

**UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA
INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE MATERIAIS**

**Deposição química de polipirrol sobre superfícies de liga de chumbo e seu
comportamento eletroquímico**

Inês Moreira Vilanova Pinheiro

**São José dos Campos
2019**

Inês Moreira Vilanova Pinheiro

**DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE POLIPIRROL SOBRE SUPERFÍCIES DE LIGA DE
CHUMBO E SEU COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO**

São José dos Campos
2019

Inês Moreira Vilanova Pinheiro

**DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE POLIPIRROL SOBRE SUPERFÍCIES DE LIGA DE
CHUMBO E SEU COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO**

Dissertação de Mestrado Profissional 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.

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dr. Liu Yao Cho.

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA
Ficha catalográfica

Pinheiro, Inês Moreira Vilanova

Deposição química de polipirrol sobre superfícies de liga de chumbo e seu comportamento eletroquímico / Inês Moreira Vilanova Pinheiro; orientador, Prof. Dr. Liu Yao Cho. - São José dos Campos, SP, 2019.

1 CD-ROM, 88 p.

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

Inclui referências

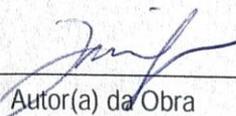
1. Processamento de Materiais e Catálise. 2. Deposição química de vapor. 3. Polímero. 4. Ligas de chumbo. 5. Corrosão. I. Cho, Prof. Dr. Liu Yao, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise. III. Título.

Eu, Inês Moreira Vilanova Pinheiro, 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, 2 de Dezembro de 2019.



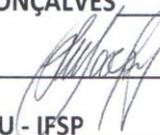
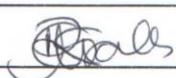
Autor(a) da Obra

Data da defesa: 01 / 11 / 2019

INÊS MOREIRA VILANOVA PINHEIRO

**“DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE POLIPIRROL SOBRE SUPERFÍCIES DE LIGA DE CHUMBO E SEU
COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO.”**

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

PROF.^ª DR.^ª ERIKA PETERSON GONÇALVES  _____
PROF. DR. LIU YAO CHO  _____
PROF.^ª DR.^ª ANDREA SANTOS LIU - IFSP  _____
PROF.^ª DR.^ª RITA DE CÁSSIA MENDONÇA SALES CONTINI – FATEC  _____

Prof. Dr. Leandro José Raniero

Diretor do IP&D – Univap

São José dos Campos, 01 de novembro de 2019.

Dedico esta dissertação a minha família e amigos, fisicamente presentes ou não, que me deram força, coragem e determinação para concluir este trabalho, e aos meus professores que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação como profissional e como ser humano.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Alice Moreira Vilanova da Costa e Francisco Eyder Alves Pinheiro, que com muita luta e perseverança proporcionaram as melhores condições para que sua prole concluísse seus estudos, nos tornando pessoas de bem e produtivas que buscam fazer a diferença para o mundo.

Ao meu companheiro de jornada André de Moraes Louro agradeço a parceria, o companheirismo, a paciência e a compreensão por tantas madrugadas em claro e finais de semana na clausura. A sua mão firme dando-me suporte e suas palavras de incentivo fizeram toda a diferença neste processo.

Ao professor Dr. Liu Yao Cho, gratidão pela sua infinita paciência, pelo respeito às minhas escolhas - mesmo que as vezes equivocadas, pela generosidade em compartilhar conhecimento e simplicidade ao fazer as informações tão complexas parecerem simples e óbvias. Um verdadeiro mestre e orientador.

Às professoras Doutora Andreza Ribeiro Simioni, Doutora Erika Peterson Gonçalves, Doutora Kumiko Koibuchi Sakane, Doutora Valdirene Aparecida da Silva vocês foram fundamentais para o desenvolvimento de meus trabalhos. Gratidão por cada segundo dedicado a sanar minhas dúvidas e aplacar meus anseios. Orgulho do gênero fazendo história na ciência.

Aos funcionários dos laboratórios do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, em especial a dupla Priscila Maria Sarmeyro Correa Marciano Leite e Elaine Marcela Cabral por todo suporte e paciência oferecidos durante a realização dos experimentos e a Rúbia Gravito de Carvalho Gomes pelo miraculoso trabalho de normalização.

A todos os professores e à instituição, Universidade do Vale do Paraíba, por proporcionar condições ideais para gerar todo o conhecimento adquirido durante o curso.

“O aumento do conhecimento é como uma esfera dilatando-se no espaço: quanto maior a nossa compreensão, maior o nosso contato com o desconhecido.” - Blaise Pascal.

DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE POLIPIRROL SOBRE SUPERFÍCIES DE LIGA DE CHUMBO E SEU COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da deposição química *in situ* do polímero condutor polipirrol em superfícies de liga de chumbo tendo como agente oxidante dois grupos distintos: o peróxido de hidrogênio e o peróxido de benzoíla. Cada grupo de agente oxidante reagiu individualmente com diferentes dopantes sendo eles um ácido inorgânico (ácido fosfórico), ácidos aromáticos de cadeia curta (ácido salicílico), ácido aromático de cadeia longa (ácido dodecil benzeno sulfônico) e um ácido alifático (ácido esteárico). Os objetivos foram: avaliar a possibilidade da combinação entre agente oxidante e dopante, avaliar a morfologia das camadas geradas, a influência de cada combinação entre agente oxidante e dopante na eficiência da proteção contra corrosão do filme polimérico formado e a eficiência do processo de deposição química *in situ*. Foram avaliadas as diferenças dos parâmetros eletroquímicos entre os dois grupos de agente oxidante e suas respectivas combinações com os dopantes. Para a deposição química, utilizou-se solução alcóolica no meio reacional. Em todas as combinações de agente oxidante e dopante propostos, ocorreu efetivamente a deposição de camada polimérica. Para cada cenário de polimerização, além dos estudos eletroquímicos, a caracterização dos filmes depositados foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura e infravermelho FTIR. Como análise complementar ao estudo, foram verificadas a rugosidade das camadas formadas além do estudo de perda de massa para avaliar a perda mássica de cada amostra em meio corrosivo. A combinação entre o agente oxidante e o dopante na deposição do polipirrol resultou em diferenças significativas no comportamento eletroquímico das camadas formadas. O deslocamento dos potenciais de corrosão para direção mais positiva foi contundente no grupo do agente oxidante peróxido de hidrogênio. As camadas formadas, em geral, apresentaram-se homogêneas e compactas para ambos os grupos, exceto na deposição do ácido esteárico e ácido salicílico que apresentaram uma conformação mais porosa. Por meio das análises de infravermelho FTIR, verificou-se a presença dos dopantes em cada um dos filmes poliméricos aderidos ao substrato metálico, comprovando assim a dopagem. Quanto a perda de massa, a combinação entre peróxido de benzoíla e ácido fosfórico resultou em uma perda de 0,47%, que ficou bem abaixo da média 1,12%. A camada formada que apresentou maior rugosidade foi a combinação entre peróxido de hidrogênio e ácido esteárico (8,955 μm). A avaliação da eficiência da proteção contra corrosão das camadas de polímero formadas apresentou a melhor resposta para a combinação entre peróxido de hidrogênio e ácido dodecil benzeno sulfônico, com 96,01 % de eficiência. A morfologia desta camada mostrou-se homogênea e na forma de microesferas compactadas. Os parâmetros eletroquímicos obtidos nessa condição foram: potencial de corrosão de -0,7201 V e densidade de corrente de corrosão de $4,8 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$.

PALAVRAS-CHAVE: Deposição química, Polipirrol, Liga de chumbo, Corrosão, Dopante

POLIPYRROL CHEMICAL DEPOSITION ON LEAD ALLOY SURFACES AND ITS ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR

ABSTRACT

This work presents the study of *in situ* chemical deposition of the polypyrrole conductive polymer on lead alloy surfaces having as oxidizing agent two distinct groups: hydrogen peroxide and benzoyl peroxide. Each oxidizing agent group reacted individually with different dopants such as an inorganic acid (phosphoric acid), short chain aromatic acids (salicylic acid), long chain aromatic acid (dodecyl benzene sulfonic acid) and an aliphatic acid (stearic acid). The objectives were: to evaluate the possibility of the oxidizing agent and doping combination, to evaluate the morphology of the generated layers, the influence of each oxidizing agent and doping combination on the corrosion protection efficiency of the polymeric film formed and the efficiency of the *in situ* chemical deposition process. Differences in electrochemical parameters between the two oxidizing agent groups and their combinations with dopants were evaluated. For chemical deposition, alcohol solution was used in the reaction medium. In all the proposed oxidizing agent and doping combinations, polymeric layer deposition was effective. For each polymerization scenario, in addition to the electrochemical studies, the characterization of the deposited films was performed by FTIR scanning and infrared electron microscopy. As a complementary analysis to the study, the roughness of the formed layers was verified besides the mass loss study to evaluate the mass loss of each sample in corrosive medium. The combination of oxidizing agent and dopant in polypyrrole deposition resulted in significant differences in the electrochemical behavior of the formed layers. The displacement of the corrosion potentials in the most positive direction was striking in the hydrogen peroxide oxidizing agent group. The formed layers were generally homogeneous and compact for both groups, except for the deposition of stearic acid and salicylic acid that presented a more porous conformation. Through FTIR infrared analysis, the presence of dopants in each of the polymeric films adhered to the metallic substrate was verified, thus proving the doping. As for mass loss, the combination of benzoyl peroxide and phosphoric acid resulted in a loss of 0.47%, which was well below the average 1.12%. The layer that presented the highest roughness was the combination between hydrogen peroxide and stearic acid (8.955 μm). The evaluation of the corrosion protection efficiency of the formed polymer layers presented the best answer for the combination between hydrogen peroxide and dodecyl benzene sulfonic acid, with 96.01% efficiency. The morphology of this layer was homogeneous and in the form of compacted microspheres. The electrochemical parameters obtained in this condition were: corrosion potential of -0.7201 V and corrosion current density of $4.8 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$.

KEYWORDS: Chemical deposition. Polypyrrole. Lead alloy. Corrosion. Doping.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tabela periódica dos elementos supercondutores conhecidos	18
Figura 2 - Produção científica sobre polímeros condutores nos últimos 50 anos	25
Figura 3 - Representação gráfica do monômero de pirrol (Py)	26
Figura 4 - Mecanismo de eletropolimerização do polipirrol	29
Figura 5 - Formação esquemática da síntese do polipirrol com agente oxidante.....	30
Figura 6 – Representação esquemática do processo de adsorção do polímero na superfície metálica.....	31
Figura 7 - Estrutura química do poliacetileno, onde é possível observar a ligação conjugada dupla e simples alternada.....	32
Figura 8 - Condutividade elétrica de polímeros conjugados.	32
Figura 9 - Modelo esquemático de formação das ligações sigma (σ) e pi (π) através de dois átomos de carbono com hibridização sp^2	33
Figura 10 - Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre átomos de carbono. As setas indicam a ocupação eletrônica nos respectivos orbitais	33
Figura 11 - Formação de bandas de energia em sólidos a partir da combinação de OAs	35
Figura 12 - Estrutura do polipirrol (a) neutro, (b) polarón e (c) bipolarón.....	37
Figura 13 - Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores.....	42
Figura 147 - Desenho esquemático do processo de polimerização in situ do monômero de pirrol em superfície metálica	49
Figura 15 - Comparativo das voltametrias cíclicas do solvente puro e na presença dos dopantes.....	54
Figura 16 - Voltametria cíclica para o substrato liga de chumbo sem deposição (1)	59
Figura 17 - Potencial de circuito aberto para substrato de liga de chumbo sem deposição (1)	60
Figura 18 - Curva de Tafel para a amostra de liga de chumbo polido sem deposição (1).....	61
Figura 19 - Resultados do MEV para o substrato de liga de chumbo sem deposição.....	61
Figura 20 - Sobreposição das curvas de potencial de circuito aberto para o agente oxidante peróxido de hidrogênio e as variantes de dopantes sendo: (A) Chumbo polido, (B) Ác. Salicílico, (C) DBSA, (D) Ác. Fosfórico, (E) sem dopante e (F) Ác. Esteárico.	62

Figura 21 - Sobreposição das curvas de potencial de circuito aberto para o agente oxidante peróxido de benzoíla e as variantes de dopantes sendo: (A) Chumbo polido, (B) Ác. Esteárico, (C) Ác. Salicílico, (D) Ác. Fosfórico, (E) DBSA e (F) sem dopante.	63
Figura 22 - Comparativo das Curvas de Tafel tendo como agente oxidante o peróxido de hidrogênio para a liga de chumbo sem deposição (A), (B) sem dopante, (C) DBSA, (D) Ác. esteárico, (E) Ác. salicílico e (F) Ác. fosfórico	64
Figura 23: Comparativo das Curvas de Tafel tendo como agente oxidante o peróxido de benzoíla para as combinações: liga de chumbo sem deposição (A), (B) Ác. esteárico, (C) sem dopante, (D) DBSA, (E) Ác. fosfórico e (F) Ác. Salicílico.....	66
Figura 24: MEV das superfícies de liga de chumbo com deposição química tendo como agente oxidante o Peróxido de Hidrogênio associados a (2) Sem dopante, (3) ácido fosfórico, (4) DBSA, (5) ácido salicílico e (6) ácido esteárico.....	69
Figura 25: MEV das superfícies de liga de chumbo com deposição química tendo como agente oxidante o Peróxido de Benzoíla associados a (7) Sem dopante, (8) ácido fosfórico, (11) DBSA, (12) ácido salicílico e (13) ácido esteárico	70
Figura 26. Espectro de FTIR do polímero polipirrol sem dopante (PPy), (3) PPy + H ₂ O ₂ + H ₃ PO ₄ , (8) PPy + peróxido de benzoíla e do dopante H ₃ PO ₄	73
Figura 27: Espectro de FTIR do polímero polipirrol sem dopante (PPy), (4) PPy + H ₂ O ₂ + DBSA, (11) PPy + peróxido de benzoíla + DBSA e do dopante DBSA puro.....	74
Figura 28: Espectro de FTIR do polímero polipirrol sem dopante (PPy), (5) PPy + H ₂ O ₂ + ácido salicílico, (12) PPy + peróxido de benzoíla + ácido salicílico e do ácido salicílico puro.	75
Figura 29: Espectro de FTIR (6) PPy + H ₂ O ₂ + ácido esteárico, (13) PPy + peróxido de benzoíla + ácido esteárico e do dopante ácido esteárico puro.	76
Figura 30 - Gráfico comparativo da perda de massa das amostras de chumbo, submersas em solução salina, temperatura ambiente, após 30 dias.	78

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1 - Condutividades elétricas típicas à temperatura ambiente para 13 materiais não-metálicos.....	22
Tabela 2 - Estrutura e propriedades dos polímeros condutores mais amplamente estudados ..	24
Tabela 3 - Condutividade elétrica de metais e polímeros condutores dopados	38
Tabela 4 - Materiais, reagentes, equipamentos e softwares utilizados no estudo.....	45
Tabela 5 - DOE (<i>Design of Experiment</i>) referente ao estudo da deposição química do polipirrol em substrato de liga de chumbo	46
Tabela 6 - Estrutura, fórmula molecular, fórmula estrutural e peso molecular dos dopantes utilizados neste estudo	50
Tabela 7 - Medidas de pH dos diferentes dopantes com concentração molar de $6,25 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , a 23 °C.....	55
Tabela 8: Composição química da liga de chumbo utilizada como base para a deposição <i>in situ</i> de PPy	56
Tabela 9 – Corpos de prova que passaram por deposição polimérica de polipirrol e suas variantes (agente oxidante e dopante)	58
Tabela 10. Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel apresentadas na Figura 26	65
Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel apresentadas na Figura 27	66
Tabela 12 - Rugosidade das amostras que passaram pelo processo de deposição química de polipirrol.....	71
Tabela 13. Análise de perda de massa das amostras que passaram por deposição polimérica para avaliação da efetividade contra a corrosão.	77
Tabela 14. Dados consolidados da análise de perda de massa agrupando por semelhança de dopantes.....	79
Tabela 15 - Resultados obtidos com as análises realizadas	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	CHUMBO	18
2.2	POLÍMEROS CONDUTORES	20
2.2.1	POLIPIRROL	25
2.2.1.1	MÉTODOS DE SÍNTESE DO POLIPIRROL	27
2.2.1.2	POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i> DO POLIPIRROL EM SUPERFÍCIE METÁLICA	29
2.2.1.3	MECANISMOS DE CONDUÇÃO ELÉTRICA EM POLÍMEROS	31
2.2.1.4	FATORES QUE INFLUENCIAM A CONDUTIVIDADE DO PPy	38
2.3	AGENTE OXIDANTE PARA POLIMERIZAR O PIRROL	39
2.3.1	PROCESSOS CORROSIVOS	40
2.3.2	APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES	41
3	OBJETIVOS	43
3.1	GERAL	43
3.2	ESPECÍFICO	43
4	MATERIAIS	44
5	MÉTODOS	46
6	ESTUDO ELETROQUÍMICO DO SOLVENTE NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DOS DOPANTES	53
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
7.1	RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE CHUMBO APÓS DEPOSIÇÃO QUÍMICA	55
7.2	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS - LIGA DE CHUMBO SEM DEPOSIÇÃO	59
7.4	POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)	62
7.5	POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA (CURVAS DE TAFEL)	63
7.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	67
7.4	ANÁLISE DE RUGOSIDADE	71
7.7	INFRAVERMELHO FTIR	73
7.8	ESTUDO DE PERDA DE MASSA	77
7	ANÁLISE GERAL DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS	80
8	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

A constante busca por materiais renováveis para serem protagonistas em processos que são considerados “*commodities*” vem sendo intensificada à medida que os recursos naturais se mostram cada vez mais escassos. Estudos vêm sendo desenvolvido em todas as áreas de pesquisa de materiais com o intuito de aumentar o ciclo de vida ou mesmo prolongar a vida útil de produtos. Especialmente quando a intenção, se refere a proteção dos materiais contra degradação por corrosão. Os polímeros condutores surgiram como uma alternativa factível e vêm revolucionando a ciência dos materiais, uma vez que podem ser utilizados em peças únicas ou serem depositados em camada finamente homogênea, assumindo o formato requerido independente da geometria. Outras vantagens deste material são: baixo custo, fácil síntese e geram ganho real no aumento da eficiência de condutividade de corrente elétrica (WANG; NORTHWOOD, 2008). Há inúmeras e potenciais aplicações para estes polímeros em diversas áreas, por exemplo, acumuladores de energia, células solares, separadores de gases, diodos emissores de luz, elementos de circuitos eletrônicos moleculares, indicadores de gasômetros, análises bioquímicas, restauração de dados e displays eletrônicos. Polímeros condutores tem sido amplamente aplicado na proteção contra corrosão, devido a sua grande efetividade na proteção e aos seus baixos impactos no meio ambiente (LEI, 2014).

O polímero Polipirrol (PPy) é amplamente estudado como polímero condutor devido às propriedades eletroquímicas que o leva a apresentar uma alta condutividade, estabilidade química, biocompatibilidade, por ser de baixo custo e fácil manipulação, tornando-se material chave para a modificação da superfície de eletrodo, com a finalidade de aumentar sua performance e rendimento. A metodologia de deposição polimérica do polipirrol oferece um caminho tecnicamente versátil e adaptável à geometria do eletrodo, uma vez que na síntese da camada de PPy há o recobrimento da amostra substrato e os parâmetros de controle de processo são basicamente a espessura fina da camada e a aderência da camada sintetizada na superfície da amostra.

O metal substrato deste estudo é o chumbo que é um metal brilhante branco-azulado, muito macio, altamente maleável, dúctil e um condutor relativamente pobre de eletricidade e cada vez mais raro de ser encontrado em fontes naturais. Devido à suas propriedades físicas (maciez, ductilidade) é bastante utilizado comercialmente sob a forma de ligas de chumbo. A liga de chumbo oxida muito facilmente. Em contato com o ar, o dióxido de chumbo (PbO_2) gerado por essa oxidação é uma substância que mantém a tendência de receber elétrons atuando como uma camada passivadora. O chumbo metálico (Pb^0), por outro lado, tem uma

grande tendência a doar elétrons. Portanto, quando ambos estiverem em contato, haverá a transferência de elétrons do chumbo para o dióxido de chumbo (DINIZ, 2004). As reações que ocorrem no processo corrosivo do substrato metálico são as reações no cátodo [1] e no ânodo [2]:



O processo corrosivo atua como gerador de energia, uma vez que ocorre uma decomposição do substrato metálico por reação eletroquímica ou química, geralmente em ambiente aquoso, onde os fatores que interferem na cinética da reação de corrosão são, entre outros, temperatura, concentração de eletrólito, o tipo de substrato metálico usado e as condições operacionais gerais do processo (SOUSA; LIMA; VILAR, 2016). A proteção contra a corrosão de metais e ligas usando revestimento de polímero condutor surgiu como uma alternativa viável e revolucionou a ciência dos materiais, pois pode ser usada em peças únicas ou depositada em camadas finamente homogêneas, assumindo a forma necessária, independentemente da geometria, fácil e geradora ganho sem aumentar a eficiência da corrente elétrica.

O chumbo e suas ligas têm sido amplamente utilizados em muitos tipos de indústrias, desde bainhas de cabos até blindagem de radiação, e ainda é uma das principais matérias-primas na indústria de baterias automotivas. Entretanto, o uso do chumbo nestas indústrias tem sido cada vez mais substituído por alternativas menos tóxicas e mais baratas. O uso industrial de chumbo metal e suas ligas inspira cautela, pois o chumbo é uma substância tóxica cumulativa que afeta muitos sistemas corporais e é particularmente prejudicial para crianças pequenas (PEARSON; SCHONFELD, 2003). A fonte mineral primária de chumbo deve ser esgotada nos próximos 100 anos (CASAS; SORDO, 2003) e a proporção de chumbo produzido a partir de fontes secundárias (ou seja, sucata), que representa cerca de 60% da produção total mundial, também é maior nos países mais industrializados. A Europa Ocidental produz 60% de seu chumbo de fontes secundárias, enquanto os EUA possuem cerca de 70% de fontes secundárias, dos quais 94% são provenientes de resíduos de baterias de chumbo-ácido (THORNTON; RAUTIU; BRUSH, 2001). O desenvolvimento da indústria automotiva impulsiona o rápido ciclo de consumo e descarte dessas baterias, o que exige alta demanda de mercado para o produto acabado e consequentes fontes de matérias-primas, gerando uma espiral cada vez maior de demanda e produção (XIAO, 2012). A

produção secundária requer muito menos energia do que a produção de chumbo a partir de minério, produção primária de 7.000 a 20.000 MJ/t de chumbo, produção secundária de 5.000 a 10.000 MJ/t de chumbo (CASA; SORDO, 2003).

