

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

Felipe Ezequiel Pereira dos Santos

**Comportamento de polipirrol eletrodepositado a corrente
controlada em ligas de alumínio**

**São José dos Campos, SP
2014**

Felipe Ezequiel Pereira Santos

**COMPORTAMENTO DE POLIPIRROL ELETRODEPOSITADO A
CORRENTE CONTROLADA EM LIGAS DE ALUMÍNIO**

Dissertação de Mestrado Profissional
apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Processamento de Materiais e Catálise,
como complementação dos créditos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Processamento de Materiais e Catálise

Orientador: Prof. Dr. Liu Yao Cho

**São José dos Campos, SP
2014**

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Santos, Felipe Ezequiel Pereira dos
Comportamento de polipirrol eletrodepositado a corrente controlada em ligas de alumínio / Felipe Ezequiel Pereira dos Santos; orientador, Liu Yao Cho. - São José dos Campos, SP, 2014.
1 CD-ROM, 110 p.

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

Inclui referências

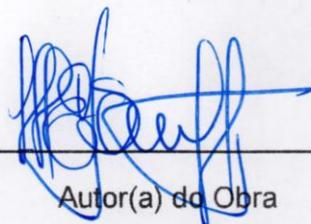
1. Processamento de Materiais e Catálise. 2. Corrosão. 3. Ligas (metalurgia). I. Cho, Liu Yao, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise. III. Título.

Eu, Felipe Ezequiel Pereira dos Santos, 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, 1 de Junho de 2015.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 06 / 08 / 2014

FELIPE EZEQUIEL PEREIRA DOS SANTOS

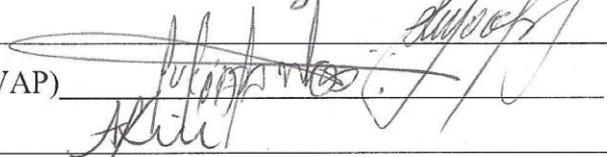
“COMPORTAMENTO DE POLIPIRROL ELETRODEPOSITADO A CORRENTE CONTROLADA EM LIGAS DE ALUMÍNIO.”

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

Prof. Dr. **RODRIGO SÁVIO PESSOA** (UNIVAP)

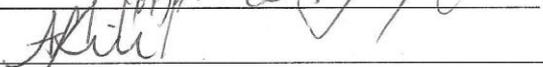


Prof. Dr. **LIU YAO CHO** (UNIVAP)



Prof^ª. Dra. **LUCIA VIEIRA SANTOS** (UNIVAP)

Prof. Dr. **ANDREA SANTOS LIU** (IFSP)



Prof^ª. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa

Diretor do IP&D – UniVap

São José dos Campos, 06 de agosto de 2014.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho as duas razões e paixões de minha vida: minha esposa Sirlene Alice e meu filho Felipe Gomes, representam meu porto seguro, sou abençoado por ter esta família maravilhosa pela qual sou verdadeiramente apaixonado.

Aos meus eternos e queridos pais (em memória) José Pereira dos Santos e Maria Luzia dos Santos, me ensinaram a vencer todas as dificuldades de minha vida e nunca desistir de meus sonhos, esta dedicatória é uma simples homenagem diante de tudo que me deram sempre terei orgulho e privilégio de ter sido filho destes dois anjos que Deus colocou em minha vida.

Agradecimentos

À Deus por fazer – me concretizar a materialização de um sonho ao finalizar esta etapa de minha vida.

Ao meu orientador e Prof. Dr. Liu Yao Cho que sempre me apoiou e demonstrou grande profissionalismo, onde pude aprender muitas lições de humildade e compreensão que levarei para o resto de minha vida.

A todos os meus amigos da Escola SENAI “Luiz Simon” de Jacareí – SP, onde tive o privilégio de conviver por mais de seis anos, ganhei a oportunidade de aprendizado profissional, pessoal e em especial ao meu amigo prof. José Carlos Mancilha, por se preocupar, ajudar e estender a mão ao próximo, os exemplos de: humildade, dedicação e profissionalismo levarei comigo para sempre.

A todos os professores do Mestrado Profissionalizante em Materiais e Catálise da UNIVAP – São José dos Campos.

"Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas"

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o comportamento da eletrodeposição de filmes de polipirrol (PPy) sobre superfícies de ligas de alumínio (2024, 7050 e 7075) em meio de acetonitrila e ácido fosfórico, pela técnica de corrente controlada. No alumínio puro 99,9% não observou-se a deposição. Os filmes de PPy eletrodepositados foram investigadas e caracterizados por: (1) Ensaio de Resistência do Filme de PPy ao ataque de íons Cl^- . Verificou-se que a natureza dos ânions desempenha um papel importante no crescimento do PPy, pois influencia o tipo de camada de óxido formada (porosa ou barreira) e altera as propriedades eletrônicas e mecânicas dos filmes poliméricos, afetando a condutividade, a estabilidade e a morfologia dos filmes de PPy. (2) EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X), as análises demonstraram que o filme formado está dopado, o ácido fosfórico está incorporado ao filme de PPy eletrodepositado. (3) MEV (Microscopia de Eletrônica de Varredura), verificou-se a morfologia do filme sobre a superfície de alumínio e suas ligas. As camadas são formadas por grãos de diferentes tamanhos, uniformes e homogêneos. Os dados obtidos foram comparados as propostas de mecanismos de reações, encontrados na literatura. O crescimento do PPy é favorecido em meio de ácido Fosfórico e por adição de maiores concentrações do monômero, o filme obtido é muito aderente e uniforme. A técnica aplicada para a eletrodeposição de filme de PPy sobre as superfícies de ligas de alumínio é economicamente viável, ecologicamente correta, apresentando baixo custo operacional e baixo impacto ambiental. Também pode proteger as ligas de alumínio contra corrosão.

Palavras-chave: Polipirrol. Corrosão. Ligas de alumínio. Acetonitrila. Ácido fosfórico

ABSTRACT

In this paper was displayed behavior of the electrodeposition films polypyrrole (PPy) on surfaces of aluminum alloys (2024, 7050 and 7075) in acetonitrile and phosphoric acid medium, applying the technique of controlled current. In 99.9% pure aluminum not observed deposition. The PPy films electrodeposited were investigated and characterized by: (1) Strength Testing of PPy film to attack by Cl⁻ ions. It was found that the nature of the anion plays an important role in the growth of PPy as it influences the type of the oxide layer formed (porous or barrier) and altering the electronic and mechanical properties of the polymer films, which affects the conductivity, the stability and morphology of PPy films. (2) EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, X-ray) analysis showed that the film formed is doped, the phosphoric acid is incorporated into the PPy film electrodeposited. (3) SEM (Scanning Electron Microscopy), there was the morphology of the film on the aluminum surface and its alloys. The layers are formed of different grain sizes, uniform and homogeneous. The data obtained from the proposed reaction mechanisms found in the literature were compared. The PPy's growth is favored means of phosphoric acid and addition of higher concentrations of the monomer, the obtained film is uniform and strongly adherent. The applied technique for the electrodeposition of PPy film on the surfaces of aluminum alloys is economically viable, environmentally friendly, has low operating costs and low environmental impact. You can also protect aluminum alloys against corrosion.

Keywords: Polypyrrole. Corrosion. Aluminum alloy. Acetonitrile. Phosphorous acid

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de polimerização do Pirrol	27
Figura 2 - Modelo esquemático da formação do Polaron e do Bipolaron para o PPy. As estruturas químicas de polipirrol em aromático neutro e formas quinóide e em polaron oxidado e formas bipolaron.....	28
Figura 3 - Mecanismo proposto para explicar a formação simultânea de camadas de Al ₂ O ₃ / PPy sobre a superfície do Alumínio	29
Figura 4 - Esquema dos processos de formação da camada de óxido de alumínio e dissolução do alumínio	30
Figura 5 - Estruturas dos filmes de PPy isolante e condutor.	30
Figura 6 - Estado neutro e oxidado do PPy.....	31
Figura 7 - Fórmula e estrutura do ácido fosfórico utilizado como eletrólito.	32
Figura 8 - Mecanismo de polimerização da acetonitrila.....	34
Figura 9 - Mecanismo de formação de compostos Carbonílicos durante o processo de superoxidação dos filmes de PPy.	35
Figura 10 - Eletrodeposição dos filmes de PPy sobre superfícies de alumínio.	37
Figura 11 - Potenciostato Modelo MQPG-01	37
Figura 12 - Eletrodo de Trabalho embutido em Teflon®.....	38
Figura 13 - Eletrodo de referência da Metrohm.....	39
Figura 14 - Eletrodo Auxiliar revestido com PVC ®.....	39
Figura 15 - Célula eletroquímica com três eletrodos: - ET: eletrodo de trabalho (preto); EA: eletrodo auxiliar (vermelho) e ER: eletrodo de referência (Amarelo)	40
Figura 16 - Célula Eletroquímica da Metrohm.....	40
Figura 17 - Eletrodeposição do PPy sobre a superfície do Al 2024 com 1,4mA	44
Figura 18 - Eletrodeposição do PPy sobre a superfície do Al 2024 com 1,2mA.....	44
Figura 19 - Eletrodeposição do PPy sobre a superfície do Al 2024 com 1,0mA.....	45
Figura 20 - Eletrodeposição do PPy sobre a superfície do Al 2024 com 0,8mA.....	45
Figura 21 - Corrente de 1,0 mA aplicada na deposição PPy em Al 2024	45
Figura 22 - Corrente de deposição polipirrol a 1,0 mA em Al 7075	45
Figura 23 - Corrente de deposição polipirrol a 1.0 mA em Al 7050	45
Figura 24 - EDS do filme de polipirrol depositado sobre a superfície do alumínio.	47
Figura 25 Polarização de superfície do alumínio 2024 com filme de PPy.	48
Figura 26 - Degradação do filme na liga de alumínio 2024	48
Figura 27 - Polarização de superfície do alumínio 7050 com filme de PPy.	48
Figura 28 - Degradação do filme na liga de alumínio 7050.	48
Figura 29 - Polarização de superfícies do alumínio 7075 polido e com filme de PPy	49
Figura 30 - Degradação do filme na liga de alumínio 7075.	49
Figura 31 - polarização de superfícies do alumínio 99% polido e com filme de PPy	49
Figura 32 - Degradação da liga de alumínio puro 99	49
Figura 33 - Polarização do PPy sobre as superfícies do alumínio e suas ligas em NaCl	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades Físicas das ligas de Alumínio	18
Tabela 2 - Propriedades Mecânicas das ligas de Alumínio.....	19
Tabela 3 - Propriedades Químicas das ligas de Alumínio	20
Tabela 4 - Reagentes Químicos.	36
Tabela 5 - Condições Experimentais das Amostras	42
Tabela 6 - Proporção em massa de substâncias encontradas nas amostras de PPy.....	46
Tabela 7 - Ensaio de corrosão de amostras de alumínio com filme de PPy na superfície.	51
Tabela 8 - Ensaio de corrosão de ligas de Al sem filme de PPy na superfície.	51

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

% IACS – International Annealed Copper Standard (Condutividade Relativa)

(°C) -Graus Celsius

(g/cm³) – Massa (g) por volume (cm³), unidade de densidade

(MPa) – Mega Pascal

μA – micro Ampere

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

ACN – Acetonitrila

Al – Alumínio

Al⁺³ – Cátion Alumínio

Al⁰ – Alumínio Metálico

Al₂O₃ – Óxido de Alumínio

Brinell – Unidade de Dureza do elemento (amostra) a ser analisado

CH₃CN – Acetonitrila

Cl⁻ – Ânion Cloro

Cr – Cromo

E x (I) – Curva potencial versus corrente

EA – Eletrodo auxiliar (EA)

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

E_p – Potencial de pico

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de Trabalho

H⁺ – Próton Hidrogênio

H⁺ – Próton Hidrogênio

H₃PO₄ – Ácido Fosfórico

HCl – Ácido Clorídrico

j – Densidade de corrente

j_p – Densidade de corrente de pico

K_{a1} – Constante de Dissociação Ácida

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

m/s – metros por segundo

Mesh – Abertura da malha de uma peneira (peneira de 1#, possui abertura de 1" ou 25,4mm, peneira de 100#, possui abertura de 0,005914" ou 0,149mm)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NBR – Normas Brasileiras

Ni – Níquel

PAC – Poliacetileno

PAni – Polianilina

PC – Polímeros Condutores

pKa – O logaritmo do inverso de Ka

$$pK_a = -\log K_a = \log \frac{1}{K_a}$$

PPy – Polipirrol

Pt/Pt – Platina platinizada

Py – Pirrol

SI – Sistema Internacional

V – Volts

v / v – Volume por Volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivo geral	14
1.2	Objetivos específicos	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1	Eletroquímica orgânica	15
2.2	Alumínio	17
2.2.1	<i>Aplicações das ligas de Alumínio</i>	17
2.3	Propriedades Físicas das ligas de alumínio	18
2.4	Propriedades Mecânicas das ligas de alumínio	19
2.5	Composições Químicas das ligas de alumínio:	20
2.6	Corrosão	21
2.7	Corrosão em ligas de Alumínio	22
2.8	Polímeros condutores	23
2.9	Polipirrol (PPy)	23
2.10	Eletropolimerização do Pirrol em Superfícies de Alumínio	24
2.11	Eletrólitos	31
2.12	Comportamento eletroquímico da Acetonitrila (CH ₃ CN)	33
2.14	Processo de degradação dos filmes de PPy: superoxidação	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	Materiais	37
3.1.1	<i>Potenciostato</i>	37
3.1.2	<i>Eletrodo de Trabalho (ET)</i>	38
3.1.3	<i>Eletrodos de referência (ER)</i>	38
3.1.4	<i>Eletrodo auxiliar (EA) ou contra eletrodo (CE)</i>	39
3.1.5	<i>Célula Eletroquímica</i>	39
3.2	Métodos	40
3.2.1	<i>Tratamento superficial das ligas de alumínio</i>	41
3.2.2	<i>Eletrodeposição de PPy com corrente controlada sobre as ligas de alumínio (2024, 7050 e 7075) e alumínio puro</i>	41
3.2.3	<i>Voltametria cíclica</i>	41
3.2.4	<i>Concentração de eletrólito</i>	43
3.2.5	<i>Concentração de pirrol</i>	43
3.3	Caracterização do filme de PPy depositado	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura e as correntes de deposição	44
4.2	Análise do filme por EDS (espectrômetro de energia dispersiva de raios X)	46
4.3	Ensaio Eletroquímico	47
5	CONCLUSÃO	54
6	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56
	ANEXOS A – Artigo 1	61
	ANEXOS B – Artigo 2	62
	ANEXOS C – Artigo 3	72
	ANEXOS D – Artigo 4	86
	ANEXOS E – Artigo 5	93
	ANEXOS F – Artigo 6	94
	ANEXOS G – Artigo 7	98
	ANEXOS h – Artigo 8	100
	ANEXOS I – Certificados:	106

1 INTRODUÇÃO

Desde 1930, as ligas de alumínio tem sido o material escolhido pelo setor aeronáutico [1], devido as suas excelentes propriedades mecânicas. Atualmente, as superfícies de alumínio são protegidas com compostos a base de cromo hexavalente que, embora apresente características atrativas, como: (a) elevada relação eficiência/custo; (b) fácil aplicação; (c) solubilidade em água; (d) natureza passiva dos produtos formados na reação de oxirredução com o alumínio e (e) alto poder oxidante [2], seu uso tem sido limitado desde 1982 quando foram constatados seus efeitos carcinogênicos [3].

Polímerocondutoreletoativo é uma classe de material com diversas aplicaçõestecnológicas, destacando-se: a aplicação na construção de baterias recarregáveis [4], blindagem eletromagnética [5], dispositivos eletrocromicos [6], biossensores [7,8], material de eletrodo em supercapacitores[9] e na proteção contra a corrosão [10,11]. A polianilina (PAni) e o polipirrol (PPy) são polímeros que apresentam resistência contra a degradação de metais oxidáveis [10,12].

O PPy se destaca no campo da pesquisa, devido aos vários fatores:

- As propriedades físico-químicas do PPy: estabilidade química/térmica; condutividade elétrica; baixa solubilidade do polímero em solventes orgânicos e em água; capacidade de ser sintetizado, semelhança entre a estrutura do monômero e a de eficiente inibidor de corrosão
- Facilidade de síntese por métodos químicos e eletroquímicos [13,14]

A combinação dessas características com propriedades elétricas e ópticas conferem ao PPy crescente aplicação tecnológica, destacando-se seu uso como material de eletrodo de supercapacitores [13,15], revestimento de compósito de nanotubos de carbono [16] e proteção contra a corrosão [17,18].

Na eletrodeposição de filmes de PPy as propriedades elétricas, mecânicas, morfológicas e químicas do polímero são afetadas por vários fatores como: pH, eletrodo, temperatura, natureza e concentração do monômero/eletrólito, solvente e potencial de síntese [19,20].

A deposição de filmes de PPy sobre superfícies de alumínio é fortemente influenciada pela solução eletrolítica. Inúmeras pesquisas têm investigado a eletrodeposição de PPy em diferentes eletrólitos, tais como ácido oxálico e tungstato [14], molibdato e nitrato [21], sulfonatos [22,23], sulfosuccinato[24], ácido nítrico

[25,26], sacarina de sódio [27], ácido tartárico[28,29] e ácido cítrico [30]. O presente estudo retrata a deposição em ligas de alumínio (2024, 7050 e 7075) por filmes de PPy eletrodepositados a corrente controlada em meio de Acetonitrila e ácido fosfórico.

As vantagens de aplicação de filmes de polipirrol (PPy) em superfícies metálicas:

- É um polímero condutor que atua como uma barreira física, contra espécies agressivas como o oxigênio molecular, prótons H^+ e ânions Cl^- .
- Fornece proteção anódica da superfície do metal.
- O monômero de pirrol tem um valor de potencial de oxidação, que pode ser utilizado na polimerização em alguns sistemas eletroquímicos com ligas de alumínio e aço.
- O monômero tem estrutura semelhante à de alguns inibidores eficientes na proteção contra a corrosão do alumínio.
- O polímero é pouco solúvel nos solventes orgânicos e em água, e pode ser usado em muitos ambientes químicos como revestimento protetor.
- O filme polimérico, na forma condutora, permite a eletrodeposição de outros revestimentos em sua superfície.
- Alta estabilidade e facilidade de síntese por métodos químicos e eletroquímicos. [11]
- Os métodos adequados de prevenção e controle da corrosão podem proporcionar:
 - Redução de prejuízos;
 - Evita acidentes de pequena e grande escala;
 - Evita contaminações ambientais (substituição do CromoVI e Níquel pelo polímero condutor).

As indústrias aplicam nas ligas metálicas, algumas técnicas para a redução de corrosão, tais como:

- Adição de elementos liga
- Aplicação de agentes inibidores nos meios corrosivos
- Aplicação de revestimentos protetores (metálicos e não metálicos); proteção catódica e anódica

Os estudos de polímeros condutores sobre superfícies de metais (substrato) estão cada dia mais avançados e tem a importância de desenvolver e aplicar estes polímeros, principalmente nos setores automotivos, aeronáutico, industrial, construção civil...

Polímeros como: polianilina, polipirrol e politiofeno são formas ecológicas para substituir os metais pesados, como o Cromo e o Níquel.

Neste contexto, os filmes de PPy depositados sobre as ligas de alumínio são interessantes com possibilidade de aplicação.

1.1 Objetivo geral

- Comparar os filmes de polipirrol eletrodepositados sobre as superfícies do alumínio puro e suas ligas (2024, 7050 e 7075).

1.2 Objetivos específicos

- Determinar as melhores condições de síntese para a eletrodeposição dos filmes de polipirrol, sobre as superfícies do alumínio e suas ligas.
- Sintetizar, avaliar e caracterizar os filmes de polipirrol.
- Avaliar o caráter protetor contra a corrosão dos filmes de polipirrol, dopados com eletrólito de suporte.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Uma breve revisão apresenta algumas definições, terminologias, nomenclaturas e descrições de métodos que são amplamente aplicadas no tratamento de ligas de alumínio contra corrosão. Aspectos referentes à influência de alguns parâmetros no processo de deposição eletroquímica do PPy e à eficiência deste polímero na proteção de superfícies de alumínio contra corrosão também serão abordados nessa revisão.

2.1 Eletroquímica orgânica

A eletrossíntese permite efetuar por eletrólise a preparação de numerosos produtos orgânicos:

- No ânodo ocorre a transformação de uma substância por oxidação.
- No cátodo a transformação de uma substância por redução.

O campo da eletroquímica orgânica é extremamente vasto. A princípio, todos os produtos suscetíveis de fixar ou ceder elétrons podem ser submetidos a um tratamento eletroquímico. Em outras palavras, todas as reações de oxidação ou redução dos compostos orgânicos são, podem ser realizadas por via eletroquímica.

A cinética de uma reação eletroquímica depende do potencial no qual se efetua a transferência de elétrons, e seu controle é equivalente ao controle da temperatura em uma reação convencional [10].

O método eletroquímico é bastante seletivo, ou seja, a escolha rigorosa do potencial de trabalho permite que se interrompa a eletrólise no estado de oxidação ou de redução desejado. É ainda possível preparar compostos extremamente difíceis, impossíveis de serem obtidos por outras vias.

A eletrólise com potencial controlado é seletiva com relação às reações redox que ocorrem sobre a superfície do eletrodo, quando realizada em meio aquoso.

