eficiência da proteção contra corrosão.

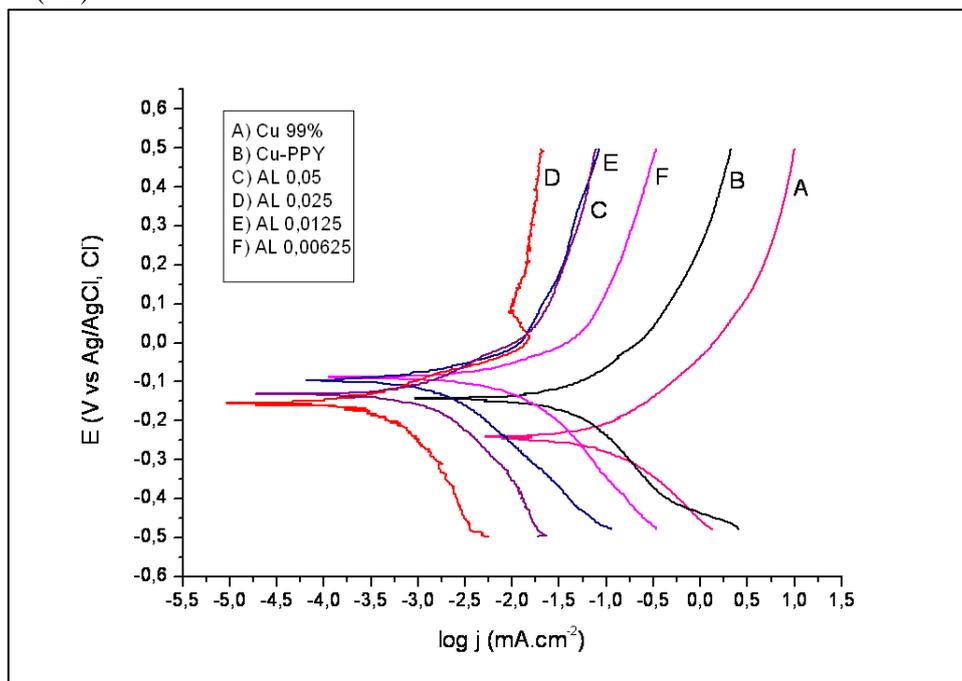
Os potenciais de corrosão ($E_{\text{corrosão}}$) foram cerca de -0,10 V as densidades de corrente de corrosão ($j_{\text{corrosão}}$) apresentaram-se em valores entre $-3,89 \times 10^{-4}$ a $-1,41 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$. A presença de alizarina durante a polimerização do polipirrol reduziu significativamente a densidade de corrente de corrosão nas superfícies de cobre 99,9 % revestidas com filme de polipirrol.

Figura 52— Comparativo das voltametrias para as diferentes concentrações do dopante alizarina (AL)



Fonte: A autora.

Figura 53— Curvas de Tafel para as diferentes concentrações do dopante alizarina (AL)



Fonte: A autora.

O melhor resultado foi encontrado para a concentração de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de alizarina, como visto na Tabela 9, com eficiência de 99,81 % de proteção contra corrosão, sendo a

ordem de eficiência de proteção contra corrosão:
 Cuppy < AL_{ppy0,00625} < AL_{ppy0,0125} < AL_{ppy0,05} < AL_{ppy0,025}.