O outro lado do chumbo é ser considerado um dos contaminantes ambientais mais comuns e com alto poder de toxicidade para o ser humano e animais, sem apresentar uma função fisiológica conhecida no organismo. Os efeitos nocivos podem afetar praticamente todos os órgãos e sistemas do organismo humano, sendo a ingestão de alimentos contaminados e a inalação de partículas as principais vias de contaminação, sendo diretamente absorvido, distribuído e excretado. Os tratos gastrointestinal e respiratório são os principais órgãos responsáveis pela absorção do chumbo que, uma vez absorvido, é encontrado no sangue e tecidos moles, sendo em torno de 90% do chumbo corpóreo armazenado nos ossos, principal depósito do metal no corpo. Aproximadamente 5% da concentração do chumbo no sangue se situa no plasma, representando a fração biologicamente ativa do chumbo, capaz de cruzar as membranas celulares e causar seus efeitos tóxicos (afeta principalmente o sistema neurológico), sendo que parte do chumbo absorvido é excretado pela urina e fezes (MOREIRA; MOREIRA, 2003).

Sobre o estado da arte do tema apresentado neste estudo tem-se que: foi realizada pesquisas ao longo do estudo sendo a última ocorreu no dia 28 de outubro de 2019, com buscas em bancos de dados técnico, científico e acadêmico em âmbito mundial (CAPES, Scielo, Google Scholar, DOAJ, Elsevier.). As áreas de estudo para a pesquisa foram Ciência dos Materiais e Engenharia de Materiais e os descritores utilizados foram: Deposição química, Polipirrol, Liga de Chumbo, Corrosão, Dopante. Os resultados encontrados para a busca das informações foram nulos, ou seja, não há literatura registrada sobre deposição química *in situ* de polipirrol em superfície de liga de chumbo.

Sendo assim, uma série de fatores contribuíram para justificar a realização deste estudo.

Destaca-se como sendo os principais fatores motivacionais:

- ✓ o ineditismo do tema, como mostrado no estado da arte;
- ✓ a escassez iminente do chumbo primário, que tem prazo para o esgotamento das reservas naturais do minério;
- ✓ o potencial mercadológico para o aumento de *shelf-life* de eletrodos de chumbo e sua aplicação;
- ✓ o desenvolvimento de metodologia para deposição química *in situ* de polipirrol com a **melhor combinação** de agente oxidante e dopante.

2 REVISÃO DA LITERATURA

As características e propriedades do chumbo (Pb), dos polímeros condutores, das técnicas e processos utilizados neste estudo e suas aplicações práticas estão descritas nos tópicos a seguir.

2.1 CHUMBO

Há vestígios que indicam que o conhecimento e a utilização do metal chumbo iniciaram há cerca de 9000 anos atrás. O artefato mais antigo é datado em cerca de 3800 a.C. e trata-se de uma estatueta encontrada no templo de Osíris. Ao redor do mundo, vários povos exploraram o chumbo em diferentes períodos da história antiga, dentre eles os fenícios, romanos, chineses, germânicos etc. O chumbo tem o número atômico mais elevado dentre todos os elementos estáveis e é um metal pesado (densidade relativa de $11,4 \text{ g L}^{-1}$ a $16 \text{ }^\circ\text{C}$). Apresenta coloração branca-azulada, tornando-se acinzentado quando exposto ao ar, devido à oxidação do chumbo metálico em óxido de chumbo. O chumbo é utilizado em ligas metálicas, tais como: ligas de baixo ponto de fusão (Sn-Pb-Bi) e ligas para solda (Sn-Pb), tendo como aplicação comercial como composição na manufatura de fusível de eletricidade, baterias de automóveis e em proteção contra radiação. É de fato um metal bastante macio, maleável e que apresenta baixa condutividade elétrica. Seu ponto de fusão é fácil de atingir ($T_f = 327,4 \text{ }^\circ\text{C}$), e a temperatura de vaporização elevada ($T_v = 1725 \text{ }^\circ\text{C}$). Apresenta dois estados de oxidação que são 2 e 4, tendo caráter anfótero (capaz de reagir com comportamento ácido ou básico). É particularmente resistente ao ataque dos ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e clorídrico (HCl), porém se dissolve lentamente em ácido nítrico (HNO_3) O chumbo comum, que contém maiores quantidades de prata e bismuto do que o chumbo corrosivo, é usado para óxido de bateria e ligas em geral (TEIXEIRA, 2017).

O chumbo aparece na tabela periódica entre os elementos supercondutores à temperatura ambiente (Figura 1).

destacar o cobre, o ferro, a prata e o zinco. Já o chumbo secundário é obtido a partir da recuperação do metal de sucatas, rejeitos e reprocesso de rebarbas em linhas de produção (WANG; NORTHWOOD, 2018). A produção primária de chumbo gera um impacto ambiental considerável uma vez que os recursos minerais utilizados são finitos e já têm determinado o tempo de vida para a escassez de jazidas. A reciclagem do chumbo advindo de rejeitos industriais, em sua maioria de baterias automotivas que utilizam a tecnologia de chumbo-ácido é uma alternativa que vem sendo largamente utilizada ao redor do mundo.

No Brasil, a reciclagem de ligas de chumbo é de 4 a 5 vezes maior do que a extração primária do minério. As jazidas nacionais mapeadas e as reservas mundiais já têm data para serem esgotadas. A tendência mundial é que no futuro o incentivo à reciclagem de ligas de chumbo seja uma alternativa à exploração da matéria prima advinda da extração do minério, considerando a produção de baterias automotivas e acumuladores de energia que têm em suas especificações de composição as ligas de chumbo.

2.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Muitas das propriedades de sistemas multi materiais e dispositivos eletroeletrônicos dependem da interface entre os diferentes componentes. Quanto maior a interatividade entre os componentes, mais fácil é o fluxo de corrente entre os substratos, no caso de materiais condutores.

A nomenclatura “polímero” está associada a muitas substâncias, muitas de origem natural e outras muitas sintetizadas artificialmente. O início da utilização dos polímeros e sua aplicação confundem-se com a história, no entanto, a sintetização de polímeros com base na aplicação destes iniciou no começo do século XX. Somente em meados da década de 1930 é que o estudo estruturado dos polímeros como ciência deste material começou a ser aprofundado. As pesquisas então tomaram corpo com o advento da Segunda Guerra Mundial (1939–1945) devido à escassez de recursos minerais e necessidade de ter novos materiais de forma rápida, barata e sem depender da extração primária para abastecer a frente de batalha. A ideia de associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros surgiu em meados da década de 50, com a mistura do negro de fumo e fibras metálicas aos polímeros, sendo criados então os primeiros polímeros condutores extrínsecos (extrínseco pois a carga condutora é adicionada).

Os polímeros passaram a figurar como uma possibilidade factível de novo material condutor, deixando de ser um material tipicamente isolante, devido a sua alta resistência elétrica. Posteriormente, em 1976, foi sintetizado acidentalmente o primeiro polímero condutor, que efetivamente apresentava a capacidade de conduzir corrente elétrica. Hideki Shirakawa, na tentativa de sintetizar o poliacetileno (pó preto) acabou tendo como resultado da síntese uma camada prateada, aparentando uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, a equipe de Shirakawa descobriu que foi utilizado erroneamente cerca de 1000 vezes a mais da quantidade do catalisador (NOGUEIRA, 2010). Em 1977, Shirakawa descobre que o poliacetileno pode ser oxidado ou reduzido por métodos químicos, aumentando ou diminuindo a condutividade do material sintetizado, conforme os parâmetros de reação e chegando a se manter acima de 10^4 S cm^{-1} . Polímeros condutores são geralmente denominados “metais sintéticos” por apresentarem propriedades óticas, elétricas e magnéticas de metais semicondutores. Grande parte dos materiais poliméricos é composto por maus condutores, conforme demonstrado na Tabela 1. Isto ocorre devido à não disponibilidade de elétrons livres que participem do mecanismo de condução.

Tabela 1 - Condutividades elétricas típicas à temperatura ambiente para 13 materiais não-metálicos

Material	Condutividade elétrica [$(\Omega \cdot m)^{-1}$]
Grafita	$3 \times 10^4 - 2 \times 10^5$
CERÂMICAS	
Concreto(seco)	10^{-9}
Vidro de cal de soda	$10^{-10} - 10^{-11}$
Porcelana	$10^{-10} - 10^{-12}$
Vidro borossilicato	$\approx 10^{-13}$
Óxido de alumínio	$< 10^{-13}$
Sílica fundida	$< 10^{-18}$
POLÍMEROS	
Fenol-formaldeído	$10^{-9} - 10^{-10}$
Polimetil metacrilato	$< 10^{-12}$
Náilon 6,6	$10^{-12} - 10^{-13}$
Poliestireno	$< 10^{-14}$
Polietileno	$10^{-15} - 10^{-17}$
Politetrafluoroetileno	$< 10^{-17}$

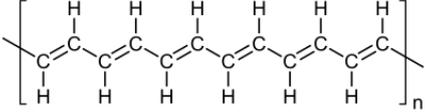
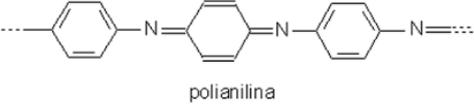
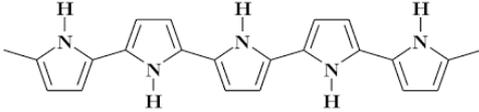
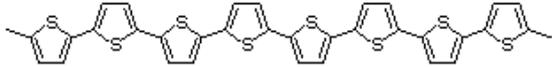
Fonte: Adaptado de Callister (2013)

O mecanismo de condução elétrica em polímeros, apesar de ser muito estudado, ainda não é completamente compreendido. Entende-se que a condução elétrica em polímeros de alta pureza seja de natureza eletrônica (CALLISTER, 2013). Nos últimos anos vem sendo sintetizados muitos materiais poliméricos que apresentam condutividade elétrica compatível com os materiais metálicos condutores recebendo a denominação apropriada de polímeros condutores. Condutividades tão elevadas quanto $1,5 \times 10^7 (\Omega \cdot m)^{-1}$ vem sendo obtidas em diversas linhas de pesquisa na área desta classe de novos materiais poliméricos. Em termos volumétricos, esse valor corresponde a um quarto da condutividade do cobre, ou duas vezes a sua condutividade em termos de peso (CALLISTER, 2013). Em função das propriedades elétricas, ópticas e claro, pelo grande potencial de aplicações tecnológicas, os polímeros condutores aparecem como uma importante classe de materiais que estão cada vez mais sendo utilizados em dispositivos que por sua vez, para serem competitivos no mercado, devem ser flexíveis, finos, ter baixo custo, alta disponibilidade de matéria prima em comparação com os produtos análogos tradicionais. A leveza, a resistência, a

biodisponibilidade de matéria prima além das mais amplas capacidades de funcionalização química são fatores importantes e fazem com que este grupo de materiais sejam importante alternativa na engenharia de ponta, como no setor aeroespacial e na fabricação de automóveis (BAKER *et al.*, 2017).

No caso dos polímeros condutores, o mais indicado seria denominá-los como polímeros “conjugados”, uma vez que são formados por cadeias que contém duas duplas ligações C=C conjugadas (ver Tabela 2) . Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente adicionados ou removidos para formar um íon polimérico. A oxidação ou redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga, sejam eles doadores ou aceptores de elétrons, e que convertem o polímero de isolante para condutor/semicondutor. Para que a condução possa ocorrer, é necessário que os elétrons sejam removidos ou inseridos por processo de dopagem, o qual moléculas de ácido são adicionadas ao meio. A dopagem provoca transformações físico-químicas na cadeia polimérica, podendo formar inclusive vacâncias ou outras anomalias de cadeia. Estas anomalias de cadeia promovem o deslocamento de elétrons e lacunas ao longo da cadeia, sendo capaz de conduzir eletricidade mesmo em cadeias longas (MEDEIROS *et al.*, 2012).

Tabela 2 - Estrutura e propriedades dos polímeros condutores mais amplamente estudados

Polímero condutor	Estrutura molecular	Condutividade e (S cm ⁻¹)	Estabilidade e
<i>Poliacetileno</i>		10 ³ a 10 ⁵	Instabilidade térmica e ambiental
<i>Polianilina</i>		10 a 10 ³	Estabilidade térmica e ambiental
<i>Polipirrol</i>		600	Estabilidade térmica e ambiental
<i>Politiofeno</i>		200	Estabilidade térmica e ambiental

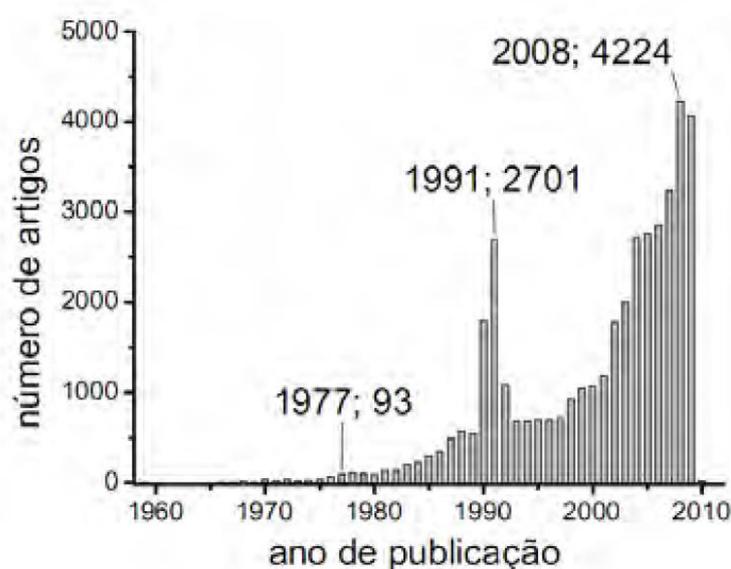
Fonte: Adaptado de Abreu (2014)

As condições de síntese dos polímeros condutores, que incluem o tipo de dopante escolhido, o catalisador e suas respectivas quantidades é que são determinantes para a condutividade do polímero sintetizado, sendo que o processo de dopagem ainda é reversível. A possibilidade de controle molecular capaz de transformar um material isolante em material condutor, acrescido da facilidade de processamento de polímeros em baixas temperaturas vem aumentando as áreas de estudo e aplicação sobre esta classe de materiais (MEDEIROS *et al.*, 2012). Os polímeros condutores, de um modo geral, tem um potencial incalculável para serem utilizados em uma ampla gama de aplicações, uma vez que eles possuem baixas densidades, são altamente flexíveis e facilmente produzidos. Ainda hoje a indústria de acumuladores de energia fabricam baterias recarregáveis que utilizam eletrodos poliméricos e considerando a relação custo x benefício, esses materiais são superiores às baterias metálicas as quais eles substituem. Outras possíveis aplicações incluem fiações em aeronaves, componentes aeroespaciais, revestimento antiestática para vestimentas especiais, transistores, diodos, etc (CALLISTER, 2013).

2.2.1 POLIPIRROL

Dentre o grupo de polímeros condutores que vem sendo estudados, o polipirrol (PPy) é o que desponta como o mais promissor em função dos resultados obtidos como observado na Figura 2. Ele acaba se destacando dos demais em decorrência de sua boa condutividade, é estável em temperatura ambiente, apresenta baixa toxicidade e é um polímero fácil de ser sintetizado por vias químicas ou eletroquímicas (CHO; SONG; LEE, 2007).

Figura 2 - Produção científica sobre polímeros condutores nos últimos 50 anos

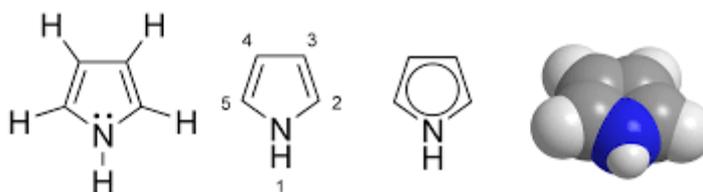


Fonte: Deichmann, (2010)

O polímero eletricamente condutor, do tipo do polipirrol (PPy), vem sendo extensamente estudado como material de eletrodo ativo além de ser suporte aditivo em diversos tipos de aplicações, dentre os quais pode-se destacar o uso em acumuladores de energia, baterias, dispositivos eletrônicos, eletrodos e, inclusive, em biomateriais. Em particular, o PPy é largamente utilizado para a modificação da superfície de eletrodo para melhor performance deste, uma vez que a deposição química é um meio versátil, fácil de sintetizar e tem critérios de reação que são facilmente controlados. Parâmetros como espessura da camada depositada, morfologia da superfície depositada, dentre outros são determinados e controlados através das condições de polimerização (densidade de corrente aplicada, temperatura, tempo de reação, solução eletrolítica, catalisador, dopante etc.). Embora a

adesividade da camada polimerizada do PPy seja fraca devido à falta de interações moleculares fortes entre o polímero e o eletrodo, o qual dificulta consideravelmente a aplicação prática do eletrodo modificado pela deposição da camada de PPy, muitas linhas de pesquisa têm buscado soluções para as questões de adesividade e aumento da condutividade das camadas de PPy. As alternativas são muitas e os resultados têm sido animadores. Várias abordagens incluindo o pré-tratamento dos eletrodos, seleção de solventes de polimerização mais adequados aos resultados requeridos, introdução de camadas adesivas interfaciais, modificação dos derivados do monômero do pirrol (Py), Figura 3. Mesmo com todas estas abordagens, os resultados encontrados em sua maioria apresentam problemas críticos que vão desde a diminuição da performance da camada quanto a adesividade, aumento da dificuldade na preparação da camada, o que inviabilizaria a aplicação industrial deste processo, até mesmo o comprometimento do desempenho elétrico dos eletrodos modificados. Em decorrência deste cenário, o desenvolvimento de uma cobertura eficiente em termos de adesividade e condutividade elétrica superior é um objeto de intensos e ininterruptos estudos (KIM *et al.*, 2016).

Figura 3 - Representação gráfica do monômero de pirrol (Py)



Fonte: Harreus, (2002).

O monômero pirrol (Py) é, por definição, um composto orgânico heterocíclico aromático insaturado com anéis de 4 carbonos, C_4H_5N conforme a Figura 3. O PPy foi sintetizado pela primeira vez em 1916 por meio da oxidação do Py em peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que teve como resultado um pó amorfo chamado de “*pirrol black*”. Em 1968 foi sintetizado eletroquimicamente pelo físico nuclear francês Atílio Dall’olio, em meio de ácido sulfúrico. Somente em 1979, as camadas de PPy desenvolvidos eletroquimicamente pelo americano A. F. Diaz chamaram atenção da comunidade científica devido à melhora considerável de condutividade elétrica, aderência ao substrato e estabilidade após a reação de polimerização (McNAIL *et al.*, 1963). As camadas de PPy são amarelas, mas escurecem quando expostas

ao ar devido a um processo de oxidação. Em geral, as camadas dopadas são azuis ou pretas, dependendo do grau de polimerização e da espessura da camada. São amorfos, mostrando apenas difração fraca. Camadas dopadas são insolúveis em solventes, mas dilatáveis. A dopagem torna a camada resultante em material frágil e quebradiço. São estáveis até temperatura de 150 °C (VERNITSKAYA; EFIMOV, 1997). O PPy é um isolante, mas seus derivados oxidados são bons condutores elétricos. A condutividade do material depende das condições e reagentes usados na oxidação. As condutividades variam de 2 a 100 S cm⁻¹. Condutividades mais altas estão associadas a ânions maiores, como o tosilato. A dopagem do polímero exige que o material aumente para acomodar os ânions compensadores de carga. A superfície das camadas de PPy apresenta propriedades fractais e a difusão iônica através deles exhibe padrões de difusão anômalos (SHARIFI-VIAND; MAHJANI; JAFARIAN, 2012). De fato, uma grande atenção é voltada aos polipirróis, muito devido ao conjunto de suas propriedades elétricas, estabilidade térmica e ambiental além da sua versatilidade estrutural. Tais características foram determinantes para a aplicação deste polímero condutor em estudos com dispositivos eletrocromáticos, lasers, diodos, eletrodos, sensores de gás etc. Devido a estas características, o polipirrol foi escolhido como polímero condutor a ser estudado na deposição polimérica de camada de polipirrol em substrato metálico de chumbo.

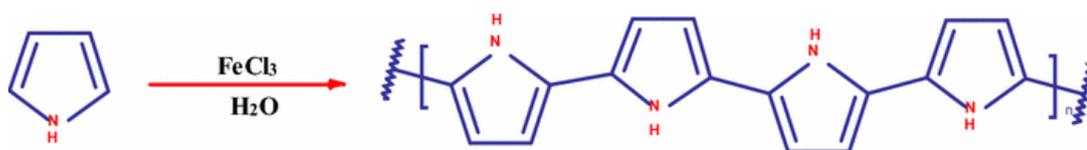
2.2.1.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DO POLIPIRROL

Os polímeros condutores, em geral são sintetizados por três vias: química, eletroquímica e foto eletroquímica. De fato, o método mais utilizado em escala industrial é a síntese química uma vez que é economicamente vantajoso por possibilitar a produção de quantidades de material em escala industrial. Na produção de polímeros condutores algumas rotas de síntese são muito simples e podem ser adaptadas para escala piloto ou industrial (ex.: polipirrol, polianilina etc.), outras sínteses necessitam de condições especiais para a sua síntese, por exemplo, isenção de umidade (polifenilenos, politiofenos) (FAEZ *et al.*, 2000). Já a síntese do polipirrol ocorre por via química ou eletroquímica através da oxidação do monômero de pirrol. Em geral, caso não haja uma especificidade requerida no estudo, o método de síntese é escolhido em função da aplicação final do produto, tendo sempre como alvo principal do estudo a busca pelo aumento da condutividade da camada gerada, um produto com maior estabilidade, menor concentração de defeitos, cadeias maiores e mais organizadas (NOGUEIRA, 2010). A teoria ainda é a mais aceita embora tenha caráter empírico. No caso

da síntese do pirrol, entende-se que há o acoplamento de cátions radicais, com formação de dímeros, trímeros, tetrâmeros, polímero (Figura 4). As unidades de monômeros são adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, resultando em oxidação de um elétron que forma um radical de cátion pirrol. Esses cátions se associam a outros cátions ou com monômeros neutros da solução. Em cada caso, isso leva à formação de um dímero, que sofre uma desprotonação dupla para dar uma molécula neutra. Os radicais dímeros mais estáveis têm um menor potencial de oxidação em comparação com as unidades monoméricas e o crescimento da cadeia ocorre então por acoplamento preferencial entre os dímeros e monómeros. O ânion (A^-) é necessário para manter a eletro neutralidade (ATEH; NAVSARIA; VADGAMA, 2006).

polipirrol dopado, Figura 5. Entende-se que a concentração do cloreto férrico tem influência no resultado obtido, inclusive na morfologia da camada formada e na condutividade elétrica do produto obtido, uma vez que é o agente de oxidação que irá provocar a formação do cátion radical. A condutividade obtida por meio de processos químicos em solução ácida com o iniciador cloreto férrico, em geral, fica em torno de 10^{-3} a 10^{-2} S cm^{-1} . As partículas observadas microscopicamente apresentam pequenos bastões (VASQUES *et al.*, 2010). O polímero obtido via síntese química apresenta uma estrutura mais estável e com maior grau de cristalinidade quando comparado àqueles obtidos por via eletroquímica. Tanto a estabilidade quanto a sua condutividade elétrica, a morfologia e o rendimento de reação são determinados diretamente pelos parâmetros de reação. Estes parâmetros de reação incluem o tipo do oxidante escolhido, o tipo do dopante e suas respectivas concentrações, além das proporções estequiométricas envolvidas na reação, do solvente escolhido, do pH, temperatura de reação e tempo de polimerização (ABREU, 2014).