Como a transferência de elétrons se efetua na interface eletrodo solução, a eletroquímica orgânica é um método de superfície, ou seja, é bidimensional, contrariamente às reações químicas em fase homogênea que ocorrem em um espaço tridimensional. No entanto, este inconveniente pode ser superado pela utilização de eletrodos porosos, que possuem áreas superficiais bem mais elevadas que os eletrodos planos [10].

Os processos eletroquímicos de óxido-redução que ocorrem sobre a superfície do eletrodo de trabalho envolvendo a interação com moléculas orgânicas neutras, passam por uma etapa de adsorção [11]. A compreensão desta etapa se constitui no passo principal para a determinação dos mecanismos envolvidos nas reações eletroquímicas. A redução eletroquímica de compostos carbonílicos, aldeídos e cetonas ocorre preferencialmente através da adsorção da molécula através do grupo carbonílico. Este fato determina a natureza da redução eletroquímica de aldeídos e cetonas [12].

Neste trabalho foram estudados diversos meios reacionais utilizando $0,2\text{mol.L}^{-1}$ de Ácido Fosfórico como eletrólito e $0,2\text{ mol.L}^{-1}$ de Pirrol, onde as amostras de ligas de alumínio e alumínio puro sofreram um processo de eletrodeposição a corrente controlada. A adsorção da espécie eletroativa ou de seus produtos de transformação sobre o eletrodo pode provocar a inibição das reações eletroquímicas. A ocorrência dos fenômenos de adsorção geralmente dificulta o estudo e a aplicação de eletrossíntese orgânica, em alguns casos e em outros ela pode ser benéfica.

As espécies formadas durante a adsorção podem ter a sua origem em processos sem transferência de carga ou com transferência de carga [13]. A escolha do solvente deve obrigatoriamente basear-se no aspecto de solubilização do eletrólito. A necessidade de se dispor de um meio condutor obriga o método clássico de eletrólise e usar um eletrólito; o solvente deve dissolvê-lo a uma concentração mínima de $0,1\text{mol.L}^{-1}$. O intervalo de potenciais acessíveis nestes solventes depende, sobretudo, da natureza do eletrólito. O solvente pode intervir no mecanismo global, pelo seu caráter prótico e pelas suas propriedades nucleófilas.

Em química um solvente prótico é um solvente que carrega uma ligação de hidrogênio entre um oxigênio, como um grupo hidroxila, ou um nitrogênio como em um grupo amina. Mais genericamente, qualquer solvente molecular o qual contenha H^+ dissociável, tal como fluoreto de hidrogênio, é chamado um solvente prótico. As moléculas destes solventes podem doar H^+ (prótons). Convencionalmente, solventes apróticos não podem doar ligações de hidrogênio.

Características comuns de solventes próticos:

- Solventes que apresentam ligações de hidrogênio
- Solventes que têm pelo menos um hidrogênio em sua molécula (considerados como ácidos fracos)

- Solventes sejam hábeis em estabilizar íons
- Cátions por pares de elétrons livres não compartilhados
- Ânions por ligações de hidrogênio

Exemplos: água, metanol, etanol, ácido fórmico, fluoreto de hidrogênio e amônia.

2.2 Alumínio

O alumínio é o metal mais encontrado na crosta terrestre (cerca de 8%). A bauxita é o minério mais importante para a produção de alumínio, contendo de 35% a 55% de óxido de alumínio. O Brasil é o sexto maior produtor mundial de alumínio primário (sendo precedido pela China, Rússia, Canadá, Estados Unidos e Austrália) e o quinto maior exportador de alumínio primário/ligas.

2.2.1 Aplicações das ligas de Alumínio

- Liga 1xxx: Indústrias química e elétrica;
- Liga 2xxx: Aeronaves (graças a sua elevada resistência mecânica);
- Liga 3xxx: Aplicações arquitetônicas e produtos de uso geral;
- Liga 4xxx: Varetas ou eletrodos de solda e chapas para brasagem;
- Liga 5xxx: Produtos expostos à atmosfera marinha como cascos de barcos;
- Liga 6xxx: Produtos estudados de uso arquitetônico;
- Liga 7xxx: Componentes estruturais de aeronaves e outras aplicações que necessitam de elevados requisitos de resistência. Esta liga é a que possui a maior resistência mecânica entre as ligas de alumínio.

Pela norma (NBR 6834), os materiais para conformação mecânica são indicados por um número de quatro dígitos:

- O primeiro classifica a liga pela série de acordo com o principal elemento adicionado;
- O segundo dígito, para o alumínio puro, indica modificações nos limites de impureza: 0 (nenhum controle) ou 1 a 9 (para controle especial de uma ou mais impurezas). Para as ligas, se for diferente de zero indica qualquer modificação na liga original;
- O terceiro e o quarto dígitos, para o alumínio puro, indicam o teor de alumínio

acima de 99%. Quando se referem às ligas, identificam as diferentes ligas do grupo (é um número arbitrário).

2.3 Propriedades Físicas das ligas de alumínio

Tabela 1 - Propriedades Físicas das ligas de Alumínio

Propriedades Físicas	Unidade	Ligas de Alumínio			Al 99,9%
		2024	7050	7075	
Condutibilidade Elétrica	% IACS	30	30	30	61
Condutibilidade Térmica	(cal/cm/°C)	0,29	0,29	0,29	0,53
Densidade	(g/cm ³)	2,78	2,80	2,81	2,70
Expansão Térmica	(°C ⁻¹)	23.10 ⁻⁶	23,5 .10 ⁻⁶	24.10 ⁻⁶	23.10 ⁻⁶
Modulo de Elasticidade	(MPa)	73000 - 74000	7200	73000	70000
Ponto de Fusão	(°C)	500 - 640	475 - 630	475 - 640	660

Fonte: Alfa alumínio fundição de alumínio Ltda. ; ASM [61]

Através das propriedades físicas das ligas de alumínio (2024, 7050 e 7075) e alumínio puro, pode-se comparar estas propriedades entre as ligas e o alumínio puro e compreender as variações entre as ligas e o alumínio puro.

Destacando-se que o alumínio puro possui maiores valores para determinadas propriedades, como:

- (1) Condutividade Elétrica: O alumínio puro possui condutividade elétrica de 61% da IACS (International Annealed Copper Standard, ou seja Padrão Internacional do Alumínio Recozido), a qual associada à sua baixa densidade significa que um condutor de alumínio pode conduzir tanta corrente quanto um condutor de cobre que é duas vezes mais pesado e proporcionalmente mais caro. No SI esta unidade é dada em W/(m·K) ou seja: Watt / (metro. Kelvin). A condutividade elétrica é afetada pela presença de impurezas e/ou elementos de ligas presentes na mistura
- (2) Condutividade Térmica: O alumínio puro conduz melhor o calor que as ligas de alumínio, isto é devido aos elementos de ligas adicionados à composição do alumínio durante o seu processo de fundição, estes elementos de ligas (Ti, Ni, Cr...) modificam completamente as características básicas do metal base, neste caso o alumínio puro modificando as suas propriedades, como dureza, resistência à tração.
- (3) Densidade : A leveza é uma das principais características do alumínio. A densidade não varia muito em relação as ligas de alumínio e alumínio puro.

(4) **Expansão Térmica ou Dilatação Térmica:** É o aumento do volume de um corpo ocasionado pelo aumento de sua temperatura, o que causa o aumento no grau de agitação de suas moléculas e conseqüente aumento na distância média entre as mesmas, basicamente pode-se considerar praticamente invariável entre as amostras (de alumínio e suas ligas).

(5) **Módulo Elasticidade:** É o comportamento de corpos materiais que se deformam ao serem submetidos a ações externas (forças devidas ao contato com outros corpos, ação gravitacional agindo sobre sua massa, etc.), retornando à sua forma original quando a ação externa é removida. Até certo limite, dependente do material e temperatura, as tensões aplicadas são aproximadamente proporcionais às deformações.

(6) **Ponto de Fusão:** a temperatura em que uma substância passa do estado sólido para o estado líquido.

Todas essas características apresentadas conferem ao alumínio uma extrema versatilidade. Na maioria das aplicações, duas ou mais destas características entram em jogo, por exemplo: baixo peso combinado com resistência mecânica; alta resistência à corrosão e elevada condutibilidade térmica.

2.4 Propriedades Mecânicas das ligas de alumínio

Tabela 2 - Propriedades Mecânicas das ligas de Alumínio

Propriedades Mecânicas	Unidade	Ligas de Alumínio			Al 99,9%
		2024	7050	7075	
Limite de resistência	de (Mpa)	338	550	559	95 - 130
Limite de escoamento	de (Mpa)	476	490	495	70
Alongamento	%	18	2	11	3
Dureza	(Brinell)	120	150	150	26
Têmpera:	-	T3	T651	T6 / T651	H14

Fonte: Alfa alumínio fundição de alumínio Ltda.

(1) **Limite de Resistência:** Após o escoamento ocorre o encruamento, que é um endurecimento causado pela quebra dos grãos que compõem o material quando

deformados a frio. O material resiste cada vez mais à tração externa, exigindo uma tensão cada vez maior para se deformar, a tensão recomeça a subir, até atingir um valor máximo num ponto chamado de limite de resistência.

(2) Limite de escoamento: Após a fase elástica, tem início a fase plástica, na qual ocorre uma deformação permanente no material, mesmo que se retire a força de tração. No início da fase plástica ocorre um fenômeno chamado escoamento. O escoamento caracteriza-se por uma deformação permanente do material sem que haja aumento de carga, mas com aumento da velocidade de deformação. Durante o escoamento a carga oscila entre valores muito próximos uns dos outros.

(3) Alongamento: É a aplicação de uma força axial de tração num corpo preso produz uma deformação no corpo, isto é, um aumento no seu comprimento com diminuição da área da seção transversal.

(4) Dureza: É a propriedade característica de um material sólido, que expressa sua resistência a deformações permanentes e está inversamente relacionada com a força de ligação dos átomos.

(5) Têmpera: É o endurecimento de metais, submetendo – os ao aquecimento e em seguida ao resfriamento brusco, forçando os grãos a se aproximarem uns dos outros, fazendo com que o metal torne-se mais duro, porém não fique quebradiço.

2.5 Composições Químicas das ligas de alumínio:

Tabela 3 - Propriedades Químicas das ligas de Alumínio

Elem. Quím.	Unid	Composições Químicas			Al 99,9%
		Ligas de Alumínio			
		2024	7050	7075	
Si	(%)	0,20	-	-	0,25
Mg	(%)	1,20 - 1,80	1,90 - 2,60	2,10 - 2,90	0,05
Fe	(%)	0,30	0,15	0,50	0,4
Cu	(%)	3,80 - 4,90	2,00 - 2,60	1,20 - 2,00	0,05
Mn	(%)	0,30 - 0,90	0,10	0,30 %	0,05
Al	(%)	90,90 - 99,00	87,63 - 99,00	87,17 - 99,00	99,5
Cr	(%)	0,10	0,04	0,18 - 0,28	-
Outros	(%)	0,05 - 0,15	0,05 - 0,15	0,05 - 0,15	0,03
Zn	(%)	0,25	5,70 - 6,70	5,10 - 6,10	0,05
Ti	(%)	0,15	0,06	0,20	0,03

Fonte: Catálogo Técnico da CBA (Companhia Brasileira de Alumínio) , conforme Norma ABNT NBR 6834.

2.6 Corrosão

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação adequadas. A corrosão pode ocorrer sobre materiais metálicos (aços, ligas de cobre, alumínio e suas ligas...) e não metálicos (polímeros, elastômeros, cerâmicas, concreto, vidros...) dependendo do meio e da concentração da solução que entra em contato com a superfície

As pesquisas sobre materiais protetores contra a corrosão em ligas de alumínio recebem ênfase nesta área, pois todos os trabalhos apresentados até o momento sugerem que os materiais aplicados são utilizados para interromper ou minimizar a corrosão da maioria dos materiais, para evitar prejuízos, desperdícios e possíveis acidentes nas indústrias.

A corrosão pode também ser entendida como a degradação de um material por ação química ou eletroquímica do meio, associada ou não a esforços mecânicos. Esta deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis (desgaste, variações químicas ou modificações estruturais), que acontecem de forma espontânea e transformam constantemente os materiais metálicos. Estes, por sua vez, têm sua durabilidade e seu desempenho alterados, deixando de satisfazer os fins a que se destinam [31].

Os problemas de corrosão ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, naval, petroquímica, construção civil, automobilística, nos meios de transportes aéreos, ferroviário, nos meios de comunicação, na odontologia e na medicina. O processo de corrosão ocorre por meio de reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que acontecem geralmente na superfície de contato entre o metal e o meio corrosivo. Para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente um processo eletroquímico, via transferência de elétrons. A maior parte dos processos corrosivos gera prejuízos econômicos e são indesejáveis. Entretanto, também existem casos benéficos de corrosão. Um exemplo é a oxidação de aços inoxidáveis e do titânio, com formação das películas protetoras de óxido de cromo (Cr_2O_3) e óxido de titânio

(TiO₂)[31].

A maioria dos metais e ligas está sujeita a corrosão em maior ou menor grau; isto é, eles são mais estáveis em um estado iônico do que na forma metálica. Alguns metais e ligas normalmente ativos sob condições ambientais específicas perdem sua reatividade química e se tornam extremamente inertes. Esse processo, denominado de passivação, ocorre em metais como cromo, ferro, níquel, titânio e muitas ligas destes metais. Esse comportamento passivo resulta da formação de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, que serve como uma barreira de proteção contra uma corrosão adicional [32].

As curvas de polarização potenciodinâmica são um dos meios mais utilizados para determinar a passivação, sendo observada pela modificação do potencial do eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre) devido à formação de uma camada do produto de corrosão ou película. Esta película é denominada película passivante.

As curvas de polarização potenciodinâmica são obtidas, por meio da varredura contínua do potencial, iniciando-se o potencial de circuito aberto, ou em potenciais onde predominam reações catódicas, elevando o potencial à taxa de varredura constante, a velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão no eletrólito previamente à varredura de potencial e a temperatura de ensaio pode influenciar nas curvas de polarização.

A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de um material exposto e expressa à densidade de corrente. A corrosão de metal acontece quando a densidade de corrente cresce devido ao aumento de potencial, localizada na região anódica ativa da curva de polarização [33].

2.7 Corrosão em ligas de Alumínio

O alumínio ao reagir com o Oxigênio forma um filme impermeável e isolante de Al₂O₃ sobre a camada do metal, este filme é capaz de proteger o metal contra a corrosão, porém dependendo do meio ou dos esforços mecânicos pelo qual o metal é exposto, o mesmo sofrerá corrosão.

Para aumentar a resistência mecânica e proteção contra a corrosão nas ligas de alumínio, são adicionados “elementos de liga” como: Cu, Mg, Mn, Zn, Li e

Si, durante o processo de fundição do alumínio (ASTM METALS HANDBOOK, 1990b).

As características estruturais do filme formado na superfície da liga e a intensidade do ataque da corrosão são influenciadas por três fatores principais:

- Composição da liga;
- Presença e distribuição de micro e macro defeitos (micro trincas, vacâncias);
- Composição do eletrólito (pH, temperatura, concentração de íons halogênios).

2.8 Polímeros condutores

O emprego de Polímeros Condutores (PC) como revestimento protetor apresenta vantagens quando consideramos seguintes fatores: A eletrodeposição é uma técnica relativamente simples; a formação do filme polimérico ocorre diretamente sobre a superfície do metal; a espessura do filme formado pode ser controlada.

Existem formas de se proteger superfícies de alumínio contra corrosão através de aplicações de filmes de polímeros condutores ou incorporá-los a outros pigmentos orgânicos [34].

As propriedades protetoras do revestimento obtido pela eletropolimerização de PC (polímeros condutores) são fortemente dependentes das condições de síntese, tais como: método de síntese, natureza do solvente e do ânion dopante, pH e substrato[35].

2.9 Polipirrol (PPy)

O PPy tem sido um dos polímeros condutores mais estudados. O grande interesse deve-se a características como: estabilidade química e térmica; facilidade de preparação; possibilidade de mudança das propriedades físicas e eletroquímicas do polímero por derivação, copolimerização (mudança do contra-íon) [36].

A combinação das características com propriedades elétricas e óticas faz com que o pirrol apresente crescentes aplicações industriais, tais como:

- Capacitor eletrolítico;
- Eletrodo em baterias;

- Eletrodo modificado utilizado como sensor químico ou bioquímico;
- Na remoção de metais pesados;
- Recobrimento ou revestimento protetor contra a corrosão;
- Aditivo anticorrosivo em tintas;
- Atualmente o PPy é muito estudado para a eletrodeposição em superfícies metálicas, este polímero possui elevada condutividade, estabilidade e facilidade de síntese em meio aquoso.

Existe a dificuldade de eletrodeposição de PPy sobre alumínio devido à presença do óxido não-condutor, que inibe o processo de transferência de elétrons bloqueando a deposição e, portanto, a formação e o crescimento do polímero[37; 38].

O filme de polipirrol pode ser preparado por rota química ou eletroquímica, sendo que o mecanismo de polimerização é o mesmo para ambos os processos. A síntese química apresenta vantagens por produzir grandes quantidades de polímero a partir de reagentes baratos e de fácil manuseio. A síntese eletroquímica de polímeros é de grande interesse prático por ser uma técnica de fácil controle, podendo inclusive ser automatizada. Essa técnica permite controlar as propriedades e a espessura do filme produzido, além de facilitar a separação da mistura monômero/agente oxidante/solvente, a caracterização e o estudo do mesmo [12].

2.10 Eletropolimerização do Pirrol em Superfícies de Alumínio

No processo de eletropolimerização do pirrol o eletrodo de trabalho desempenha grande importância, local onde os filmes de PPy são produzidos por um processo oxidativo, é importante que o metal não oxide concorrentemente com o monômero. Assim, a eletrodeposição é geralmente realizada em metais nobres, tais como ouro e platina[40]. As condições de síntese forem controladas, é possível depositar eletroquimicamente filmes de PPy sobre metais oxidáveis, como ferro, zinco, cobre, níquel e alumínio[41; 42].

A eletropolimerização consiste em conduzir de forma potenciostática (tensão constante), potenciodinâmica (medida de corrente pela variação de potencial aplicado) ou galvanostática (sob corrente constante) o monômero em um potencial acima de seu potencial de oxidação o [43]. É uma técnica realizada normalmente em

uma célula eletroquímica na configuração padrão de três eletrodos, em solução geralmente aquosa de um monômero e de um eletrólito [44].

O mecanismo de eletropolimerização do pirrol pode ser explicado, primeiramente envolve a formação de cátions como radicais de pirrol pela superfície do eletrodo. Sendo seguido por dimerização por desprotonação. O dímero oxida ligeiramente mais facilmente que o monômero que reoxida para permitir nova reação de acoplamento radical-radical para prosseguir, através do processo de aromatização e o dímero fica eletricamente neutro, após a aromatização o dímero perde elétrons e o conjunto permanece com carga positiva, transformando-se em um cátion que se une a outro radical executando a propagação eletroquímica, formando assim o polímero sobre a superfície do substrato do alumínio[44].

A eletrodeposição de PPy em superfícies de alumínio é possível utilizando-se diferentes eletrólitos (ácido oxálico, sulfonatos, ácido nítrico, etc.) [45; 46].

Filmes eletroquimicamente polimerizados de monômeros aromáticos heterocíclicos, como o pirrol, tem sido fonte de muitos estudos encontrados na literatura [34], que mostram como as condições de síntese (concentração do eletrólito, concentração do monômero, número de ciclos e velocidade de varredura) influenciam nas propriedades físicas, eletroquímicas e morfológicas do filme[40].

Em relação à síntese química, a eletrodeposição dos filmes de PPy oferece várias vantagens, tais como: formação e deposição do polímero no substrato metálico em uma única etapa; controle das propriedades físicas e químicas do filme por ajuste de parâmetros experimentais (densidade de corrente, concentração do monômero, pH, natureza e concentração do eletrólito, etc.).

A eletropolimerização do pirrol por oxidação anódica pode ser realizada por polarização potencioestática (1), galvanostática (2) ou por polarização potenciodinâmica (3).

(1) A eletropolimerização por polarização potenciodinâmica é utilizada para sintetizar filmes finos, cujas características dependem dos limites de potencial fixados[41]. Essa técnica tem a vantagem de permitir o acompanhamento do processo de polimerização durante o crescimento do filme[47]. Entretanto, tem como desvantagem a presença de regiões de tempo morto onde a polimerização não ocorre[48].

(2) O método galvanostático apresenta dificuldade quanto à determinação da densidade de corrente mais adequada ao processo de polimerização. A corrente que

passa através da célula deve ser escolhida de tal modo que o potencial sobre o ânodo não seja muito oxidante para não sobreoxidar o filme produzido[41].

(3) A polimerização potenciostática é a utilizada com mais frequência devido à facilidade na escolha do potencial de oxidação. O potencial de polimerização é escolhido através de voltametria cíclica do monômero nas condições de polimerização. O potencial a ser escolhido não deve estar muito distante do potencial de máxima intensidade de pico do monômero [18].