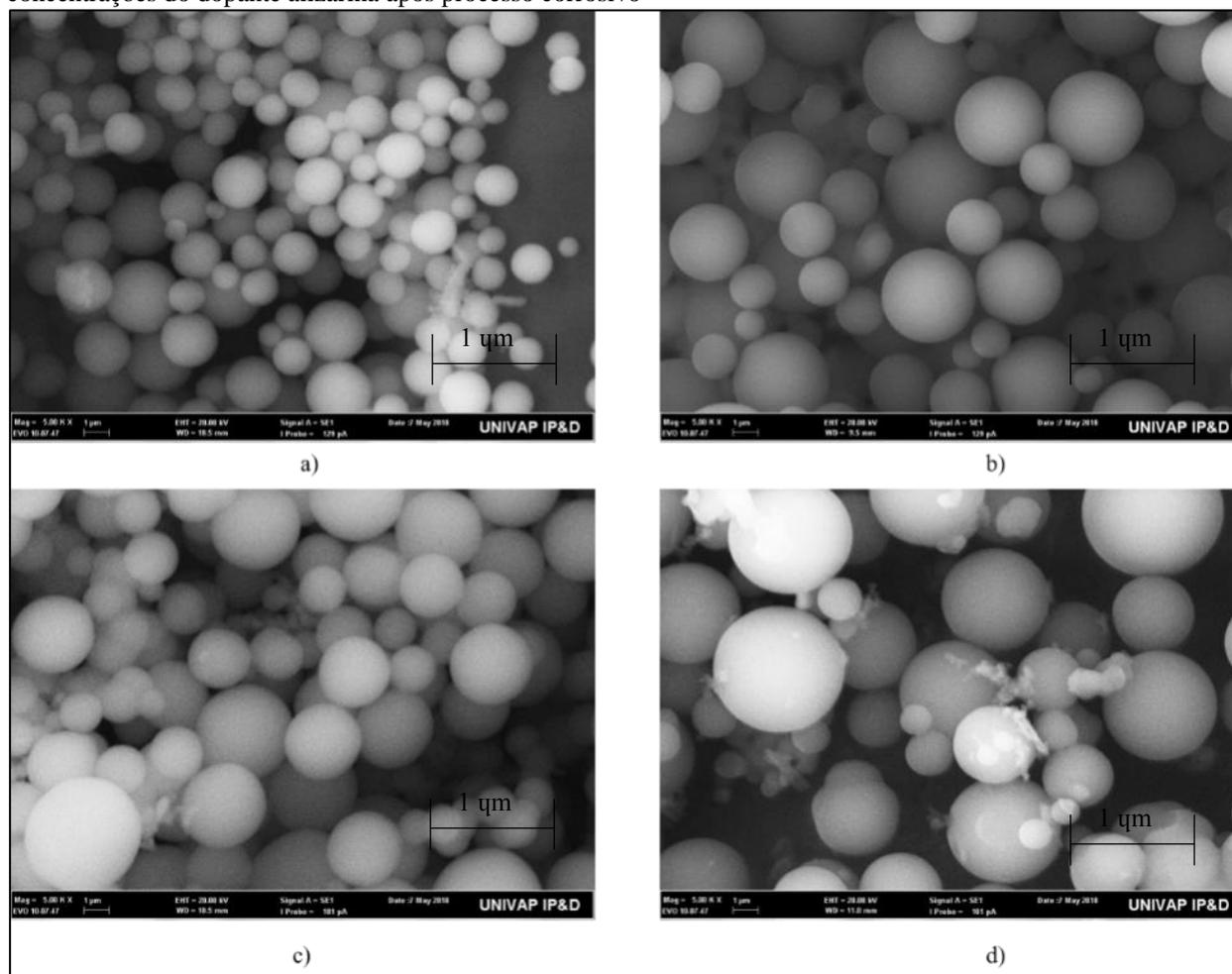
Tabela 9– Parâmetros eletroquímicos obtidos sob polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ da deposição química de polipirrol na presença do dopante alizarina nas diferentes concentrações

Amostra	Concentração (mol L ⁻¹)	log j	j _{corr} (mA cm ⁻²)	Eficiência da proteção (%)	Potencial de corrosão (V)
Cu	-	-1,12	-7,59x10 ⁻²		-0,245
Cu-PPY	-	-1,47	-3,39x10 ⁻²	55,33	-0,152
AL-PPY	0,05	-3,59	-2,57x10 ⁻⁴	99,66	-0,132
AL-PPY	0,025	-3,84	-1,45x10 ⁻⁴	99,81	-0,150
AL-PPY	0,0125	-3,41	-3,89x10 ⁻⁴	99,49	-0,098
AL-PPY	0,00625	-2,85	-1,41x10 ⁻³	98,14	-0,089

Fonte: A autora.