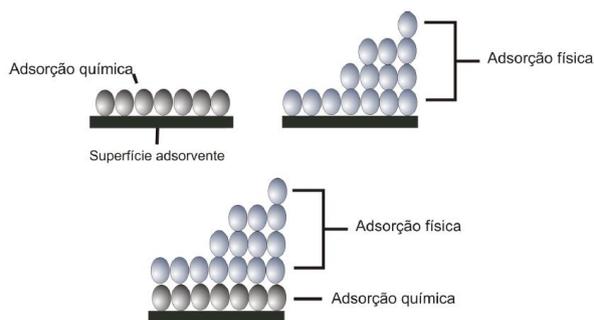
Figura 5 - Formação esquemática da síntese do polipirrol com agente oxidante.



Fonte: Khan, Hussain e Baig (2017).

A polimerização *in situ* é caracterizada pela formação do polímero em solução reagente, na presença de agente oxidante e dopante sob uma superfície que adsorverá o polímero. Neste tipo de polimerização, a cadeia polimérica é formada diretamente sobre a superfície do substrato a partir de uma solução diluída contendo monômero e oxidante. Uma das vantagens deste processo é que não é necessário utilizar solventes orgânicos que apresentam toxicidade na manipulação. A deposição no substrato ocorre por meio de adsorção (adesão de moléculas de um fluido a uma superfície sólida) no substrato (Figura 6). Já a formação do polímero ocorre por meio de uma reação química cuja velocidade é determinada em função das concentrações e da natureza dos reagentes escolhidos do monômero reagente, do agente oxidante e do dopante, considerando também que muitas vezes é necessário realizar um tratamento na superfície do substrato o qual adsorverá o polímero.

Figura 6 – Representação esquemática do processo de adsorção do polímero na superfície metálica



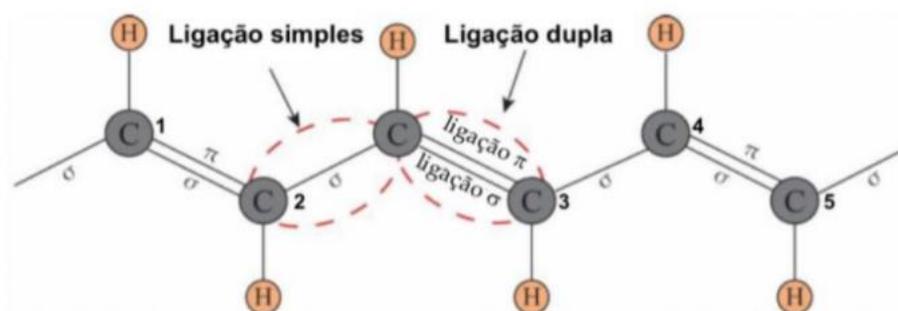
Fonte: Guimarães (2015).

O crescimento da camada ocorre em duas etapas, sendo a nucleação sob a superfície a fase inicial e a etapa seguinte o crescimento e adsorção de novas camadas do polímero recém-formado sobre as camadas iniciais. Os dopantes têm um papel fundamental na variação inicial da cinética de adsorção para as etapas de nucleação e crescimento. A mudança do dopante implica na alteração de características elétricas, morfológicas e as propriedades superficiais das camadas formadas.

2.2.1.3 MECANISMOS DE CONDUÇÃO ELÉTRICA EM POLÍMEROS

O grupo de Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI's), do qual o polipirrol faz parte, são conhecidos também como polímeros conjugados por apresentarem em sua estrutura ligações duplas e simples de maneira alternada. Estas ligações químicas duplas e simples de maneira alternada é o principal responsável pelas propriedades ópticas e eletrônicas deste grupo de polímeros. Em condições específicas, este tipo de conformação da estrutura molecular proporciona elevada taxa de condutividade (Figura 7).

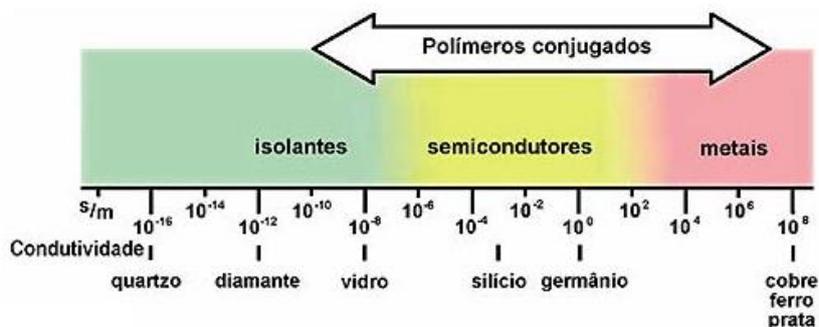
Figura 7 - Estrutura química do poliacetileno, onde é possível observar a ligação conjugada dupla e simples alternada



Fonte: Lima *et al.*, (2018).

O polímero para tornar-se condutor deve ter elétrons livres e a primeira condição para que isso ocorra é que exista uma alternância entre as ligações simples e duplas de carbono. Esta condição é denominada ligação dupla conjugada. Para facilitar o processo de condutividade elétrica, o polímero precisa passar por um processo chamado de "dopagem" o qual lhe dará a capacidade de ganhar ou perder elétrons por meio de reações de oxidação ou redução. São os tais "espaços livres" abertos pelo processo de dopagem na cadeia de elétrons que permitem a passagem da corrente elétrica. A Figura 8 apresenta uma comparação relativa da condutividade elétrica dos materiais e os polímeros conjugados.

Figura 8 - Condutividade elétrica de polímeros conjugados.

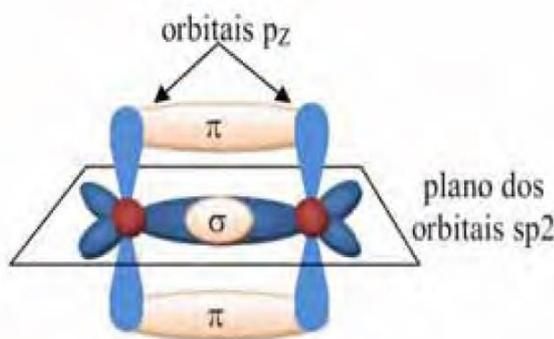


Fonte: Conselho Regional de Química -IV, (2000).

As ligações entre carbonos são, sabidamente, as principais ligações em uma cadeia polimérica e que influenciam diretamente as propriedades do polímero formado. Na ligação dupla C=C (carbono-carbono), há pelo menos uma ligação sigma (σ) que é responsável pela ligação química "forte" e outra ligação pi (π), que é comparativamente mais fraca. No caso do carbono isolado em seu estado fundamental, sua configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Em

sistemas conjugados, a configuração de menor energia, que é onde o átomo de carbono apresenta três orbitais híbridos sp^2 (três elétrons por átomo) e um orbital remanescente p_z que está localizado perpendicularmente ao plano que contém os orbitais sp^2 (Figura 9).

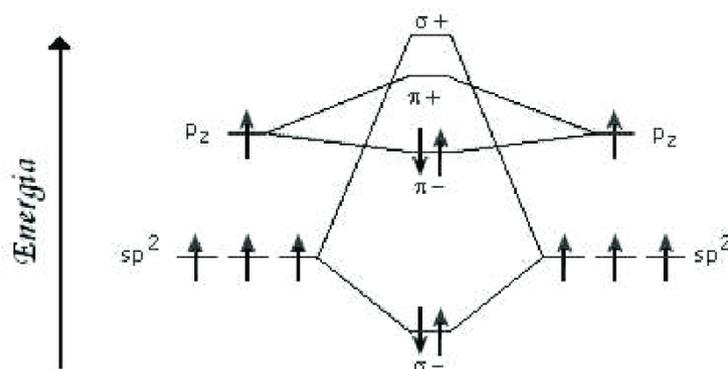
Figura 9 - Modelo esquemático de formação das ligações sigma (σ) e pi (π) através de dois átomos de carbono com hibridização sp^2



Fonte: Deichman (2010).

No caso das moléculas cíclicas, a energia é menor por causa da estabilização molecular. Esta condição é explicada pela “deslocalização” das duplas ligações formadas pelos orbitais p_z dos átomos de carbono, por exemplo, em um anel benzênico com o rearranjo das ligações π . Com o aumento da “deslocalização”, a energia relativa ao “*gap*” seria menor, podendo alcançar emissões de energia na região visível do espectro eletromagnético, como é o caso dos materiais luminescentes (DEICHMAN, 2010). 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 sua condutividade. Este modelo de bandas foi idealizado para sólidos cristalinos, entretanto polímeros possuem uma parte amorfa e outra parte cristalina. A porção amorfa da molécula do polímero apresenta um intervalo de energia entre as bandas de valência e condução, chamado de estado de energia permissível. Neste intervalo, a mobilidade dos transportadores de carga é consideravelmente menor e os estados de carga funcionam como armadilhas ou defeitos, pulverizando o trânsito dos portadores de carga, onde a condução elétrica ocorre por meio de “saltos” entre esses estados localizados.

Figura 10 - Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre átomos de carbono. As setas indicam a ocupação eletrônica nos respectivos orbitais



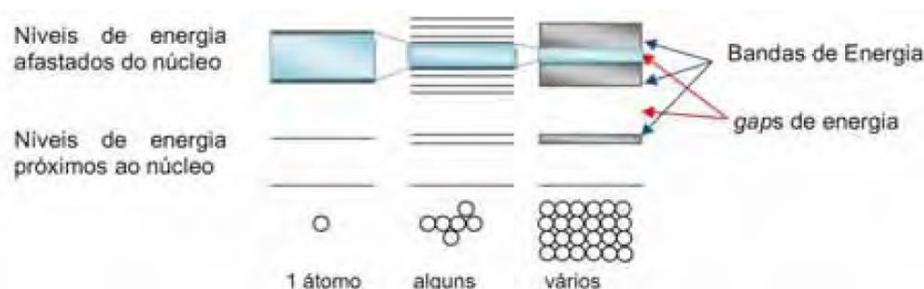
Fonte: Silva (2009)

De acordo com a Figura 10, a qual representa o diagrama de orbitais ligantes e antiligantes, as ligações π são mais fracas do que as ligações σ por causa da menor sobreposição de orbitais atômicos (OA) do tipo p quando comparado aos AO do tipo s no momento da formação dos respectivos orbitais moleculares (OM) π e σ . Para a formação da ligação do tipo π , a sobreposição dos orbitais p ocorre lateralmente. Já na formação da ligação do tipo σ , a sobreposição ocorre no eixo internuclear (orbitais p podem também formar ligações do tipo σ). A diferença de energia entre os orbitais moleculares ligante (π) e antiligante (π^*) em uma ligação π é inferior ao mesmo tipo de ligação σ , sendo que esta é a reação das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ necessitam de menos energia para ocorrerem quando comparadas com as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Os orbitais mais afastados e que ocupam maior energia são denominados de HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*). Já o orbital molecular desocupado de menor energia é denominado de LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energia entre HOMO e LUMO é conhecida como *gap*, ou intervalo de energia. Em compostos contendo somente ligações do tipo σ (onde HOMO = σ e LUMO = σ^*) o *gap* será grande. Já naqueles contendo ligações π (onde HOMO = π e LUMO = π^*) o *gap* dependerá de como estas ligações estão dispostas (DEICHMANN, 2010). A configuração mais estável é aquela na qual os dois elétrons ocupam os orbitais moleculares π e σ (ATKINS, 2006).

O modelo de bandas de energia é o modelo utilizado para explicar a estrutura eletrônica que determina as propriedades elétricas dos materiais. Uma banda de energia é formada a partir da combinação linear de um número N de OAs, formando N OMs, que estão espalhados de

maneira uniforme em uma faixa de energia que pode ser considerada finita quando N aumentar infinitamente (CALLISTER, 2013). De modo geral os polímeros apresentam-se de uma forma desorganizada e até mesmo caótica, entretanto, a repetição dos meros os torna organizados em nível molecular, o que possibilita estudar a condutividade dos polímeros condutores intrínsecos pelo modelo de bandas. As interações intramoleculares dos átomos de carbono ao longo da cadeia polimérica, formam um sistema com N ligações do tipo π que se apresentam de forma deslocalizadas ao longo desta mesma cadeia, gerando a formação de bandas eletrônicas. As bandas formadas pelos orbitais mais afastados do núcleo recebem o nome de Banda de Valência (BV). Estas são formadas a partir dos orbitais ligantes, ou HOMOs. Além da BV há a Banda de Condução (BC), que é gerada a partir de orbitais antiligantes, ou LUMOs (Figura 11).

Figura 11 - Formação de bandas de energia em sólidos a partir da combinação de OAs



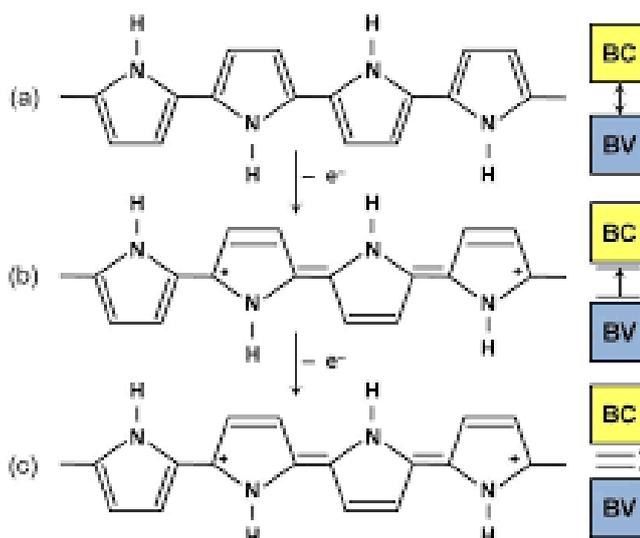
Fonte: Deichmann (2010)

Esses níveis são separados por um intervalo de energia proibida (E_g) denominados *band gap*. A largura dessa faixa proibida determina a propriedades elétricas intrínsecas do material, quanto mais espaçado estiver, mais isolante é o material. Analogamente, quanto menor o espaçamento, mais condutor é o material (DE ABREU, 2010). Em termos de energia, o *gap* é quem indica se o material é condutor ou isolante. Quando o *gap* é maior do que 5 eV, o material é considerado ISOLANTE. Quando o *gap* fica entre 1 e 5 eV, é considerado semicondutor. Quando há sobreposição das bandas BV e BC, ou seja, *gap* zero, o material é então considerado condutor (CALLISTER, 2013).

Para o polipirrol, o modelo de bandas não é suficiente para explicar sua boa condutividade. Usa-se outro modelo que é baseado na existência de defeitos estruturais tais como distorções ocasionadas durante a polimerização, com formação de radicais no estado dopado. Em grande parte dos polímeros condutores, incluindo o polipirrol, a dopagem ocorre

simultaneamente com a oxidação da cadeia (FAEZ *et al.*, 2000). Durante a oxidação, elétrons são retirados da cadeia polimérica e há a inserção de contra íons (dopantes) para balancear a carga de cadeia polimérica. Os aceptores e doadores de elétrons mais conhecidos são: AsF₅, I₂, Br₂, BF₃, HF, Li, Na e K. A dopagem pode ocorrer por dois métodos distintos: método químico ou pela exposição do polímero condutor a vapores desses agentes de transferência de carga elétrica (FAEZ *et al.*, 2000). A formação de um pólaron ocorre quando há a remoção de um elétron da estrutura polimérica por oxidação. Este pólaron é definido como um íon radical com carga unitária $\pm e$, $spin = 1/2$, associado à distorção do retículo e a presença de estados localizados no *band gap* (Figura 12a). Este pode ser interpretado como a redistribuição dos elétrons π que polariza a cadeia polimérica localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos, que seria por volta de quatro meros. Ao remover um segundo elétron da cadeia polimérica, pode originar um novo estado pólaron ou ainda um estado bipolaron (Figura 12b), caso o elétron seja removido de um estado pólaron já existente. O bipolaron é definido como um par de cargas iguais $\pm 2e$, $spin = 0$, associados à uma forte distorção de rede (FAEZ *et al.*, 2000). A sobreposição dos bipolaron leva à formação de bandas bipolarônicas no interior do *gap* (Figura 12c). Desta forma, as bandas estão totalmente preenchidas ou vazias, o transporte de corrente acontecerá pela mobilidade dos bipolaron e não simplesmente em função dos elétrons que lhe são atribuídos usualmente (BREDAS; STREET, 1985).

Figura 12 - Estrutura do polipirrol (a) neutro, (b) polarón e (c) bipolarón



Fonte: Skotheim e Reynolds, (2007).

Com o aumento da dopagem no polímero condutor, observa-se a ausência de para magnetismo (tendência dos dipolos magnéticos atômicos se alinharem sob a ação de um campo magnético externo), devido a predominância de bipolarons duplamente carregados (*spinless*) como portadores de cargas gerando corrente (BRÉDAS *et al.*, 1984). Desta forma, tratando-se de polímeros condutor intrínseco, os portadores de carga não são apenas elétrons ou buracos localizados no interior de bandas, e sim defeitos carregados, os pólaron e bipolarons, que estão localizados no *gap* devido às distorções da cadeia polimérica. A deformação local da cadeia associada a um pólaron ou bipolarón consiste no alongamento das ligações duplas e encurtamento das ligações simples. O alongamento da ligação dupla faz com que a ligação π , mais fraca, torne-se suscetível a uma perturbação externa e encontre outra forma de ressonância para a cadeia polimérica, de tal maneira que a ligação σ , mais forte, acomodará a ligação π com π^* . Este processo é conhecido como o aparecimento das transições $\pi - \pi^*$. Com o aumento da dopagem, há um aumento da intensidade das transições $\pi - \pi^*$, detectado em espectros ópticos associados a essas energias de transição, algo em torno de 2,7 eV (BREDAS *et al.*, 1984).

2.2.1.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A CONDUTIVIDADE DO PPY

A condutividade elétrica dos polímeros condutores é uma propriedade que depende essencialmente de alguns fatores: as condições de síntese como temperatura de polimerização, o iniciador da reação, o agente oxidante, o dopante e o estabilizador da cadeia polimérica. O nível de dopagem é determinante para o aumento da condutividade elétrica do polímero condutor sintetizado. A temperatura influencia diretamente no tamanho da molécula devido à agitação termodinâmica da solução. Já a quantidade de iniciador provoca variações estruturais quanto ao tamanho de cadeia. O dopante, que também funciona como surfactante, fornece contra íons aos “defeitos” carregados do polímero, além de controlar a morfologia da amostra pela emulsificação. Os estabilizadores, que estão divididos em dois grupos de propriedades, sendo que um grupo atua como co-surfactantes e que têm a função de melhorar a condutividade elétrica, outro grupo é utilizado como matriz de modo que as propriedades mecânicas são melhoradas consideravelmente, porém a condutividade elétrica é comprometida (REUNG-U-RAI *et al.*, 2008). A Tabela 3 apresenta os valores de condutividade elétrica comparando os polímeros condutores dopados e metais.

Tabela 3 - Condutividade elétrica de metais e polímeros condutores dopados

MATERIAL (Metais e polímeros dopados)	CONDUTIVIDADE (S cm⁻¹)
Cobre	5,8 x 10 ⁵
Ouro	4,1 x 10 ⁵
Poliacetileno	10 ³ - 10 ⁵
Poli(nitreto de enxofre)	10 ³ - 10 ⁴
Politiofeno	10 ²
Polianilina	10 ² - 10 ³
Polipirrol	10 ² - 10 ³

Fonte: Pan (2010).

2.3 AGENTE OXIDANTE PARA POLIMERIZAR O PIRROL

É bastante comum observar na literatura acadêmica a síntese química do PPy tendo como agente oxidante, ou iniciador de reação, o cloreto férrico (FeCl_3). Há uma grande quantidade de pesquisas que relacionam a concentração do FeCl_3 com o aumento ou a redução da condutividade elétrica do polímero obtido. Há interferência direta também na morfologia do polipirrol, polímero objeto deste estudo. Sabe-se que a condutividade elétrica resultante da deposição química do monômero de pirrol com FeCl_3 como agente oxidante está entre 10^{-3} a $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ e as partículas obtidas apresentam forma de pequenos bastões regulares (VASQUES *et al.*, 2010). Há ainda linhas de trabalho que utilizam o persulfato de amônio como agente iniciador na síntese do PPy em meio ácido, $\text{HCl } 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ obtendo condutividade entre 10^{-2} e $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, sendo a razão molar entre oxidante e monômero em torno de 1,25 (BLINOVA *et al.*, 2007).

Quando se trata da polimerização química do PPy, o agente oxidante desempenha um papel tanto como iniciador da polimerização quanto como dopante, elevando, até certa concentração limite, os valores de condutividade elétrica do polímero obtido. Portanto, fica claro que a razão molar influencia diretamente a formação das cadeias poliméricas. O lado prático desta observação é que quando há um excedente de iniciador na polimerização, ocorre muito frequentemente a formação e interrupção de muitos segmentos de cadeia. Analogamente, quando há uma quantidade reduzida de iniciador na síntese polimérica, as moléculas formadas apresentam grande extensão, pois não há interrupções para a formação de outras cadeias. Desta forma, para altas concentrações de agente oxidante, há grande probabilidade da formação de cadeias com tamanho médio menor do que para baixas concentrações. Todas estas variáveis compõem um ponto crítico de controle quanto ao controle e monitoramento do parâmetro “condutividade elétrica” da molécula formada (BLINOVA *et al.*, 2007). Quanto ao parâmetro temperatura, assume-se a temperatura ambiente devido à facilidade de atendimento à rota da síntese polimérica. Entretanto, para um controle morfológico mais rigoroso das moléculas geradas pela síntese, é interessante trabalhar a baixas temperaturas.