O sucesso da eletropolimerização do pirrol é devido à estabilidade do radical através do deslocamento de carga, e da facilidade de eletro-oxidação. A perda de íons de hidrogênio faz com que a formação de dímeros (oligômero) irreversível, receptores de prótons, tal como a água, piridina e bases, aumentar eletropolimerização. Bons solventes para eletropolimerização [2] incluem água e solventes orgânicos, embora a presença de um pouco de água (1% v / v) estimula a formação de polímero. A água pode também resultar na terminação da cadeia [12].

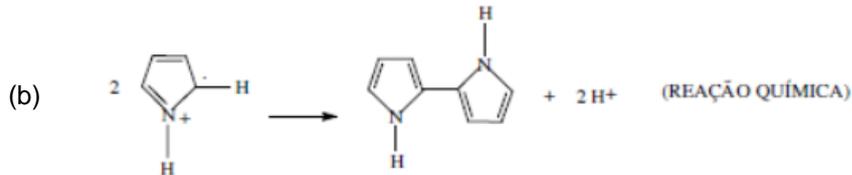
O método mais utilizado para eletropolimerização do pirrol é o processo de polimerização por oxidação anódica, que consiste em passar corrente pelo ânodo a fim de que o monômero, que está em solução, oxide-se e se deposite sob a forma de filme. Geralmente, o método é realizado em célula clássica de três eletrodos, onde o ânodo será o eletrodo de trabalho [12].

Ocorrendo a polimerização do pirrol em quatro etapas básicas descritas no esquema abaixo (figura 1, em etapas a,b,c,d).

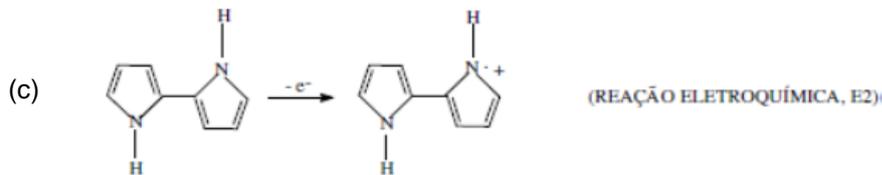
Figura 1 - Mecanismo de polimerização do Pirrol



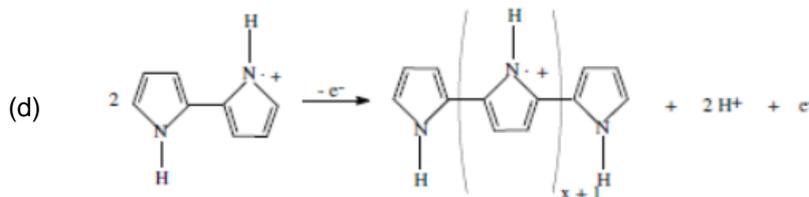
Em geral, a reação pode ser descrita pelos passos da figura 1, inicialmente ocorre a formação do cátion radical a partir da oxidação do monômero no potencial E_1 (figura 1a).



A reação é de ordem zero indicando que este primeiro passo é precedido por uma etapa de adsorção. Este estágio é seguido por uma reação química rápida de acoplamento de dois cátions-radical para formar um dímero assistido pela presença de um contra-íon (figura 1b).



O dímero é, então, oxidado no potencial E_2 (figura 1c), gerando um novo cátion radical. Como $E_2 < E_1$, o crescimento ocorrerá pela formação de trimeros via processo ECE (reação eletroquímica / química / eletroquímica), até alcançar um grau de polimerização alto o suficiente para que a solubilidade diminua e o polímero precipite sobre o eletrodo (figura 1d).



Fonte: Autor.

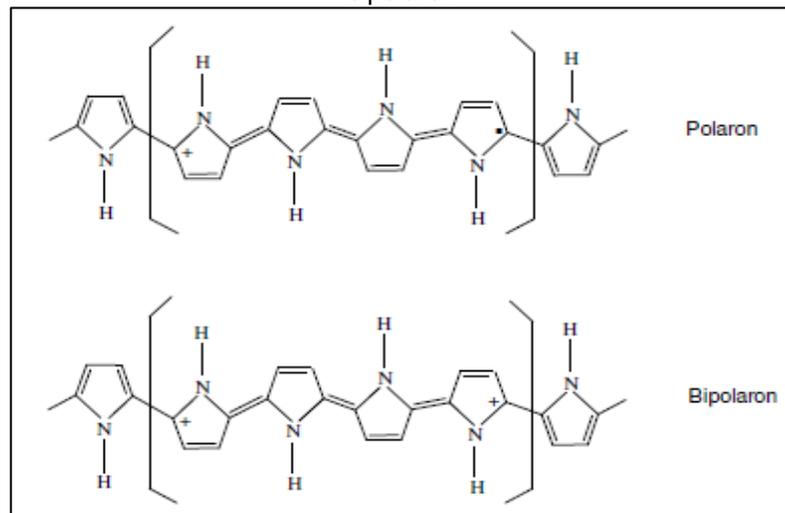
Mecanismo de eletropolimerização de PPy.

O mecanismo proposto para explicar a formação dos filmes de PPy sobre superfícies de alumínio considera que uma estrutura sanduíche do tipo Al / Al₂O₃ / PPy é formada durante o processo de eletrodeposição do PPy [4; 49].

A figura 1 mostra o mecanismo de polimerização do PPy em etapas (a,b,c,d). A polimerização do PPy se inicia através da oxidação de um monômero de pirrol, o que leva à formação de um intermediário cátion-radical pirrol conforme a etapa "a". Na sequência há o acoplamento de dois cátions-radicaís, e através de uma

transferência de carga, ocorre à eliminação de 2 prótons com a formação de um dímero neutro, mostrado na etapa “b”. O dímero se oxida mais facilmente que o monômero e assim é imediatamente convertido a um novo cátion-radical. Dessa forma, sucessivamente, vão sendo formadas cadeias de oligômeros que por sua vez levam à formação do polipirrol que apresenta principalmente acoplamentos nas posições 2,5 (etapa “c”), havendo, contudo, a possibilidade da formação de defeitos, com ligações nas posições 1,5. O processo de dopagem ocorre com a oxidação da cadeia polimérica, o que leva à formação de um policátion carregado que é balanceado pela entrada de um contra ânion dopante (X^-), $\alpha = 0,25$ a $0,3$ (etapa “d”). No caso do PPy, a forma oxidada é condutora, enquanto a forma reduzida é isolante.

Figura 2 - Modelo esquemático da formação do Polaron e do Bipolaron para o PPy. As estruturas químicas de polipirrol em aromático neutro e formas quinóide e em polaron oxidado e formas bipolaron



Fonte: Autor.

No estado neutro, o PPy não conduz corrente elétrica e só se torna condutor quando é oxidado e forma o bipolaron, que é uma molécula ou parte de uma cadeia macromolecular contendo duas cargas positivas de um sistema conjugado. As cargas podem ser localizadas no centro da cadeia ou nos seus terminais. As moléculas de Bipolarons são encontradas em polímeros condutores, como PPy dopado.

A formação do polaron gera também um elétron desemparelhado que pode ser detectado por EPR. Durante a dopagem do PPy ocorre a remoção inicial de um elétron da cadeia polimérica leva à formação do polaron associado com a distorção

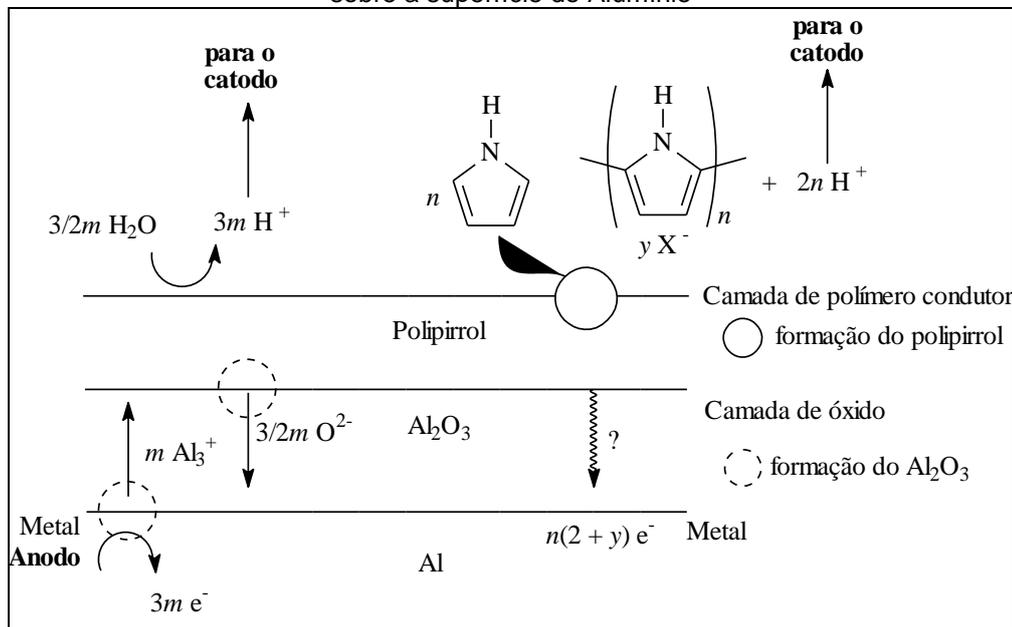
da cadeia, da forma aromática para a forma quinóide (A forma quinóide apresenta a fórmula geral com grupos (— N =) e a forma benzenóide (— NH —).

Os modelos teóricos demonstram que dois íons radicais (polaron) na mesma cadeia reagem exotermicamente para produzir um dicátion ou diânion (bipolaron).

No PPy, quando o segundo elétron é removido, ocorre a formação do bipolaron (dicátion), radical de spin zero, ao invés de dois polarons. O bipolaron formado é termodinamicamente mais estável que dois polarons devido à repulsão eletrônica exibida pelas duas cargas confinadas no mesmo sítio, causando também uma forte distorção no arranjo. As cargas positivas ou negativas do bipolaron criados na cadeia polimérica são responsáveis pela condução elétrica, demonstrado na figura 2 [50].

A Figura 3 apresenta um modelo simplificado para o transporte de carga e de massa durante a formação simultânea dos filmes de Al_2O_3 / PPy no substrato de alumínio [46].

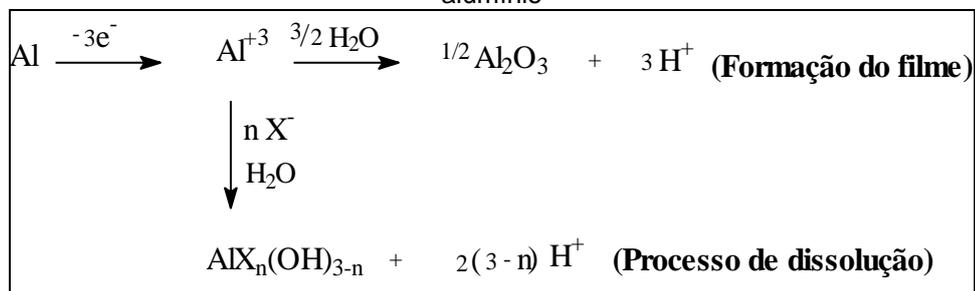
Figura 3 - Mecanismo proposto para explicar a formação simultânea de camadas de Al_2O_3 / PPy sobre a superfície do Alumínio



A formação do Al_2O_3 ocorre simultaneamente nas duas interfaces $\text{Al} / \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{PPy}$, conforme apresentado na Figura 4 as espécies Al^{+3} geradas na interface metal/óxido migram através da camada de óxido de alumínio em crescimento, na direção da solução, enquanto íons O^{-2} migram para a direção do substrato metálico. Quando estes íons, migrando em direções opostas, se

encontram, contribuem para o crescimento da camada de óxido numa região mais próxima da interface Al / Al₂O₃. Quando este encontro não acontece, os íons de Al³⁺ encontram H₂O na interface Al₂O₃ / PPy e forma-se mais óxido de alumínio. Dependendo do ânion do eletrólito pode ocorrer formação de espécies solúveis que se dissolvem em solução, dando origem a uma camada de óxido externa mais porosa. Um esquema dos processos de formação do filme de Al₂O₃ e da dissolução do alumínio é representado na Figura 4.

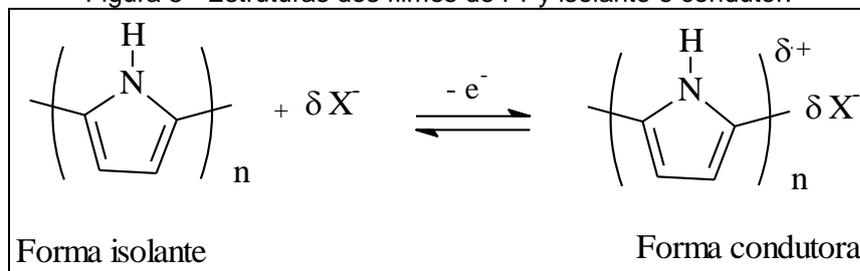
Figura 4 - Esquema dos processos de formação da camada de óxido de alumínio e dissolução do alumínio



Fonte: Autor.

Além da participação nos processos citados acima, o eletrólito pode influenciar o processo de eletrodeposição de PPy sobre eletrodos de alumínio: agindo como dopante e incorporando no filme polimérico, formando micelas na interface do eletrodo e permitindo o crescimento do filme polimérico simultaneamente com uma camada de óxido isolante, ou formando espécies insolúveis sobre a superfície metálica e alterando as características da camada de Al₂O₃[46].

Figura 5 - Estruturas dos filmes de PPy isolante e condutor.



Fonte: Autor.

Vantagens de utilizar o PPy na eletrodeposição:

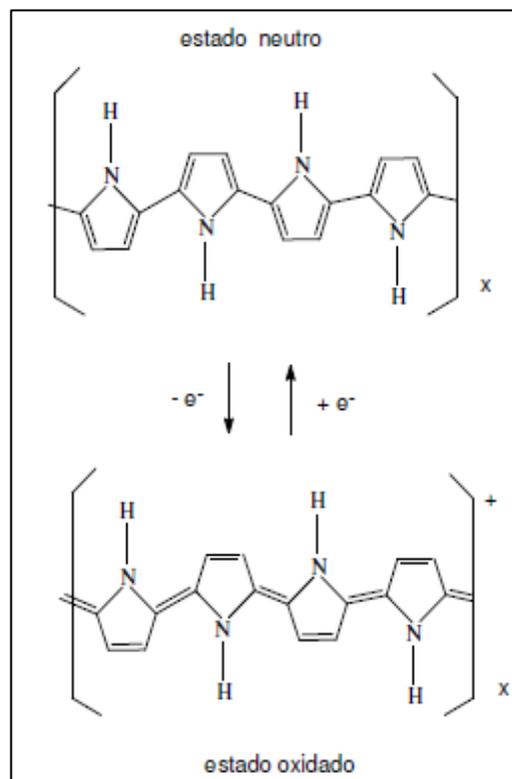
- É termicamente estável;
- Pode ser facilmente dopado sem utilização de compostos altamente tóxicos.

A polimerização de pirrol por oxidação anódica leva à incorporação do ânion do eletrólito suporte à cadeia polimérica a fim de compensar a carga positiva apresentada pelo polímero.

A polimerização do pirrol por oxidação anódica leva à incorporação do ânion do eletrólito suporte à cadeia polimérica a fim de compensar a carga positiva apresentada pelo polímero, discutido anteriormente [36].

Polipirrol no Estado: neutro e oxidado

Figura 6 - Estado neutro e oxidado do PPy



Fonte: Autor.

2.11 Eletrólitos

Um soluto pode existir como íon ou como molécula. Podemos identificar a natureza do soluto descobrindo se a solução conduz uma corrente elétrica. Como a corrente elétrica é um fluxo de cargas, somente soluções que contêm íons conduzem eletricidade. Uma substância que se dissolve para dar uma solução que conduz eletricidade é chamada de eletrólito.

As soluções eletrolíticas que contêm compostos iônicos, como o cloreto de

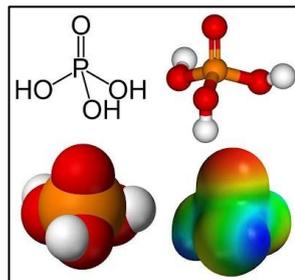
sódio e nitrato de potássio. Os íons não se formam no processo de diluição de um sólido iônico, eles existem mesmo no estado sólido, porém apenas quando dissociados em água, podem mover-se e assim conduzir corrente elétrica.

Os ácidos também são eletrólitos, embora sejam compostos moleculares, formam íons ao se dissolver. Exemplo: O Cloreto de Hidrogênio (HCl), existe como moléculas na fase gás, entretanto em solução aquosa, HCl existe na forma de íons hidrogênio (H^+), ligados a moléculas de água e íons cloreto (Cl^-), também rodeado por moléculas de água, e a solução é chamada de ácido clorídrico.

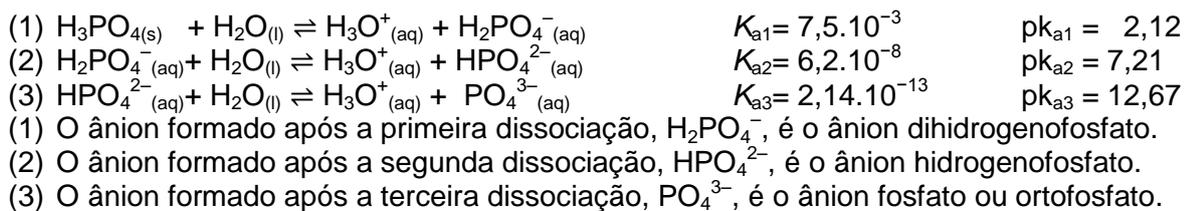
Neste trabalho foi utilizado o H_3PO_4 , como eletrólito.

Fórmulas estruturais e respectivos valores de pKa do Ácido Fosfórico [51] que será utilizado como eletrólito na eletrodeposição dos filmes de PPy, apresentado na figura 7.

Figura 7 - Fórmula e estrutura do ácido fosfórico utilizado como eletrólito.



Fonte: Autor



Para cada uma das reações de dissociação mostradas acima, há constante de dissociação ácida específica, chamada K_{a1} , K_{a2} , e K_{a3} dada a $25^\circ C$. Associadas com estas três constantes de dissociação estão correspondentes $pK_{a1}=2.12$, $pK_{a2}=7.21$, e $pK_{a3}=12.67$ medidos a temperatura controlada ($25^\circ C$). O ácido fosfórico é, portanto, um ácido que varia de fraco a forte, além de influenciar no tipo de camada de óxido de alumínio (porosa ou barreira).

Foi observado que os filmes depositados na presença do ânion PO_4^- são mais aderentes e apresentam superfície uniforme e menos rugosa.

A estrutura e a concentração dos íons (dopantes) afetam a condutividade, a

estabilidade e a morfologia dos filmes de PPy. A concentração e a densidade de carga do dopante podem influenciar nas interações elétricas do tipo íon-íon, cadeia-cadeia, cadeia-íon e, por isso, alterar a condutividade do polímero. A estrutura do dopante também pode afetar a solubilidade dos filmes de PPy[37].

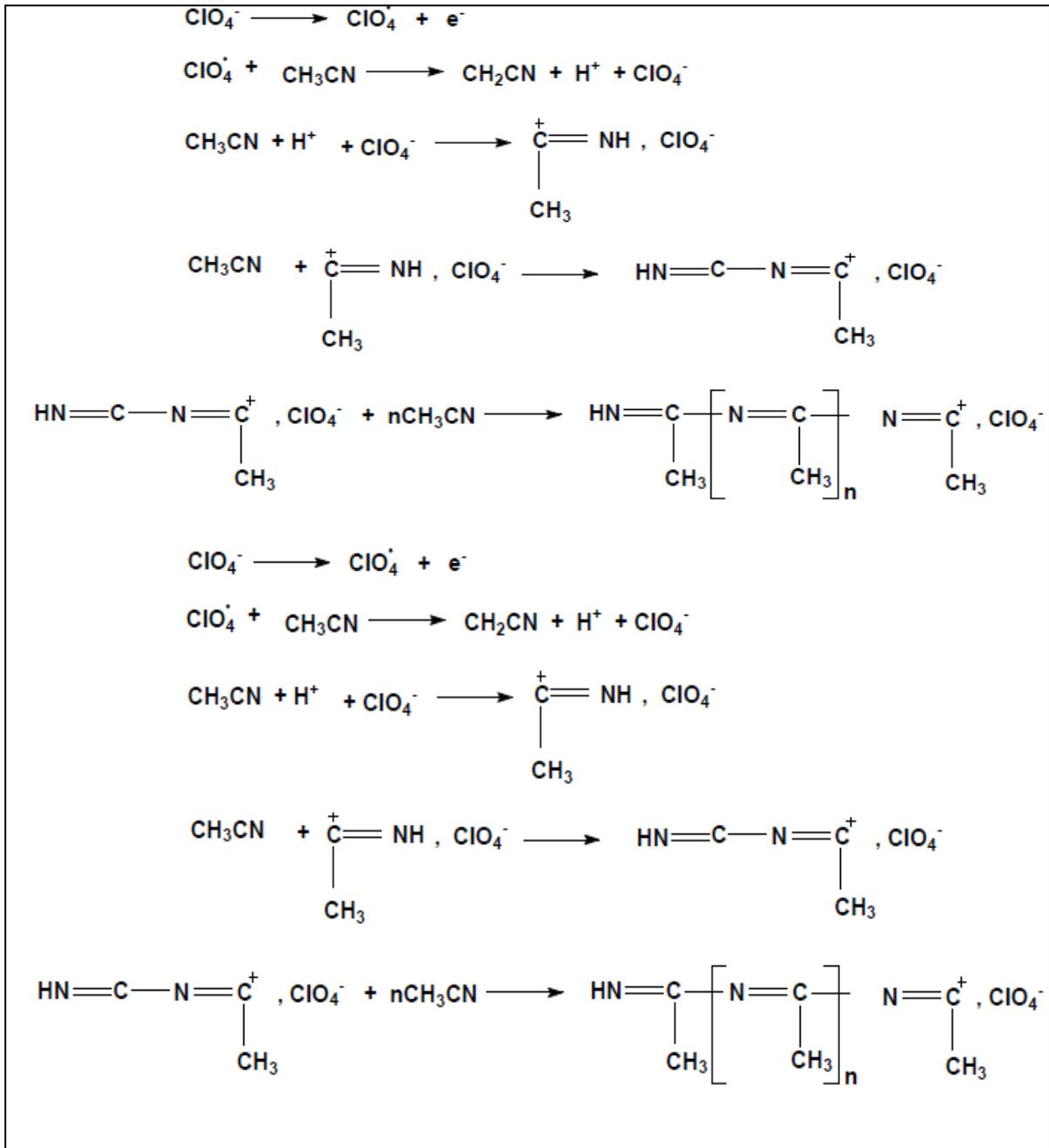
2.12 Comportamento eletroquímico da Acetonitrila (CH₃CN)

Estudos da literatura utilizando espectros (RAMAN) na interface Platina / CH₃CN em função do potencial aplicado, demonstraram que ocorre reação de decomposição da CH₃CN na superfície da Platina. Vários fatores, como o potencial do eletrodo, a concentração de água e a competitividade de outras moléculas afetam o processo de adsorção. A concentração de água é um fator importante na redução foto eletroquímica da Acetonitrila [39].