A análise das microscopias eletrônicas de varredura, Figura 54, permitiu avaliar com nitidez como na concentração de 0,025 mol L⁻¹ há uma grande homogeneidade das partículas, sem grandes espaços entre elas, o que implica em uma grande eficiência ao impedir o transporte de cargas e agentes corrosivos para a superfície do substrato metálico. Em todos os resultados de microscopia eletrônica de varredura observou-se a formação de micro esferas de polipirrol na superfície do filme depositado. Na menor concentração do dopante alizarina (0,00625 mol L⁻¹) o filme formado apresentou microesferas maiores e com maior espaçamento entre elas, o que pode explicar a menor eficiência nesse caso, já que nas demais concentrações os filmes formados apresentaram-se mais homogêneos e com menor espaçamento entre as microesferas.

Figura 54— Resultados da microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes para diferentes concentrações do dopante alizarina após processo corrosivo



Legenda: (a) $0,05\text{mol L}^{-1}$; (b) $0,025\text{mol L}^{-1}$; (c) $0,0125\text{mol L}^{-1}$; (d) $0,00625\text{mol L}^{-1}$.

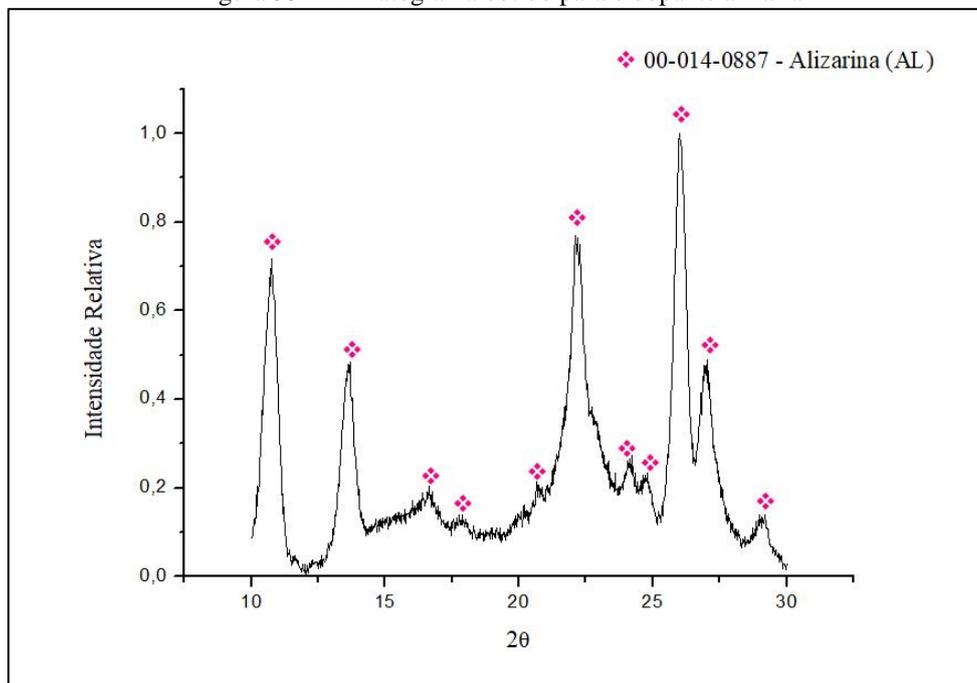
Fonte: A autora.

A alizarina apresenta um maior número de anéis aromáticos em relação ao ácido dodecil benzeno sulfônico e o ácido salicílico. O maior número de anéis aromáticos aumentam a hidrofobicidade do filme, o que permite sua melhor aderência no substrato, além disso os anéis aromáticos aumentam o nível de dopagem e a cinética de adsorção (DE SOUZA, 2007), o que pode explicar a grande homogeneidade dos filmes poliméricos formados na presença da alizarina como dopante, sendo bons resultados obtidos mesmo nas maiores concentrações.