2.3.1 PROCESSOS CORROSIVOS

Por definição, corrosão é o desgaste gradual de um corpo qualquer que sofre transformação química e/ou física, proveniente de uma interação com o meio ambiente. O termo corrosão é associado imediatamente a degradação ou transformação de metais, muito embora não esteja limitado a este grupo de materiais. Segundo Vicente Gentil (2002), a corrosão é uma deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Os princípios que regem a corrosão são a combinação entre o material utilizado (sua composição química, tratamentos térmicos e mecânicos, forma geométrica, tipo de solda, etc.), o meio corrosivo (composição química, pH, temperatura, impurezas, etc.) e as condições de contorno do processo envolvido (movimentação entre material e meio, aplicação de anticorrosivos, etc.). A corrosão pode ocorrer em diferentes meios, embora o mais comum seja o meio aquoso. Neste caso, a corrosão é essencialmente eletroquímica, ou seja, ocorre devido ao trânsito de elétrons do meio para a superfície metálica e vice-versa.

Os processos de corrosão de materiais tendem a tornar o estado dos metais mais estável termodinamicamente por sua combinação com substâncias no ambiente, em particular com o oxigênio. É conveniente classificar a corrosão de acordo com a maneira que ela se manifesta. A corrosão metálica é algumas vezes classificada com oito denominações distintas, dependendo da forma de ocorrência: uniforme, galvânica, em frestas, por pites, Inter granular, por lixívia seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão (CALLISTER, 2013). A adoção de uma ou mais formas de proteção contra a corrosão dos metais deve levar em conta tanto aspectos técnicos quanto aspectos econômicos, uma vez que a relação custo x benefício é o limitante para a realização da proteção. Quanto aos aspectos técnicos, o meio de exposição é um parâmetro bastante considerável sendo que o uso de inibidores de corrosão ou o controle de agentes agressivos (SO_2 , H^+ , Cl^-) são as formas mais simples para manter a proteção de um determinado metal. O mesmo vale para a utilização da proteção catódica, restando nestes casos somente a modificação do metal ou a interposição de barreiras como uma alternativa para proteção contra a corrosão. O impacto econômico que o fenômeno da corrosão indesejada representa, em termos de custos associados à prevenção e remediação, é equivalente a 3% do Produto Interno Bruto (PIB). Em geral, os métodos para controle e prevenção de corrosão que são largamente difundidos e utilizados na indústria são: o uso de materiais de construção especiais resistentes à corrosão, a aplicação de barreiras inertes tais como a pintura ou *coating*, proteção catódica ou anódica, bem como

os ajustes no meio eletrólito ou corrosivos, aplicação de inibidores específicos para controle de corrosão, além da aplicação de sistemas anticorrosivos. Um sistema anticorrosivo pode ser descrito como sendo o conjunto de dois componentes que funciona como uma barreira que controla a oxidação e evita o ataque de fatores externos. Uma película que recobre a primeira camada é denominada de acabamento e fornece uma alta resistência ao ataque químico da atmosfera. Ainda há a proteção catódica que consiste em transformar a peça metálica, que deve ser protegida, em uma pilha artificial, reduzindo ou até mesmo evitando a deterioração da peça. Já os inibidores de corrosão têm o objetivo de impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam na fase gasosa, aquosa ou oleosa. Eles podem ser substâncias orgânicas ou inorgânicas. Quanto mais protetiva a camada que protege o substrato metálico, menor é a perda de massa e conseqüentemente maior o “*shelf-life*” deste substrato metálico.

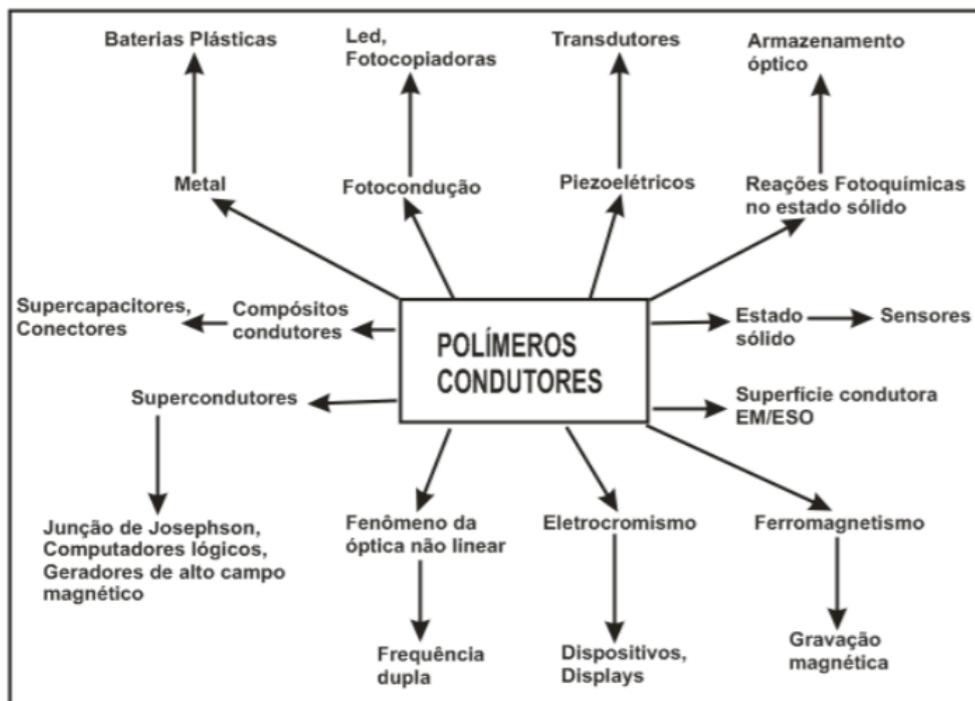
2.3.2 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES

Dentre inúmeros materiais inovadores, destacam-se os polímeros condutores com suas propriedades condutivas que podem substituir elementos de recurso natural escasso (metais), portanto com preços elevados, e principalmente devido ao grande potencial em diversas áreas de aplicação. O desenvolvimento da metodologia para deposição química *in situ* de polímero condutor polipirrol em superfície de chumbo visa, dentre outros, a aplicabilidade comercial da técnica com o intuito de aumentar o ciclo de vida do chumbo por meio de uma cobertura com polímero condutor que desempenha a função de anticorrosivo.

Polímeros condutores apresentam coeficientes de expansão térmica e propriedades mecânicas semelhantes à de polímeros estruturais, tornando perfeitamente factível o desenvolvimento de componentes compostos de plásticos condutores estáveis (BAKER *et al.*, 2017). PICs (Polímeros Intrinsecamente Condutores) são maleáveis, como boa parte dos polímeros, e há possibilidade de utilizá-los como eletrodos flexíveis e transparentes para dispositivos eletroquímicos e células solares. Atualmente, polímeros condutores são utilizados como biosensores, dispositivos eletroluminescentes, componentes ativos em acumuladores de energia, revestimento anticorrosivo, blindagem eletromagnética, sensores de gás e tecidos condutores, além do que muitas aplicações tecnológicas vêm sendo desenvolvida baseada nas propriedades dos polímeros condutores (Figura 13). As propriedades referidas incluem, dentre outras, a condutividade do polímero condutor puro,

ou de uma blenda formada por polímero condutor e outro polímero convencional, propriedades eletroquímicas de óxido-redução, formação de estados excitados no polímero e morfologia/microestrutura do polímero. Essas propriedades são fortemente dependentes da microestrutura desses materiais, relacionadas principalmente à defeitos, reticulações e determinadas pela metodologia da síntese do polímero condutor.

Figura 13 - Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores



Fonte: Maia *et al.*, (2000).

O polipirrol, em particular, tem uma larga aplicação em diversas áreas da ciência. Tem sido estudado na imobilização de enzimas, anticorpos e ácidos nucléicos, preparação de biosensores para detecção de glicose e colesterol, sensores de gases, blindagem eletromagnética, baterias poliméricas recarregáveis, sensores mecânicos, aditivos em formulação de tintas (com propriedades anticorrosivas), e outras tantas aplicações.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Estudar a síntese química do polipirrol pelo método de deposição química *in situ* sobre superfícies de liga de chumbo, investigar seu comportamento eletroquímico e observar a morfologia da camada depositada.

3.2 ESPECÍFICO

- ✓ Polimerizar quimicamente *in situ* o polímero condutor PPy através da metodologia de deposição química com variação de agente oxidante e dopantes;
- ✓ Caracterizar morfologicamente as camadas obtidas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- ✓ Caracterizar as camadas depositadas quimicamente sobre o substrato metálico da liga de chumbo por meio de análises eletroquímicas e infravermelho FTIR;
- ✓ Caracterizar a rugosidade da camada de PPy formada;
- ✓ Estabelecer por meio da simulação de perda de massa em meio salino qual a melhor combinação entre agente oxidante e dopante para proteção contra corrosão;
- ✓ Estabelecer as melhores condições de polimerização para que sejam obtidas camadas poliméricas com maior efetividade de proteção contra corrosão.

4 MATERIAIS

As amostras de liga de chumbo foram retiradas da linha de produção como sendo material para a confecção de eletrodos de baterias de chumbo e são fitas de aproximadamente 3 mm de espessura por 80 mm de largura e 300 mm de comprimento, conforme mostrado na Figura 14. Cada fita foi cortada em 40 discos de 20 mm cada, com o intuito de aproveitar ao máximo a geometria da amostra.

Figura 14 - Amostra de liga de chumbo para os ensaios de deposição polimérica de polipirrol e suas variantes (agente oxidante e dopante)



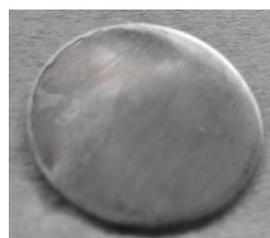
Fonte: A autora

No processo de preparação das amostras de chumbo, antes mesmo do polimento e da deposição, os discos apresentaram um aspecto escurecido e opaco conforme visto na Figura 15(a). Após a realização do processo de polimento, as amostras apresentaram um aspecto claro e brilhante, Figura 15(b), que perdura por poucos minutos devido à formação de óxido de chumbo na camada superficial, que age como camada passivadora.

Figura 15 - Comparativo amostra com e sem polimento – discos com 20mm de diâmetro



a) amostra sem polimento



b) amostra após polimento completo

Fonte: A autora

Para a realização do estudo, os materiais utilizados estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Materiais, reagentes, equipamentos e softwares utilizados no estudo

MARCA	MATERIAIS	
3M	Lixa granulométrica mesh 220	
	Lixa granulométrica mesh 400	
	Lixa granulométrica mesh 600	
	Lixa granulométrica mesh 800	
	Lixa granulométrica mesh 1200	
METROHM	Feltro para polimento com alumina	
	Eletrodo de trabalho de platina Ø 2,5 mm	
	Eletrodo suporte Ag/AgCl	
MARCA	EQUIPAMENTO	MODELO
GEHAKA	Balança analítica	BG 40
Microquímica	Potenciostato/Galvanostato	MQPG-01
Zeiss	Microscópio eletrônico de Varredura	EVO 10-07-47
INSIZE	Rugosímetro	ISR-16
PERKIN ELMER	Espectrofotômetro	Spectrum 400 FTIR
MARCA	REAGENTES (PA)	
Dinâmica	Etanol	
Dinâmica	Peróxido de hidrogênio 30 V	
Dinâmica	Peróxido de benzoíla	
Sigma-Aldrich	Monômero de pirrol	
Sigma-Aldrich	Ácido fosfórico	
Sigma-Aldrich	Ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA)	
Sigma-Aldrich	Ácido salicílico	
Sigma-Aldrich	Ácido esteárico	
Dinâmica	Cloreto de sódio	
MARCA	SOFTWARES	
OriginLab®	Origin-Pro 8.0	

Fonte: A autora

5 MÉTODOS

O plano de trabalho para realização dos procedimentos deste estudo foi elaborado a partir dos resultados de proteção para o substrato obtidos em pesquisa com escopo semelhante (SILVA, 2018). A partir dos valores mais significativos de proteção contra a corrosão obtidos em experimentos anteriores, elaborou-se um DOE (*Design of Experiment*) considerando dois oxidantes e quatro possíveis dopantes (Tabela 5). Desta forma, o experimento contou com treze amostras numeradas conforme descrito no DOE.

Tabela 5 - DOE (*Design of Experiment*) referente ao estudo da deposição química do polipirrol em substrato de liga de chumbo

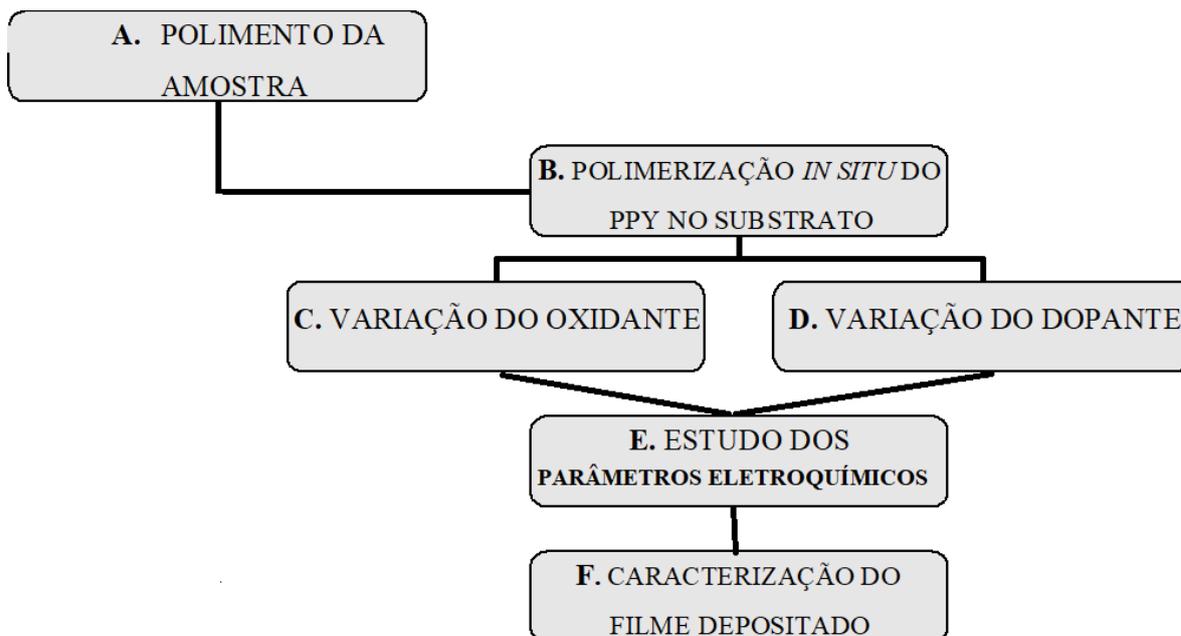
<i>Design of Experiments - DOE</i>						
n° amostra	Substrato metálico	Polímero condutor	Agente oxidante	Dopante	Conc. dopante [mol L ⁻¹]	Combinação dopante + amostra
1			Chumbo polido	-	-	Pb
2				None	-	Pb
3			Peróxido de Hidrogênio	H ₃ PO ₄	0,2	Pb-H ₃ PO ₄
4				DBSA	0,00625	Pb-DBSA
5				Ácido salicílico	0,00625	Pb-Ác. Salicílico
6				Ácido esteárico	0,0125	Pb-Ac. Esteárico
7	Pb	PPy		None	-	Pb
8				H ₃ PO ₄ + oxid. *	0,2	Pb-H ₃ PO ₄
9			Peróxido de Benzoíla	H ₃ PO ₄ + oxid. **	0,2	Pb-H ₃ PO ₄
10				H ₃ PO ₄ + oxid. ***	0,2	Pb-H ₃ PO ₄
11				DBSA	0,00625	Pb-DBSA
12				Ácido salicílico	0,00625	Pb-Ác. Salicílico
13				Ácido esteárico	0,0125	Pb-Ac. Esteárico

*concentrações do peróxido de benzoíla: * = 0,05 mol.L⁻¹; ** = 0,1 mol.L⁻¹, *** = 0,2 mol.L⁻¹

Fonte: A autora

A realização dos procedimentos ocorreu em laboratório e as etapas foram realizadas conforme fluxograma do processo representado na Figura 16: polimento das amostras (discos de liga de chumbo com 20 mm de diâmetro), polimerização química do pirrol com variação do oxidante e do dopante, estudo dos parâmetros eletroquímicos e caracterização da camada depositada. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Figura 16 - Processo de deposição química *in situ* do PPy em substrato de liga de chumbo



Fonte: A autora

A seguir a metodologia descrita conforme mostrado no fluxograma da Figura 16.

A. POLIMENTO DA AMOSTRA

O substrato utilizado para receber a camada da polimerização *in situ* foi uma placa de uma liga de chumbo que foi cortada em discos com tamanho regular de 20 mm de diâmetro. As amostras foram polidas com lixas granulométricas, da marca 3M, com granulometria 220, 400, 600, 800 e 1200 e finalizado com o feltro e alumina para retirar a maior quantidade possível de resíduo. Foi respeitado a ordem de crescente da menor granulometria para o maior, sempre finalizado o processo de polimento com o feltro contendo alumina, a fim de garantir a máxima eliminação de resíduos da amostra.

B. POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* DO PPy NO SUBSTRATO

O laboratório de Eletroquímica Orgânica do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento tem um histórico reconhecido no que diz respeito ao desenvolvimento de metodologia de deposição de polímero condutor (FERREIRA *et al.*, 2017), em especial do polímero polipirrol (PPy). Dando continuidade ao trabalho desenvolvido neste laboratório (SILVA, 2018), que avaliou a variação da concentração de dopantes na deposição química *in situ* de

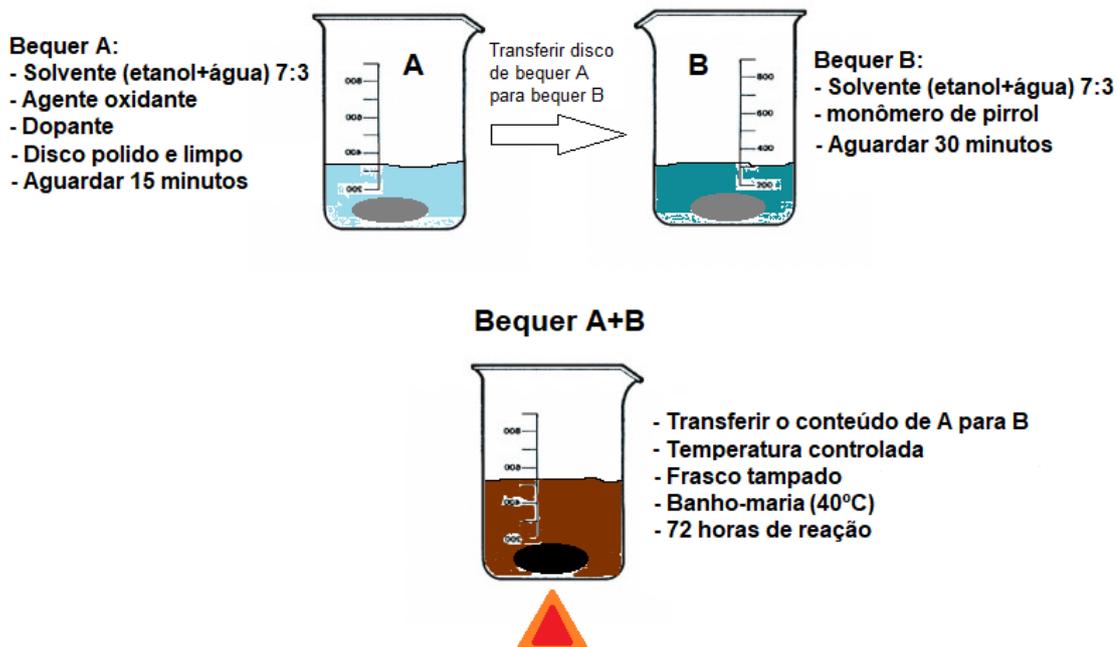
PPy sobre superfícies de cobre, partiu-se dos resultados obtidos que apresentaram maior proteção a corrosão e suas respectivas concentrações de reação, sendo eles o ácido fosfórico (ácido inorgânico), ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA, ácido de cadeia longa, 18 carbonos, com anel aromático, características de surfactante), ácido salicílico (hidroxiácido, cadeia curta com 7 carbonos, anel aromático) e ácido esteárico (ácido graxo saturado com 18 carbonos). A partir desta linha de estudo, houve a proposição da pesquisa direcionada para a combinação de dois grupos de agente oxidantes, sendo eles o peróxido de hidrogênio e o peróxido de benzoíla com os dopantes propostos. As metodologias serão descritas nos tópicos seguintes, como parte dos procedimentos deste estudo.

Para a deposição das camadas de polipirrol com o oxidante peróxido de hidrogênio, utilizou-se 25 mL de solução contendo água destilada e etanol, na proporção 7:3 (70% de etanol acrescido de 30% de água destilada), o monômero e o oxidante, nas concentrações molares de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. O iniciador utilizado foi o peróxido de hidrogênio 30V, da marca Dinâmica. O monômero de pirrol (Py) utilizado foi da marca Sigma-Aldrich. A polimerização química foi conduzida com temperatura monitorada e constante a 40°C , uma vez que abaixo desta temperatura não há polimerização e acima há uma evaporação do solvente e do dopante presentes no meio, conforme demonstrado na Figura 17.

Para a deposição das camadas de PPy com o oxidante peróxido de benzoíla, utilizou-se 25 mL de solução contendo água destilada e etanol, na proporção 7:3 (70% de etanol acrescido de 30% de água destilada). O monômero e o oxidante foram adicionados à reação nas concentrações molares de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. O peróxido de benzoíla utilizado foi da marca Dinâmica. O monômero de pirrol (Py) utilizado foi da marca Sigma-Aldrich, ambos armazenados em ambiente escuro e refrigerado. A polimerização química foi conduzida com temperatura monitorada e constante a 40°C , uma vez que abaixo desta temperatura não há polimerização e acima há uma evaporação do solvente e do dopante presentes no meio.

Figura 147 - Desenho esquemático do processo de polimerização *in situ* do monômero de pirrol em superfície metálica

POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* DE POLIPIRROL EM SUPERFÍCIE METÁLICA



Fonte: A autora.