A presença de 0,1 mol.L⁻¹ de H₂O faz com que o potencial inicial da decomposição seja mais negativo, sugerindo um efeito inibidor na reação. A presença de outros compostos orgânicos como a piridina, apresenta efeito semelhante. Em meio ácido as nitrilas são eletroquimicamente reduzidas resultando em aminas primárias. Em meio neutro ou alcalino, a acetonitrila é estável em até cerca de -3,5 Vvs padrão de hidrogênio [52].

O potencial aplicado mostra ser bastante negativo para iniciar a reação de decomposição. O potencial inicial de redução é diferente para diferentes substratos metálicos, como Pt, Au e Ag. Isto pode ser indicativo que existem diferentes interações entre a acetonitrila (meio) e os metais citados [46]. Os filmes obtidos da acetonitrila são quimicamente instáveis. A polimerização é iniciada pelos radicais ClO₄. e BF₄, a propagação é induzida pela ação dos íons H⁺ na acetonitrila. O mecanismo de polimerização é similar na presença de ambos os eletrólitos conforme mostra a figura 8, abaixo [53].

Figura 8 - Mecanismo de polimerização da acetonitrila.



Fonte: Autor.

2.14 Processo de degradação dos filmes de PPy: superoxidação

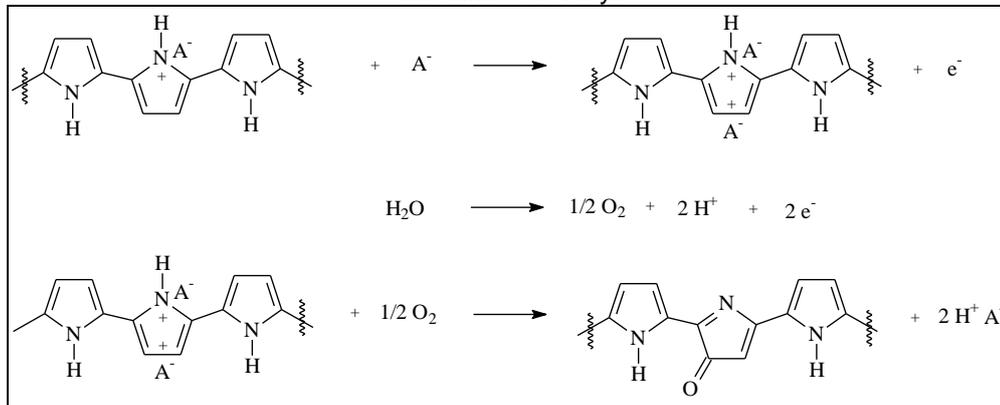
As propriedades dos filmes de PPy dependem das condições de síntese, tais como: potencial e corrente aplicados, natureza do eletrólito, concentração dos reagentes, dentre outras. Mudanças estruturais, que ocorrem na matriz polimérica, podem alterar as propriedades dos filmes, alterando as características necessárias para aplicações tecnológicas.

Uma destas alterações estruturais está associada a um processo de degradação irreversível da cadeia polimérica, denominado de superoxidação. A extensão da superoxidação aumenta com o aumento do potencial aplicado, do pH do meio e da temperatura do processo de eletrodeposição dos filmes de PPy [39].

No processo de superoxidação ocorre a formação de grupos carbonila nos carbonos β do anel pirrólico, interrompendo a conjugação da cadeia polimérica e, conseqüentemente, diminui a condutividade do polímero [54].

Alguns estudos associam a superoxidação do PPy à reação de oxidação da H_2O , e o mecanismo proposto é apresentado na figura 9[55].

Figura 9 - Mecanismo de formação de compostos Carbonílicos durante o processo de superoxidação dos filmes de PPy.



Fonte: Autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada no Laboratório de Eletroquímica Orgânica do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – IP&D (UNIVAP), onde foram realizadas as deposições eletroquímicas por corrente controlada e levantamento das curvas de polarização pela técnica de polarização potenciodinâmica.

As técnicas de caracterização como microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios x foram realizados nos Laboratórios do IP&D – UNIVAP.

Os estudos propostos foram realizados para superfícies de alumínio (2024, 7050, 7075 e Alumínio Puro - 99) fornecidas pela Embraer de São José dos Campos, cuja composição é apresentada na Tabela 3.

Os reagentes utilizados, com grau de pureza P.A, são apresentados na Tabela 4.

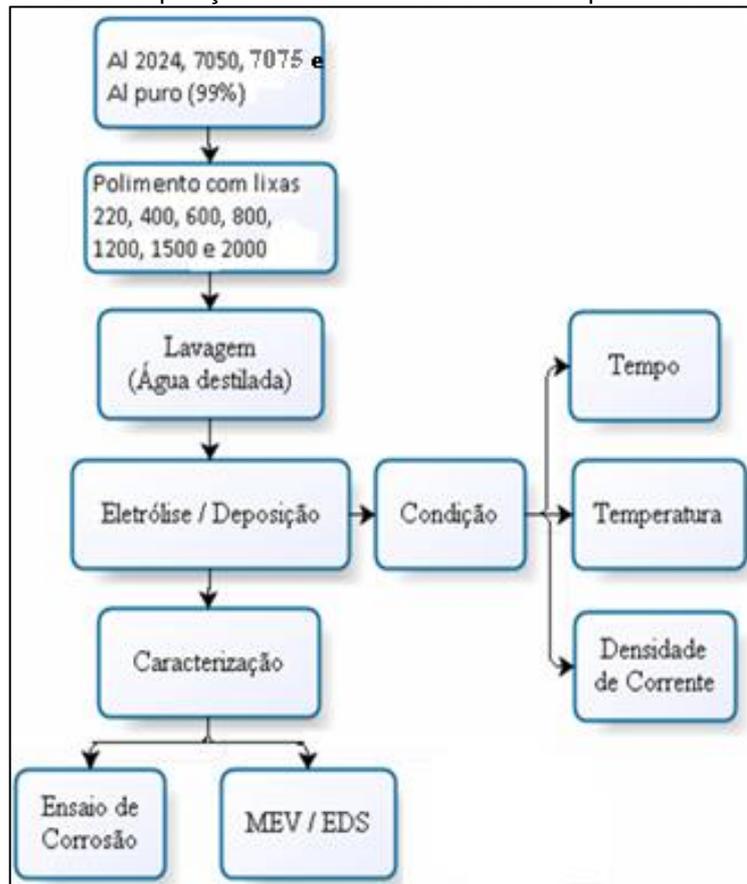
Tabela 4 - Reagentes Químicos.

Reagente	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Marca
Acetonitrila	41,05	Vetec
Ácido fosfórico	98	Vetec
Cloreto de sódio	58,44	Dinâmica
Pirrol	67,00	Aldrich

Fonte: Autor.

O fluxograma abaixo demonstra as etapas do processo de eletrodeposição sobre as superfícies das amostras de ligas de alumínio e alumínio puro, executadas neste trabalho no Laboratório de Eletroquímica Orgânica do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – UNIVAP.

Figura 10 - Eletrodeposição dos filmes de PPY sobre superfícies de alumínio.



Fonte: Autor.

3.1 Materiais

3.1.1 Potenciostato

Todos os experimentos eletroquímicos (voltametria cíclica, eletropolimerização e amperimetria) foram realizados em um Potenciostato / Galvanostato (modelo MQPG-01) da Microquímica, conectado e controlado por um microcomputador tipo PC através da interface MQI12 - 8PC-C, usado no Laboratório de IP&D – UNIVAP.

Figura 11 - Potenciostato Modelo MQPG-01



Fonte: Autor

3.1.2 Eletrodo de Trabalho (ET)

O ET (eletrodo de trabalho) é constituído de um cilindro inteiriço de liga alumínio (2024, 7075 e 7050) e alumínio 99%, com $0,53\text{cm}^2$ de área exposta e 100mm de comprimento, devidamente embutidos com Teflon® / PVC ® e cuidadosamente desbastado em papéis abrasivos de mesh (400, 600, 800, 1200, 1500 e 2000) até ficarem com a área transversal exposta e espelhada sem riscos ou ranhuras visíveis. Antes de cada experimento eletroquímico era realizado um polimento em feltro com Alumina (Al_2O_3) de granulometria igual a $1\mu\text{m}$, seguido de lavagem com água deionizada [56; 57].

Figura 12 - Eletrodo de Trabalho embutido em Teflon®



Fonte: Autor.

3.1.3 Eletrodos de referência (ER)

Os eletrodos de referência utilizados são do tipo prata/cloreto de prata, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$. Conforme visto na literatura [23; 57], são dispositivos confiáveis, fáceis de preparar e possíveis de serem utilizados em células de pequeno porte. Quando o meio reacional não é aquoso utilizou-se um eletrodo de Ag (barra metálica). Todos os valores de potencial apresentados neste trabalho são em relação a estes tipos de eletrodos de referência.

O eletrodo de referência tem o papel de monitorar o potencial aplicado pelo eletrodo de trabalho. Dessa forma, o ER não pode sofrer alterações de potencial resultantes do fluxo de corrente. Nos potenciostatos modernos, a elevada resistência do circuito evita um fluxo de corrente significativa através do eletrodo de referência e a consequente alteração de seu potencial.

Figura 13 - Eletrodo de referência da Metrohm



Fonte: Autor.

3.1.4 Eletrodo auxiliar (EA) ou contra eletrodo (CE)

O eletrodo auxiliar (EA) é constituído por material inerte (platina) é o local onde ocorrem reações contrárias àquela impostas ao eletrodo de trabalho e é entre ele e o Eletrodo de Trabalho que se mede a corrente de resposta do sistema, ou seja o EA mede a corrente elétrica entre ele e o eletrodo de trabalho.

Composto de fio de platina pura de $\varnothing = 2\text{mm}$ e 38mm de comprimento, para contato com a solução, montado em suporte de PVC contendo na parte superior do suporte uma abertura de contato para as garras metálicas, onde serão ligadas no potenciostato MQPG-01.

Figura 14 - Eletrodo Auxiliar revestido com PVC ®



Fonte: Autor.

3.1.5 Célula Eletroquímica

Para os ensaios eletroquímicos, a célula utilizada foi um recipiente de vidro Pyrex® de 100 ml, ao qual foi acoplada uma tampa de PVC com orifícios distribuídos

adequadamente para acomodação dos eletrodos. Os eletrodos utilizados foram: (1) eletrodo de trabalho: alumínio embutido em Teflon®, com área exposta de 0,53 cm²; (2) eletrodo auxiliar: fio de platina; (3) eletrodo de referência: eletrodo de Ag ou eletrodo de Ag / AgCl, Cl⁻ saturado.

Figura 15 - Célula eletroquímica com três eletrodos: - ET: eletrodo de trabalho (preto); EA: eletrodo auxiliar (vermelho) e ER: eletrodo de referência (Amarelo)



Fonte: Autor.

Figura 16 - Célula Eletroquímica da Metrohm



Fonte: Autor.

3.2 Métodos

A deposição eletroquímica do filme de PPy sobre as superfícies de ligas de alumínio (2024, 7050 e 7075) e alumínio puro, foram realizadas na célula eletrolítica

contendo três eletrodos.

3.2.1 Tratamento superficial das ligas de alumínio

A superfície do alumínio foi desbastada com lixas de granulometria de 220, 400, 600, 800, 1200, 1500, 2000 e polimento final com alumina 1 μ m, enxaguado com água destilada e secas naturalmente.

As superfícies não devem possuir riscos ou arranhões, visíveis a olho nu, o que poderiam interferir nos resultados das análises. O polimento final se deu aplicando alumina em pó sobre uma base contendo feltro específico para polimento, onde as amostras foram submetidas a movimentos circulares até que os pequenos arranhões fossem retirados e a superfície estivesse espelhada.

3.2.2 Eletrodeposição de PPY com corrente controlada sobre as ligas de alumínio (2024, 7050 e 7075) e alumínio puro

A eletropolimerização do PPY foi realizada por corrente controlada, mantendo a temperatura constante (22°C). Foi possível acompanhar visualmente o processo de polimerização durante o crescimento do filme nas superfícies das amostras de alumínio. As amostras foram submetidas às mesmas condições experimentais.

A célula eletrolítica aplicada nestes testes está descrita no item 3.2.2 (acima), o eletrodo de trabalho constituído por uma liga de alumínio (2024, 7050, 7075 e Al puro), embutida com Teflon®. Estes experimentos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato, modelo MQPG da Microquímica, conforme demonstrado na figura 15.

Na eletrodeposição do polipirrol, foi utilizada solução aquosa contendo 0,2 mol.l⁻¹ ácido fosfórico (Vetec) e 0,2 mol.l⁻¹ de pirrol (Aldrich) em meio Acetonitrila (Vetec). Os filmes foram depositados por corrente controlada, variando-se a corrente entre +0,4 mA a +1,4mA.

A morfologia dos filmes depositados sobre as superfícies das amostras de alumínio foi investigada por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).

3.2.3 Voltametria cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho, um eletrodo de superfície relativamente grande o auxiliar e o eletrodo de referência.

O potencial é aplicado entre os dois eletrodos (trabalho e auxiliar) em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. Potencial obtida é chamada de voltamograma. Como as áreas dos dois eletrodos são diferentes, o eletrodo se polarizará, isto é, assumirá o potencial aplicado a ele.

A voltametria cíclica foi aplicada nas amostras de ligas de alumínio e alumínio puro para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos [58] e os mesmos contendo o filme depositado.

Tabela 5 – Condições Experimentais das Amostras

Ajuste do Equipamento	Unidade	Escala
Fundo de escala de Corrente	(μ A)	500
Potencial Inicial E1	V	- 1,5
Potencial 1° Vértice E2	V	+ 1,5
Potencial 2° Vértice E3	V	+ 1,5
Potencial Final E2	V	- 1,5
Velocidade de Varredura	m / s	5,00
Pausa inicial varredura	s	1,0
N° de Ciclos Registrados	-	1,0
N° Ciclos antes de registrar	-	1,0
Escala da corrente antes de registrar	mA	50
DummyCell	-	Não
Constante do Filtro de Corrente	-	Sem filtro
N° de bits por degrau	-	1,0
N° de pontos por curva	-	500
Pré – Tratamento	-	Não

Fonte: Autor.

Para utilização das técnicas de Voltametria, aplicaram-se as condições descritas acima no Potenciostato MQPG-01, da Microquímica. Neste trabalho

analisamos amostras de ligas de alumínio aeronáutico (2024, 7050 e 7075) e Alumínio Puro.

3.2.4 Concentração de eletrólito

O eletrólito tem como principais funções fornecer suporte para a condução eletrônica para a oxidação do monômero e ânions para a dopagem do mesmo [13;59]. A concentração de eletrólito deve ser alta o suficiente para permitir a transferência de cargas na solução, porém não em excesso a ponto de competir com os radicais cátions do monômero. A concentração utilizada foi de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_3PO_4 (Ácido Fosfórico) como eletrólito para a polimerização de pirrol [26, 27].

3.2.5 Concentração de pirrol

A concentração do monômero deve garantir que o filme polimérico seja formado, pois soluções em baixas concentrações não chegam a polimerizar, porém não deve ser alta demais, a ponto de comprometer a espessura do filme polimérico e causar erros de análise [16]. Foram estudadas as concentrações 0,1, 0,2 e 0,4 mol.L^{-1} . Os melhores resultados obtidos nos experimentos, aplicando o pirrol, foram com a concentração de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3 Caracterização do filme de PPy depositado

A formação do filme foi analisada pelas técnicas:

- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
- Ensaio de Corrosão

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e as correntes de deposição

A morfologia do filme de PPy foi analisada por MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura (modelo EVO NA 10), marca: Zeiss, conforme figuras 18, 19 e 20.

Utilizou-se somente o alumínio 2024 para verificar qual é a corrente mais adequada para a deposição do PPy.

Comparando estes filmes observou-se que:

- A corrente de +1,4mA, formou um filme granuloso e espesso não aderente, **figura 17**.
- A corrente de +1,2mA, formou um filme fino e ranhuras do metal visíveis, **figura 18**.
- A corrente de +1,0mA, formou um filme compacto, espesso, bem aderente e granuloso, **figura 19**.
- A corrente de +0,8 mA, formou um filme compacto, uniforme e fino, **figura 20**.
- A corrente de +0,4 mA não se observou a formação do filme.

Nestas condições de correntes e concentrações o filme não se depositou no alumínio puro ou não aderiu uniformemente nas superfícies das amostras de alumínio. Este é o motivo pelo qual, a liga 2024 foi escolhido como padrão, além de estudos preliminares realizados nesta liga. Desta forma, corrente controlada a + 1,0mA foi escolhido para o estudo em outras ligas.

Figura 17 - Eletrodeposição do PPy sobre a superfície do Al 2024 com 1,4mA

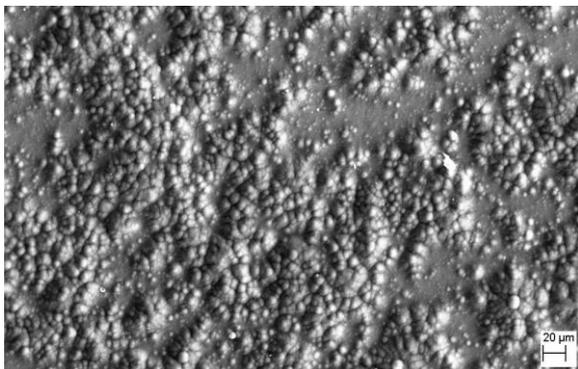


Figura 18 - Eletrodeposição do PPy sobre a superfície do Al 2024 com 1,2mA

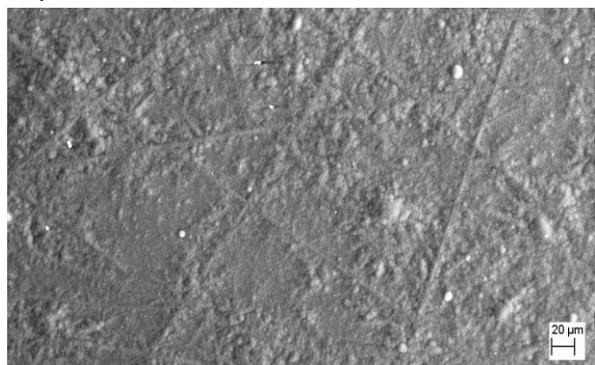


Figura 19 - Eletrodeposição do PPy sobre a superfície do Al 2024 com 1,0mA

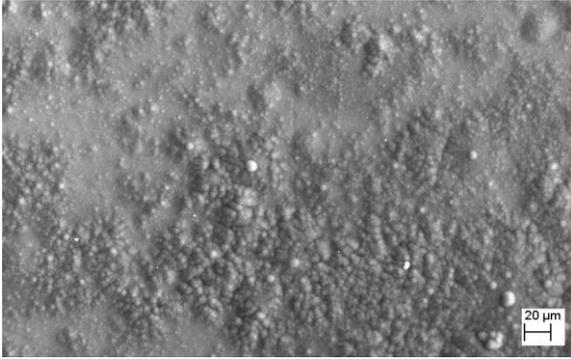
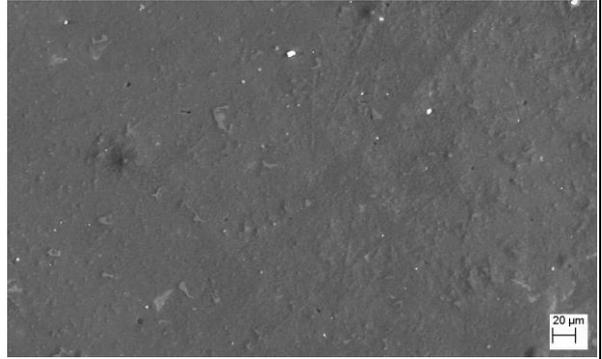


Figura 20 - Eletrodeposição do PPy sobre a superfície do Al 2024 com 0,8mA



Fonte: Autor.