O composto cristalino 1,2-dihydroxyanthraquinone é caracterizado por difração de raios X conforme descrito na ficha JCPDS-ICDD número 00-014-0887 onde seus picos de difração mais intensos são apresentados em 2θ igual a $10,741^\circ$ com 100% de intensidade,

13,6112° com 55 % de intensidade e 26,064° com 70 % de intensidade, como pode ser observado na Figura 55.

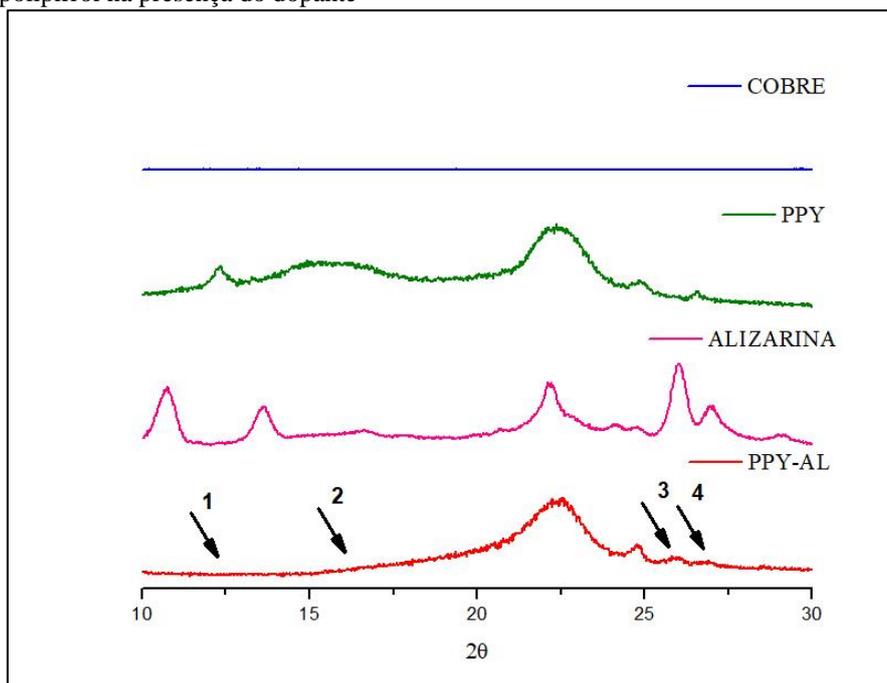
Figura 55— Difratoograma obtido para o dopante alizarina



Fonte: A autora (2018).

Com a interação química proveniente da dopagem de polipirrol com a alizarina observa-se que a dopagem foi efetiva, pois o difratoograma do polipirrol puro sofreu alterações com a adição do dopante (alizarina), pois observou-se que o composto dopado não apresentou as ondas características de material amorfo presentes no difratoograma do polipirrol no intervalo de 10° e 17,5°, indicados pelas setas 1 e 2, representados na Figura 56. Isto pode ser explicado pelo caráter mais cristalino apresentado pelo material dopado quando comparado ao polipirrol puro. Observa-se ainda a presença de pequenos picos não muito bem definidos representados pelas setas 3 e 4 no ângulo de difração de 26,087° e 26,986° relativos aos picos de 70 % de intensidade (26,064°) e 10 % de intensidade (26,894°) levemente deslocados para a esquerda pela interação química causando distorção na rede cristalina de alizarina. Os resultados mostraram que o filme estava dopado com alizarina.

Figura 56— Comparativo dos difratogramas de cobre, polipirrol, alizarina e polipirrol na presença do dopante



Fonte: A autora (2018).

5.9 Análise Geral dos Filmes de Polipirrol Dopados

Com o que foi exposto podemos observar que as maiores concentrações de dopantes, formaram filmes mais rugosos e como consequência um resultado menos satisfatório na eficiência de proteção contra corrosão. A Tabela 10, mostra os melhores resultados obtidos para cada dopante.