C. VARIAÇÃO DO OXIDANTE

Para a polimerização *in situ* com oxidante peróxido de hidrogênio, preparou-se a solução de água e etanol na proporção 3:7. Em um béquer A, pesou-se 0,567 g de peróxido de hidrogênio e acrescentou-se 10 mL da solução água e etanol preparada. O substrato metálico de chumbo, previamente polido, foi adicionado ao béquer A e deixado em descanso por 15 min. No béquer B pesou-se o monômero de pirrol e acrescentou-se o dopante, que estava previamente pesado, acrescentando-se 15 mL da solução água e etanol. Os discos foram retirados cuidadosamente do béquer A e colocados no béquer B que continha a solução do monômero. Aguardou-se 30 minutos. Após este período, o conteúdo do béquer A foi adicionado ao béquer B por gotejamento, cuidando para que não houvesse arraste do polímero já formado. O béquer A+B foi levado a aquecimento controlado (40 °C), em sistema fechado, por 72 horas. Passados as 72 h de reação, o substrato metálico com a camada já sintetizada e depositada em sua extensão, foi retirado do meio reacional e lavado em água destilada por três vezes. O disco metálico foi então seco ao ar e levado ao dessecador.

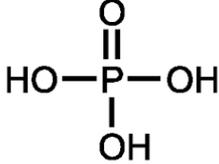
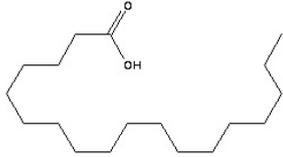
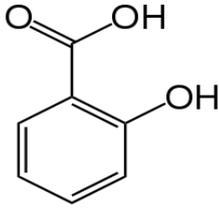
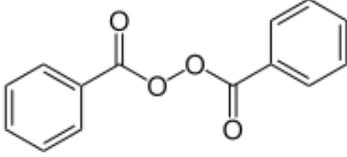
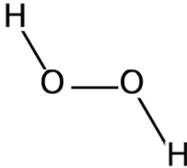
Para a polimerização *in situ* com o oxidante peróxido de benzoíla, realizou-se um estudo para determinação da melhor concentração do agente oxidante no meio reacional, com concentrações variando com os valores: 0,05 mol.L⁻¹ - amostra (8), 0,1 mol.L⁻¹ - amostra (9) e 0,2 mol.L⁻¹ amostra (10) do DOE, Tabela 5. Determinou-se que a melhor concentração molar para utilizar o peróxido de benzoíla como agente oxidante é de 0,05 mol.L⁻¹ uma vez que nesta concentração o reagente é solúvel e a deposição é bastante consistente na formação da camada de PPy. O procedimento de deposição polimérica foi exatamente o mesmo, sendo substituído o peróxido de hidrogênio pelo reagente peróxido de benzoíla, preparando a concentração molar de 0,05 mol.L⁻¹. Para tal, pesou-se 0,307 g do reagente no béquer B. Todo o procedimento ocorre de forma análoga, *ipsis literis*.

D. VARIAÇÃO DO DOPANTE

O estudo da polimerização *in situ* de polipirrol sobre substrato metálico de liga de chumbo com dopantes tem como principal objetivo obter uma camada de PPy fino, homogêneo, estável, com efetiva proteção à corrosão e que também apresente uma aderência que garante a usabilidade do substrato metálico com a camada depositada. Este estudo foi realizado com ácido inorgânico (H₃PO₄), ácido alifático (ácido esteárico) e ácidos aromáticos de cadeia longa (ácido dodecilbenzeno sulfônico) e de cadeia curta (ácido salicílico) e combinados com os dois grupos de agente oxidantes (peróxido de hidrogênio e peróxido de benzoíla). A polimerização com dopante também foi realizada a quente, em solução a 40 °C. O mesmo procedimento de deposição polimérica *in situ* foi realizado sem a presença de dopantes para ambos os agentes oxidantes, com a finalidade de estabelecer parâmetros comparativos para o estudo.

As informações sobre a fórmula molecular, fórmula estrutural e massa molecular de cada dopante utilizado e do peróxido de benzoíla estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Estrutura, fórmula molecular, fórmula estrutural e peso molecular dos dopantes utilizados neste estudo

Dopante/ Agente Oxidante	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄		97,99
Ácido esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		284,48
Ácido p- dodecilbenzeno sulfônico	C ₁₈ H ₂₇ O ₂ S		355,48
Ácido salicílico	C ₇ H ₆ O ₃		138,12
Peróxido de benzoíla (agente oxidante)	C ₁₄ H ₁₀ O ₄		242,23
Peróxido de hidrogênio (agente oxidante)	H ₂ O ₂		34,01

Fonte: A autora

E. ESTUDO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

Os parâmetros eletroquímicos de corrosão estudados neste trabalho são: Eficiência da proteção (%), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}). A obtenção dos parâmetros eletroquímicos das amostras, após passarem pelo processo de deposição química, foram realizadas utilizando-se o equipamento denominado Potenciostato

(ou Galvanostato), modelo MQPG-01 – Microquímica. O equipamento é acoplado a um computador que realiza as leituras automaticamente. A amostra é posicionada em um suporte, o qual deixa exposta uma área de 0,53 cm² desta amostra. A amostra foi acoplada como eletrodo de trabalho, o eletrodo auxiliar foi uma barra de platina e o eletrodo de Ag/AgCl (0,197V vs E^oH₂) como a referência. O meio foi utilizado foi uma solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. O estudo do potencial de circuito aberto (OCP) foi até a estabilização do potencial, o que levou cerca de 120 minutos. A proteção contra corrosão das camadas depositadas, foi obtida a partir das curvas de Tafel por meio das curvas de polarização, voltametrias cíclicas conduzidas a uma velocidade de varredura de 50 m V s⁻¹ com a janela de potenciais variando de -0,5 a +0,5 V. Ambas as análises foram realizadas à temperatura de 25 °C. Após o tratamento dos dados obtidos na análise, por meio do programa *Origin-Pro 8.0*, obteve-se os valores efetivos dos parâmetros eletroquímicos estudados (% Eficiência de proteção contra corrosão, j_{corr} e E_{corr}) das camadas depositadas.

F. CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DEPOSITADA

Para confirmar a presença de dopantes e efetivamente do polímero condutor depositado (PPy), utilizou-se a metodologia de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) para caracterização morfológica das amostras que passaram por deposição química. A morfologia da superfície da liga de chumbo revestida com as camadas de polipirrol nas diferentes condições de variação do oxidante e de dopantes, conforme o DOE (Tabela 5), foram analisadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura – modelo EVO 10-07-47, marca Zeiss, operando com feixe de elétrons a 20 k eV e ampliações que variavam de 100 a 2000 vezes o tamanho natural da amostra.

A rugosidade dos discos de metal após a deposição química *in situ* do polipirrol foi determinada pelo medidor de rugosidade digital portátil INSIZE modelo ISR-16.

As camadas depositadas foram analisadas pelo espectrofotômetro modelo Spectrum 400 FTIR da PERKIN ELMER, com range de 4000 a 450 cm⁻¹, com reflectância atenuada (ATR) tendo número de *scans* igual a 16.

O ensaio de corrosão por perda de massa foi realizado com o objetivo de simular condições para obtenção de uma medida acurada do comportamento do substrato metálico após as deposições químicas em meio corrosivo. Para tal, as amostras foram submergidas, a temperatura ambiente, em solução salina de NaCl 0,2 mol.L⁻¹, em cuba não metálica. Os resultados obtidos estão expressos em % de perda de massa.

6 ESTUDO ELETROQUÍMICO DO SOLVENTE NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DOS DOPANTES

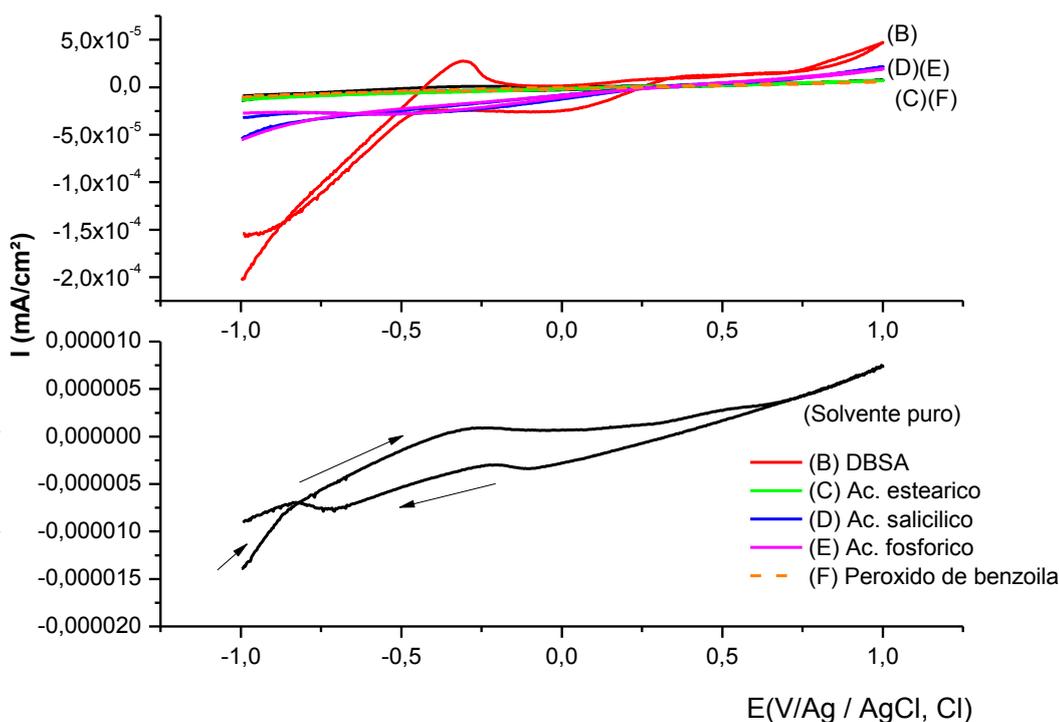
Este estudo foi realizado utilizando a técnica de voltametria cíclica para verificar se os meios estudados para as deposições são inertes eletroquimicamente. Isso garante que os resultados obtidos se refiram somente às respostas de oxidação e redução da camada polimérica depositada nos corpos de prova de chumbo. As análises de voltametria cíclicas foram conduzidas a velocidade de varredura de 10 m V s^{-1} , com potenciais de eletrodo com variação de $-1,0 \text{ V}$ até $+1,0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Foram analisados o solvente (água 30% + etanol 70%) e o mesmo em presença dos dopantes utilizados (H_3PO_4 , DBSA, Ácido Salicílico e Ácido Esteárico), além do agente oxidante peróxido de benzoíla, por apresentar uma estrutura mais complexa, com a presença de anéis aromáticos e peso molecular maior, Tabela 6. Todo o estudo com os eletrólitos e com o agente oxidante foi realizado com a concentração molar $6,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. A voltametria cíclica foi realizada em uma célula de compartimento único contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho de platina, marca METROHM com diâmetro 2,5 mm e área exposta ao eletrólito de $4,9 \text{ mm}^2$, o eletrodo de referência Ag/AgCl, e um bastão de platina como eletrodo auxiliar com 5 cm de comprimento. Os voltamogramas foram registrados pelo potenciostato e os dados foram tratados no *Origin-Pro 8.0*.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESTUDO DOS ELETRÓLITOS UTILIZADOS

Para o estudo dos eletrólitos utilizados nos experimentos, os resultados obtidos da voltametria cíclica do solvente puro, do agente oxidante peróxido de benzoíla e das combinações de solvente com dopante estão consolidadas na Figura 18. A sobreposição das curvas do solvente puro, agente oxidante peróxido de benzoíla e dos dopantes, comparada com o Pb sem deposição mostra nitidamente que a adição dos dopantes aumenta a corrente de descarga no sistema eletroquímico. A diferença na escala entre o gráfico do solvente puro é para ressaltar o comportamento do mesmo, uma vez que se a escala do gráfico comparativo for repetida, o solvente puro será uma linha., fundindo-se com a curva de (F), não havendo interferência eletroquímica nos processos de oxidação e redução dos respectivos sistemas estudados

Figura 15 - Comparativo das voltametrias cíclicas do solvente puro e na presença dos dopantes.



Fonte: A autora.

Cada uma das soluções solvente + dopante e agente oxidante foi preparada com concentração molar $6,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo os respectivos valores de pH medidos e registrados na Tabela 7. Todas as análises foram realizadas a 23 °C.

Tabela 7 - Medidas de pH dos diferentes dopantes com concentração molar de $6,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a 23 °C

Dopante	pH
Solvente puro	5,93
Ácido Esteárico	4,97
Ácido salicílico	3,33
Ácido fosfórico	3,00
DBSA	2,56
Peróxido de benzoíla (oxidante)	5,00

Fonte: A autora.

Cada corpo de prova que passou por deposição química com diferentes dopantes e dois grupos de agentes oxidantes, foi analisado por MEV e submetido a ensaios eletroquímicos. Com o tratamento dos resultados obtidos, foram plotados os gráficos de potencial de circuito aberto (OCP) e as Curvas de Tafel retirados do tratamento das curvas de polarizações potenciodinâmica. Os parâmetros eletroquímicos foram registrados e a partir deles foi calculada a eficiência da proteção à corrosão de cada amostra estudada. Os dados do infravermelho FTIR foram utilizados para a caracterização das deposições formadas.

7.1 RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE CHUMBO APÓS DEPOSIÇÃO QUÍMICA

O substrato de chumbo sem deposição foi avaliado nos mesmos parâmetros que foram utilizados para avaliar as amostras com a deposição química, sendo tratado como amostra “padrão”, o qual é a comparação entre o substrato tratado e o substrato metálico que recebeu a camada de polímero condutor e seus diferentes dopantes e agentes oxidantes. Segundo FERREIRA, LIU e CHO (2017), acredita-se que a deposição polimérica ocorra nas ranhuras do metal, o que melhora a aderência da camada formada, de modo que se torna imprescindível o polimento do substrato de liga de chumbo antes de realizar todo o processo de deposição polimérica.

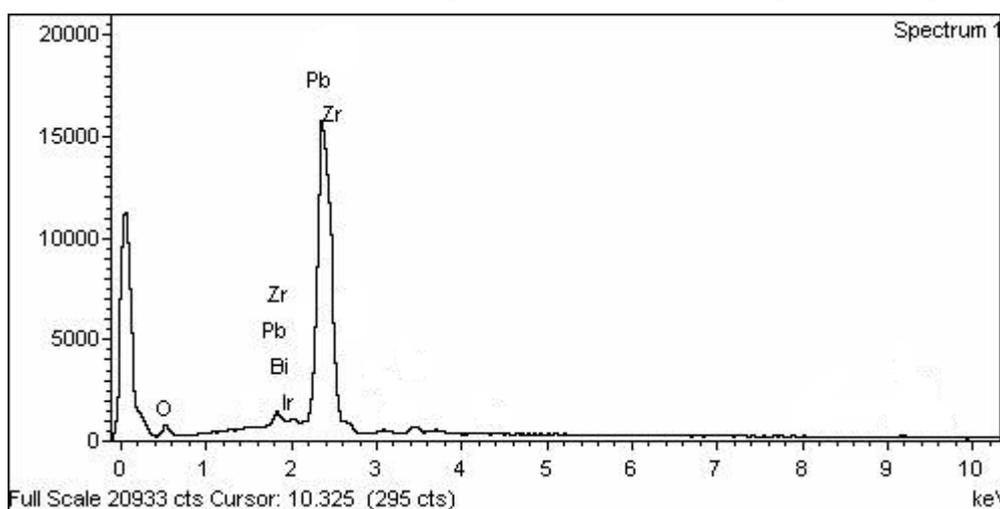
A composição da amostra foi determinada por espectroscopia de raio X (EDX) conforme a Tabela 8. A amostra analisada se assemelha a uma liga de chumbo característica de eletrodo de bateria de chumbo ácido, conforme o resultado obtido na Figura 19.

Tabela 8: Composição química da liga de chumbo utilizada como base para a deposição *in situ* de PPy

Elemento químico	% Peso
Zr	1,27
Ir	1,76
Bi	2,10
Sn	3,69
O	6,45
Pb	84,73
Total	100

Fonte: A autora.

Figura 19 - EDX da amostra a ser depositada quimicamente com polímero polipirrol



Fonte: A autora.

Com o processo de deposição química *in situ* de PPy nos discos de chumbo, os corpos de prova apresentaram deposições características e diferenciadas de cada combinação entre agente oxidante e dopante, incluindo as amostras que tiveram deposição sem a presença do dopante, como disposto na Tabela 9.

Todas combinações de agente oxidante e dopante geraram camada de PPy sobre a superfície da amostra. O grupo que não teve a presença do dopante no meio reacional, Tabela 9 índice

(2) e Tabela 9 índice (7), apresentou uma camada fina, homogênea e aderente do PPy depositado. O grupo que teve como agente oxidante o peróxido de hidrogênio, Tabela 9 índices de (3) à (6), em geral apresentaram deposições com uma camada de tom escura, homogênea e compacta, exceto na combinação H_2O_2 + ácido esteárico, Tabela 9 índice (6), que apresentou uma deposição visualmente mais esbranquiçada e porosa. As deposições geradas com a combinação do agente oxidante peróxido de benzoíla e dopantes apresentaram camadas mais espessas, porosas, todas escuras sendo deposições distintas em comparação com o peróxido de hidrogênio.

Tabela 9 – Corpos de prova que passaram por deposição polimérica de polipirrol e suas variantes (agente oxidante e dopante).

OXIDANTE	DOPANTE					
	SEM DOPANTE	Ác. fosfórico	DBSA	Ác. salicílico	Ác. esteárico	
SEM DEPOSIÇÃO						
	(1)					
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO						
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	
	PERÓXIDO DE BENZOÍLA					
		(7)	(8)	(11)	(12)	(13)

*os números sob cada amostra, referem-se ao DOE (Tabela 5).

Fonte: A autora.

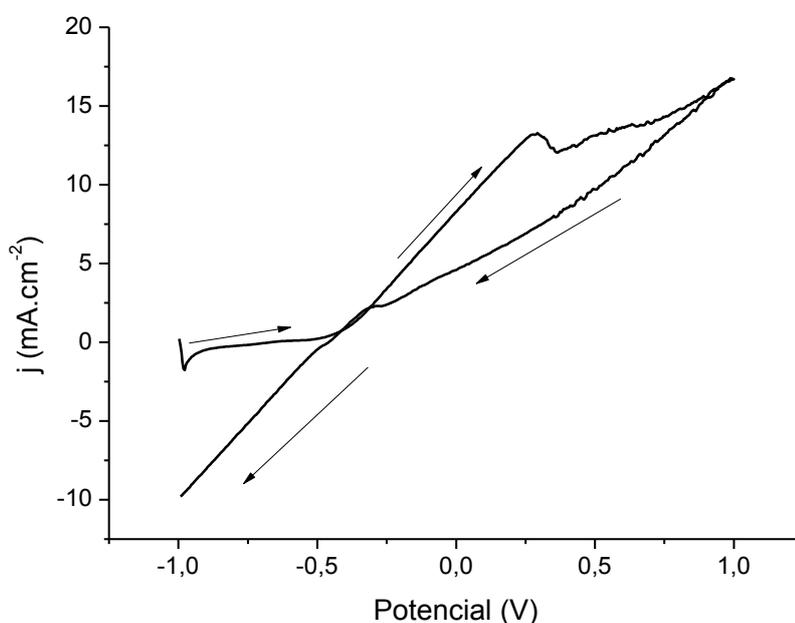
7.2 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS - LIGA DE CHUMBO SEM DEPOSIÇÃO

Análises eletroquímicas foram realizadas para avaliar a eficiência de proteção contra corrosão das camadas de PPy depositadas. Para tal, potencial de circuito aberto (OCP) e voltametria cíclica (polarização potenciodinâmica) foram realizados na amostra sem revestimento polimérico, sendo os resultados obtidos por meio destas análises, consideradas como padrão.

A voltametria cíclica do substrato metálico (liga de chumbo), representada pela Figura 16, onde a ida da curva do voltamograma apresentou uma onda relevante em cerca de 0,28 V vs. Ag/AgCl, o que pode ser definido como o pico anódico da dissolução do chumbo metálico em solução (sentido da seta). O valor, a partir deste potencial, mostra o início da corrosão da liga de chumbo com a formação de íons, Equação [1], vs. H^+ / H_2 . As reações que ocorrem no processo corrosivo do substrato metálico são as reações no ânodo [1] e no cátodo [2]:



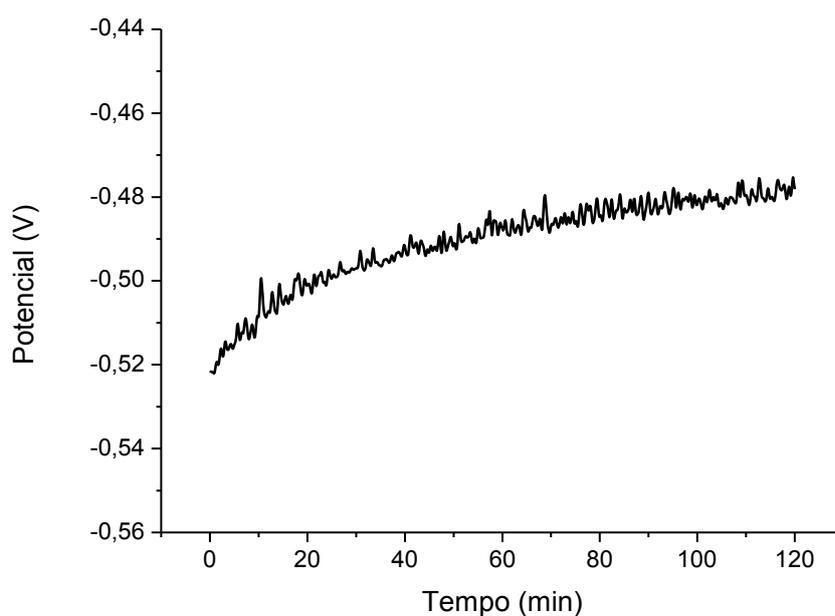
Figura 16 - Voltametria cíclica para o substrato liga de chumbo sem deposição (1).



Fonte: A autora.

A análise de OCP foi realizada para demonstrar as tendências do processo corrosivo no substrato metálico sem deposição. Para esta análise padronizou-se o período de registro em 120 minutos, verificando-se que dentro deste intervalo de tempo, houve a estabilização dos potenciais avaliados. Para a liga de chumbo, sem a deposição polimérica, observa-se pela Figura 17 que a curva do OCP iniciou o registro em -0,52 V subindo até -0,48V.

Figura 17 - Potencial de circuito aberto para substrato de liga de chumbo sem deposição (1).

