CONFERÊNCIA PLENÁRIA
5.as JORNADAS

NOVAS FORMAS PARA A PROTECÇÃO DE METAIS: MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES COM FILMES ORGÂNICOS ULTRA-FINOS

L. M. Abrantes[(1)(*)] e A. S. Viana[(1)]

Artigo submetido em Outubro de 2008 e aceite em Janeiro de 2009

RESUMO

A utilização de polímeros electronicamente condutores no desenvolvimento de uma nova classe de revestimentos para protecção à corrosão metálica tem sido objecto de intensa investigação. Neste trabalho analisam-se os requisitos e metodologias para obter com sucesso filmes poliméricos em diferentes metais reactivos e ilustra-se o seu desempenho em meio corrosivo, incluindo resultados da nossa própria investigação. Apresenta-se uma breve revisão do uso de monocamadas auto-montadas como inibidoras da corrosão e promotoras da adesão dos filmes de polímeros electronicamente condutores. Descreve-se a concepção de revestimentos compósitos em que as moléculas constituintes daquelas camadas ultra-finas incluem como grupo reactivo terminal o mesmo monómero que o polímero a depositar e reportam-se as propriedades destes sistemas envolvendo pirrole.

Palavras Chave: *Polímeros Electronicamente Condutores, Monocamadas Auto-montadas, Funcionalização, Oxidação Anódica, Polipirrole, Protecção de Cobre*

SURFACE MODIFICATION WITH ULTRA-THIN ORGANIC FILMS - NEW ROUTES FOR METAL PROTECTION

ABSTRACT

The use of electronic conducting polymers in the development of a new class of coatings for the protection of metallic corrosion has been extensively investigated. In this work, the requirements and methodologies to obtain successful polymeric films into different reactive metals are analysed. The performance of the modified surfaces in corrosive medium is also illustrated, including results from our own research. A brief summary of the employment of self-assembled monolayers for corrosion protection purposes and as adhesion promoters of electronic conducting polymer films is presented. The construction of composite coatings, where the molecules forming the ultra-thin layer bear as terminal reactive group the same monomer as the deposited polymer is discussed, and the properties of these systems involving pyrrole are also reported.

Keywords: *Electronic Conducting Polymers, Self-assembled Monolayers, Functionalisation, Anodic Oxidation, Polypyrrole, Copper Protection*

1. INTRODUÇÃO

A condução eléctrica em materiais orgânicos e polímeros foi uma descoberta de impacto do último quarto do sec XX. Efectivamente, nos anos 70, registou-se o importante contributo de H. Shirakawa [1], encontrando um novo método de síntese do poliacetileno (PA); o esforço colaborativo daquele cientista com os grupos de A. J. Heeger e A. G. MacDiarmid [2] daria origem a uma nova classe de materiais com condutividades elevadas e bem caracterizadas, para além de outras propriedades únicas: os Polímeros Electronicamente Condutores (*Electronic Conducting Polymers*, ECP), trabalho reconhecido com o Prémio Nobel em 2000.

A condutividade intrínseca destes materiais orgânicos, geralmente formados apenas de C, H e heteroátomos como N e S, e apresentando uma estrutura de ligações simples e duplas alternadas (conjugadas), resulta da possibilidade de "perturbar" (dopar) o polímero removendo (oxidação) ou introduzindo (redução) electrões. O poliacetileno atinge condutividades comparáveis às dos metais convencionais e embora para outros polímeros bem conhecidos, e.g., poliparafenileno, politiofeno, polipirrole, polianilina, se registem valores um pouco inferiores, são suficientes para muitas aplicações [3]. Uma característica única e ainda mais importante é a variabilidade da condutibilidade destes materiais, que podem ser convertidos reversivelmente entre as formas condutora e neutra.

A preparação dos ECP pode realizar-se por via química ou electroquímica, sendo esta a mais utilizada dado que permite elevado controlo da síntese e excelente definição do estado de oxidação do material. Em geral, o passo inicial é a oxidação do

(1) Centro de Química e Bioquímica, Dep. de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa
(*) A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: luisa.abrantes@fc.ul.pt

monómero; o passo de propagação, em que o radical catião reage com outro ou com o monómero, assegura a formação do polímero. Depende da natureza do monómero e das condições de polimerização, estes dois passos ocorrerem em solução (como no caso do tiofeno) e os oligómeros formados, ao atingirem dado comprimento depositarem no eléctrodo, ou na superfície do eléctrodo (como se verifica com o pirrole) sucedendo nucleação e crescimento da cadeia polimérica. A natureza dos passos envolvidos na polimerização fundamenta o reconhecido consórcio da electroquímica com os ECP.

As propriedades únicas destes materiais justificam o interesse que têm merecido de investigadores de vários sectores da comunidade científica. Para além da reversibilidade da dopagem, outra importante característica decorre da criação de níveis de energia no hiato interbandas associada ao processo de dopagem (aceitando recorrer ao modelo de bandas de energia comum na descrição dos semicondutores), pois vai corresponder à possibilidade de diferentes transições electrónicas e, assim, à capacidade dos ECP apresentarem uma variedade de cores. Esta espectacular propriedade fundamenta a detecção cromática de processos de transferência de carga em sistemas envolvendo ECP. Igualmente interessante é a facilidade de funcionalizar os monómeros, sem prejuízo da polimerização. A funcionalização por uma molécula específica pode dar-se em diferentes locais do monómero e, ainda através do processo de dopagem (que implica a inserção de espécies iónicas para manter a electroneutralidade do material).

Os ECP constituem, assim, uma das áreas de maior actividade de investigação em electroquímica, quer de carácter fundamental quer visando as potenciais aplicações dos ECP, que abrangem um largo domínio [4-6] e incluem a protecção à corrosão.