Tabela 10– Comparativo dos melhores resultados obtidos

Amostra	Concentração (mol L⁻¹)	logj	j_{corr} (mA cm⁻²)	Eficiência da proteção (%)	Potencial de corrosão (V)
Cu	-	-1,12	-7,59x10 ⁻²	-	-0,245
Cu-PPY	-	-1,47	-3,39x10 ⁻²	55,33	-0,152
AE-PPY	0,0125	-3,47	-3,39x10 ⁻⁴	99,55	-0,135
AT-PPY	0,025	-1,66	-2,19x10 ⁻²	71,16	-0,148
DBSA-PPY	0,00625	-2,22	-6,03x10 ⁻³	92,06	-0,107
AS-PPY	0,00625	-3,12	-7,59x10 ⁻⁴	99,00	-0,065
AL-PPY	0,025	-3,84	-1,45x10 ⁻⁴	99,81	-0,150

Fonte: A autora.

A presença do polímero condutor revestindo a superfície do cobre 99,9 % sem dopante, já apresentou bons resultados no que se refere a proteção contra corrosão, alcançando uma eficiência de 55,33 %. A adição dos dopantes apresentaram resultados ainda mais significativos, principalmente no caso do ácido esteárico, do ácido salicílico e da alizarina nos quais eficiências de proteção contra corrosão de 99,55 %, 99,00 % e 99,81 %, respectivamente, foram encontradas. Sendo estes os filmes que apresentaram-se mais homogêneos e com as menores densidades de correntes de corrosão. O grau de oxidação do polipirrol, que depende do pH, pode influenciar no potencial do substrato metálico. Valores de pH próximos a 4 aumentam a propriedade oxidativa do polipirrol, deslocando os potenciais para valores mais positivos. Reportou-se que o pH pode influenciar na densidade de corrente de corrosão, que por sua vez influencia na morfologia do filme formado. Constatou-se que menores tamanhos de grãos, mais compactos e homogêneos são formados com menores valores de densidade de corrente de corrosão (LEI, 2014), o que foi observado de maneira mais evidente no caso do ácido salicílico. O ácido tartárico e a alizarina apresentaram melhores resultados nas concentrações de 0,025 mol L⁻¹, no entanto em todas as concentrações os filmes apresentaram-se aderentes, o que pode ser justificado pelos seus grupos laterais que auxiliam na cinética inicial de adsorção. O ácido esteárico, um ácido graxo, apresentou dificuldades na dissolução no solvente, e os melhores resultados obtidos na

concentração de $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$. Por fim, o ácido dodecilbenzeno sulfônico e o ácido salicílico foram mais eficientes na concentração de $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que o filme contendo ácido salicílico apresentou-se mais compacto. É provável que os anéis aromáticos provoquem impedimento estérico durante a polimerização. Em cadeias alifáticas longas, e na presença de maior quantidade de anéis aromáticos, o potencial fica ligeiramente abaixo daquele na presença apenas do pirrol, como foi observado na presença dos dopantes ácido esteárico, ácido tartárico, ácido dodecilbenzeno sulfônico e alizarina no meio reacional.

A superfície contendo alizarina foi aquela que apresentou maior homogeneidade e uniformidade, com maior regularidade das microsferas, e melhor porcentagem de eficiência de proteção do cobre contra corrosão. A grande homogeneidade dos filmes formados permite diversas aplicações tais como membranas, microsensores, inibidores de corrosão, tecidos condutores, músculos artificiais e dispositivos contendo supercondutores (SKOTHEIM; ELSENBÄUMER; REYNOLDS, 1998). Vale salientar que por este método de síntese química foi possível produzir micro esferas de polipirrol com possíveis aplicações nas áreas citadas.

Reporta-se a formação de partículas granulares contínuas em superfícies hidrofóbicas, e a formação de partículas esféricas sobre superfícies hidrofílicas. A condutividade do polipirrol depositado em substrato hidrofílico pode ser até 10^4 vezes maior que àquele depositado em superfície hidrofóbica. Assim a superfície do substrato também pode influenciar nos resultados obtidos (CHO; SONG; LEE, 2007).