As figuras 21, 22 e 23 apresentam as ligas de alumínio depositados nas melhores condições experimentais para a obtenção do polipirrol espesso, compacto e aderente.

Figura 21 - Corrente de 1,0 mA aplicada na deposição PPy em Al 2024

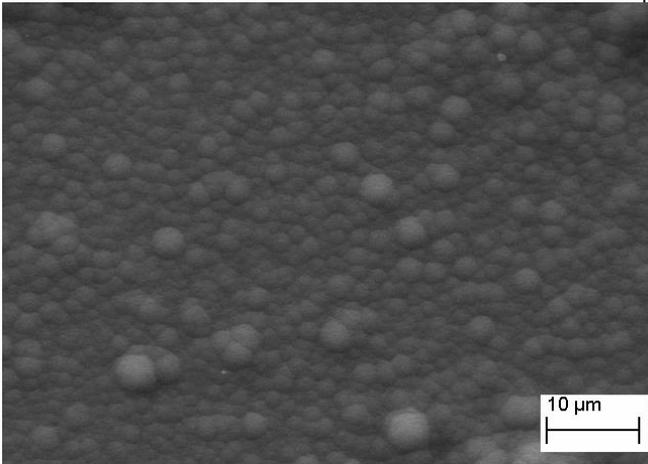


Figura 22 - Corrente de deposição polipirrol a 1,0 mA em Al 7075

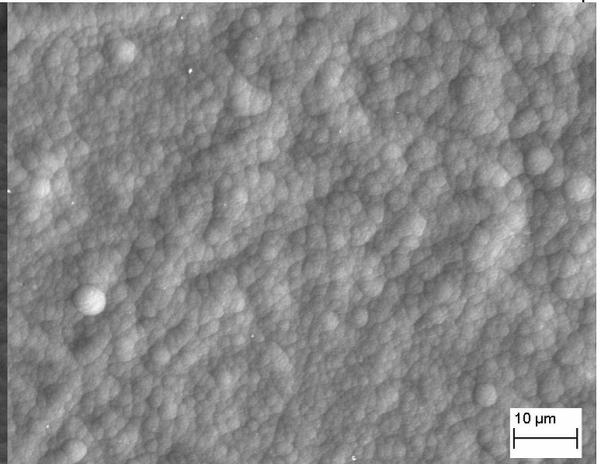
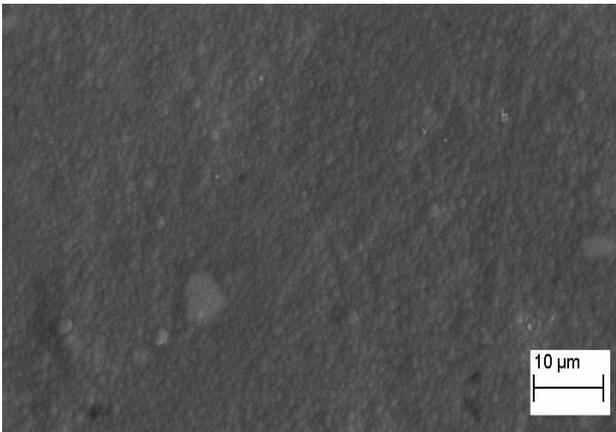


Figura 23 - Corrente de deposição polipirrol a 1.0 mA em Al 7050



Fonte: Autor.

Não houve deposição no alumínio puro 99,9%, mas foi observado que em correntes maiores a eletropolimerização ocorre.

Nos experimentos de eletropolimerização do PPy sobre as amostras de ligas de alumínio (2024, 7050 e 7075), com a corrente controlada a +1,0 mA, conforme demonstrados nas figuras 21, 22 e 23; todas as amostras obtiveram filmes uniformes e homogêneos na superfície do alumínio.

O PPy aderiu perfeitamente nas superfícies destas ligas, formando uma película resistente a riscos com grafite. Outras concentrações foram estudadas, mas a solução ideal neste trabalho, já citado anteriormente, tem 0,2 mol.L⁻¹ de Acetonitrila, 0,2 mol.L⁻¹ de ácido fosfórico e 0,2 mol.L⁻¹ de Pirrol.

Os resultados obtidos foram muito promissores, uma vez que para proteger metais oxidáveis contra corrosão, a homogeneidade dos filmes poliméricos é um fator de grande importância.

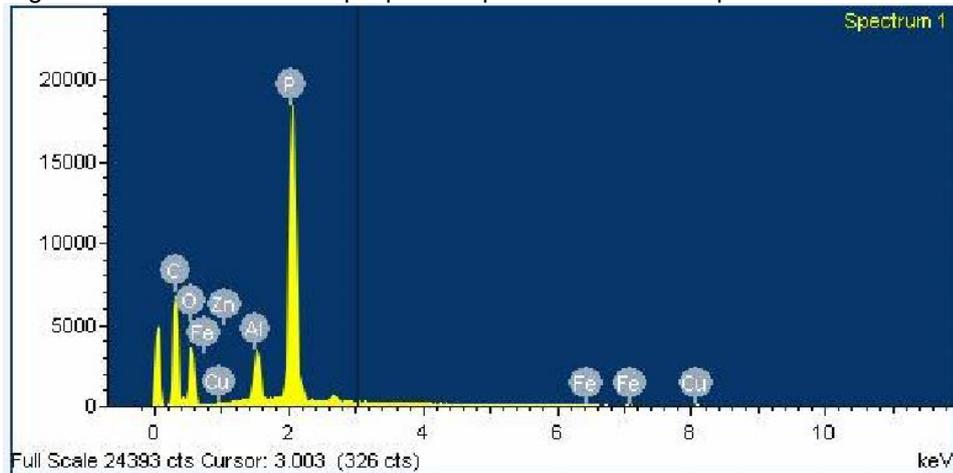
4.2 Análise do filme por EDS (espectrômetro de energia dispersiva de raios X)

A análise por EDS do filme formado, sobre as superfícies das ligas, apresentou as seguintes proporções em massa:

Tabela 6 - Proporção em massa de substâncias encontradas nas amostras de PPy.

Elemento Químico	% massa
Carbono	67,34
Oxigênio	22,70
Alumínio	1,37
Fósforo	8,40
Ferro	0,06
Cobre	0,06
Zinco	0,07

Figura 24 - EDS do filme de polipirrol depositado sobre a superfície do alumínio.



Fonte: Autor.

O EDS apresenta o elemento carbono dos filmes de polipirrol, elementos metálicos das ligas de alumínio. A presença de fósforo e oxigênio, indicam que o ânion fosfato, proveniente do ácido fosfórico pode ter sido inserido como dopante no processo de formação do polímero. O fosfato pode estar incorporado à cadeia polimérica do PPy.

4.3 Ensaios Eletroquímicos

A influência na proteção de superfícies de alumínio contra corrosão por filmes de PPy, depositados eletroquimicamente foi estudada pelas curvas de polarização potenciodinâmica em meio corrosivo, após 24 horas do potencial de circuito aberto. Os gráficos das figuras 26, 28, 30 e 32 representam as Curvas de polarização das ligas de alumínio (2024, 7050 e 7075) e alumínio puro em meio aquoso de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ (pH 5,9), revestidas com filmes de PPy.

As amostras de alumínio se dividem em dois grupos:

- a) Polidas
- b) Recobertas com filmes de PPy, eletrodepositados galvanostaticamente a 1,0 mA.cm⁻², com tempo de deposição controlado em 10 minutos.

Abaixo são apresentadas somente os alumínios com filmes.

Figura 25 Polarização de superfície do alumínio 2024 com filme de PPy.

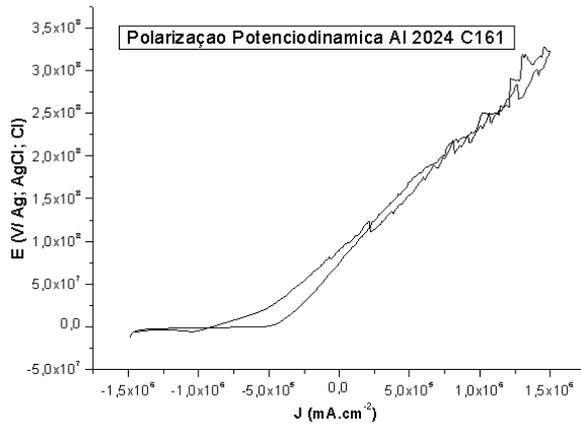


Figura 26 - Degradação do filme na liga de alumínio 2024



Figura 27 - Polarização de superfície do alumínio 7050 com filme de PPy.

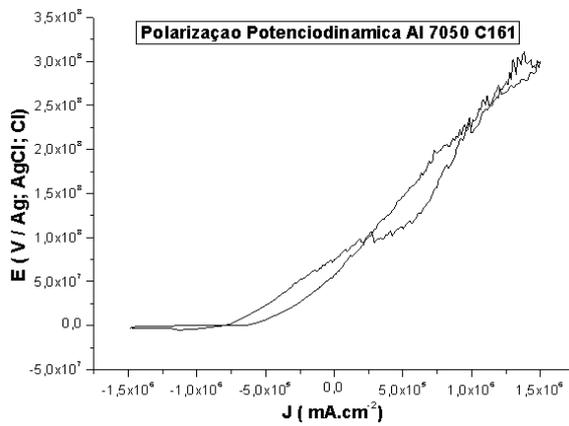


Figura 28 - Degradação do filme na liga de alumínio 7050.



Fonte: Autor

Figura 29 - Polarização de superfícies do alumínio 7075 polido e com filme de PPy

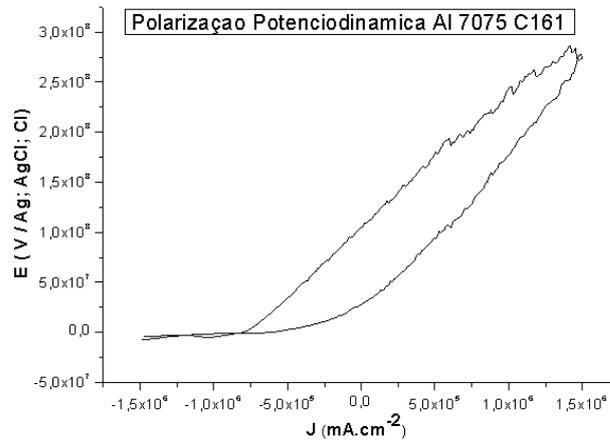


Figura 30 - Degradação do filme na liga de alumínio 7075.



Figura 31 - polarização de superfícies do alumínio 99% polido e com filme de PPy

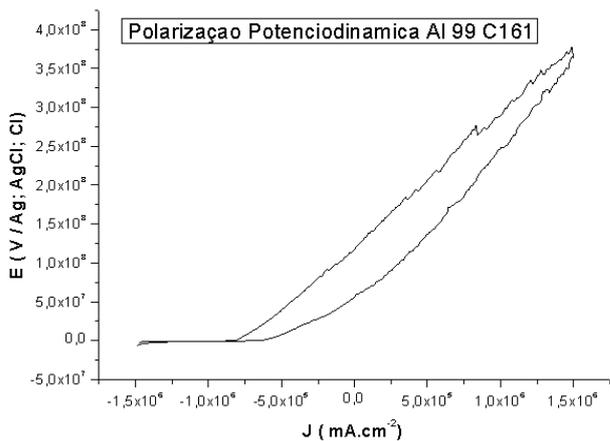


Figura 32 - Degradação da liga de alumínio puro 99



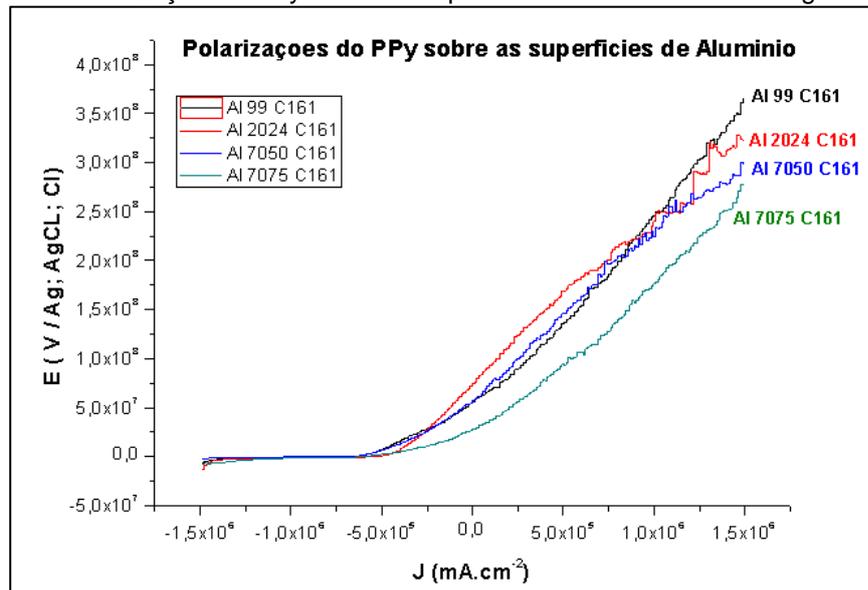
Fonte: Autor.

Nas reações de oxirredução ocorrem processos de desdopagem e superoxidação das cadeias poliméricas ao longo da varredura do potencial, os valores de densidades de corrente de corrosão não estão relacionados somente com a velocidade de corrosão do alumínio, mas também, com correntes associadas a reações secundárias da cadeia polimérica. Desta forma, para tentar minimizar o efeito dessas reações secundárias durante o experimento, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica, para superfícies de alumínio recobertas com filmes de PPy, partindo-se do potencial de circuito aberto das superfícies de alumínio com e sem o filme de polipirrol em solução de cloreto, polarizando-se essas superfícies numa faixa menor de potencial. A literatura sugere que as superfícies metálicas

recobertas com filmes de PPy, quando polarizadas a potenciais mais elevados, predomina o processo de degradação do polímero, aumentando a permeabilidade do filme e favorecendo a penetração de espécies corrosivas e, por isso, estes filmes tornam-se menos protetores [60].

A Figura 33 apresenta a comparação das curvas de polarização obtidas a partir do potencial de circuito aberto com os resultados de polarização das superfícies no meio agressivo.

Figura 33 - Polarização do PPy sobre as superfícies do alumínio e suas ligas em NaCl



Fonte: Autor.

Visualmente as amostras contendo PPy em suas superfícies permaneceram intactas aos ataques dos íons Cl^- , todas resistiram ao processo corrosivo, não se observou danos nas camadas de proteção e o filme continuou aderido ao metal.

As amostras ficaram em potencial de circuito aberto por 24 horas e após isto, traçaram-se as voltametrias cíclicas. Variou-se a janela de potencial de -1,5V a +1,5V e a velocidade de varredura regulada em $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a temperatura controlada em 22°C . Todos os filmes foram obtidos a 1,0mA com exceção do Al 99,9% que foi obtido em meio aquoso a 1,4mA (não depositou na condição a corrente de 1,0mA). O Al 99,9% foi testado para efeito de comparação, pois o filme foi obtido em condições diferentes, conforme trabalhos anteriores.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram analisadas para avaliar a eficiência dos filmes de polipirrol em proteger a superfície de alumínio e suas ligas

contra o meio salino. Nesta condição, o ataque de íons Cl^- pode provocar corrosão e os resultados obtidos foram tabelados.

A tabela 7 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidas das curvas de polarização que permitem comparar o comportamento destas ligas revestidas com PPy.

Tabela 7 - Ensaio de corrosão de amostras de alumínio com filme de PPy na superfície.

Com filme PPy				
Amostras	2024	7050	7075	99% puro
$E_{\text{corr}}(\text{V})$	-0,57	-0,37	-0,35	-0,82
$J_{\text{corr}} (\text{mA}\cdot\text{cm}^2)$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Autor.

A tabela 8 apresenta os parâmetros eletroquímicos que permitem comparar o comportamento destas ligas sem filme de PPy.

Tabela 8 - Ensaio de corrosão de ligas de Al sem filme de PPy na superfície.

Sem filme PPy				
Amostras	2024	7050	7075	99% puro
$E_{\text{corr}}(\text{V})$	-0,52	-0,47	-0,45	-0,89
$J_{\text{corr}} (\text{mA}\cdot\text{cm}^2)$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Autor.

Comparando-se os resultados obtidos das ligas de alumínio (2024, 7050 e 7075) e do alumínio 99,9% recobertos com filmes de PPy.

A tabela 7 mostrou as seguintes ordens para os valores de potencial e densidade de corrente:

- Potencial de corrosão (E_{corr}): 7075 > 7050 > 2024 > 99%
- Densidade de corrente de corrosão (J_{corr}): 99% > 2024 > 7050 > 7075

A tabela 8 mostrou as seguintes ordens para os valores de potencial e densidade de corrente:

- Potencial de corrosão (E_{corr}): 7075 > 7050 > 2024 > 99%

- Densidade de corrente de corrosão (J_{corr}): 2024 > 7050 > 7075 > 99%

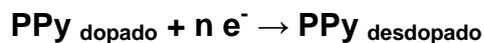
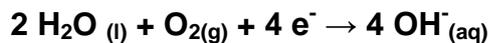
Comparando os parâmetros eletroquímicos do alumínio com filme e sem, observa-se que as superfícies das ligas de alumínio recobertas com PPy apresentaram valores de potencial de corrosão na direção mais positiva e mostraram menores valores de densidades de corrente anódica. Apenas no alumínio 99,9% observou-se o aumento da densidade de corrente de corrosão.

Mediante análise destes parâmetros de corrosão (obtidas das curvas de Tafel) observa-se o deslocamento do E_{corr} para a direção positiva, quando as superfícies de alumínio estão recobertas com filmes de PPy, indicando a presença de uma camada protetor. Considerando-se que a j_{corr} está diretamente associada à velocidade de corrosão do metal, pode-se dizer que as superfícies de alumínio recobertas com filmes de PPy eletrodepositados a 1,0mA apresentam melhores desempenhos na proteção contra a corrosão, quando comparado com os alumínios sem filme. As possíveis reações envolvidas durante os ensaios de polarização das superfícies de alumínio são expressas pelas Equações:

Reações Anódicas:



Reações Catódicas:



Neste ponto, considerando-se menores valores de densidades de corrente anódica e maiores potenciais como critérios para avaliar a inibição de corrosão das superfícies de alumínio provocada pelos íons Cl^{-} , verifica-se que o filme protege mais efetivamente as ligas 7075, mas com valores muito próximos está a liga 7050 e na sequência a liga 2024. O alumínio 99,9% foi eletrodepositado em condições diferentes, e se mostra mais susceptível a processos oxidativos, talvez por permitir a entrada de espécie corrosiva (Cl^{-}) no filme formado nesta condição.

As amostras foram recobertas de forma uniforme e sem falhas. Pode-se observar que os “grãos do polímero” são mais compactos e de forma mais

homogênea nas amostras do alumínio, na sequência 7075 > 7050 > 2024. Estamorfologiados grãos pode ser observada nas micrografias MEV apresentadas nas Figuras 17, 18, 19 e 20 onde as estruturas dos grãos são similares e corroboramos resultados eletroquímicos.

Segundo a literatura, o maior grau de superoxidação e o aumento de densidade de corrente, acima de 5mA cm^{-2} , promovem a formação de macro poros e falhas na formação do filme protetor entre o filme de PPy e o substrato (superfície de Alumínio), permitindo e facilitando a penetração de espécies corrosivas. Os valores ideais de densidade de corrente para a eletrodeposição do filme de PPy, deste meio situa-se entre $0,8$ a $1,0\text{ mA cm}^{-2}$.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que filmes de PPy eletrodepositados a corrente controlada em ligas de alumínio (2024, 7050, 7075), usando H_3PO_4 como eletrólito de suporte e a acetonitrila como solvente produz facilmente camadas muito finas, compactas e aderentes na superfície metálica. Os filmes formados podem abrir possibilidades de aplicações, científicas e industriais.

As principais variáveis de controle são: concentração do monômero ($mol.L^{-1}$), solvente, densidades de correntes aplicadas no processo de eletrodeposição e natureza da concentração do eletrólito. Estas variáveis são cruciais para a reprodutibilidade do processo.

Os resultados obtidos mostraram que em acetonitrila a formação de núcleos condutores sobre a superfície metálica é auxiliada pelas densidades de corrente aplicadas, os quais favorecem o crescimento do filme de PPy eletrodepositado sobre as superfícies de alumínio e suas ligas (2024, 7050 e 7075) sendo: uniforme e homogêneo. Apresenta boa aderência e certa resistência mecânica, já em meio aquoso isso não foi observado em trabalhos publicados e apresentados em congressos [1; 2; 4; 7 e 8].

É um método ecologicamente correto com baixo impacto ambiental, por ser material orgânico, insolúvel de fácil processamento e com baixo custo operacional.

O filme de PPy formado nas superfícies de alumínio e suas ligas protege estes metais contra corrosão, demonstrando assim ser eficientes e atendendo ao seu propósito.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Verificar a eficiência da proteção de outras superfícies metálicas contra corrosão pelos filmes de PPy depositados por esta técnica.