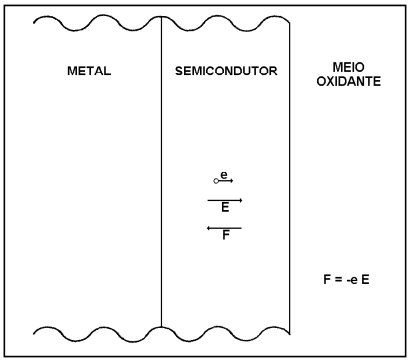
2. FORMAÇÃO DE FILMES DE ECP EM METAIS OXIDÁVEIS

2.1 Princípios dos revestimentos anti-corrosão de ECP

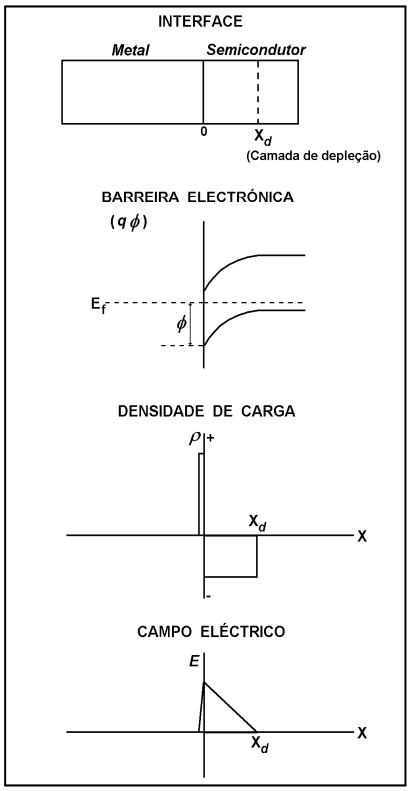
Qualquer desenvolvimento de revestimentos anti-corrosão alternativos aos métodos geralmente empregues na protecção contra a corrosão de metais deve visar a resolução dos problemas que a utilização destes tem revelado. Assim, deve abordar os aspectos associados a (i) defeitos/poros e difusão lenta do agente oxidante para a superfície do metal, assunto não resolvido pelos revestimentos simples com vernizes, tintas, resinas, etc., nem pelos obtidos por conversão química da superfície do metal; (ii) questões ambientais, nomeadamente o abandono de formulações envolvendo cromatos, largamente utilizadas e bem sucedidas na protecção do alumínio; (iii) custo e (iv) facilidade de aplicação, não contemplada pelos eficientes métodos tradicionais de protecção catódica ou anódica.

O desempenho dos revestimentos anti-corrosão de ECP (considerando ECPs tipo *p* na forma dopada), pode interpretar-se considerando que o polímero serve como um oxidante *in situ* (ou protector anódico) [7]. Oxidando a superfície do metal com que está em contacto, o ECP reduz-se; a sua re-oxidação pelo ambiente auto-sustenta a capacidade do revestimento para a protecção contra a corrosão do metal. Esta simples visão teórica implica harmonia entre os potenciais de circuito aberto do polímero no ambiente corrosivo e os níveis de Fermi da superfície do metal e não contempla outras situações eficazes verificadas com revestimentos de ECP não dopados.

Uma interpretação teórica mais rigorosa baseia-se em aplicar aos ECPs as conclusões de estudos conduzidos com interfaces metal/semicondutor (SC) [8,9]. Os revestimentos SCs em metais propiciam uma barreira electrónica através da força, que se opõe à tranferência de electrões do metal para as espécies oxidantes do ambiente, criada pelo campo eléctrico resultante das camadas de espaço de carga interfacial (figura 1). Na interface M/SC ocorre o encurvamento das bandas do SC; o campo eléctrico intrinseco é semelhante ao aplicado na protecção catódica de metais e estende-se através de pequenos defeitos ou poros facultando protecção até uma dimensão de 250 μm [7-10].



a



b

Fig. 1 – Esquema da interface M/SC (ou ECP), ilustrando (a) a barreira à corrosão electrónica intrínseca gerada pelo SC e (b) o encurvamento de bandas e o desenvolvimento do espaço de carga e barreira electrónica à corrosão (adaptado de [8]).

Este efeito, igualmente aplicável às interfaces metal/ECP, tem a vantagem de oferecer uma base electrónica para a protecção à corrosão, em vez de mera barreira física ou química originada pelos revestimentos convencionais. Acrescem o baixo custo e a facilidade de preparação dos ECPs, além da compatibilização com os aspectos ambientais.

A boa resistência à corrosão revelada por camadas de polianilina sobre ferro [10] e aço inox 410 e 430 [11] estão na origem de inúmeros outros trabalhos de investigação e registo de patentes. Nestes estudos, revestimentos de polianilina (PAni), polipirrole (PPy) e politiofeno (PTh) e seus derivados são os mais usados [12-14], e o aço macio parece ser o substrato favorito. No entanto, também se tem considerado o recobrimento de outros metais, tais como alumínio, cobre e titânio [6,15,16].

2.2 Metodologias

Como já referido, tanto a electropolimerização como a oxidação química do respectivo monómero podem ser utilizadas para obter uma camada de ECP num dado substrato. Há, também, o recurso a soluções formuladas a partir de polímeros, solúveis quando se usam monómeros adequadamente substituídos (e.g. alquilsulfonados), mas neste caso os revestimentos são de ECPs não dopados (a grande maioria dos ECP dopados são insolúveis) e carecem de posterior tratamento, seja por imersão em solução concentrada em dopante, seja electroquimicamente. De mencionar, ainda, é a possível utilização de suspensões coloidais de ECP dopados.