Apesar das muitas vantagens potenciais de se usar um material orgânico sobre um metal, óxido ou outro composto inorgânico, há algumas limitações no processamento, a estabilidade e condutividade impediram a ampla utilização da maioria dos polímeros condutores. Novos métodos para fabricação em nanoescala desses polímeros oferecem promessa para um interesse comercial mais amplo no que se refere aos polímeros, sugerindo que a evolução desses resultados poderia eventualmente ter impacto no mercado (BAKER *et al.*, 2017).

6 CONCLUSÕES

A deposição química *in situ* de filmes de polipirrol em substrato de cobre 99,9%, mostrou-se possível e eficiente na proteção contra corrosão. A deposição com diferentes dopantes em diferentes concentrações foi possível e apresentou bons resultados.

Apesar dos bons resultados obtidos, inclusive com um certo grau de cristalinidade encontrado no polipirrol, a deposição mostrou-se demorada, necessitando quatro dias para formação da camada do polímero condutor sobre o substrato metálico, inviabilizando a aplicação industrial, sendo necessário ajustes no processo para redução do tempo.

Os filmes formados apresentaram-se homogêneos, aderentes, e na forma de microesferas de polipirrol sobre o substrato metálico de cobre 99,9 %, não sofrendo degradação após passarem por processo corrosivo. A concentração e o tipo de dopante mostraram influenciar na morfologia, na homogeneidade e na aderência do filme formado, sendo que a maior concentração provocou a formação de filmes com menor homogeneidade e aderência, com exceção da alizarina e do ácido tartárico que em todas as concentrações formaram filmes aderentes.

Os filmes obtidos da deposição na presença de ácido salicílico foram aqueles que obtiveram microesferas mais compactas. A deposição na presença de alizarina apresentou micro esferas mais homogêneas e uniformes, com maior regularidade das mesmas.

Os potenciais de circuito aberto apresentaram filmes estáveis sem degradação ou alteração do polipirrol após processo corrosivo.

O comportamento dos potenciais de circuito aberto mostrou que o aumento da cadeia alifática reduziu os potenciais de corrosão, como no caso da presença do ácido esteárico, do ácido tartárico e do ácido dodecilbenzeno sulfônico em que o potencial do polipirrol foi maior do que nos casos em que esses dopantes estavam presentes no meio reacional. O mesmo foi observado no estudo da alizarina, em que é observado o maior número de anéis aromáticos.

Os filmes de polipirrol normalmente apresentam morfologia semelhante a superfície de “couve flor”, no entanto neste estudo foram obtidas micro esferas de polipirrol, abrindo campo para estudos futuros e novas aplicações.

O presente estudo abriu caminho para possíveis trabalhos futuros, tais como avaliar diferentes proporções de solvente e possibilidade de deposição eletroquímica com diferentes estequiometrias e maiores quantidades de polipirrol.

REFERÊNCIAS

- ABREU, D. M. **Polímeros Condutores: Polipirrole**. 2014. 28f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2014.
- AIKWA, Y. **Preparação, Caracterização e Testes de Filmes Bicamadas de Polipirrol-Poli(DMcT) Sobre Fibra de Carbono para Eletrodos de SuperCapacitores**. 2013, 112f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- ANTONIJEVIC, M. M.; PETROVIC, M. B. Copper Corrosion Inhibitors. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, p. 1-28, 2008.
- ASSOCIATION, I. C. **Instituto Brasileiro do Cobre**, 2016. Disponível em: <www.procobre.org>. Acesso em: 15 maio 2018.
- BAKER, C. O. et al. Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 5, p.1510-1525, 2017.
- BRUCE, P. G. Polymer Electrolytes. In: BRUCE, P. G. **Chemistry of Solid State Materials: Solid State Electrochemistry**. Cambridge : Cambridge University Press , 1997. p. 5-6.
- CALISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CAMPOS, R. A. M.; REZENDE, M. C.; FAEZ, R. Síntese Química de Polipirrol: Influência de Surfactantes Aniônicos nas Propriedades Térmicas e Condutoras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2009. **Anais...**, Foz do Iguaçu: [s.n.], 2009. p. 1-7.
- CAMPOS, R. A. M.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. Synthesis of polypyrrole with anionic surfactants targeting applications such as microwave absorbers. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 351-359, 2014.
- CHO, S. H.; SONG, K. T.; LEE, J. Y. Recent Advances in Polypyrrole. In: SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. 3th. ed. New York: Taylor & Francis Group, 2007. Cap. 8, p. 261-347.
- DE SANATNA, A. T. **Polímeros Condutores: estudos e utilização de polímeros condutores**. 2012. 23f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Polímeros) - Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2012.