Estudar as superfícies de alumínio recobertas pelos filmes de PPy por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Estudar melhorias de eletrodeposição sobre as superfícies de alumínio e suas ligas, controlando a tensão.

Estudar e relacionar o tempo da eletrodeposição da amostra com propriedades mecânicas do filme, a uniformidade e a espessura.

Verificar o comportamento da eletrodeposição utilizando outros eletrólitos de suporte e consequências da dopagem do polímero.

REFERÊNCIAS

- [1] PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v. 2.
- [2] MCCAFFERTY, E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 7, p. 1421-1438, 2003.
- [3] MCCAFFERTY, E. The electrode kinetics of pit initiation on aluminum. **Corrosion Science**, v. 37, n. 3, p. 481-492, 1995.
- [4] KLOET, J. V. et al. The role of chromate in filiform corrosion inhibition. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1211-1222, 2003.
- [5] RAMSEY, J.D.; MCCREERY, R.L. Raman microscopy of chromate interactions with corroding aluminum alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 46, n. 7, p. 1729-1739, 2004.
- [6] JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 47-52, fev. 1999.
- [7] FERREIRA, A. D. Q. O impacto do cromo nos sistemas biológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 572-578, 2002.
- [8] SINKO, J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. **Progress in organic coatings**, v. 42, n. 3-4, p. 267-282, 2001.
- [9] TWITE, R. L.; BIERWAGEN, G. P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. **Progress in organic coatings**, v. 33, n. 2, p. 91-100, 1998.
- [10] TALLMAN, D. E. et al. Electroactive conducting polymers for corrosion control. **Journal solid state electrochemistry**, v. 6, n. 2, p. 73-84, 2002.
- [11] WANG, L. X.; LI, X. G.; YANG, Y. L. Preparation, properties and applications of polypyrrole. **Reactive and Functional Polymers**, v. 47, p. 125-129, 2001.
- [12] ARNOTT, D. R. et al. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy. **Applications of surface science**, v. 22-23, p. 236-251, 1985.
- [13] BETHENCOURT, M. et al. Lanthanide compounds as environmentally friendly corrosion inhibitors of aluminum alloys: A review. **Corrosion Science**, v. 40, n. 11, p. 1803-1819, 1998.
- [14] CAMPESTRINI, P. et al. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. **Surface and coatings technology**, v. 176, n. 3, p. 365-381, 2004.

[15] JOHNSON, B.Y. et al. Microstrutural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous depositions methods. **Materials characterization**, v. 54, n. 1, p. 41-48, 2005.

[16] ABALLE, A. et al. $CeCl_3$ and $LaCl_3$ binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions. **Journal of alloys and compounds**, v. 323-324, p. 855-858, 2001.

[17] DAVÓ, B.; CONDE, A.; DAMBORENEA, J. J. Inhibition of stress corrosion cracking of alloy AA8090 T-8171 by addition of rare earth salts. **Corrosion science**, v. 47, n. 5, p. 1227-1237, 2005.

[18] MOUTARLIER, V. et al. Electrochemical characterization of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors. **Applied surface science**, v. 183, n. 1-2, p. 1-9, 2001.

[19] SILVA, J. W. J. et al. Influence of chromate, molybdate and tungstate on pit formation in chloride medium. **Applied surface science**, v. 252, n. 4, p. 1117-1122, 2005.

[20] EMREGUL, K. C.; AKSUT, A. A. The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 45, n. 11, p. 2415-2433, 2003.

[21] RIVIEIRA, F. B et al. Deposition and Characterization of Ce oxide conversion coating on aluminum alloys 7075-T6. **Surface and coatings technology**, v. 176, n. 3, p. 349-356, 2004.

[22] MAAYTA, A. K.; RAWASHDEH, N. A. F.; Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds. **Corrosion Science**, v. 46, n. 5, p. 1129-1140, 2004.

[23] HOLZLE, L. R. B. et al. Corrosion behavior of aluminum in ethyleneglycol-water electrolytes containing EDTA. **Materials chemistry and physics**, v. 91, n. 2-3, p. 375-380, 2005.

[24] BRANZOI, V.; GOLGOVICI, F.; BRANZOI, F. Aluminum corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 122-131, 2002.

[25] SALGHI, R. et al. Étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 3003 en milieu bicarbonate par les composés triazolique. **Annales chimie science des matériaux**, v. 25, n. 3, p.187-200, 2000.

[26] YAKOVLEVA, N. M. et al. Structural study of anodic films formed on aluminum in nitric acid electrolyte. **Thin Solid Films**, v. 416, n. 1-2, p.16-23, 2002.

[27] YU, X.; CAO, C. Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy. **Thin Solid Films**, v. 423, n. 2, p.252-256, 2003.

[28] MOUTARLIER, V. et al. Influence of molybdate species added to sulphuric acid on composition and morphology of the anodic layers formed on 2024 aluminum alloy. **Thin Solid Film**, v. 483, n. 1-2, p. 197-204, 2005.

[29] MOUTARLIER, V. et al. EIS characterization of anodic films formed on 2024 aluminum alloy in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. **Corrosion science**, v. 47, n. 4, p.937-951, 2005.

[30] YANG, X. F. et al. Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection. **Surfaces and coatings technology**, v. 140, n. 1, p. 44-50, 2001.

[31] GENTIL, Vicente. **Corrosão e Anticorrosivos**. 5 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007. 353f.

[32] CALLISTER, WD. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC. LTC, 2002. 408p.

[33] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York: John Wiley, 1996. 376p.

[34] BEZERRA, K. M.; LIU, A. S.; Cho, L. Y. Síntese Eletroquímica de Filmes de Polipirrol em Meio Aquoso de Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 37., 2014, Natal. **Anais...** São Paulo: SBQ, 2014. Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/37ra/cdrom/resumos/T0300-1.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2014.

[35] DONOFRIO, J. Zinc Phosphating. **Metal Finishing**, v. 98, p. 57-73, 2000.

[36] CASTAGNO, K. R. L. **Eletropolimerização do Polipirrol sobre Liga de Alumínio 1100**. 2007. 160f. Tese (Doutorado em em Ciência dos Materiais) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

[37] HULSER, P.; BECK, F. Electrodeposition of polypyrrole layers from aqueous electrolyte. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 20, p.596-605, 1990.

[38] TSAI, M. L.; CHEN, P. J.; DO, J. S. Preparation and characterization of PPy / Al₂O₃ / Al used as solid-state capacitor. **Journal Power Sources**, v.133, n. 2, p.302-311, 2004. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.02.005

[39] MAZEIKIENE, R.; MALINAUSKAS, A. Kinetics of the electrochemical degradation of polypyrrole. **Polymer Degradation and Stability**, v.75, n. 2, p.255-258, 2002.

[40] RAMANAVICIUS, A.; RAMANAVICIENE, A.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical sensors based on conducting polymer – polypyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 27, p. 6025–6037, 2006.

[41] BENGOCHEA, M. et al. Chemical reduction method for industrial application of undoped polypyrrole electrodes in lithium-ions batteries. **Journal of Power Sources**, v.160, n. 1, p. 585-591, 2006.

[42] ZHU, H. et al. Accelerating effect and mechanism of passivation of polyaniline on ferrous metals. **Electrochimica Acta**, v.49, n. 28, p. 5161-5166, 2004.

[43] GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B. D. Application of conducting polymers to biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v.17, n.5, p.345-359, May 2002.

[44] AHUJA, T. et al. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. **Biomaterials**, v. 28, n.5, p. 791-805, 2007.

[45] RACICOT, R.; BROWN, R.; YANG, S. C. Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1-3, p. 1263-1264, 1997.

[46] DERONZIER, A.; MOUTET, J. C. Functionalized polypyrroles as versatile molecular materials for electrode modification. A review. **Currents Topics in Electrochemistry**, v.3, p.159-200, 1994.

[47] WANG, T.; TAN, Y. J. Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method. **Corrosion Science**, v.48, n. 8, p. 2274-2290, 2006.

[48] TALLMAN, D.; PAE, Y.; BIERWAGEN, G. P. Conducting polymers and corrosion: polyaniline on aluminum alloys. **Corrosion**, v. 56, n. 4, p.401-410, 2000.

[49] SUSAC, D. et al. Comparison of a chromic acid and a BTSE final rinse applied to phosphated 2024-T3 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, p.216-224, 2004.

[50] SAIDMAN, S. B. The effect of pH on the electrochemical polymerization of pyrrole on aluminum. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.534, n. 1, p.39-45, 2002.

[51] ZALEWSKA, T. et al. Polypyrrole films polymerized on a nickel substrate. **Electrochimica Acta**, v.45, n. 24, p.4031-4040, 2000.

[52] CORTEZ, M. T.; MORENO, J. C. Artificial muscles based on conducting polymers. **e-Polymer**, v.41, p.1-42, 2003.

[53] TOURILLON, G.; LACAZE, P. C.; DUBOIS, J. E. Electrochemical formation of thin polyacetonitrile films on a pt surface - PMT, IR, XPS and sims analyses and study of formation mechanism. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 100, n. 1-2, p. 247-262, 1979.

- [54] Tallman, D. E. et al. Electrodeposition of conducting polymers on active metals by electron transfer mediation. **Current Applied Physics**, v.4, n. 2-4, p.137-140, 2004.
- [55] AKUNDY, G. S.; IROH, J. O. Polypyrrole coatings on aluminum – synthesis and characterization. **Polymer**, v.42, n. 24, p.9665-9669, 2001.
- [56] Pepe, A. et al. Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.348, p.162-171, 2004.
- [57] SHEFFER, M.; GROYSMAN, A.; MANDLER, D. Electrodeposition of sol-gel films on aluminum for corrosion protection. **Corrosion Science**, v.45, n. 12, p.2893-2904, 2003.
- [58] AMEER, Q.; ADELOJU, S. B. Polypyrrole-based electronic noses for environment and industrial analysis. **Sensors and Actuators B**, v.106, n. 2, p.541-552, 2005.
- [59] THIM, G. P et al. Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1-3, p.124-128, 2000.
- [60] TUKEN, T.; YAZICI, B.; ERBIL, M. A new multilayer coating for mild steel protection. **Progress in Organic Coatings**, v.50, n. 2, p.115-122, 2004.
- [61] ASM International. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special. - Purpose Materials**. 10. ed. Ohio: ASM, 1990. (ASM Handbook, v. 2).

ANEXOS A – Artigo 1

BEZERRA, K.M.; Liu, A.S. ; SANTOS, F.E.P. LIU, C.Y. Proteção do Alumínio 2024 por Filmes e Polipirrol na Presença de Ácido p-Tolueno Sulfônico. **Revista Univap**, 2015 (in press).

ANEXOS B – Artigo 2

Recebido em 03/2014. Aceito para publicação em 09/2014.

PROTEÇÃO DO ALUMÍNIO 2024 POR FILMES DE POLIPÍRROL DEPOSITADOS EM ÁCIDO P-TOLUENO SULFÔNICO

PROTECTION OF ALUMINUM 2024 BY POLYPYRROLE FILMS DEPOSITED IN P-TOLUENE SULFONIC ACID

Karine Miranda Bezerra¹

Andréa Santos Liu²

Felipe Ezequiel Pereira dos Santos³

Liu Yao Cho⁴

Resumo: Na presente pesquisa, investigou-se a eficiência dos filmes de Polipirrol (PPy), eletrodepositados potenciostaticamente em meio aquoso contendo Ácido p-Tolueno Sulfônico (pTS), para proteção da liga de alumínio 2024 contra a corrosão. Ensaios de Polarização Potenciodinâmica e de Voltametria Cíclica em meio corrosivo de cloreto mostraram que as superfícies recobertas com filmes de PPy/pTS, depositados a 1,2V, promoveram maior proteção da superfície metálica, quando comparado aos filmes de PPy/pTS, formados a 1,4V. A morfologia dos filmes foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e as micrografias indicaram que os filmes de PPy eletrodepositados a 1,2V são mais homogêneos e uniformes, enquanto que os filmes formados a 1,4V apresentaram maior porosidade, o que favorece a adsorção de íons Cl⁻ que ocasionam a dissolução anódica das superfícies de alumínio.

Palavras-chave: corrosão; alumínio; polipirrol; ácido p-Toluenossulfônico.

Abstract: In this work, polypyrrole films were synthesized by electrochemical polymerization technique using aqueous medium containing pyrrole and p-toluenesulphonic acid. The efficiency of these polymeric films to protecting aluminum alloy against corrosion was investigated by potentiodynamic polarization curves. These results showed that the films deposited at 1.2V perform better for protecting aluminum surfaces against corrosion. Furthermore, the influence of applied potential on the morphology of the films was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM). The presence of pores in polymer deposited at 1.4V alloy allowed the penetration of aggressive species that favors the corrosion process.

Keywords: corrosion; aluminum; polypyrrole; p-Toluenesulfonic acid.

¹ Graduanda em Química - Instituto Federal de São Paulo - IFSP, Brasil e Iniciação Científica - Universidade do Vale do Paraíba - Univap, Brasil. E-mail: karinemirb@gmail.com.

² Doutora em Engenharia Aeronáutica e Mecânica - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, Brasil e Professora do IFSP, Brasil. E-mail: andrealiu1@gmail.com.

³ Mestre em Processamento de Materiais e Catalise - Univap, Brasil. E-mail: felipeezequiel@ig.com.br.

⁴ Doutor em Química - Universidade de São Paulo - USP, Brasil e Docente da Univap, Brasil. E-mail: liu@univap.br.

1. INTRODUÇÃO

Desde 1930, as ligas de alumínio têm sido o material escolhido pelo setor aeronáutico, devido às suas excelentes propriedades, ressaltando-se a baixa massa específica (TAN: OGEL, 2007).

Compostos à base de cromo hexavalente atuam como excelente inibidor de corrosão de superfícies de alumínio, apresentando características atrativas, como elevada relação eficiência/custo, fácil aplicação, solubilidade em água, natureza passiva dos produtos formados na reação de oxirredução com o alumínio e alto poder oxidante (LIU, 2006). Entretanto, seu uso tem sido limitado, desde 1982, quando foram constatados seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos (TWITE; BIERWAGEN, 1998). Dessa forma, novos sistemas têm sido estudados para proteção das superfícies de alumínio contra a corrosão.

A eficiência de polímeros condutores, como a polianilina (PAni) e o polipirrol (PPy), tem sido investigada na proteção de metais oxidáveis contra corrosão (TALLMAN *et al.*, 2002; SPINKS *et al.*, 2002). As propriedades físico-químicas do PPy, tais como estabilidade química/térmica, condutividade elétrica, baixa solubilidade do polímero em solventes orgânicos e em água, e a facilidade de síntese por métodos químicos e eletroquímicos o conferem destaque no campo da pesquisa (WANG; LI; YL, 2001; CASTAGNO; AZAMBUJA; DALMORO, 2009). A combinação dessas características com propriedades elétricas e ópticas levam o PPy à crescente aplicação tecnológica, destacando seu uso como material de eletrodo de supercapacitores (BAHLOUL *et al.*, 2013; HASHMI; UPADHYAYA, 2002; TSAI; CHEN; DO, 2004), revestimento de compósito de nanotubos de carbono (HUGHES, *et al.* 2002) e na proteção contra a corrosão (ZARRAS *et al.*, 2003; TALLMAN *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2014). Na eletrodeposição de filmes de PPy, as propriedades elétricas, mecânicas e morfológicas do polímero são afetadas por inúmeros fatores experimentais, tais como pH, eletrodo, temperatura, natureza e concentração do monômero/eletrólito, solvente e potencial de síntese (KAHALKHALI, 2005; SADKI *et al.*, 2000).

Vale ressaltar que sulfonatos aromáticos podem atuar como dopantes para o polipirrol e influenciar nas propriedades eletroquímicas destes filmes, bem como na sua *performance* para proteger metais contra corrosão (WANG; DIARMID, 2001). Apesar de pesquisas retratarem a proteção de superfícies de aço por filmes de PPy depositados em meio de sulfonato (GAUR; SRINIVASAN, 1999), poucos estudos abordam a proteção de ligas de alumínio por filmes de PPy depositados eletroquimicamente em meio de ácido sulfônico. Estudos prévios realizados em nosso laboratório mostraram que filmes de PPy depositados galvanostaticamente, foram capazes de proteger o alumínio 99,9% contra corrosão.

Neste trabalho, é retratada a proteção da liga de alumínio 2024, empregada no setor aeronáutico, por filmes de PPy eletrodepositados potenciostaticamente em meio aquoso de ácido p-toluenossulfônico (pTS).

2 EXPERIMENTAL

A Figura 1 apresenta um fluxograma das etapas envolvidas no desenvolvimento deste trabalho.

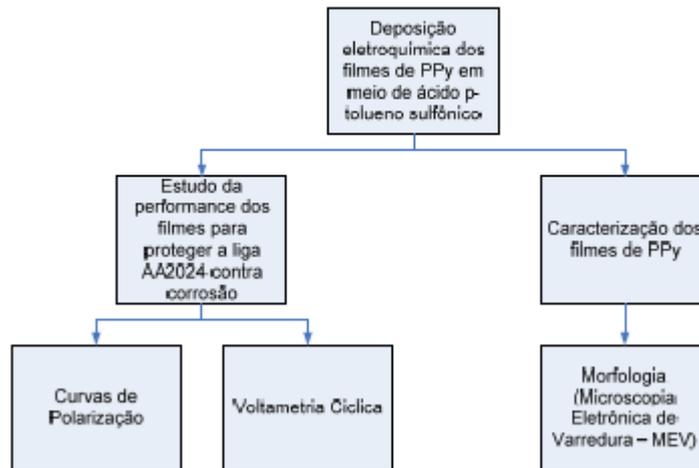


Figura 1 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho.

2.1 Reagentes, Soluções e Materiais

A liga de alumínio 2024 é constituída por 4,4% de cobre, 1,5% de magnésio e 0,6% de manganês. A eletrodeposição dos filmes de PPy sobre a liga metálica foi realizada em meio aquoso contendo Pirrol (Py, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) e Ácido p-Toluenossulfônico (pTS, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Em cada experimento eletroquímico, a superfície metálica foi polida com lixas com granulometria de 360, 600 e 1200, respectivamente. Realizou-se, na sequência, um polimento com suspensão aquosa de alumina e enxágue com água deionizada.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula contendo três eletrodos: (i) eletrodo de trabalho: liga de alumínio 2024 embutida em Teflon® com área exposta de $0,53 \text{ cm}^2$; (ii) eletrodo auxiliar: fio de platina e (iii) eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl, Cf saturado.

2.2 Eletrodeposição de Filmes de PPy e Ensaios de Polarização Potenciodinâmica

Os filmes de PPy foram depositados a potencial controlado e à temperatura ambiente, utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato, modelo MQPG-01 Microquímica, conectado e controlado por um microcomputador. A influência do eletrólito foi investigada

potenciostaticamente, utilizando-se solução aquosa $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de pTS. A eletrodeposição dos filmes foi averiguada aplicando-se potencial em $+1,2$ e $+1,4\text{V}$ vs. Ag/AgCl, durante 900s.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 5,9), variando-se o potencial de $-1,5$ a $+1,5\text{V}$ a 5 mV.s^{-1} . Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) foram obtidos a partir das curvas de Tafel; sendo o E_{corr} determinado pela intersecção dos ramos anódicos e catódicos quando $j=0$, e os valores de j_{corr} extrapolados no potencial de corrosão por intermédio da intersecção dos trechos lineares das curvas.

2.3 Caracterização dos Filmes de PPy

A morfologia das superfícies de alumínio recobertas com filmes de PPy/pTS e os espectros de EDS foram analisados utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Jeol JXA 840A. As micrografias foram obtidas utilizando-se um feixe de elétrons de 15 keV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Eletrodeposição dos Filmes de PPy/pTS

Inicialmente, os filmes de PPy foram depositados por voltametria cíclica, variando-se o potencial entre $-1,5\text{V}$ a $+1,5\text{V}$, a 5 mV.s^{-1} . A Figura 2 apresenta os voltamogramas para as superfícies de alumínio expostas a soluções eletrolíticas contendo: (1) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de pTS e (2) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de pTS.

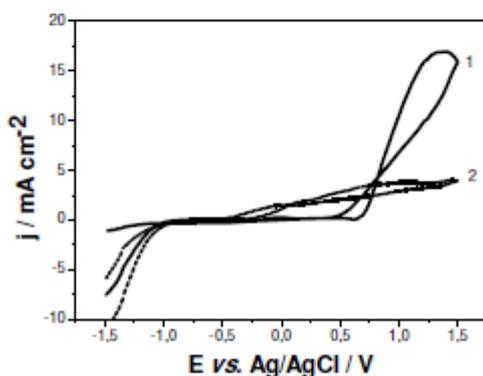


Figura 2 - Voltamograma cíclico para: (1) Eletrodeposição de PPy sobre a superfície de alumínio utilizando-se solução aquosa contendo $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de pTS e (2) Influência do ácido pTS sobre o substrato metálico.

A Curva 1 (Figura 2) apresenta um pico anódico à, aproximadamente, 1,4V, que deve estar associado à oxidação do pirrol (Py). Vale ressaltar que a ausência de um pico catódico neste voltamograma indica que o processo de eletropolimerização do Py é irreversível. A irreversibilidade na eletrodeposição dos filmes de PPy é similar à obtida na deposição de filmes de PPy/pTS sobre superfícies de alumínio 99,9% (LIU; BEZERRA; CHO, 2009). Já, as correntes anódicas, observadas no voltamograma da Curva 2, estão associadas à oxidação do metal em meio de ácido pTS. Esse resultado é corroborado pelo ensaio de Transiente de $I \times t$, apresentado na Figura 3, para as superfícies de alumínio na ausência de Py.