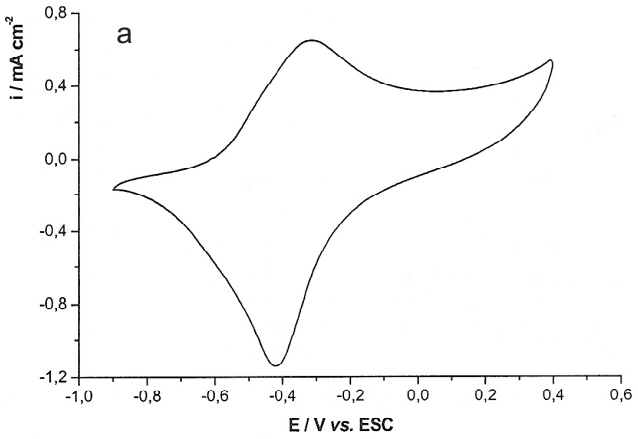
A preparação dos revestimentos por electrodeposição oferece vantagem pois origina filmes homogéneos e não requer as operações adicionais da via química, para extrair o ECP da solução de monómero/oxidante/solvente. Para além do simples controlo dos parâmetros operativos, permite, ainda, o acoplamento de outras técnicas espectroscópicas (IV, Raman) ou ópticas (elipsometria) de caracterização *in situ* do filme em formação. No entanto, para que a electrosíntese de filmes de ECP em metais oxidáveis seja bem sucedida, é necessário adequar as condições operativas, i.e., evitar que a dissolução do metal ocorra em simultâneo com a oxidação do monómero. Para tal a solução electrolítica deverá ser formulada de modo a que, ao potencial necessário à polimerização, se promova uma passivação parcial do metal base. Naturalmente, os parâmetros operativos dependem muito da natureza do metal a revestir e, apesar dos esforços que a extensa bibliografia sobre o assunto reflecte, são relativamente poucos os meios onde o compromisso entre a passivação parcial do substrato e a electropolimerização é conseguido [17-20].

Para o caso do cobre, a electrodeposição de filmes de polipirrole é possível a partir de soluções aquosas contendo aniões salicilato. Tal deve-se ao comportamento electroquímico do metal naquele meio, atingindo-se a passivação parcial do metal com a formação de um filme misto constituído por CuO e complexos de salicilato de cobre(II) que não inibe o processo de electropolimerização [21,22]. A semelhança das curvas voltamétricas que caracterizam a resposta redox de filmes de polipirrole em substratos de cobre (figura 2a) e platina (figura 2b) nas mesmas condições de síntese, indica que o processo de electropolimerização não é influenciado, de forma significativa, pela natureza do substrato.

Na prevenção à corrosão usando filmes de ECP, uma estratégia recente consiste na incorporação de aniões inibidores no polímero, tal como reportado para revestimentos de aço macio e zinco com PPy contendo iões molibdato ou 3-nitrosalicilato [24].

As técnicas electroquímicas são, obviamente, as de mais ampla utilização nos testes de comportamento à corrosão dos metais revestidos com ECPs, realçando-se o traçado de curvas de polarização, ou gráficos de Tafel, como os presentes na figura 3. A espectroscopia de impedância electroquímica revela-se particularmente útil no estudo de revestimentos de elevada resistência (polímeros não dopados).

Medidas de potencial de circuito aberto (E_{CA}), são em geral, recurso para obter informação preliminar de forma rápida. No entanto, foi essa a base usada por Ahmad e MacDiarmid [7] para reportarem as regras da selecção do ECP para a protecção à corrosão do aço: (i) o domínio de potencial para a passivação do metal deve ser medido no ambiente corrosivo em que se prevê a utilização; (ii) no mesmo meio, o E_{CA} do filme de ECP selecionado deve ser um pouco mais positivo do que o potencial mínimo de passivação do metal; (iii) se o E_{CA} do ECP for inferior a 0,4 V *vs* ESC, resulta um benefício adicional, pois o filme, se reduzido pelo metal, será re-oxidado pelo ar; (iv) se o E_{CA} do ECP for superior a 0,4 V *vs* ESC, o filme só protegerá o metal enquanto não se encontrar completamente reduzido.



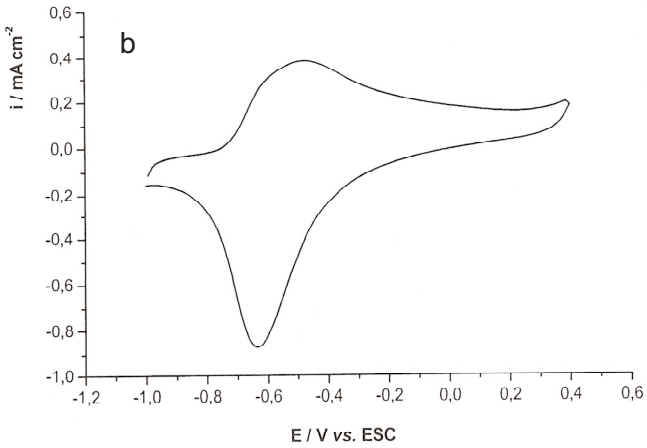


Fig. 2 – Comportamento redox em salicilato de sódio 1 M (50 mV s^{-1}) de filmes de polipirrole depositados em Cu (a) e em Pt (b) [23].

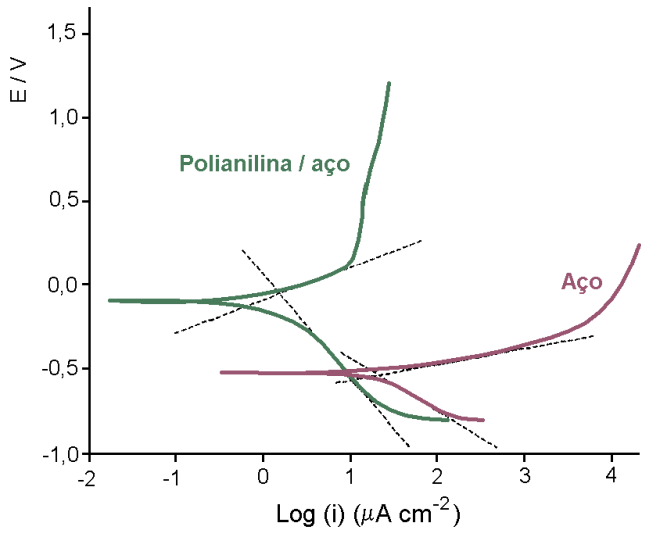


Fig. 3 – Gráficos de Tafel (potencial *vs* log corrente) para o aço recoberto por PAni e para o metal nu em 3% NaCl (adaptado de [25]).