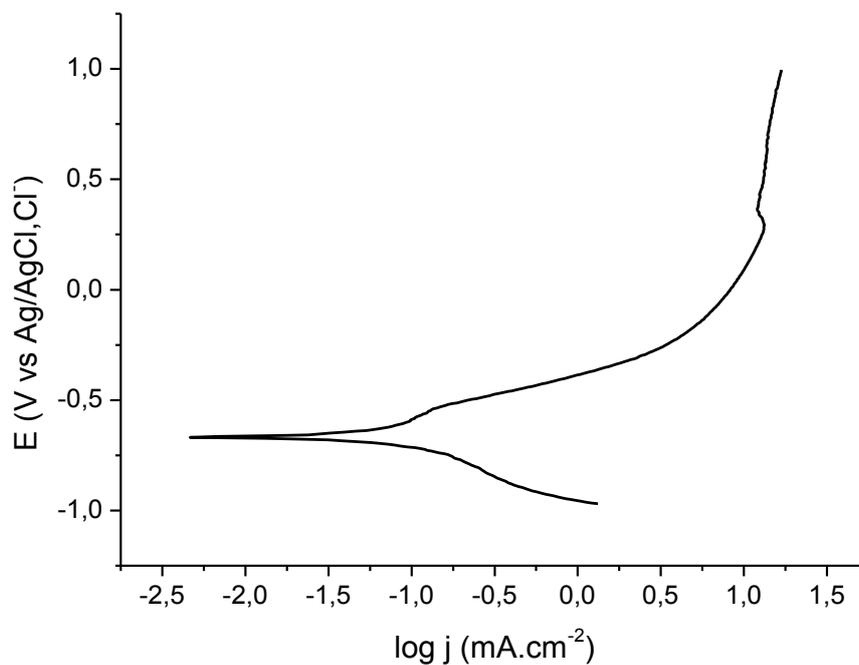


Fonte: A autora.

Segundo Skotheim, Elsenbaumer e Reynolds (1998), a análise de Tafel é realizada por extrapolação das porções lineares das curvas catódica e anódica em um gráfico de $\log j$ (corrente) versus potencial em seu ponto de interseção. Esse ponto de interseção fornece o potencial de corrosão E_{corr} e a densidade da corrente de corrosão (j_{corr}) para o sistema.

A curva de Tafel, representada pela Figura 18, foi traçada a partir da curva de polarização (voltametria cíclica), para análise qualitativa do processo corrosivo e extração dos parâmetros eletroquímicos do substrato metálico analisado. Por meio dos dados gerados pela curva de Tafel é possível a determinação da corrente de corrosão (E_{corr}) e da densidade da corrente de corrosão (j_{corr}), que são dados fundamentais para o cálculo da eficiência de proteção à corrosão.

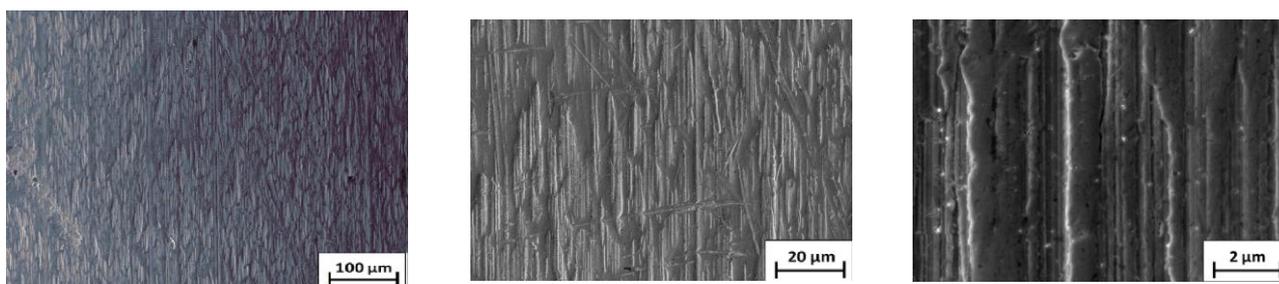
Figura 18 - Curva de Tafel para a amostra de liga de chumbo polido sem deposição (1).



Fonte: A autora.

A análise do substrato metálico utilizando a microscopia eletrônica por varredura (MEV) tem como objetivo estabelecer o padrão do substrato metálico sem deposição. Para tal, foram feitas várias imagens com diferentes aumentos garantindo, desta forma que a base do estudo estava isenta de contaminação por outro tipo de material, conforme representado na Figura 19.

Figura 19 - Resultados do MEV para o substrato de liga de chumbo sem deposição.

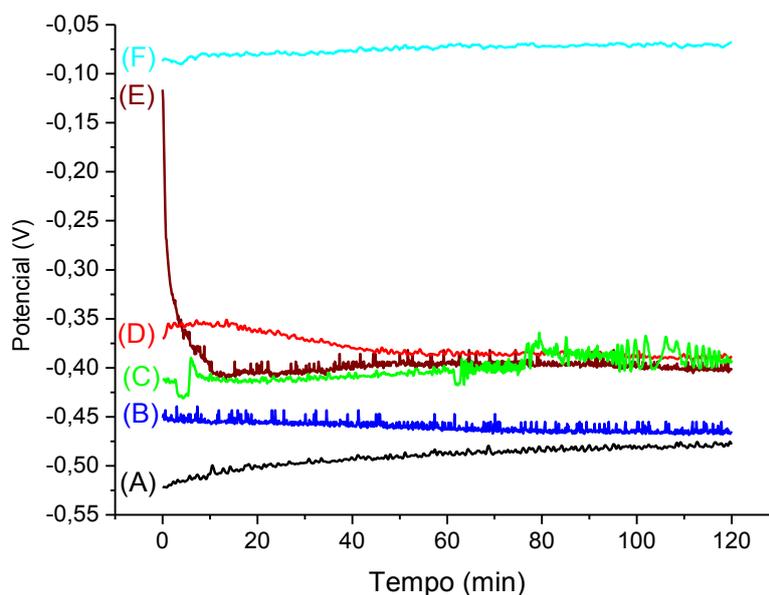


Fonte: A autora.

7.4 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

A Figura 20 mostra que as curvas dos potenciais de circuito aberto (OCP) das amostras revestidas com agente oxidante peróxido de hidrogênio apresentaram potenciais mais deslocado para a direção positiva em relação à amostra não revestida. A camada de PPy que não tem a presença de dopante durante o processo de deposição química apresenta uma curva com queda exponencial de potencial até se estabilizar e manter-se constante. A maior discrepância é o potencial do ácido esteárico que é o mais deslocado para o sentido positivo do grupo de dopantes, em torno de -0,08 V. Este comportamento pode ser explicado em função da longa cadeia alifática do ácido esteárico, que pode ser melhor adsorvido pela superfície do metal, menos volumoso.

Figura 20 - Sobreposição das curvas de potencial de circuito aberto para o agente oxidante peróxido de hidrogênio e as variantes de dopantes sendo: (A) Chumbo polido, (B) Ác. Salicílico, (C) DBSA, (D) Ác. Fosfórico, (E) sem dopante e (F) Ác. Esteárico.

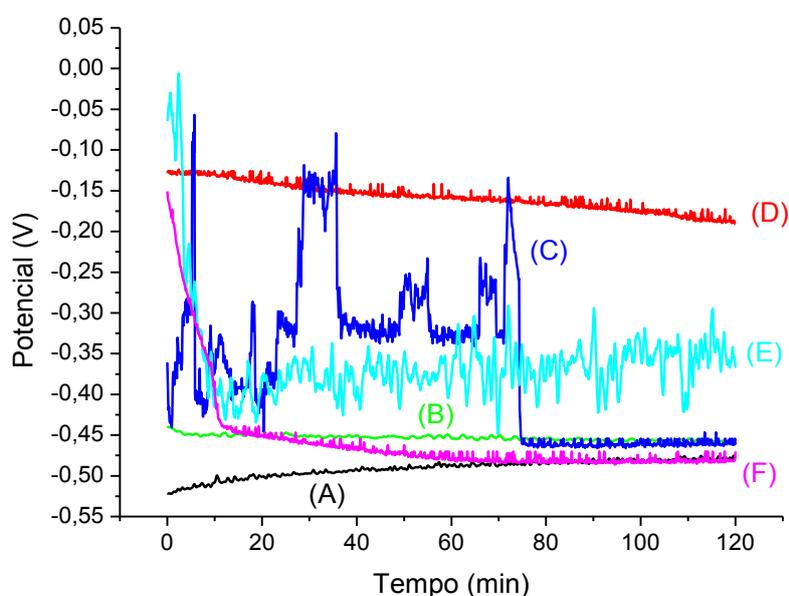


Fonte: A autora.

As amostras que foram tratadas com agente oxidante peróxido de benzoíla (Figura 21), mostram que as curvas dos potenciais de circuito aberto (OCP) também apresentaram deslocamento do potencial para regiões mais positivas em relação à amostra não revestida. A camada de PPy que teve como dopante o DBSA apresenta uma queda exponencial do

potencial até se estabilizar e manter-se constante por volta de 15 minutos. O mesmo ocorre com a superfície tratada com PPy sem dopante. O ácido salicílico, desenvolveu um comportamento irregular até entrar em equilíbrio por volta de 75 minutos após o início do registro. Este comportamento irregular deve-se, provavelmente, a processos de corrosão por *pite* e se estabiliza com a formação do PbO_2 . Os outros dopantes, mantiveram um comportamento regular, estável ao longo do tempo.

Figura 21 - Sobreposição das curvas de potencial de circuito aberto para o agente oxidante peróxido de benzoíla e as variantes de dopantes sendo: (A) Chumbo polido, (B) Ác. Esteárico, (C) Ác. Salicílico, (D) Ác. Fosfórico, (E) DBSA e (F) sem dopante.



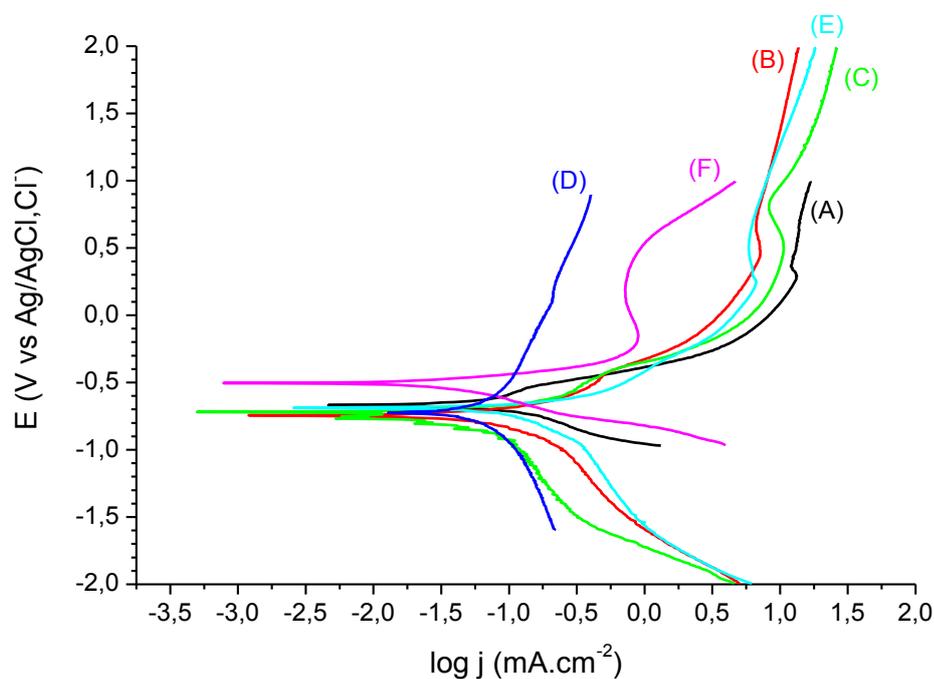
Fonte: A autora

7.5 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA (CURVAS DE TAFEL)

Os ensaios de polarização foram realizados para superfícies expostas à solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 5,9 e variando-se o potencial de $-1,0$ a $+1,0 \text{ V}$ a uma velocidade de 5 mV s^{-1} , logo após a imersão das superfícies no meio corrosivo.

As curvas de Tafel representadas, Figura 22 e Figura 23, foram traçadas a partir da curva de voltametria cíclica (polarização) apresentando os parâmetros eletroquímicos para o substrato objeto deste estudo (liga de chumbo). Por meio da curva de Tafel, obteve-se os valores da corrente de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente (j_{corr}).

Figura 22 - Comparativo das Curvas de Tafel tendo como agente oxidante o peróxido de hidrogênio para a liga de chumbo sem deposição (A), (B) sem dopante, (C) DBSA, (D) Ác. salicílico, (E) Ác. esteárico e (F) Ác. fosfórico



Fonte: A autora

A comparação com a superfície de liga de chumbo polida e as superfícies cobertas com PPy e com dopantes ácido fosfórico (F) e ácido salicílico (D), mostrou o deslocamento do potencial de corrosão no sentido mais positivo. Em geral, todas as amostras, ainda em comparação com o metal sem deposição (A), apresentaram menores valores de densidades de corrente anódica. Neste caso, considerando-se menores valores de densidades de corrente anódica como critério para avaliar a redução de processos corrosivos nas superfícies de liga de chumbo, as camadas depositadas apresentaram densidades de correntes inferiores, sugerindo menor processo corrosivo em relação ao substrato metálico. Observou-se também que as superfícies de ligas de chumbo cobertas com as camadas de PPy (B), (C) e (E), e seus respectivos dopantes apresentaram os potenciais muito próximos. As Tabelas 10 e 11 apresentam os dados eletroquímicos obtidos por meio das curvas de Tafel.

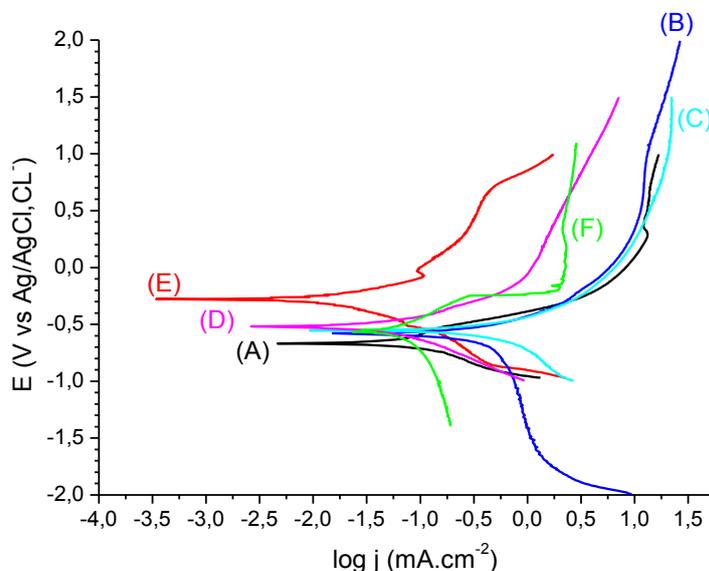
Tabela 10. Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel apresentadas na Figura 22

Agente oxidante	Dopante	$E_{\text{Corrosão}} \text{ (V)}$	$j_{\text{corr}} \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$
Chumbo polido	-	-0,6670	0,1205
	-	-0,7422	0,0279
Peróxido de Hidrogênio	H ₃ PO ₄	-0,5044	0,0134
	DBSA	-0,7201	0,0048
	Ácido salicílico	-0,6969	0,0548
	Ácido esteárico	-0,6924	0,0186

Fonte: A autora

Observa-se que o maior valor de densidade de corrente de corrosão é o da amostra não recoberta. Isto é explicado devido à oxidação da camada externa da liga de chumbo, gerando óxido metálico. A liga de chumbo oxida muito facilmente, mesmo quando em contato com o ar e o dióxido de chumbo (PbO₂) gerado por essa oxidação é uma substância que mantém a tendência de receber elétrons. O chumbo metálico (Pb⁰), por outro lado, tem uma grande tendência a doar elétrons. Portanto, quando ambos estão em contato, haverá transferência de elétrons do chumbo para o dióxido de chumbo (DINIZ, 2004). O menor valor de densidade de corrosão é o do conjunto peróxido de hidrogênio + DBSA.

Figura 23: Comparativo das Curvas de Tafel tendo como agente oxidante o peróxido de benzoíla para as combinações: liga de chumbo sem deposição (A), (B) Ác. esteárico, (C) sem dopante, (D) DBSA, (E) Ác. fosfórico e (F) Ác. Salicílico.



Fonte: A autora.

Para o agente oxidante peróxido de benzoíla, as curvas de Tafel apresentaram um comportamento mais homogêneo em comparação ao peróxido de hidrogênio. Observou-se que a comparação com a superfície de liga de chumbo polida e todas as superfícies cobertas com PPy apresentaram deslocamento do potencial de corrosão no sentido mais positivo. Em geral, todas as amostras, ainda em comparação com o metal sem deposição (A), apresentaram menores valores de densidades de corrente de corrosão, exceto a amostra que não teve dopante (C).

Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel apresentadas na Figura 23.

Agente oxidante	Dopante	$E_{\text{Corrosão}}$ (V)	j_{corr} (mA.cm ⁻²)
Chumbo polido	-	-0,6670	0,1205
	-	-0,5533	0,2510
Peróxido de Benzoíla	H ₃ PO ₄ + oxid.*	-0,2821	0,0071
	DBSA	-0,5146	0,0696
	Ácido salicílico	-0,5401	0,0502
	Ácido esteárico	-0,5803	0,1093

Fonte: A autora.

Observa-se que o maior valor de densidade de corrente de corrosão é o da amostra que não teve dopante em seu processo de deposição química. O menor valor de densidade de corrosão é o do conjunto peróxido de benzoíla + ácido fosfórico.

7.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 24 e 25 mostram as micrografias obtidas pelo MEV nos quais estão os discos com agente oxidante peróxido de hidrogênio, Figura 24(2), e com peróxido de benzoíla, Figura 25(7). A diferença morfológica entre ambas as deposições é bastante nítida. Em ambos os casos houve deposição de uma camada compacta do polímero sendo que no peróxido de hidrogênio, a estrutura se assemelha a filamentos entrelaçados, muito unidos, sem vazios aparentes, enquanto que na deposição sem dopante e com peróxido de benzoíla, a camada de polímero tem um aspecto mais poroso, menos uniforme, irregular e com maiores “vazios” entre as estruturas.

Para as deposições com ácido fosfórico, as estruturas formadas apresentam uma aparência nítida de couve-flor com grãos micro esféricos e camada mais compactada, principalmente a morfologia com peróxido de benzoíla, onde é mais clara nesta estrutura, conforme Figura 25(8). Com o peróxido de hidrogênio representada na Figura 24(3), a estrutura é mais fechada e os grânulos de PPy ficam dispostos superficialmente na camada de deposição.

As deposições com DBSA como dopante, independente do agente oxidante, a morfologia mostra a presença de microesferas bem definidas, sendo mais discretas nas amostras com agente oxidante peróxido de benzoíla, conforme mostrado na Figura 24(4). O espaçamento das microesferas é maior na amostra tratada com peróxido de benzoíla, como mostrado na Figura 25(11), o qual resultou em uma camada de deposição mais porosa, menos compacta e, portanto, menos homogênea.

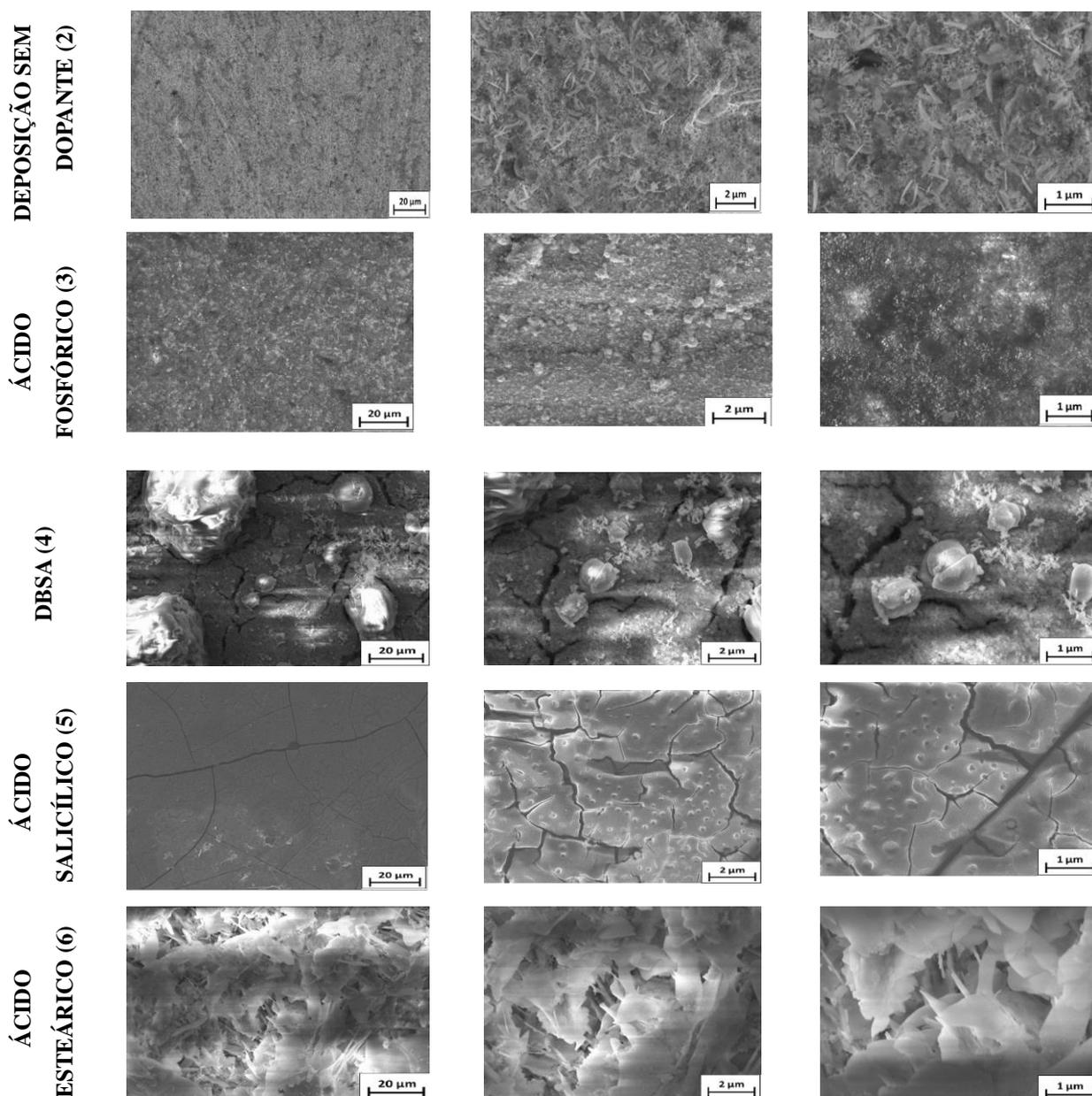
As amostras que tiveram como dopante o ácido salicílico, apresentaram morfologias muito particulares e distintas. O MEV da amostra com agente oxidante peróxido de hidrogênio, Figura 24(5), apresenta uma estrutura muito compactada, com rachaduras bem definidas, conferindo um aspecto craquelado à superfície. Já a deposição com o peróxido de benzoíla como mostrado na Figura 25(12) apresenta uma estrutura filamentosa, compactada, com

presença de inúmeros vazios nas estruturas, dando um aspecto poroso e não homogêneo ao produto final.