DE SOUZA, J. E. G. **Estudo da Interação entre compostos orgânicos voláteis e filmes finos de polipirrol**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutivos Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 130-137, 2000.

FERREIRA, B. R.; LIU, A. S.; CHO, L. Y. **The chemical deposition of polypyrrole at a copper surface: corrosion protection properties**, 2017.

FOSCHINI, M. **Eletrosíntese e caracterização de filmes de polipirrol-2-ácido carboxílico para uso em biossensores amperiométricos construídos em eletrodos miniaturizados**. 2009. 136f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

FURQUIM NETO, J.; CAMPOS, J. S. D. C. Efeito da adição de dopantes aromáticos na condutividade elétrica e estabilidade térmica do polipirrol sintetizado fotoquimicamente. 2000. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14, **Anais...**, São Pedro, 2000.

GARCIA, M. **Estudo da Viabilidade de Utilização de Blendas Poliméricas de SEBS/PPY.DBSA em Sensores Mecânicos**. 2009. 41f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

LEI, Y. et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper from phytic solution for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 76, p. 302-309, 2013.

LEI, Y.; OHTSUKA, T.; SHENG, N. Corrosion protection of copper by polypyrrole film studied by electrochemical impedance spectroscopy and the electrochemical quartz microbalance. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1122-1132, 2015.

LEI, Y.-H. **Corrosion Protection of Copper by Conductive Polypyrrole Films Incorporatied with Inhibitors**. 2014. 146f Tese (Doutorado) - Hokkaido University. Sapporo, 2014.

LIU, X. et al. Severe corrosion of copper in a highly alkaline egg white solution due to a biuret corrosion reaction. **Corrosion Science**, v. 94, p. 270-274, 2015.

LU, W.-K.; BASAK, S.; ELSNBAUMER, R. L. Corrosion Inhibition of Metals by Conductive Polymers. In: SKOTHEIM, T. A.; ELSNBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, 1998. Cap. 31, p. 881-920.

MAIA, J. et al. Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.

MARCHESI, L. F. Q. P. **Estudo das Propriedades Eletroquímicas e Magnéticas do Polipirrol**. 2015. 158f. Tese (Doutorado em ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MEDEIROS , E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.

MUNSTEDT, H. et al. Rechargeable polypyrrole/lithium cells. **Synthetic Metals** , v. 18, p. 259-264, 2003.

NOGUEIRA , F. A. R. **Síntese e Caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. 2010. 95f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

REDONDO, M. I.; BRESLIN, C. B. Polypyrrole electrodeposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties. **Corrosion Science**, v. 49, p. 1765-1776, 2007.

SHARIFIRAD, M. et al. Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry** , v. 645, p. 149-158, 2010.

SKOTHEIM, T. A.; ELSENBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. (Eds.). **Handbook of Conducting Polymers**. 2nd. ed. New York: Macel Dekker , 1998.

VALE. Vale, 2017. Disponível em: <www.vale.com>. Acesso em: 12 maio 2018.

YEH, J.-M. et al. Preparation, characterization and electrochemical corrosion studies on environmentally friendly waterborne polyurethane/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings. **European Polymer Journal** , v. 44, p. 3046-3056, 2008.