Outros métodos incluem ensaios em câmara de nevoeiro salino, sendo os resultados sujeitos às normas ASTM e testes rápidos de perda de peso após imersão em solução agressiva.

Importantes são também os testes de adesão do revestimento polimérico ao metal base, executados segundo normas bem definidas. Nalguns casos, como aços inox revestidos por PAni, a adesão melhora se o substrato for pré-tratado (com ácido fosfórico, por exemplo). A aderência dos filmes, tal como a eficácia na protecção contra a corrosão, tem sido associada à efectiva remoção de óxidos superficiais e interfaciais do substrato [26]. Também no caso dos revestimentos de Cu com PPy, acima referido, ocorre uma perda de adesão, logo que submetidos a potenciais catódicos inferiores a -0,5 V *vs.* ESC, contrariamente ao que sucede quando a Pt é usada como substrato; tal resulta da remoção catódica de camadas intermédias mistas de óxidos de cobre e complexos de salicilato, suporte físico da película polimérica [22].

3. MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS COMO INIBIDORAS DE CORROSÃO E PROMOTORAS DE ADESÃO DE FILMES DE ECP

3.1 Breve revisão introdutória

O trabalho pioneiro de Allara e Nuzzo [27] abriu caminho para os inúmeros estudos de monocamadas auto-montadas (*Self-Assembled Monolayers*, SAMs) e multicamadas de compostos orgânicos em superfícies, que se devem principalmente à grande versatilidade, fácil preparação e elevada organização destas estruturas. As propriedades das SAMs tornam-nas bastante atractivas para o desenvolvimento de materiais avançados com aplicação em áreas diversas, tais como nano/microelectrónica, biosensores, electrocatálise [28,29]. Dentro dos vários sistemas conhecidos de auto-montagem, a adsorção de derivados de enxofre (tióis, dissulfuretos, sulfuretos, ditiolanos, etc.) em ouro tem sido o mais investigado, devido à forte afinidade entre o enxofre e o ouro e à estabilidade química característica deste metal nobre. No entanto, mais recentemente, têm surgido estudos que visam a utilização das SAMs em metais oxidáveis, como por exemplo prata, cobre, alumínio, zinco e ferro, como inibidores de corrosão [30-32], lubrificantes [33] e promotores de adesão [34]. No contexto da protecção contra a corrosão, têm sido utilizados vários tipos de moléculas, contendo diferentes grupos específicos para a adsorção, nomeadamente ácidos alquilfosfónicos e fosfóricos em alumínio [34], ácido hidroxâmico em aço carbono [35], e tioureia [36], alcanotióis [30,37,38], dissulfuretos de alquilo, selenetos e disselenetos de alquilo [39] sobretudo em superfícies de cobre. Com o intuito de aumentar a hidrofobicidade da monocamada e melhorar a sua acção de protecção contra a corrosão do substrato, também foram usados alcanotióis parcialmente fluoretados [39].

De acordo com o reportado na literatura, a obtenção de interfaces controláveis formadas por monocamadas empacotadas e sem defeitos em metais comuns, exige que estes estejam isentos de óxidos quando se imergem na solução de deposição da monocamada, para evitar que ocorra a oxidação de tiolatos a sulfonatos e/ou sulfinatos, enfraquecendo a ligação enxofre-metal [39]; têm, pois, sido explorados diversos pré-tratamentos electroquímicos específicos para a remoção de óxidos [37]. Contudo, entre os vários metais oxidáveis, o cobre parece ser excepção, dado que existem vários estudos bem sucedidos de modificação da sua superfície, conduzidos sem pré-tratamento [30,39]. Este comportamento pode explicar-se pela redução dos óxidos de cobre pelos adsorbatos, nomeadamente tióis ou selenóis.

Laibinis e Withesides [40] demonstraram que os alcanotióis adsorvem no cobre formando monocamadas compactas e organizadas e que a velocidade de oxidação de Cu a Cu(II) e de tiolato a sulfonato, devido à presença de oxigénio atmosférico, é consideravelmente reduzida com o aumento do tamanho da cadeia alquílica. Aramaki *et al.* [37,38] também provaram que, depositando primeiro uma SAM de hidroxiundecanotiol e fazendo reagir de imediato os grupos OH com octadecil triclorosilano, é possível obter uma protecção eficaz do cobre. Esta bicamada, inibindo tanto a redução do O_2 como a oxidação do Cu em solução, revelou proteger o metal da corrosão atmosférica (em ambiente interior) por cerca de um ano.

Relativamente ao desempenho das SAMs como inibidoras da corrosão, é frequente a caracterização das superfícies de metais comuns assim modificadas por medições de ângulo de contacto, para averiguar a hidrofobicidade, e por recurso a espectroscopia de impedância electroquímica, voltametria ou curvas de polarização para avaliar as propriedades de protecção ao substrato metálico. O desvio do potencial de corrosão para valores mais positivos relativamente ao do metal, acompanhado por um decréscimo significativo das correntes anódicas, resultantes da dissolução do metal, reflectem uma protecção eficaz da superfície modificada à corrosão [35].

3.2 Auto-montagem de sistemas polimerogénicos

Com o objectivo de aumentar a aderência e durabilidade das SAMs, Kim *et al.* [41] investigaram a estabilidade química, electroquímica e térmica de monocamadas de alcanotióis contendo grupos carboxílicos terminais e diacetilenos em ouro, fotopolimerizáveis por UV. As moléculas adsorvidas podem ser polimerizadas num plano paralelo à superfície, manifestando maior estabilidade e melhor bloqueio à tranferência electrónica do que monocamadas equivalentes não polimerizáveis.