A morfologia das amostras que tiveram como dopante o ácido esteárico, se assemelham a escamas sobrepostas, com tamanho um pouco menor e um pouco mais densa com deposição com peróxido de hidrogênio em relação à deposição com o peróxido de benzoíla, Figura 24(6), além de ressaltar a presença de poros que conferem à amostra um aspecto de buracos na estrutura polimérica. Nas amostras que tiveram como agente oxidante o peróxido de benzoíla, conforme mostrado na Figura 25(13), o tamanho das escamas é maior além do que elas se sobrepõem em camadas mais compactas, reduzindo a presença clara de poros na amostra. As diferenças morfológicas entre cada camada depositada podem ser explicadas pela oxidação que resulta na formação de poros e defeitos ao longo da cadeia de PPy para cada tipo de dopante utilizada, ou mesmo oxidante (NAOI *et al.*, 2000).

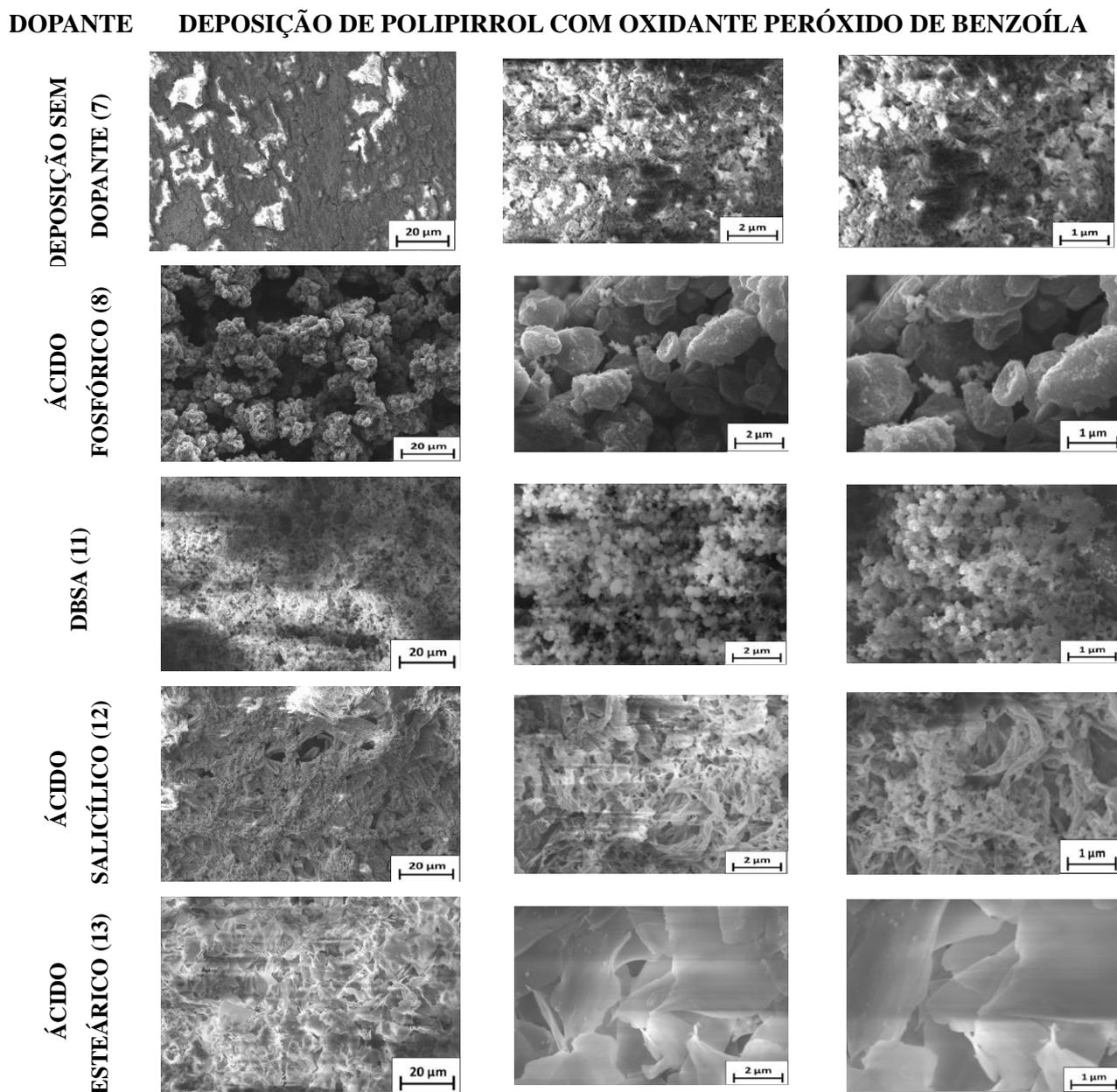
Figura 24: MEV das superfícies de liga de chumbo com deposição química tendo como agente oxidante o Peróxido de Hidrogênio associados a (2) Sem dopante, (3) ácido fosfórico, (4) DBSA, (5) ácido salicílico e (6) ácido esteárico.

DOPANTE DEPOSIÇÃO DE POLIPIRROL COM OXIDANTE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



Fonte: A autora.

Figura 25: MEV das superfícies de liga de chumbo com deposição química tendo como agente oxidante o Peróxido de Benzoíla associados a (7) Sem dopante, (8) ácido fosfórico, (11) DBSA, (12) ácido salicílico e (13) ácido esteárico.



Fonte: A autora.

7.4 ANÁLISE DE RUGOSIDADE

A amostra de chumbo sem camada de PPy e todos os corpos de prova que passaram pelo processo de deposição química tiveram a rugosidade da camada depositada analisadas. O parâmetro rugosidade é importante na determinação de como a superfície da camada formada irá interagir com seu ambiente (BANDEIRA *et al*, 2017). Os resultados estão na Tabela 12.

Tabela 12 - Rugosidade das amostras que passaram pelo processo de deposição química de polipirrol

ANÁLISE DE RUGOSIDADE			
#DOE	OXIDANTE	AMOSTRA	Rugosidade (μm)
1	SEM OXIDANTE	Pb	0,805
2	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	Pb + PPy sem dopante	0,693
3		Pb + PPy + H ₃ PO ₄	0,721
4		Pb + PPy + DBSA	0,759
5		Pb + PPy + Ácido salicílico	1,203
6		Pb + PPy + ácido esteárico	8,955
7		PERÓXIDO DE BENZOÍLA	Pb + PPy + sem dopante
8	Pb + PPy+H ₃ PO ₄		0,674
11	Pb + PPy + DBSA		1,281
12	Pb + PPy + Ácido salicílico		6,884
13	Pb + PPy + ácido esteárico		1,040

Fonte: A autora.

A análise de rugosidade indica que as amostras tratadas com os dois tipos de agentes oxidantes, apresentam um comportamento diferente na formação das camadas de polímeros. A interação entre o agente oxidante e o dopante são determinantes na formação de camadas mais espessas ou menos espessas.

As amostras que sofreram deposição sem a presença de dopante, apresentaram uma considerável discrepância na rugosidade entre os grupos de agente oxidante. A amostra que teve com peróxido de hidrogênio apresentou uma rugosidade que variou em torno de 0,7 μm com exceção do ácido salicílico e o ácido esteárico foram utilizados, que forneceram 1,2 e 8,9 μm respectivamente. Para o agente oxidante peróxido de benzoíla, observou-se uma maior variação na rugosidade indo desde de 0,7 a 6,9 μm.

Para o dopante inorgânico e de cadeia curta (H_3PO_4), a rugosidade da camada formada é tecnicamente a mesma, o que pode ser comprovado pelo MEV de cada uma das deposições, Figura 24(3) e Figura 25(8).

Para o dopante de cadeia longa, DBSA que é um surfactante conhecido (reduz a tensão superficial da solução) a deposição com o peróxido de benzoíla apresentou uma rugosidade 40% menor em relação à rugosidade da camada depositada com o peróxido de benzoíla. Os MEVs referentes às deposições, Figura 24(4) e Figura 25(11), também mostram que a densidade de microesferas é bem maior quando o agente oxidante é o peróxido de benzoíla.

Para o dopante ácido salicílico, o peróxido de benzoíla gerou uma camada 5,7 vezes mais rugosa do que o peróxido de hidrogênio, com uma aparência mais porosa, tendo a aparência de filamentos entremeados e com muitos vazios entre as estruturas, Figura 25(12). As imagens do MEV mostram uma clara diferença entre ambas as estruturas formadas pelos distintos agentes oxidantes. Com o peróxido de hidrogênio, a camada polimérica gerada tem uma aparência compacta, uniforme, com rachaduras sem padrão aparente, dando um efeito craquelado, Figura 24(6).

Para o dopante ácido esteárico, que é um ácido graxo, de cadeia longa, saturado, a camada depositada com o peróxido de hidrogênio é 8,6 vezes mais rugosa do que a depositada com o peróxido de benzoíla. As escamas no peróxido de hidrogênio são menores, menos compactadas, havendo a presença de mais vazios entre elas, Figura 24(7). Com o peróxido de benzoíla, as escamas formadas apresentam uma estrutura maior, mais compacta, consideravelmente mais fechada, com menos vazios, refletindo-se na rugosidade da camada gerada Figura 25(13).

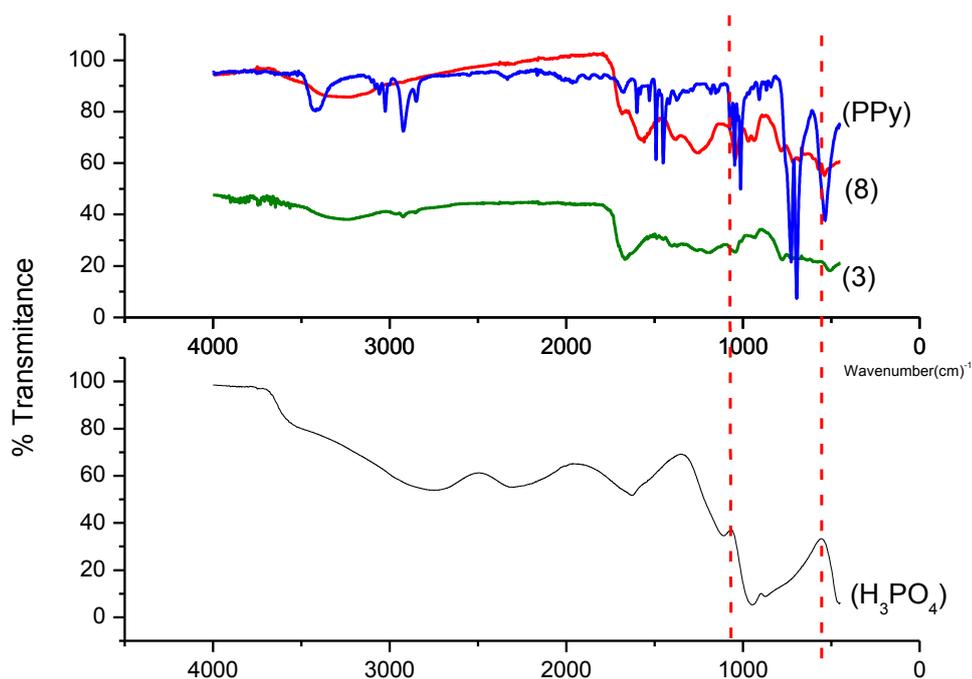
7.7 INFRAVERMELHO FTIR

As análises de Infravermelho FTIR foram utilizadas para investigar a presença de PPy e do dopante nas camadas depositadas sempre comparando as amostras depositadas com cada um dos agentes oxidantes, o filme do PPy sem dopante e o espectro do dopante puro.

A Figura 26 apresenta os espectros de FTIR para os filmes de PPy depositados com o dopante ácido fosfórico com o agente oxidante peróxido de hidrogênio, Figura 26(3) e Peróxido de benzoíla, Figura 26(8), do filme de PPy e do espectro do dopante puro, H_3PO_4 .

Ácido Fosfórico (H_3PO_4)

Figura 26. Espectro de FTIR do polímero polipirrol sem dopante (PPy), (3) PPy + H_2O_2 + H_3PO_4 , (8) PPy + peróxido de benzoíla e do dopante H_3PO_4 .



Fonte: A autora.

Atribuições de espectros de infravermelho (cm^{-1}):

Ácido fosfórico: 1128 (PO_3^-); 1034–1066 (estiramento assimétrico de PO_4^{3-} ou estiramento PO_3 em HPO_4^{2-} , 495-552 (estiramento P-OH em HPO_4^{2-})

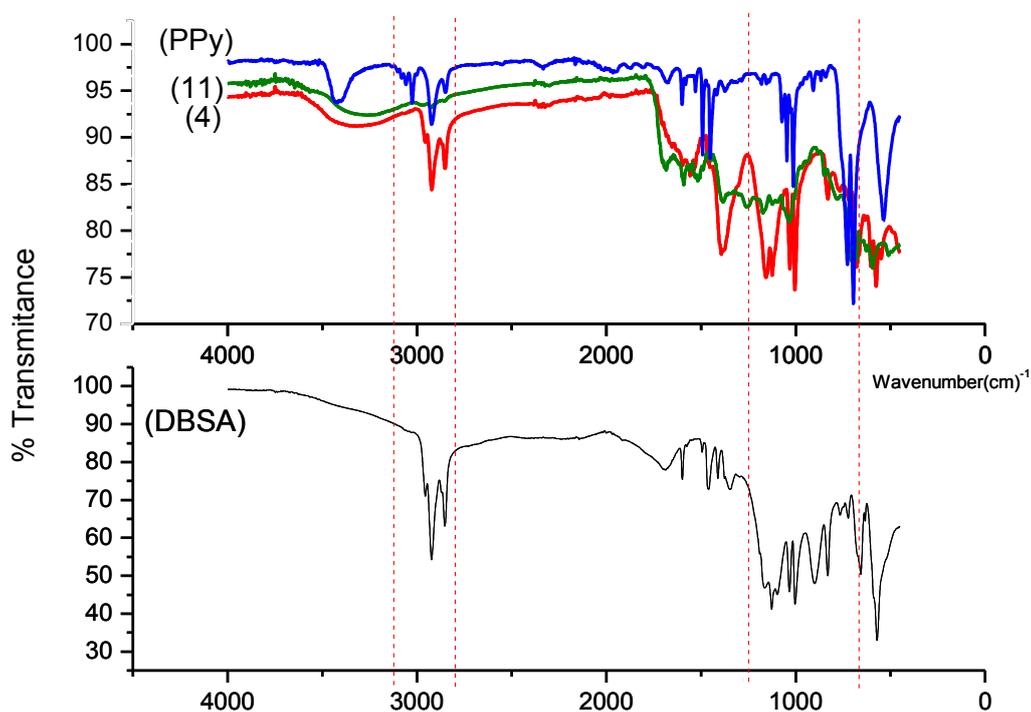
Polipirrol: 3490 (N-H), 2.960 - 2.850 (C alifáticos terciários), 1603 (C = C), 1051 (NH), 1445 (C-N), 715 (-CH = CH-)

Peróxido de benzoíla: 1820-1760 (C=O), 1600-1450 (C=C), 1300-1050 (C-O)

DBSA

A Figura 27 apresenta os espectros de FTIR para os filmes de PPy depositados com o dopante DBSA com o agente oxidante peróxido de hidrogênio, Figura 27(4) e peróxido de benzoíla, Figura 27(11), do filme de PPy e do espectro do dopante puro.

Figura 27: Espectro de FTIR do polímero polipirrol sem dopante (PPy), (4) PPy + H₂O₂ + DBSA, (11) PPy + peróxido de benzoíla + DBSA e do dopante DBSA puro.



Fonte: A autora.

Atribuições de espectros de infravermelho (cm⁻¹):

DBSA: 1060-1040 (S=O), 715 (-CH₂-), 970-960 (-CH=CH-), 635 (S-O)

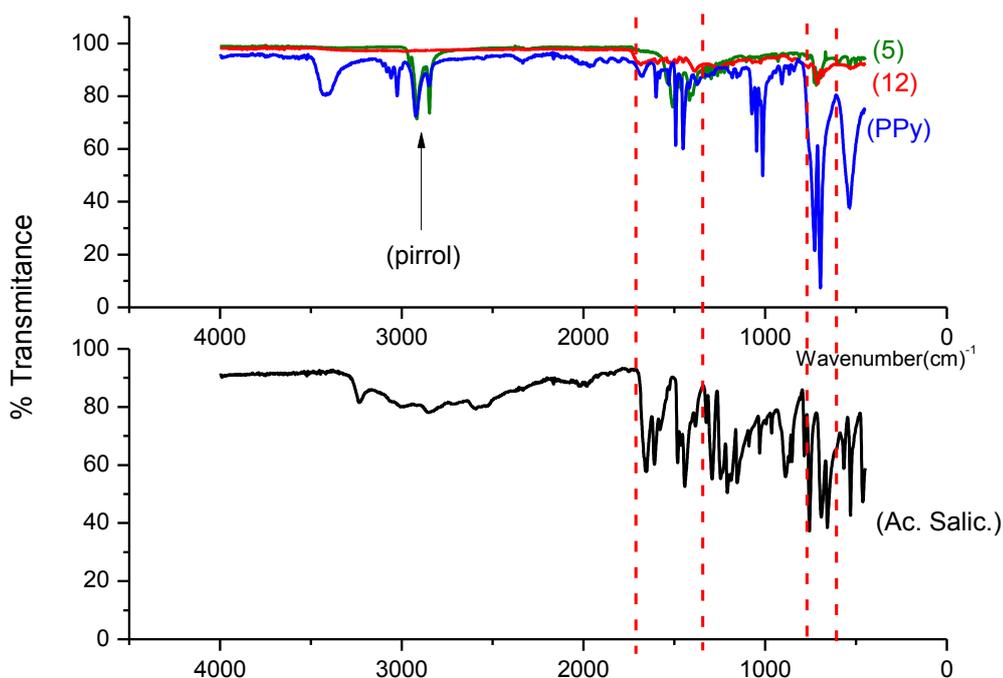
Polipirrol: 3490 (N-H), 2.960 - 2.850 (C alifáticos terciários), 1603 (C = C), 1051 (NH), 1445 (C-N), 715 (-CH = CH-)

Peróxido de benzoíla: 1820-1760 (C=O), 1600-1450 (C=C), 1300-1050 (C-O)

ÁCIDO SALICÍLICO

A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR para os filmes de PPy depositados com o dopante ácido salicílico com o agente oxidante peróxido de hidrogênio, Figura 28(5) e peróxido de benzoíla, Figura 28(12), do filme de PPy e do espectro do dopante puro.

Figura 28: Espectro de FTIR do polímero polipirrol sem dopante (PPy), (5) PPy + H₂O₂ + ácido salicílico, (12) PPy + peróxido de benzoíla + ácido salicílico e do ácido salicílico puro.



Fonte: A autora.

Atribuições de espectros de infravermelho (cm⁻¹):

Ácido salicílico: 3400-2400 (OH), 1730-1700 (C=O), 1320-1210 (C-O), 690-770 (anel aromático)

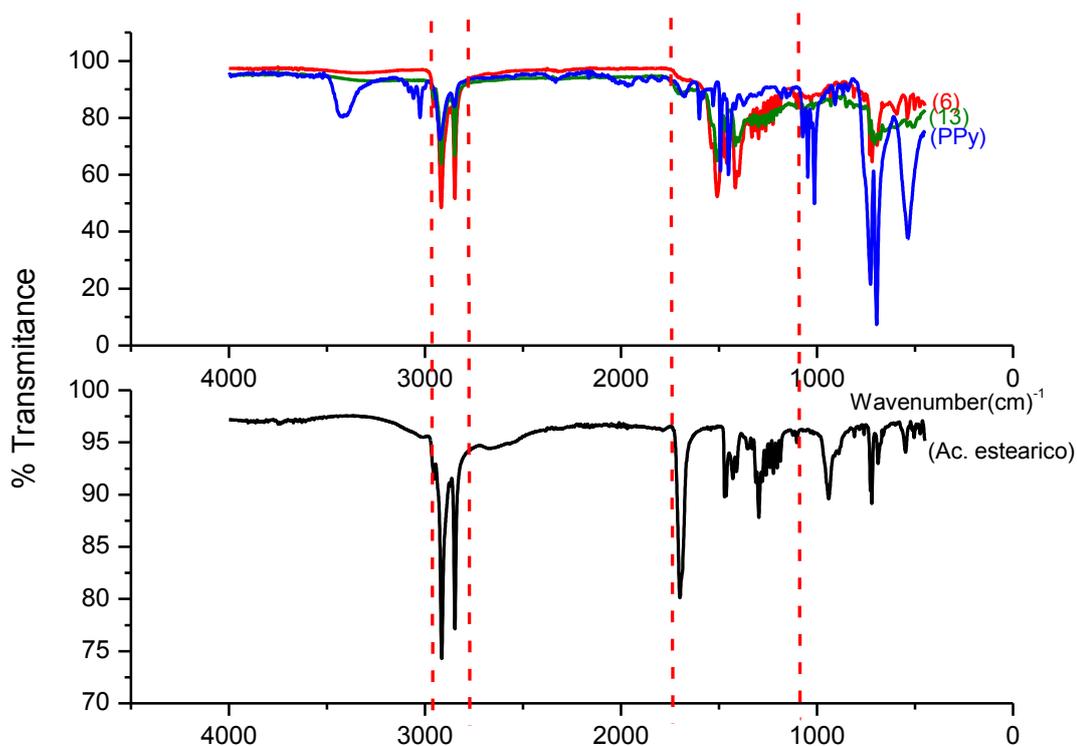
Polipirrol: 3490 (N-H), 2.960 - 2.850 (C alifáticos terciários), 1603 (C = C), 1051 (NH), 1445 (C-N), 715 (-CH = CH-)

Peróxido de benzoíla: 1820-1760 (C=O), 1600-1450 (C=C), 1300-1050 (C-O)

ÁCIDO ESTEÁRICO

A Figura 29 apresenta os espectros de FTIR para os filmes de PPy depositados com o dopante ácido esteárico com o agente oxidante peróxido de hidrogênio, Figura 29(6) e peróxido de benzoíla, Figura 29(13), do filme de PPy e do espectro do dopante puro.

Figura 29: Espectro de FTIR (6) PPy + H₂O₂ + ácido esteárico, (13) PPy + peróxido de benzoíla + ácido esteárico e do dopante ácido esteárico puro.