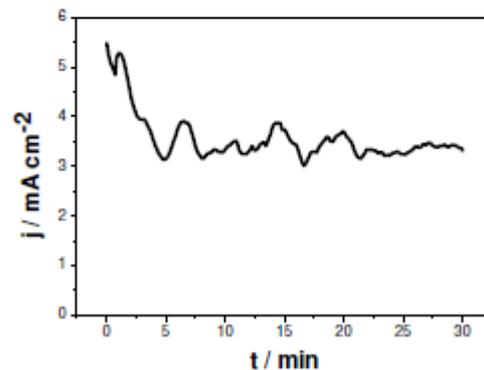


Figura 3 - Transiente de corrente versus tempo para a exposição das superfícies de alumínio ao ácido pTS.

As oscilações de correntes, nas curvas de potencial versus tempo, podem estar associadas à formação de *pitting* metaestáveis na superfície metálica (LIU; OLIVEIRA, 2007).

A formação de filmes de PPy sobre substratos de alumínio considera a constituição de uma estrutura sanduiche do tipo Al/Al₂O₃/PPy (NAOI, et. al. 2000). A natureza do eletrólito influencia na deposição dos filmes poliméricos. Estudos indicam que a porosidade na camada de óxido de alumínio serve como sítios ativos para o crescimento do filme polimérico (VILCA; MORAES; MOTHEO, 2004).

As curvas de corrente versus tempo para a deposição de PPy em meio aquoso constituído de 0,2 mol.L⁻¹ de Py e 0,1 mol.L⁻¹ do ácido pTS, aplicando-se potencial de 1,2 e 1,4V, são apresentadas na Figura 4.

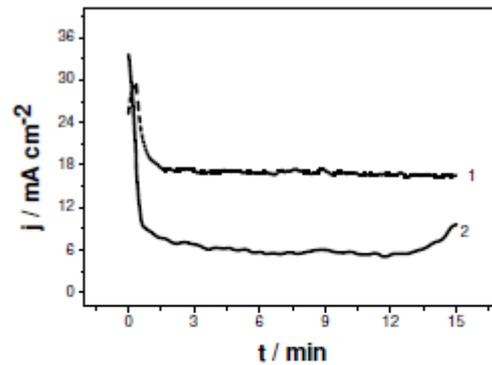


Figura 4 - Curvas de corrente versus tempo para a eletrodeposição de filmes de PPy em solução aquosa contendo $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de pTS, aplicando-se potencial de: (1) 1,2V e (2) 1,4V durante 900s.

O comportamento das curvas 1 e 2 da Figura 4 mostraram inicialmente um brusco crescimento de corrente, seguido pela queda exponencial da corrente, associada à nucleação e deposição dos filmes de PPy/pTS sobre o eletrodo de alumínio. As curvas de $J \times t$ mostraram que as densidades de corrente associadas ao crescimento dos filmes de PPy são maiores quando foi aplicado 1,2V em relação a 1,4V. Este resultado foi atribuído a maior condutividade do filme PPy depositado nesta condição.

3.2 Ensaios de Corrosão: Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização para os filmes de PPy depositados em meio aquoso de ácido pTS no potencial de 1,2V e 1,4V são apresentadas na Figura 5.

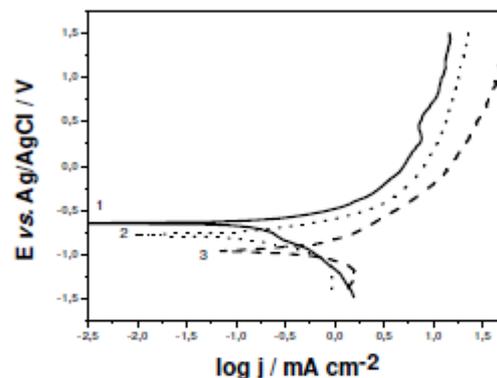


Figura 5 - Curvas de Tafel obtidas em meio de NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para as superfícies de alumínio recobertas com filmes de PPy depositados durante 900s com aplicação de potencial de: (1) 1,2V; (2) 1,4V e (3) Apenas polida. A velocidade de varredura de potencial foi de 5 mV.s^{-1} .

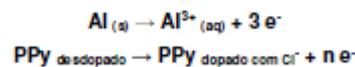
Os parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de Tafel são expostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de corrosão obtidos para os substratos de alumínio polarizados em NaCl

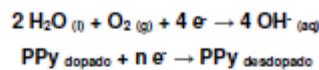
Superfícies de Alumínio	E_{corr} vs. Ag/AgCl / V	j_{corr} / mA cm ⁻²
Apenas polida	-0,96	0,65
Recoberta com PPy/pTS a 1,2V	-0,65	0,25
Recoberta com PPy/pTS a 1,4V	-0,77	0,30

Mediante análise das curvas de Tafel e dos parâmetros de corrosão, pode ser observado um deslocamento do potencial de corrosão, E_{corr} , para a direção positiva, quando as superfícies de alumínio estão recobertas com filmes de PPy. Considerando-se que a densidade de corrente de corrosão, j_{corr} , está diretamente associada à velocidade de corrosão do metal, pode-se inferir que as superfícies de alumínio recobertas com filmes de PPy eletrodepositados a 1,2V apresentam melhor desempenho na proteção contra a corrosão. As possíveis reações envolvidas durante os ensaios de polarização das superfícies de alumínio são expressas pelas Equações (LIU, 2006):

Reações Anódicas:



Reações Catódicas:



Os resultados de voltametria cíclica em meio de NaCl para as superfícies de alumínio recobertas com filmes de PPy/pTS depositados em 1,2 e 1,4V são apresentados na Figura 6.

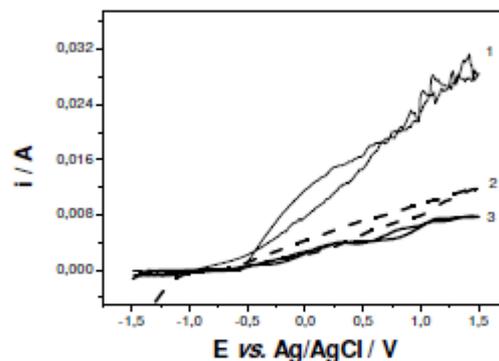


Figura 6 - Voltametria cíclica obtida em meio de NaCl (0,1 mol.L⁻¹) para as superfícies de alumínio: (1) Apenas polida; Recobertas com filmes de PPy/pTS depositados durante 900s aplicando-se potencial de: (2) 1,4V e (3) 1,2V. $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Analisando-se os voltamogramas (Figura 6), podem ser observados menores valores de corrente para as superfícies de alumínio recobertas com filmes de PPy/pTS depositados a 1,2V, indicando a melhor condição de proteção do alumínio 2024 contra a corrosão. Considerando-se que a adsorção de íons Cl⁻ cresce linearmente com o aumento do potencial (SMIALOWSHA-SZKLARSKA, 1999), pode-se inferir que os filmes de PPy depositados em 1,2V demonstram comportamento protetor mesmo em elevados potenciais.

3.3 Caracterização dos Filmes de PPy

A morfologia dos filmes de PPy eletrodepositados potenciostaticamente em meio contendo o ácido pTS foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Micrografia das superfícies de alumínio revestidas com filmes de PPy/pTS eletrodepositados em 1,2 e 1,4V é apresentada na Figura 7.

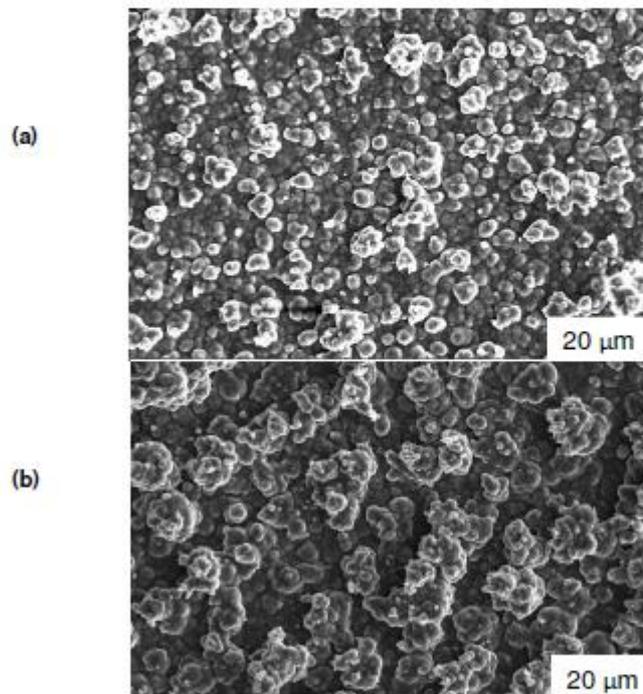


Figura 7 - Micrografia (MEV) das superfícies de alumínio recoberta com filmes de PPy/pTS depositado durante 900s aplicando-se potencial de: (a) 1,2V e (b) 1,4V.

A Morfologia dos filmes de PPy/pTS apresentou uma estrutura do tipo *cauliflower*, constituída por grãos micro-esféricos, que tem sido atribuída à dificuldade de intercalação do dopante na cadeia polimérica desordenada (BAZZAOUI, *et al.*, 2002); os filmes de PPy/pTS depositados a 1,2V são mais homogêneos e compactos, o que pode estar relacionado com a melhor *performance* desses filmes na proteção do alumínio 2024 contra a corrosão.

Os espectros de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) (Figura 8) indicam a presença de átomos de enxofre na cadeia polimérica, resultante da incorporação dos ânions do pTS durante a deposição eletroquímica dos filmes de PPy.

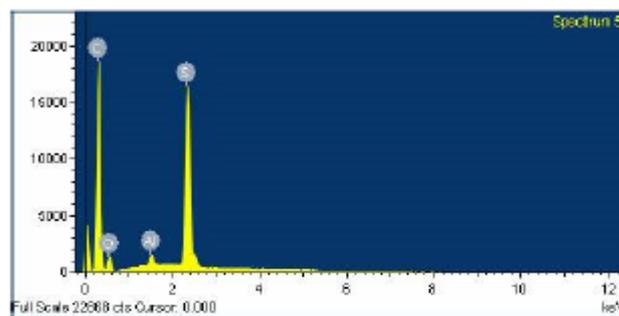


Figura 8 - Espectro EDS dos filmes de PPy eletrodepositados em 1,2V.

Além disso, vale ressaltar que estudos prévios desenvolvidos em nosso laboratório mostram que os espectros de Infravermelho (FTIR), para o filme de PPy depositado em superfícies de alumínio 99,9%, em meio de pTS, apresentaram bandas de absorção a: 1635 cm^{-1} (deformação axial C=C), 1302 cm^{-1} (deformação axial assimétrica O=S=O) e 1132 cm^{-1} (deformação axial simétrica O=S=O), sugerindo que o ácido p-tolueno sulfônico foi incorporado no polímero como dopante (LIU; BEZERRA; CHO, 2009).

4. CONCLUSÃO

Os filmes de PPy foram depositados sobre a liga de alumínio 2024 por meio da voltametria cíclica e por cronoamperometria. Foi observado que o potencial aplicado para eletropolimerizar o pirrol influencia na homogeneidade do filme polimérico e na sua *performance* para proteger a liga metálica contra corrosão. Os ensaios de Polarização Potenciodinâmica, em meio corrosivo de cloreto, mostraram um deslocamento do potencial de corrosão para a direção positiva e menores densidades de corrente de corrosão para as superfícies de alumínio recobertas com PPy em relação ao metal apenas polido. Dessa forma, pode ser inferido que os filmes poliméricos foram capazes de proteger a liga de alumínio 2024 contra corrosão. Os ensaios de Voltametria Cíclica confirmaram esse resultado, apresentando

menores densidades anódicas associadas com a oxidação do metal, quando as superfícies foram revestidas com PPy. Além disso, ressalta-se que os parâmetros eletroquímicos indicaram maior proteção do alumínio 2024 quando revestido pelos filmes de PPy/pTS formados a 1,2V.

A Morfologia mostrou que os filmes de PPy depositados a 1,2V são mais compactos com maior homogeneidade e uniformidade do que a 1,4V, o que foi relacionado com o melhor desempenho desses filmes na proteção do metal contra corrosão. Esses filmes poliméricos também apresentaram a incorporação de anion do ácido p-TS na cadeia.

REFERÊNCIAS

BAHLOUL, A. *et al.* Polypyrrole-covered MnO₂ as electrode material for supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 240, pp. 267-272, 2013.

BAZZAOUI, M. *et al.* New single-step electrosynthesis process of homogeneous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium. **Electrochimica Acta**, v. 47, pp. 2953-2962, 2002.

CASTAGNO, K.; AZAMBUJA, D.; DALMORO, V. Polypyrrole electropolymerized on aluminum alloy 1100 doped with oxalate and tungstate anions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, pp. 93-100, 2009.

GAUR, B.; SRINIVASAN, H. S. Corrosion of metals and alloys in methane sulphonic acid. **British Corrosion Journal**, v. 34, n. 1, pp. 63-66, 1999.

HASHMI, S. A.; UPADHYAYA, H. M. Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 152-153, pp. 883-889, 2002.

HUGHES, M. *et al.* Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole. **Chemistry of Materials**, v. 14, pp. 1610-1613, 2002.

KAHALKHALI, R. A. Electrochemical synthesis and characterization of electroactive conducting polypyrrole polymers. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 41, pp. 1071-1078, 2005.

LIU, A. S. **Comportamento de superfícies de alumínio recobertas com filmes de polipirrol**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências – Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, São Paulo, 2006.

LIU, A. S.; OLIVEIRA, M. A. S. Electrodeposition os polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, pp. 143-152, 2007.

LIU, A. S.; BEZERRA, M. C.; CHO, L. Y. Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum surface from a p-toluene sulfonic acid medium. **Materials Research**, v. 12, pp. 503-507, 2009.

LIU, A. S. *et al.* Electrodeposition of polypyrrole films on 2024 aluminum alloy in phosphoric

ANEXOS C – Artigo 3

BEZERRA, K.M.;LIU, A.S. ; SANTOS, F.E.P. CHO, Y. L. Influência do Eletrólito no Desempenho de Filmes de Polipirrol na Proteção do Alumínio 2024 Contra a Corrosão. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM INTERNACIONAL, 69., ENEMET - ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA METALÚRGICA, DE MATERIAIS E DE MINAS, 14., 2014, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 2015.



INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO NO DESEMPENHO DE FILMES DE POLIPIRROL NA PROTEÇÃO DO ALUMÍNIO 2024 CONTRA A CORROSÃO

Karine Miranda Bezerra¹
 Felipe Ezequiel Pereira dos Santos²
 Andréa Santos Liu³
 Liu Yao Cho⁴

Resumo (200 Palavras)

Palavras-chave: Corrosão; Alumínio; Polipirrol; Eletrólito.

Influence on the Performance of Electrolyte on Polypyrrole Films Protection on Aluminum 2024 Corrosion Against

Abstract

Keywords: Corrosion; Aluminum; Polypyrrole; Electrolyte.

¹ Graduanda em Licenciatura em Química no Departamento de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP), São Paulo, Brasil.

² Mestrando em Química Tecnológica pelo Departamento de Química do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), São José dos Campos, São Paulo, Brasil.

³ Doutora em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Docente do Departamento de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP), São Paulo, Brasil.

⁴ Doutor em Química Orgânica, Coordenador do Curso de Graduação em Engenharia Química na Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo da UNIVAP, São José dos Campos, São Paulo, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

O Polipirrol (PPy) é um polímero condutor que têm sido investigado para inúmeras aplicações tecnológicas, destacando-se seu uso como material de eletrodo de supercapacitores [1,2,3], nanotubos de carbono [4], baterias recarregáveis [5], membranas [6], sensores [7] e na proteção contra a corrosão [8,9,10]. Os filmes de PPy podem ser sintetizados por métodos ou eletroquímicos [11], sendo suas propriedades elétricas, químicas, mecânicas e morfológicas afetadas por inúmeros fatores experimentais, tais como a natureza do eletrólito e o potencial de síntese [12,13]. A estrutura dos ânions da solução eletrolítica afeta a condutividade, estabilidade e morfologia dos filmes de PPy [14], além de influenciar no tipo de óxido formado na interface Al/PPy.

Filmes poliméricos dopados com ânions orgânicos aromáticos apresentam elevada condutividade, maior homogeneidade e aderência, quando comparados a dopagem com ânions inorgânicos [15,14]. Nessa perspectiva, a presente pesquisa retrata a eletrodeposição de filmes de PPy em meio aquoso contendo os Ácidos: Dodecil Benzeno Sulfônico e p-Toluenosulfônico sobre superfícies da Liga de Alumínio 2024.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes, Soluções e Materiais

A liga de alumínio 2024 é constituída por 4,4% de cobre, 1,5% de magnésio e 0,6% de manganês. Em cada experimento, a superfície metálica foi polida com lixas com granulometria de 360, 600 e 1200, respectivamente. Realizou-se, na sequência, um polimento utilizando-se suspensão aquosa de alumina e enxaguado com água destilada deionizada. A eletrodeposição dos filmes de PPy foi realizada em meio aquoso contendo pirrol (Py, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) e os ácidos: Dodecil Benzeno Sulfônico (DBSA, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ou p-Toluenosulfônico (pTS, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Os testes de polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica foram realizados em solução de NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula contendo três eletrodos: (i) eletrodo de trabalho: liga de alumínio 2024 embutida em Teflon[®] com área

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



exposta de $0,53 \text{ cm}^2$; (ii) eletrodo auxiliar: fio de platina e (iii) eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl, Cl^- saturado.

2.2 Eletrodeposição dos Filmes de Polipirrol e Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Os filmes de PPy foram depositados a potencial controlado e à temperatura ambiente, utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato modelo MQPG-01 Microquímica, conectado e controlado por um microcomputador. A influência dos ânions foi investigada potenciostaticamente, utilizando-se soluções aquosas de DBSA, pTS e Py. A eletrodeposição dos filmes foi averiguada aplicando-se um potencial de $+1,4\text{V}$ vs. Ag/AgCl durante 900s.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em solução aquosa de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 5,9), variando-se o potencial de $-1,5$ a $+1,5\text{V}$ a uma velocidade de varredura igual a 5 mV.s^{-1} . Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) foram obtidos a partir das curvas de Tafel; sendo o E_{corr} determinado pela intersecção dos ramos anódicos e catódicos quando $j=0$, e os valores de j_{corr} extrapolados no potencial de corrosão através da intersecção dos trechos lineares das curvas.

2.3 Caracterização dos Filmes de PPy

Os filmes de PPy/DBSA e PPy/pTS foram caracterizados por FTIR, através da preparação de pastilhas de KBr. As condições de análise foram as seguintes: (1) faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} ; (2) resolução de 4 cm^{-1} e (3) 40 scans e temperatura de 25°C . Os espectros foram obtidos usando-se um espectrômetro modelo SPECTRUM 2000 (Perkin Elmer).

A morfologia das superfícies de alumínio recobertas com PPy foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Jeol JXA 840A. As micrografias foram obtidas utilizando-se um feixe de elétrons de 15 keV .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Eletrodeposição dos Filmes de PPy

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



A Figura 1 indica a sobreposição de voltamogramas para a deposição de filmes de PPy/DBSA (Curva 1) e a influência do DBSA sobre a superfície de alumínio na ausência de Py (Curva 2), variando-se o potencial de $-1,5\text{V}$ a $+1,5\text{V}$ a uma velocidade de varredura igual a $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

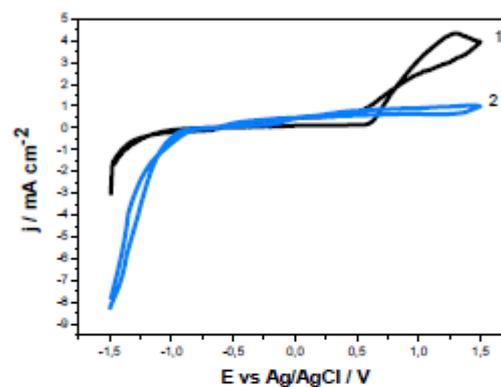


Figura 1: Sobreposição de voltamogramas para: (1) Eletrodeposição de PPy sobre a superfície de alumínio utilizando-se solução aquosa contendo $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Py e $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de DBSA e (2) Influência do DBSA sobre a superfície de alumínio. $v = 5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Conforme indica a Curva 1 (Figura 1), o potencial inicial de oxidação do PPy é de aproximadamente $0,65\text{V}$, comportamento similar à eletrodeposição de filmes PPy/DBSA sobre superfícies de aço inoxidável [16]. A ausência de um pico catódico sugere a ocorrência de uma reação irreversível de eletropolimerização de Py, que pode estar associada à imobilização conferida pelo ânion volumoso na matriz polimérica durante a dopagem [17], dificultando sua remoção durante o processo de redução. A incorporação de ânions de surfactantes na cadeia polimérica do PPy resulta em filmes com elevada condutividade e excelente propriedade mecânica [18].