Tem recebido particular atenção a polimerização electroquímica de SAMs constituídas por compostos heteroaromáticos. Em geral, como se ilustra na figura 4, o monómero percursor é imobilizado *via* uma cadeia alquilo e a subsequente oxidação electroquímica pode conduzir a filmes bi-dimensionais ligados à superfície metálica [42]. Estas camadas poliméricas mostram-se estáveis e não são deslocáveis por ferrocenilalcano tióis, contrariamente ao que sucede com as monocamadas monoméricas.

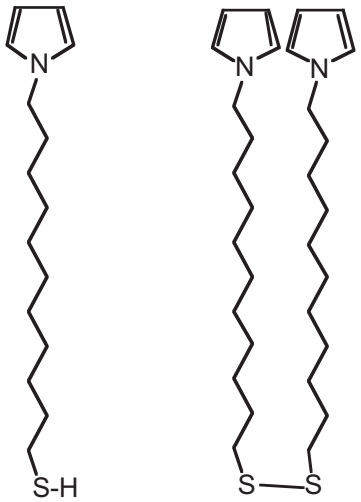


Fig. 4 – Exemplos de compostos para a formação de monocamadas polimerizáveis.

A modificação de superfícies metálicas por auto-montagem de sistemas polimerogénicos tem também sido usada para o crescimento de ECPs por oxidação electroquímica de monómeros provenientes da solução electrolítica. Vários estudos demonstram que os filmes assim obtidos são mais uniformes e compactos do que os obtidos directamente no metal [43-45]. Tal tem sido atribuído [43] às unidades monoméricas da monocamada se constituirem como grande número de locais de nucleação, favorecendo uma polimerização regular, e uma deposição por camadas. Esta interpretação assenta em diversas evidências, designadamente a relação linear entre a massa de polímero depositado e a carga eléctrica consumida, obtida por microbalança electroquímica de cristal de quartzo, durante o crescimento do polipirrole numa SAM com pirrole como grupo terminal [46], ou o crescimento preferencial da polianilina nos domínios de aminotiofenol, quando a electrodeposição do polímero ocorre em monocamadas mistas de octadecanotiol e p-aminotiofenol [47].

Observa-se, também, um aumento da aderência dos filmes poliméricos quando formados sobre as SAMs funcionalizadas. Poli(3etilpirrole), crescido sobre monocamadas terminadas em pirrole [43] em ouro, só é removível por abrasão mecânica, enquanto que aquelas camadas poliméricas depositadas directamente no ouro se mostram pouco aderentes. Admite-se que um acoplamento covalente entre os radicais catião gerados electroquimicamente (a 740 mV *vs.* ESC) e o 3etilpirrole (o respectivo radical catião forma-se a ~ 900 mV *vs.* ESC), é responsável pela forte ligação entre o polímero e a superfície base.

Grande parte dos trabalhos publicados relativos à auto-montagem de sistemas polimerogénicos considera o ouro como superfície de eléctrodo. Contudo, o crescente interesse tem conduzido, mais recentemente, a estudos envolvendo outros substratos tais como Si/SiO_2 [48] e níquel [49], focando propriedades para a inibição da corrosão, designadamente de derivados do pirrole em NaCl.

4. SUPERFÍCIES DE COBRE MODIFICADAS COM MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS E POLIPIRROLE

Para investigar o contributo das SAMs para a aderência e protecção à corrosão conferida por filmes de ECP, procedeu-se à modificação de superfícies de cobre com os compostos representados na figura 5, i.e., por adsorção de monocamadas funcionalizadas com pirrole (composto 1) ou simples de alcanotiol (composto 2), antes da deposição potenciostática de filmes de PPy.

O composto 1, especialmente sintetizado [50], contém duas funcionalidades relevantes no contexto deste trabalho: o anel ditiolano que, dispondo de dois átomos de enxofre, deve estabelecer uma ligação mais forte com a superfíce, à semelhança do observado em superfícies de ouro [51]; o grupo terminal pirrole que pode participar na subsequente electropolimerização.

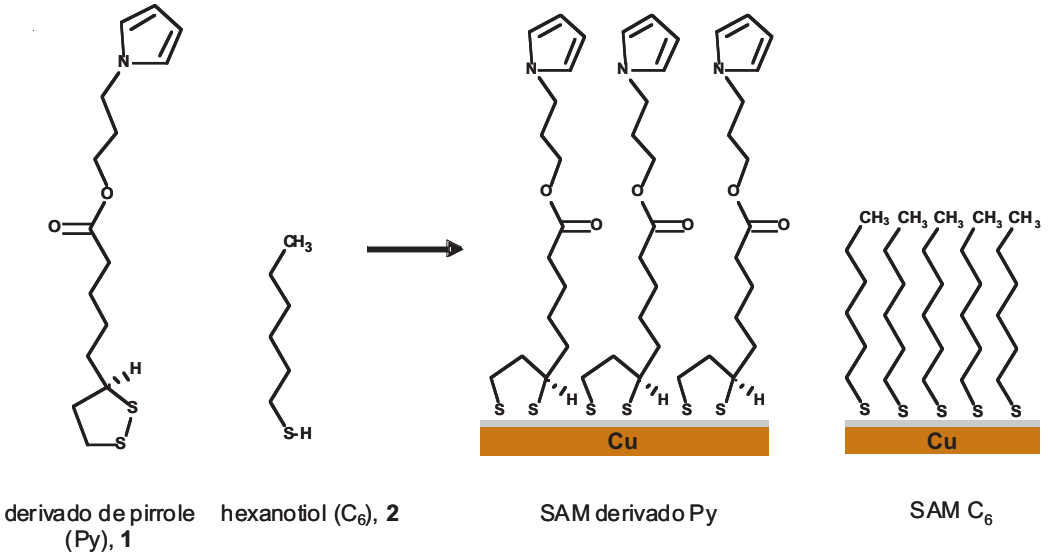


Fig. 5 – Compostos utilizados na formação de SAMs e sua provável organização após imobilização em superfícies de cobre.