Fonte: A autora.

Atribuições de espectros de infravermelho (cm⁻¹):

Ácido esteárico: 930 (OH), 1730-1700 (C=O), 1420-1400 (C-O), 720 (-CH=CH-), 2960-2850 (C-H alifático)

Polipirrol: 3490 (N-H), 2.960-2.850 (C alifáticos terciários), 1603 (C = C), 1051 (NH), 1445 (C-N), 715 (-CH = CH-)

Peróxido de benzoíla: 1820-1760 (C=O), 1600-1450 (C=C), 1300-1050 (C-O)

A análise dos espectros de infravermelho aparentemente apresenta bandas de absorções dos respectivos dopantes, indicando possibilidade de os polímeros estarem dopados com seus respectivos compostos estudados.

Observa-se que até mesmo o peróxido de benzoíla, aparece nas bandas de absorção das camadas depositadas com este agente oxidante. No caso do peróxido de hidrogênio, há evidências de que seus elementos estejam dispersos nas camadas depositadas.

7.8 ESTUDO DE PERDA DE MASSA

O Estudo por perda de massa tem por objetivo simular condições para obtenção de uma medida acurada do comportamento da corrosão esperado em campo. Para tal, submergiu-se as amostras que passaram por deposição química em solução salina NaCl 0,2 mol.L⁻¹, em temperatura ambiente, sendo periodicamente mensurada em balança analítica a variação da massa de cada amostra. O estudo teve a duração de 30 dias e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13. Análise de perda de massa das amostras que passaram por deposição polimérica para avaliação da efetividade contra a corrosão.

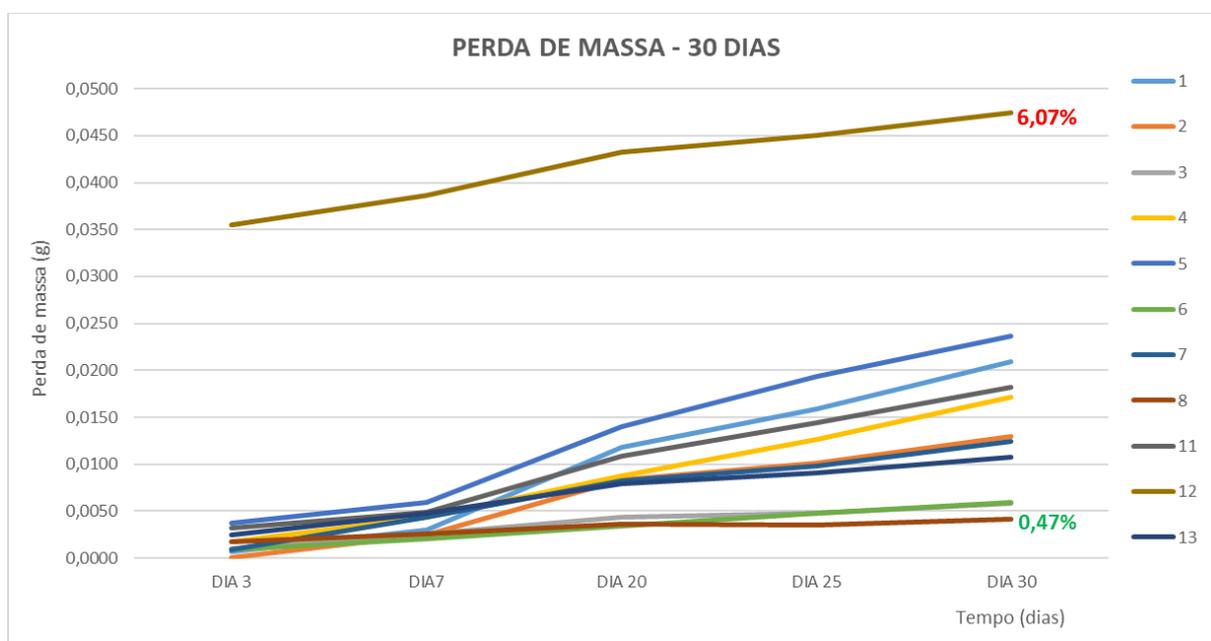
PERDA DE MASSA - 30 DIAS						
nº AMOSTRA	DIA 3	DIA7	DIA 20	DIA 25	DIA 30	PERDA DE MASSA TOTAL (g)
1	0,0007	0,0030	0,0118	0,0159	0,0209	0,0523
2	0,0001	0,0025	0,0083	0,0101	0,0129	0,0339
3	0,0010	0,0026	0,0044	0,0048	0,0058	0,0186
4	0,0017	0,0044	0,0088	0,0126	0,0171	0,0446
5	0,0037	0,0059	0,0140	0,0193	0,0236	0,0665
6	0,0009	0,0020	0,0034	0,0048	0,0059	0,0170
7	0,0009	0,0044	0,0082	0,0098	0,0124	0,0357
8	0,0017	0,0026	0,0036	0,0035	0,0041	0,0155
11	0,0032	0,0049	0,0109	0,0144	0,0182	0,0516
12	0,0355	0,0386	0,0433	0,0450	0,0475	0,2099
13	0,0025	0,0048	0,0079	0,0091	0,0107	0,0350

Fonte: A autora.

A evolução da perda de massa de cada uma das amostras é evidenciada pelo gráfico (Figura 30) que compara visualmente a diferença entre o comportamento de cada uma das amostras testadas ao longo de 30 dias de teste. Observa-se que o corpo de prova número 12 apresenta um resultado bastante divergente em comparação aos outros corpos de prova. Isto pode ser explicado em função de um descolamento do polímero, provavelmente pela perda de aderência da camada protetiva, o que é

indicado pela presença de pequenas “lascas” do polímero na solução salina corrosiva. Este deslocamento da camada protetiva não foi observado nos demais corpos de prova.

Figura 30 - Gráfico comparativo da perda de massa das amostras de chumbo, submersas em solução salina, temperatura ambiente, após 30 dias.



Fonte: A autora

Os resultados da Tabela 13 foram compilados e rearranjados por grupos de dopantes na Tabela 14. Pode-se comparar desta forma as respectivas perdas de massa de cada uma das camadas obtidas por dopante estudado. Observa-se que os resultados encontrados sugerem que há efetividade quanto a proteção contra a corrosão das amostras que tiveram deposição de polipirrol. A Tabela 14 ainda compara o mesmo dopante com os dois agentes oxidantes estudados. Os resultados sugerem que o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante, gerou menor perda de massa em todos os casos tendo uma variação que girou entre 0,49 a 1,90% de perda. O peróxido de benzoíla gerou resultados que variaram entre 0,47 e 6,07%, sendo este último um valor muito discrepante em relação aos outros, mas ainda considerado. Quando comparados ao chumbo polido (1,61%), observa-se que a maioria dos resultados foram melhores quando há a presença da camada protetiva. Para o ácido salicílico, observa-se uma perda ligeiramente superior, em comparação com o chumbo polido, para o peróxido de hidrogênio e muito superior para o peróxido de benzoíla. Este resultado pode ter ocorrido em função de um descolamento do polímero, provavelmente pela

perda de aderência da camada protetiva, o que é indicado pela presença de pequenas “lascas” do polímero na solução salina corrosiva. Isto não foi observado nos demais.

Tabela 14. Dados consolidados da análise de perda de massa agrupando por semelhança de dopantes.

n°	AMOSTRA	% perda massa
1	Chumbo polido	1,61
2	PPy + H ₂ O ₂ + sem dopante	0,99
7	PPy + Per. benzoíla + sem dopante	1,05
3	PPy + H ₂ O ₂ + H ₃ PO ₄	0,77
8	PPy + Per. benzoíla + H ₃ PO ₄	0,47
4	PPy + H ₂ O ₂ + DBSA	1,34
11	PPy + Per. benzoíla + DBSA	1,54
5	PPy + H ₂ O ₂ + ác. Salicílico	1,90
12	PPy + Per. benzoíla + ác. Salicílico	6,07
6	PPy + H ₂ O ₂ + ác. Estearíco	0,49
13	PPy + Per. benzoíla + ác. Estearíco	1,01

Fonte: A autora.

7 ANÁLISE GERAL DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

Para as amostras do metal substrato (liga de chumbo) que passaram pela deposição química do polímero condutor polipirrol utilizou-se o cálculo da eficiência da proteção à corrosão com os dados obtidos pelas curvas de Tafel (j_{corr}), seguindo a Equação de Eficiência da Proteção [3] (YEH *et al.*, 2008):

$$Eficiência\ da\ proteção\ (\%) = \left[\frac{(j_{corr} - j_{corrPPy})}{j_{corr}} \right] \times 100 \quad [3]$$

Os valores obtidos de j_{corr} e $j_{corrPPy}$ são respectivamente os valores de densidade de corrente de corrosão sem a deposição do polímero e com a deposição do polímero polipirrol (PPy).

Alguns fatores podem explicar a proteção contra corrosão oferecida pelo PPy. No caso da liga de chumbo a oxidação, mesmo após o tratamento mecânico dado com o polimento, é muito rápida e após o polimento, forma-se rapidamente uma película de cor cinza escuro, resultado da oxidação do chumbo. Com a deposição do polímero, esta camada de óxido age na interface entre o metal e o polímero, mantendo o metal em seu estado passivo, reduzindo a atividade de reação com o meio corrosivo. Outro mecanismo que explica a eficiência de proteção é a formação da barreira física do polímero sobre o metal, impedindo o contato e até mesmo a penetração de agentes oxidantes ou íons agressivos que ocasionem a corrosão do metal substrato (LEI, 2014).

A análise geral relativa ao estudo dos parâmetros eletroquímicos obtidos por meio das análises de voltametria cíclica e potencial de circuito aberto (Tabelas 10 e 11) estão consolidadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados obtidos com as análises realizadas.

<i>Design of Experiments - DOE</i>							
n° amostra	Substrato metálico	Polímero condutor	Agente oxidante	Dopante	$E_{\text{Corrosão}}$ (V)	j_{corr} (mA.cm ⁻²)	Eficiência da proteção(%)
1			Chumbo polido	-	-0,6670	0,1205	NA
2				-	-0,7422	0,0279	76,87
3			Peróxido de	H ₃ PO ₄	-0,5044	0,0134	88,85
4			Hidrogênio	DBSA	-0,7201	0,0048	96,01
5				Ácido salicílico	-0,6969	0,0548	54,53
6	Pb	PPy		Ácido esteárico	-0,6924	0,0186	84,55
			Chumbo polido		-0,6670	0,1205	NA
7				-	-0,5533	0,2510	**
8			Peróxido de	H ₃ PO ₄ + oxid.*	-0,2821	0,0071	94,08
11			Benzofila	DBSA	-0,5146	0,0696	42,22
12				Ácido salicílico	-0,5401	0,0502	58,31
13				Ácido esteárico	-0,5803	0,1093	9,29

**

Fonte: A autora.

A amostra 7, que é referente a deposição polimérica com o agente oxidante peróxido de benzoíla sem dopante, apresentou uma densidade de corrente de corrosão maior do que o dobro da superfície de referência, que é o chumbo polido. Acredita-se que devido às suas características físicas, o peróxido de benzoíla pode ser incorporado ao polímero condutor formado, influenciando assim na formação e na estrutura da cadeia polimérica. Sendo assim, não foi possível calcular a eficiência da proteção para esta amostra.

A comparação destes resultados mostra claramente que os valores da eficiência de proteção à corrosão são maiores com o agente oxidante peróxido de hidrogênio. Quanto ao agente oxidante peróxido de benzoíla, o melhor resultado foi com o ácido fosfórico. Já o peróxido de benzoíla, que teve como papel principal ser o agente oxidante da reação de polimerização, aparece no meio reacional com outros compostos orgânicos. Isto pode ser explicado pelo fato de que há uma competição das cadeias aromáticas grandes das moléculas e a presença de radicais alifáticos ligados aos anéis aromáticos, sugere haver uma adsorção da molécula no polímero formado. A menor eficiência de proteção ocorreu com o ácido esteárico que devido às suas características químicas, ácido graxo saturado de cadeia longa, compete com o peróxido de benzoíla. Não está clara a interação entre a camada do óxido metálico formada pela oxidação do chumbo, a liga metálica, a camada polimérica depositada e os dopantes de suas respectivas camadas. Sugere-se que a associação entre o dopante e o óxido metálico pode interferir na eficiência da proteção. Para o peróxido de hidrogênio, de forma crescente temos a eficiência da proteção: 54,53% (ác. salicílico) < 76,87% (sem dopante) < 84,55% (ácido esteárico) < 88,85% (ácido fosfórico) < 96,01% (DBSA). Já o uso do oxidante peróxido de benzoíla apresentou a seguinte ordem: 9,29% (ácido esteárico) < 42,22% (DBSA) < 58,31% (ácido salicílico) < 94,08% (ácido fosfórico).

8 CONCLUSÕES

A polimerização química *in situ* do polímero condutor polipirrol foi possível utilizando a metodologia de deposição química com variação de agente oxidante e dopantes.

Considera-se que os resultados das deposições foram interessantes visto que não foram encontradas metodologias realizando a modificação do chumbo metálico com camada de PPy e os dopantes estudados, tornando este método útil e inédito para revestimento do chumbo metálico.

Os revestimentos foram efetivos em todas as variações de dopantes e oxidantes. As camadas de PPy são mais uniformes e finas para o dopante H_3PO_4 tanto com o peróxido de hidrogênio quanto com o peróxido de benzoíla como agentes oxidantes. As camadas encontradas são aderentes ao substrato, conforme mostrado no teste de adesividade.

A caracterização das camadas depositadas tanto quanto à morfologia, quanto por meio de análises eletroquímicas e infravermelho FTIR apresentaram resultados congruentes. O estudo da aplicação das camadas de PPy na superfície da liga de chumbo sugere que estes são capazes de proteger contra a corrosão.

O uso do oxidante peróxido de hidrogênio forneceu a seguinte ordem de eficiência de proteção:

Ácido salicílico < Sem dopante < Ácido esteárico < Ácido fosfórico < DBSA.

Já o uso do oxidante peróxido de benzoíla apresentou a seguinte ordem:

Ácido esteárico < DBSA < Ácido salicílico < Ácido fosfórico.

A mistura de dopantes volumosos, seja de cadeia alifática ou cadeia alifática associada a anel aromático, e até mesmo somente anel aromático, sem grupo a presença de ramificações longas de cadeia, afeta o nível de proteção. O agente oxidante peróxido de benzoíla associado ao dopante inorgânico H_3PO_4 , forneceu o melhor resultado para este dentre este grupo de oxidante. Para o grupo do agente oxidante peróxido de hidrogênio, o que teve melhor resultado com a associação ao dopante DBSA (cadeia longa e alifática). Há evidências de que a mistura de estruturas orgânicas, tanto do oxidante (peróxido de benzoíla) quanto do dopante, gera a formação de uma camada de polímero com mais vazios no polímero do que quando apenas uma estrutura orgânica está presente. Os resultados gerados

pelo grupo do peróxido de hidrogênio são melhores quanto à proteção, já que após a polimerização, o agente oxidante peróxido de hidrogênio não se envolve na dopagem enquanto que o peróxido de benzoíla pode ser parcialmente adsorvido durante a polimerização, como foi verificada nas análises de infravermelho.

Quanto à caracterização da rugosidade das camadas de PPy formadas os resultados sugerem que o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante gerou menor perda de massa em todos os casos tendo uma variação que girou entre 0,49 a 1,90% de perda. O peróxido de benzoíla gerou resultados que variaram entre 0,47 e 6,07%, sendo este último um valor muito discrepante em relação aos outros, mas ainda considerado.

REFERÊNCIAS

- ABREU, D. M. **Polímeros Condutores: Polipirrole**. 2014. 28f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2014.
- ATEH, D. D.; NAVSARIA, H. A.; VADGAMA, P. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 3, p. 741-752, 2006.
- ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 8 ed. New York: Oxford University Press, 2006, 1064p.
- BAKER, C. O. *et al.* Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 5, p.1510-1525, 2017. doi: 10.1039/c6cs00555a.
- BANDEIRA, R.M. *et al.* Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 2215-224, June 2017.
- BLINOVA, N.V. *et al.* Polyaniline and Polypyrrole a comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**, New York, v.43, n.6, p.2331-2341, 2007.
- BREDAS, J. L. *et al.* Polarons and bipolarons in Polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Review B**, New York, v. 30, n. 2, p. 1023-1025, 1984.
- BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v.18, n.10, p. 309-315, 1985.
- CALLISTER, W. D. J. **Ciências e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CASAS, J.S.; SORDO, J. **Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects**. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- CHO, S.H.; SONG, K.T.; LEE, J.Y. Recent Advances in Polypyrrole. In: SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. 3ª ed. New York. Taylor & Francis Group, 2007. Cap. 8, p. 261–347. ISBN 1-4200-4358-7.
- CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA IV REGIÃO. **O plástico que conduz eletricidade**. 2000. Disponível em: https://www.crq4.org.br/informativomat_714. Acesso em 12 jun. 2019.
- DE ABREU, M. M. S. P. **Polímeros condutores: fundamentos e aplicações**. 14f. LOM 3009 – Eletrônica e Instrumentação (Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena. 2010.
- DEICHMANN, V. A. F. **Síntese e caracterização de polímeros conjugados contendo grupamentos 2,2'-Bipiridina na cadeia principal**. 2010. 124f. Tese (Doutorado em

Química) – Departamento de Química do setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DINIZ, F. B. **Acumuladores de Chumbo Ácido Automotivos**, 2ª edição, 2004

FAEZ, R. *et al.* Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiação eletromagnética. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, 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.

GALLARDO, P. *et al.* Superconductivity Observation in A (CuInTe₂)_{1-x}(NbTe)_x ALLOY WITH x=0.5. **Adv. Mat. Sci. & Technology**, v. 7, p. 1-11, 2013.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GUIMARÃES, V. G. **Adsorção-dessorção de partículas neutras em sistemas com superfícies não-idênticas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2015.

HARREUS, A. L. **"Pyrrole" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. doi:10.1002/14356007.a22_453

ILZSG, **Statistic Lead and Zinc**. 2019. Disponível em: http://www.ilzsg.org/pages/document/p1/list.aspx?from=3&ff_aa_name=XXcolead Acesso em 04/Jun/2019.

KHAN, A. A.; HUSSAIN, R.; BAIG, U. DC Electrical conductivity and rate of ammonia vapour-sensing performance of synthetic Polypyrrole-zirconium (IV) phosphate cation exchange nanocomposite. **International Journal of Industrial Chemistry**, v, 8, n. 2, p. 57-173, 2017. DOI 10.1007/s40090-017-0118-z

KIM, S. *et al.* Electrochemical deposition of conductive and adhesive Polypyrrole-dopamine films. **Sci. Rep.**, South Korea, v. 6, p. 30475, 2016. doi:10.1038/srep30475.

KREUSCH, M. A. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. 2005. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

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

LIMA, P. H. *et al.* Polímeros condutores com propriedades eletrocromicas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 1, 2018. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/645/440>. Acesso em: 5 out. 2019.

LIU, Y., *et al.* Facile Synthesis of polypyrrole coated copper nanowires: a new concept to engineered core-shell structures. **Chem Comm.**, v. 48, n.20, p. 2621-2623, 2012.

MAIA, D. J. *et al.* Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 204-215, abr. 2000.

McNEILL, R. *et al.* Electronic Conduction in Polymers. The Chemical Structure of Polypyrrole. **Aust. J. Chem.**, v. 16, n. 6, p. 1056-1075, 1963.

MEDEIROS, E. S. *et al.* Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, PB, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/940002/1/Usodepolimeroscondutoresemsensores.ParteIIntroducaoaospolimeroscondutores.pdf>. Acesso em: 3 out. 2019.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.9, p. 167-181, 2003.

NAOI, K. *et al.* Simultaneous electrochemical formation of Al₂O₃/polypyrrole layers: effect of electrolyte anion on formation process. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 20, p.3413-3421, 2000.

NOGUEIRA, F. A. R. **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. 2010. Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia). Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

PAN, L. *et al.* Review conducting Polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy storage. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 7, p. 2636-2657, 2010.

PEARSON H.A.; SCHONFELD, D.J. "Lead". In: RUDOLPH, C. D. (ed.). **Rudolph's Pediatrics**. 21st ed. New York : McGraw-Hill Professional, 2003.

REUNG-U-RAI, A. *et al.* Synthesis of highly conductive Polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 18, n. 2, p. 27-31, 2008.

SHARIFI-VIAND, A.; MAHJANI, M.G.; JAFARIAN, M. Investigation of anomalous diffusion and multifractal dimensions in Polypyrrole film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 671. p. 51–57, 2012.

SILVA, E. M. F. **Influência da concentração de dopantes na deposição química in situ de polipirrol sobre superfícies de cobre**. UNIVAP, (Dissertação em processamento de materiais), São José dos Campos, 2018.

SILVA, W. J. **Transistores Híbridos com Base Pseudo-Metálica Quimicamente Depositada**. 2009. Tese (doutorado) Universidade Federal do Parana, Curitiba, 2009. Disponível em: <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/tese/030.pdf> Acesso em 5 ago. 2019.

SKOTHEIM, T. A., REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting polymers: conjugated polymers theory, synthesis, properties and characterization**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.

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

SOUSA, M.C.; LIMA, J.F.; VILAR, E.O. **Avaliação da taxa de corrosão em placas de chumbo de baterias automotivas**. In: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM CIÊNCIAS (CONAPESC), 1., 2016, Campina Grande. **Anais...** CAMPINA GRANDE: CONAPESC, 2016.

TEIXEIRA, Juliana Ayres de A. B. **Chumbo SM_2017**. Bahia: DNPM/BA, 2017.

THORNTON, Iain; RAUTIU, Radu; BRUSH, Susan Margaret. Lead industry profile. In: __. **Lead the facts**. London: Ian Allan Printing, 2001. Disponível em: <https://www.ilalead.org/UserFiles/File/factbook/chapter4.pdf> Acesso em: 24 out. 2019.

VASQUES, C.T. *et al.* Polypyrrole-modified starch films: structural, thermal, morphological and electrical characterization. **E-Polymer**, v.10, n.1, 2010. **DOI:** <https://doi-org.ez102.periodicos.capes.gov.br/10.1515/epoly.2010.10.1.253>

VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chem. Rev.**, v. 66. p. 443–457, 1997.

WANG, Y.; NORTHWOOD, D. O. Investigation into the nucleation and growth of an electropolymerized Polypyrrole coating on a 316L stainless steel surface. **Thin Solid Films**, v.516, n. 21, p. 7427–7432, Sep. 2008.

XIAO, X.K. Development of American secondary lead industry. **Enterp. Technol. Dev.**, v.12, p. 18-20, 2012.

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.