Os substratos de cobre foram polidos até acabamento espelhado da superfície e mergulhados durante 20 h em solução etanólica do derivado 1 ou de hexanotiol. Após lavagem e secagem sob fluxo de azoto, caracterizaram-se as superfícies modificadas.

O comportamento electroquímico em 0,1 M NaOH, ilustrado na figura 6, mostra que, nos eléctrodos modificados com as SAMs, os conhecidos processos de oxidação e redução do cobre no mesmo meio [52] são claramente inibidos, revelando a efectiva imobilização dos compostos 1 e 2. Os picos de corrente correspondentes à redução dos óxidos de cobre, que ocorrem a ~ – 0,420 e – 0,770 V no cobre nu, só são detectáveis após a desadsorção redutiva das monocamadas, i.e., a – 1,026 e – 1,150 V para as SAMs de derivado do pirrole e de hexanotiol, respectivamente. Como seria de esperar, quando o limite negativo da janela de potencial se estende a estes valores no primeiro ciclo, os eléctrodos modificados apresentam um comportamento semelhante ao cobre polido em ciclos subsequentes.

A figura 7 apresenta os transientes de corrente registados para a deposição potenciostática (0,6 V vs ESC) de PPy, directamente em cobre e sobre cobre modificado com a monocamada do composto 1, utilizando solução 1 M em salicilato de sódio e com 0,5 M de pirrole; na electropolimerização consumiram-se cargas muito próximas, 55 e 57 mC cm^{-2}, respectivamente. Os revestimentos assim obtidos foram caracterizados por Microscopia de Força Atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM; Multimode Microscope, Nanoscope IIIa, Digital Instruments, Veeco) e, como se pode observar nas imagens da figura 8, ambas as superfícies revelam a estrutura globular típica de filmes de polipirrole [53].

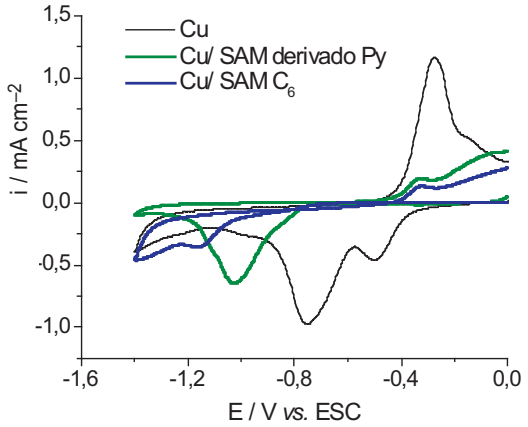


Fig. 6 – Voltamogramas cíclicos para o cobre nu e modificado com SAMs dos compostos 1 e 2, em 0,1 M NaOH; υ = 50 mV/s.

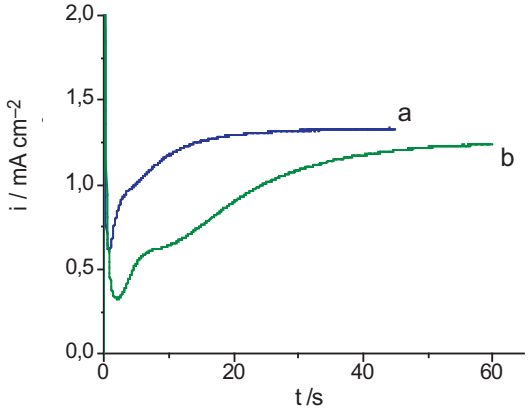


Fig. 7 – Transientes de corrente registados durante o crescimento potenciostático de polipirrole sobre cobre (a) e cobre modificado com uma SAM funcionalizada com pirrole (b), a partir de um solução 0,5 M de pirrole em salicilato de sódio.

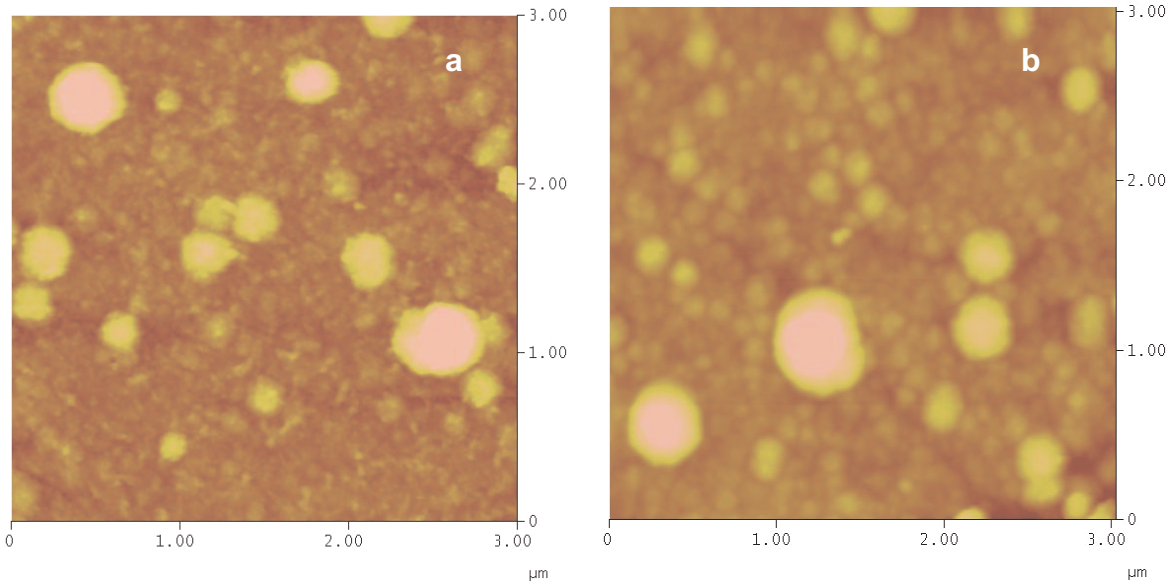


Fig. 8 – Imagens de AFM obtidas em modo *Tapping* para os eléctrodos modificados Cu/PPy (a) e Cu /SAM derivado Py /PPy (b) (z=150 nm).

A evolução ao longo de 1h do potencial de circuito aberto dos eléctrodos assim modificados, em solução 0,5 M em cloreto de sódio, figura 9, já denota o efeito da presença dos revestimentos poliméricos finos na protecção à corrosão do cobre, traduzido pelo aumento do valor de E_{CA}. Esta acção, ainda mais acentuada quando o sistema contempla a prévia adsorção da

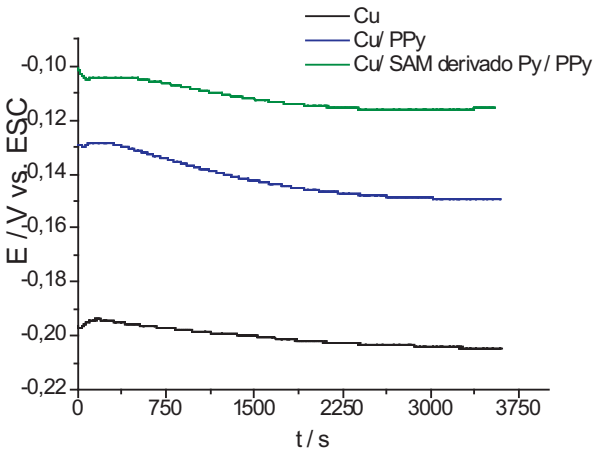


Fig. 9 – Variação do potencial de circuito aberto do cobre; cobre revestido por filme fino de polipirrole e por filme de polipirrole formado sosbre uma SAM funcionalizada com pirrole, em 0,5 M NaCl.

monocamada, é confirmada pelo registo a 0,166 mV s^{-1}, das curvas de polarização num intervalo de 250 mV em torno do potencial de circuito aberto, figura 10. Os dados obtidos nestes ensaios, compilados na Tabela 1, revelam um desvio significativo, para valores positivos, dos potenciais de corrosão, E_{corr}, quando os eléctrodos modificados são comparados com a superfície de cobre nu. Da análise das correntes anódicas, a dado potencial de oxidação, também se verifica que as superfícies revestidas com PPy e, especialmente, aquela em que se incluíu a SAM, se oxidam a valores inferiores aos do metal.

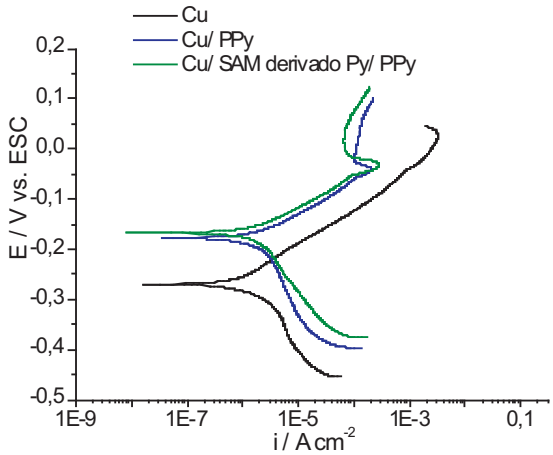


Fig. 10 – Curvas de polarização obtidas para o cobre não tratado e revestido com PPy em 0,5 M NaCl.

Tabela 1

Potenciais de circuito aberto (E_{CA}) após 1 h de imersão e potenciais de corrosão (E_{corr}) e valores de corrente retirados das representações de Tafel.

	E_{CA} / V	E_{corr} / V	i /(A cm^{-2}) a – 0,075 V
Cu	-0,204	-0,268	4,37 x 10^{-4}
Cu/ PPy	-0,149	-0,180	7,02 x 10^{-5}
Cu/ SAM derivado Py/ PPy	-0,115	-0,169	4,83 x 10^{-5}

A vantagem na utilização das SAMs funcionalizadas estende-se também à aderência dos filmes poliméricos. Os respectivos revestimentos, tal-qual formados e após os testes em solução de NaCl, só são removíveis da superfície do cobre por forte abrasão, enquanto que a adesão das películas de PPy depositadas directamente no metal se mostra altamente dependente do valor de potencial a que é sujeito.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora a maior parte dos estudos que se têm dedicado ao crescimento de ECPs sobre SAMs utilizem o ouro como substrato e visem a caracterização dos sistemas e dos processos inerentes à sua formação, a associação daquelas duas formas para a modificação de superfícies abre várias perpectivas de aplicação.

Na preparação de revestimentos de metais oxidáveis, a utilização de compostos ditiolados contendo monómeros aromáticos, neste caso o Py, para obter monocamadas em superfícies de cobre, e o seu uso com sucesso no crescimento de filmes poliméricos, é um dos primeiros exemplos da utilização daquela metodologia para o combate à corrosão. Os novos dados presentes neste trabalho, designadamente os que respeitam valores de potencial e de velocidade de corrosão do cobre assim revestido, em ambiente salino, são de natureza exploratória; sem dúvida, justificam optimização e fundamentam o interesse em desenvolver este recente domínio de investigação.

AGRADECIMENTOS

Ao CRUP/DAAD, Acção de Cooperação Bilateral A-1/06 e à estudante Nina Heidary pela colaboração nos ensaios envolvendo monocamadas auto-montadas.

REFERÊNCIAS

[1] T. ITO, H. SHIRAKAWA and S. IKEDA, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edu*, 12, 11 (1974).
[2] C. K. CHIANG *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 39,1089 (1977).
[3] G. INZELT *et al., Electrochim. Acta*, 45, 2403 (2000).
[4] W. KUTNER *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 70, 1301 (1998).
[5] S. BIALLOZOR and A. KUPNIEWSKA, *Synth. Met.*, 155, 443 (2005).
[6] A. RAMANAVICIUS, A. RAMANAVICIENE and A. MALINAUSKAS, *Electrochim. Acta*, 51, 6025 (2006).
[7] N. AHMAD and A. G. MACDIARMID, *Synth. Met.*, 78, 103 (1998).
[8] F. C. JAIN *et al.*, *Corrosion*, 42, 700 (1986).
[9] F. C. JAIN (Corrosion Prevention in Metals using Layered Semiconductor/Insulator Structures Forming an Interfacial Electronic Barrier), *in* Adhesive, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environments (L. H. Lee ed.) Plenum Publishing Corp., New York, USA, p. 381 (1988).
[10] G. MENGOLI, *J. Appl. Poly. Sci.*, 28, 1125 (1983).
[11] D. W. DeBERRY, *J. Electrochem. Soc.*, 1022 (1985).
[12] B. WESSLING, *Adv. Mater.,* 6, 226 (1994).
[13] D. TALLMAN *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, 6, 73 (2002).
[14] B. PALYS and P. CELUCH, *Electrochim. Acta*, 51, 4115 (2006).
[15] J. RONCALI, *Chem. Rev.*, 92, 711 (1992).

[16] G. M. SPINKS *et al*., *J. Solid State Electrochem.*, 6, 85 (2002).
[17] C. A. FERREIRA *et al*., *J. Appl. Electrochem.*, 29, 259 (1999).
[18] V. T. TRUONG *et al*., *Synth. Met.*, 110, 7 (2000).
[19] R. RAJAGOPALAN and J. O. IROH, *Electrochim. Acta*, 46, 2443 (2001).
[20] H. WATANABE, T. KITAMURA and K. HOSHINO, *Electrochem. Solid State Lett*., 6, D1 (2003).
[21] A. C. CASCALHEIRA *et al*., *Electrochim. Acta,* 48, 2523 (2003).
[22] A. C. CASCALHEIRA and L. M. ABRANTES, *Corros. Prot. Mater.*, 27 (1), 6 (2008).
[23] A. C. CASCALHEIRA, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa (2004).
[24] G. PALIWODA *et al*., *Solid State Electrochem.*, 10, 730 (2006).
[25] D. TALLMAN, Y. PAE and G. P. BIERWAGEN, *Corrosion*, 55, 779 (1999).
[26] M. FAHLMAN, S. JASTY and A. J. EPSTEIN, *Synth. Met.*, 85, 1323 (1997).
[27] R. G. NUZZO and D. L. ALLARA, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481 (1983).
[28] H. O. FINKLEA (Self-assembled Monolayers on Electrodes) *in* Encyclopedia of Analytical Chemistry (Robert A. Meyers ed.), John Willey & Sons Lda, Chichester, USA (2000).
[29] H. O. FINKLEA (Electrochemistry of Organised Monolayer of Thiols and Related Molecules on Electrodes) *in* Electroanalytical Chemistry, A series of Advances (A. J. Bard, I. Rubinstein ed.), 19, 109, Marcel Dekker, New York, USA (1996).
[30] H. RON *et al*., *J. Phys. Chem. B*, 102, 9861 (1998).
[31] Y. T. TAO, G. D. HIETPAS and D. L. ALLARA, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6724 (1996).
[32] P. G. HOERTZ *et al*., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 9763 (2008).
[33] M. CICHOMSKI, J. GROBELNY and G. CELICHOWSKI, *App. Surf. Sci.*, 254, 4273 (2008).
[34] I. MAEGE *et al*., *Prog. Org. Coat.*, 34, 1 (1998).
[35] A. ALAGTA *et al*., *Corros. Sci.*, 50, 1644 (2008).
[36] L. N. TANG and F. T. WANG, *Corros. Sci.*, 50, 1156 (2008).
[37] Y. YAMAMOTO, H. NISHIHARA and K. ARAMAKI, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 436 (1993).
[38] M. ITOH, H. NISHIHARA and K. ARAMAKI, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2018 (1994).
[39] Z. MERKHALIF *et al*., *J. Electronal. Chem.*, 618, 24 (2008).
[40] P. E. LAIBINIS and G. M. WHITESIDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 9022 (1992).
[41] T. KIM, K. C. CHAN and R. M. CROOKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 189 (1997).
[42] R. WILLICUT and ROBIN L. MCCARLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 10823 (1994).
[43] C. N. SAYRE and D. M. COLLARD, *Langmuir*, 11, 302 (1995).
[44] C. N. SAYRE and D. M. COLLARD, *Langmuir*, 13, 714 (1997).
[45] C. -G. WU, S. -C. CHIANG and C. H. WU, *Langmuir*, 18, 7473 (2002).
[46] D. B. WURM and Y.-T. KIM, *Langmuir*, 16, 4533 (2000).
[47] W. A. HAYES and C. SHANNON, *Langmuir*, 14, 1099 (1998).
[48] C. M. INTELMN *et al*., *J. Solid State Electrochem.*, 11, 1 (2006).
[49] F. LALLEMAND *et al*., *Electrochim. Acta*, 52, 4334 (2007).
[50] C. EBERLE, Tese de Doutoramento, Universidade de Bremen (2008).
[51] A. S. VIANA *et al*., *Surf. Sci.*, 601, 5062 (2007).
[52] L. M. ABRANTES *et al*., *J. Electroanal. Chem.*, 163, 209 (1984).
[53] A. C. CASCALHEIRA, A. S. VIANA and L. M. ABRANTES, *Electrochim. Acta*, 53, 5783 (2008).