A influência do DBSA sobre a superfície do alumínio é indicada pela Curva 2 (Figura 1), e observam-se menores valores de densidade de corrente para as superfícies de alumínio expostas ao DBSA, na ausência de Py. A presença do ácido orgânico impede a dissolução anódica do metal devido à formação de um filme passivo

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



na interface substrato/eletrólito. Considerando-se que a passivação é caracterizada pela baixa variação de corrente em função do potencial, pode-se inferir que o DBSA atua como passivador do filme de Al_2O_3 . Na ausência de Py, micelas são formadas na camada de óxido como resultado da atração hidrofílica entre suas paredes internas e a região hidrofílica do surfactante [19]. A formação de um filme de Al_2O_3 passivo e poroso sobre o substrato de alumínio atua como sítio ativo na eletrodeposição de filmes de PPy.

A Figura 2 indica a sobreposição de voltamogramas para a deposição de filmes de PPy/pTS (Curva 1), e a influência do pTS sobre a superfície de alumínio na ausência de Py (Curva 2), variando-se o potencial de $-1,5\text{V}$ a $+1,5\text{V}$ a uma velocidade de varredura igual a $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

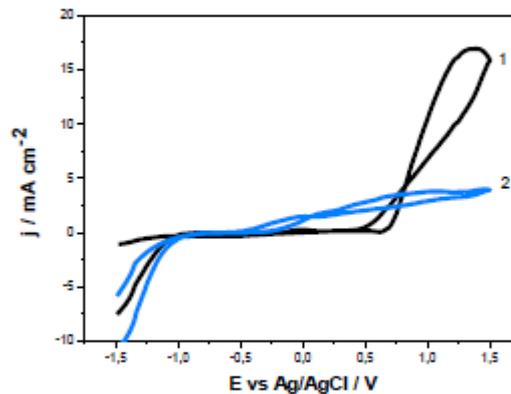


Figura 2: Sobreposição de voltamogramas para: (1) Eletrodeposição de PPy sobre a superfície de alumínio utilizando-se solução aquosa contendo $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Py e $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de pTS e (2) Influência do pTS sobre a superfície de alumínio. $v = 5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A Curva 1 (Figura 2) indica que o potencial inicial e o pico anódico associado à oxidação de Py são próximos de $0,75\text{V}$ e $1,4\text{V}$, respectivamente. A ausência de um pico catódico demonstra a irreversibilidade dos filmes de PPy eletrodepositados em meio contendo o ácido pTS, comportamento similar aos obtidos para a deposição de filmes PPy/pTS sobre superfícies de alumínio 99,9% [20].

Analisando-se a Curva 2 (Figura 2), observa-se que o pTS não atua como passivador do substrato de alumínio, e este resultado é corroborado pelo Transiente

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil



de $I \times t$ para a exposição da superfície metálica aos ácidos DBSA e pTS indicada na Figura 3.

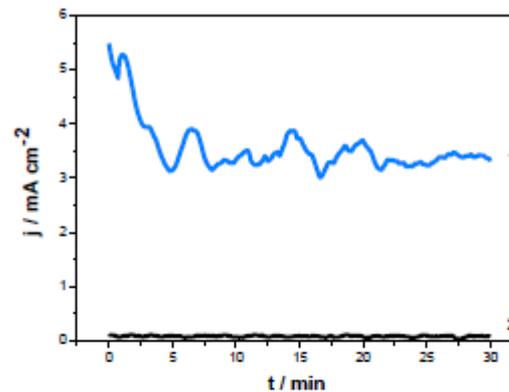
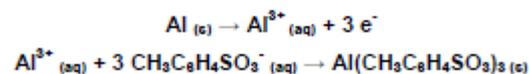


Figura 3: Transiente de corrente versus tempo para a exposição das superfícies de alumínio ao: (1) pTS e (2) DBSA.

As Curvas de Transiente de $I \times t$ corroboram os resultados apresentados por voltametria na ausência de Py. Os elevados valores de densidade de corrente obtidos na exposição dos substratos de alumínio ao ácido pTS sugere a ocorrência das possíveis Reações:



O Transiente de $I \times t$ (Curva 1) indica a dissolução do alumínio na etapa inicial, seguida pela queda de corrente associada à formação do complexo $\text{Al}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$ na interface substrato/eletrólito. As oscilações da Curva indicam a formação de *pitting* na superfície metálica [21].

A natureza do eletrólito na eletrodeposição de filmes de PPy sobre superfícies de alumínio foram investigadas utilizando-se a técnica potencioestática. As Curvas de $I \times t$ para a deposição de PPy em meio aquoso constituído de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py e $0,1$

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



mol.L^{-1} de DBSA ou $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de pTS aplicando-se $1,4\text{V}$ durante 900s são apresentadas na Figura 4.

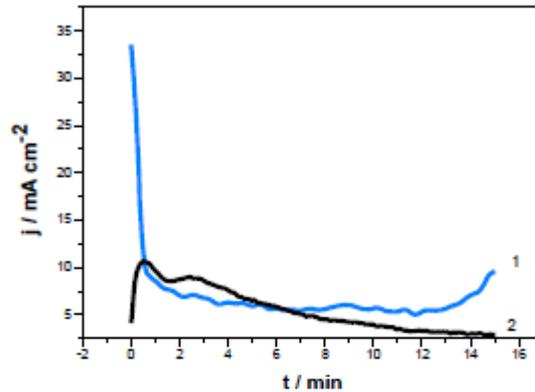


Figura 4: Curvas de corrente versus tempo para a eletrodeposição dos filmes de PPy em solução aquosa contendo $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py e: (1) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de pTS e (2) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de DBSA. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Curva 1 (Figura 4) correspondente a eletrodeposição de filmes de PPy/pTS aplicando-se $1,4\text{V}$ indica brusco crescimento de densidade de corrente associada à formação da camada passiva, seguida pela queda de corrente ligada a nucleação e deposição dos filmes de PPy/pTS sobre o eletrodo de alumínio. A Curva 2 (Figura 4) de deposição de filmes de PPy/DBSA evidencia um súbito decréscimo de corrente em função do tempo, sugerindo a formação de um material com baixa condutividade e menor espessura. A aplicação de potenciais elevados confere a cadeia polimérica à perda de sua eletroatividade como resultado da incorporação de grupos carbonila no carbono β do anel pirrólico, que interrompe as duplas conjugadas e altera a condutividade do filme [22]. Li e Qian [23] associam a overoxidação do PPy com a oxidação da água; e o mecanismo proposto é apresentado na Figura 5.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

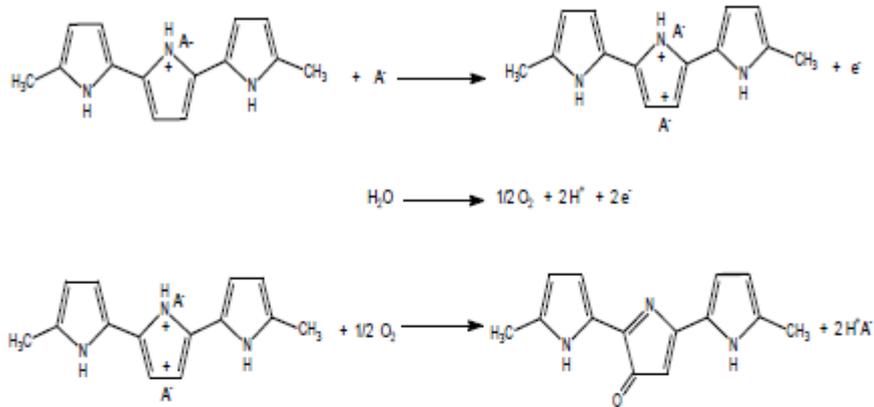


Figura 5: Mecanismo de overoxidação dos filmes de PPy.

O comparativo entre as Curvas 1 e 2 (Figura 4) demonstram maior condutividade e espessura dos filmes de PPy/pTS, em detrimento dos filmes de PPy/DBSA que sofrem o processo irreversível de overoxidação.

3.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica e Voltametria Cíclica

As curvas de polarização obtidas em NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para os filmes de PPy/DBSA e PPy/pTS eletrodepositados em potencial de 1,4V são apresentadas na Figura 6. Os parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de Tafel são expostos na Tabela 1.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

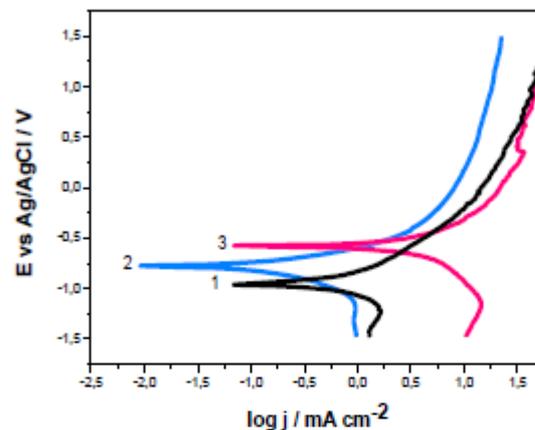


Figura 6: Curvas de polarização obtidas em solução de NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para as superfícies de alumínio: (1) Apenas polida; (2) Revestidas com filmes de PPy/pTS e (3) Revestidas com filmes de PPy/DBSA. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Tabela 1: Parâmetros eletroquímicos para as superfícies de alumínio polarizadas em NaCl.

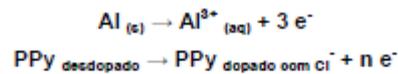
Superfícies de Alumínio	E_{corr} vs. Ag/AgCl / V	j_{corr} / mA cm^{-2}
Apenas Polida	-0,96	0,65
Recoberta com PPy/DBSA a 1,4V	-0,92	0,52
Recoberta com PPy/pTS a 1,4V	-0,77	0,28

Mediante análise das curvas de Tafel e dos parâmetros de corrosão, observa-se o deslocamento do E_{corr} para a direção positiva, quando as superfícies de alumínio estão recobertas com filmes de PPy, indicando a presença de um material protetor que aumenta o E_{corr} do substrato metálico. Considerando-se que a j_{corr} está diretamente associada à velocidade de corrosão do metal, pode-se inferir que as superfícies de alumínio recobertas com filmes de PPy/pTS eletrodepositados a 1,4V apresenta melhor desempenho na proteção contra a corrosão; em detrimento dos filmes de PPy/DBSA. As possíveis reações envolvidas durante os ensaios de polarização das superfícies de alumínio são expressas pelas Equações:

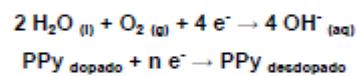
* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Reações Anódicas:



Reações Catódicas:



A voltametria cíclica obtida em NaCl (0,1 mol.L⁻¹) para as superfícies de alumínio apenas polida e recobertas com filmes de PPy/DBSA e PPy/pTS eletrodepositados a 1,4V é apresentada na Figura 7.

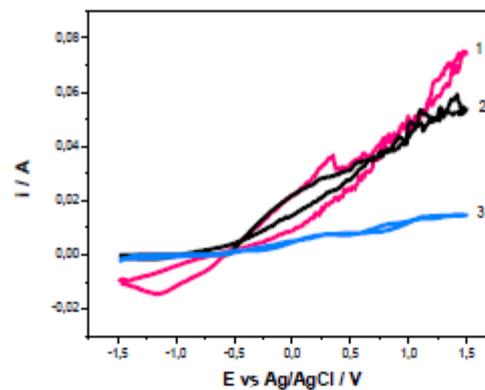


Figura 7: Voltametria cíclica obtida em NaCl (0,1 mol.L⁻¹) para as superfícies de alumínio: (1) Revestidas com filmes de PPy/DBSA; (2) Apenas polida e (3) Revestidas com filmes de PPy/pTS. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Curva 1 (Figura 7) demonstra elevados valores de corrente anódica para os filmes de PPy/DBSA, quando comparado ao Sistema PPy/pTS (Curva 3). Considerando-se que a adsorção de íons Cl⁻ cresce linearmente com o aumento do potencial [24], pode-se inferir que os filmes de PPy/pTS depositados em 1,4V apresentam comportamento protetor mesmo em elevados potenciais, resultados similares aos obtidos com as curvas de Tafel.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



3.3 Caracterização dos Filmes de PPy

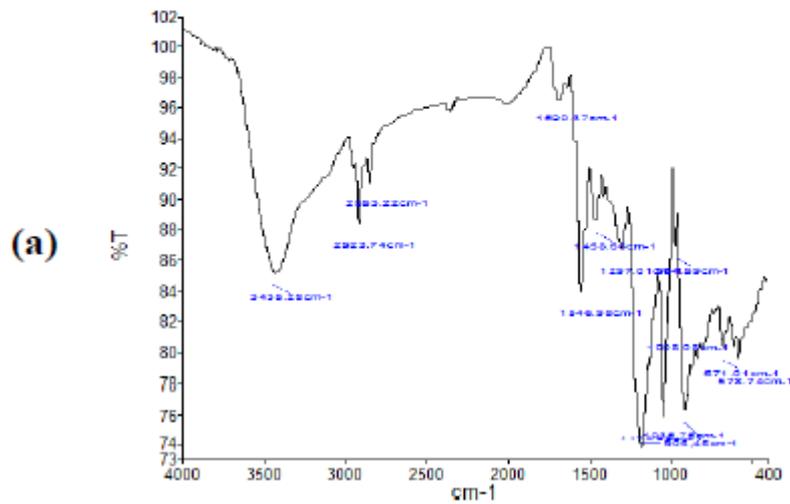


Figura 8: Espectros de FTIR para os filmes de: (a) PPy/DBSA e (b) PPy/pTS formados a 1,4V. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Morfologia dos filmes de PPy eletrodepositados potenciostaticamente em meio contendo os ácidos DBSA e pTS foi investigada por MEV, e Micrografia das superfícies de alumínio revestidas com filmes de PPy/DBSA e PPy/pTS depositados a 1,4V é apresentada na Figura 9.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

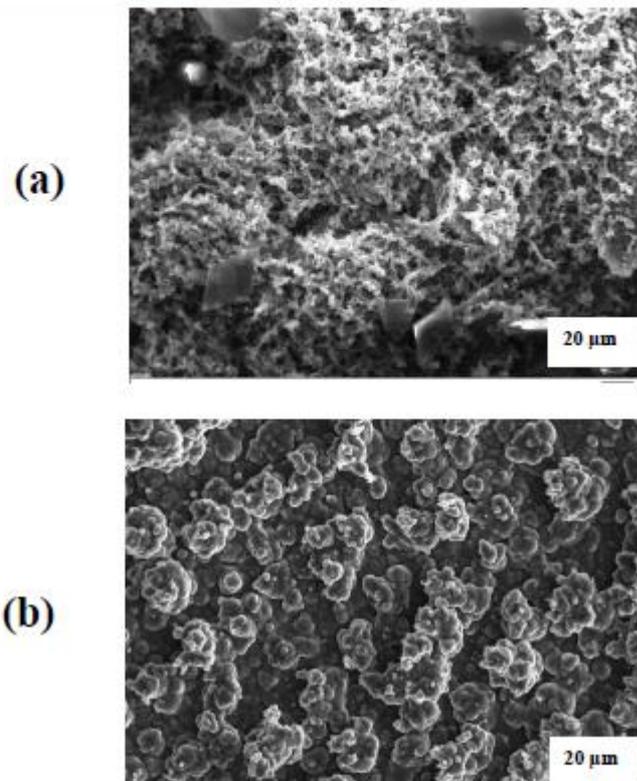


Figura 8: Microscopia (MEV) das superfícies de alumínio revestidas com filmes de: (a) PPY/DBSA formados em 1,4V e (b) PPY/pTS depositados a 1,4V.

A Morfologia dos filmes de PPY/pTS é significativamente mais homogênea do que a obtida para o Sistema PPY/DBSA. A Micrografia dos filmes de PPY/pTS apresenta uma estrutura do tipo *cauliflower* constituída por grãos micro-esféricos, que tem sido atribuído à dificuldade de intercalação do dopante na cadeia polimérica desordenada [25].

Os filmes de PPY/DBSA apresentam defeitos estruturais ao longo da cadeia polimérica, resultantes do fenômeno irreversível de overoxidação. A degradação do polímero pode justificar os elevados valores de j_{corr} obtidos para os filmes de PPY/DBSA eletrodepositados a 1,4V.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



4 CONCLUSÃO

A eletrodeposição de filmes de PPy é influenciada por inúmeros fatores experimentais, dentre eles, a natureza do eletrólito e o potencial de síntese. Os resultados de cronoamperometria demonstraram que os filmes de PPy/pTS são mais condutores e espessos, quando comparados aos filmes de PPy/DBSA que sofrem o processo irreversível de overoxidação.

Os resultados de polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica indicaram que os filmes de PPy/pTS são significativamente mais protetores que os filmes de PPy/DBSA formados a 1,4V. O Sistema PPy/pTS além de resistir à adsorção de íons Cl⁻ mesmo em elevados potenciais, apresenta uma Morfologia mais homogênea e uniforme, constituindo-se na melhor condição de proteção da liga de alumínio 2024 contra a corrosão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) pelo financiamento à pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. BAHLOUL, A.; NESSARK, B.; BRIOT, E.; GROULT, H.; MAUGER, A.; ZAGHIB, K.; JULIEN, C.M. Polypyrrole-covered MnO₂ as electrode material for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, v. 240, p. 267-272, 2013.
2. HASHMI, S. A.; UPADHYAYA, H. M. Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, v. 152-153, p. 883-889, 2002.
3. TSAI, M. L.; CHEN, P. J.; DO, J. S. Preparation and characterization of PPy/Al₂O₃/Al used as a solid-state capacitor. *Journal of Power Sources*, v. 133, p. 302-311, 2004.
4. HUGHES, M.; CHEN, G. Z.; SHAFFER, M. S. P.; FRAY, D. J.; WINDLE, A. H. Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



- and polypyrrole. *Chemical Mater.*, v. 14, p. 1610-1613, 2002.
5. NOVÁK, P.; MULLER, K.; SANTHANAM, K. S. V.; HASS, O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, v. 97, p. 207-281, 1997.
 6. WEIDLICH, C.; MANGOLD, K.-M. Electrochemically switchable polypyrrole coated membranes. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 3481-3484, 2011.
 7. CARQUIGNY, S.; SEGUT, O.; LAKARD, B.; LALLEMAND, F.; FIEVET, P. Effect of electrolyte solvent on the morphology of polypyrrole films: Application to the use of polypyrrole in pH sensors. *Synthetic Metals*, v. 158, p. 453-461, 2008.
 8. ZARRAS, P.; ANDERSON, N.; WEBBER, C.; IRVIN, D. J.; IRVIN, J. A.; GUENTHNER, A.; STENGER-SMITH, J. D. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 68, p. 387-394, 2003.
 9. TALLMAN, D. E.; SPINKS, G.; DOMINIS, A.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1: General introduction and a review of non-ferrous metals. *Journal Solid State Electrochemistry*, v. 6, p. 73-84, 2002.
 10. LIU, A. S. et al. Electrodeposition of polypyrrole films on 2024 aluminum alloy in phosphoric acid solution. *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 225-229, 2014.
 11. WANG, L. X.; LI, X. G.; Y. L., Y. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *Reactive e Functional Polymers*, v. 47, p. 125-139, 2001.
 12. KAHALKHALI, R. A. Electrochemical synthesis and characterization of electroactive conducting polypyrrole polymers. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 41, p. 1071-1078, 2005.
 13. SADKI, S.; SCHOTTLAND, P.; BRODIE, N.; SABOURAUD, G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemistry Society Rev.*, v. 29, p. 283-293, 2000.
 14. MOHAMMAD, F. Comparative studies on diffusion behavior of electrochemically prepared polythiophene and polypyrrole: effect of ionic size of dopant. *Synthesis Metals*, v. 99, p. 149-154, 1999.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

ANEXOS D – Artigo 4

BEZERRA, K.M.;LIU, A.S. ; SANTOS, F.E.P. CHO, Y. L. Revestimento Duplex na Proteção do Alumínio 2024 Contra a Corrosão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS (CBECiMat), 21., 2014, Cuiabá. 2014. **Anais...** Cuiaba: CBECiMat, 2014.

REVESTIMENTO DUPLEX NA PROTEÇÃO DO ALUMÍNIO 2024 CONTRA A CORROSÃO

K. M. Bezerra^{1*}; A. S. Liu¹; F. E. P. dos Santos²; L. Y. Cho²

Rua Pedro Vicente, 625, 01109-010, Canindé, São Paulo, SP

*karinemirb@gmail.com

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP)

²IP&D - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo

Resumo

A presente pesquisa retrata a proteção da liga de alumínio 2024 contra a corrosão por filmes de Polipirrol (PPy) eletrodepositados potenciostaticamente na presença e ausência de Camadas de Conversão de Cério. Ensaios de Polarização Potenciodinâmica indicaram que o Revestimento Duplex constituído por Ce/PPy/DBSA protege eficientemente o alumínio, em detrimento dos filmes de PPy/DBSA depositados na ausência do pré-tratamento com Cério. A proteção catódica conferida pelo CeO₂, somadas a homogeneidade e aderência do filme polimérico formado sobre a Camada de Conversão conferem excelente proteção contra a corrosão.

Palavras-chave: Corrosão, Alumínio, Polipirrol, Cério.

INTRODUÇÃO

Desde 1930 as ligas de alumínio tem sido o material escolhido pela indústria aeronáutica⁽¹⁾, devido a baixa massa específica, condutividade elétrica e agradável aparência. Compostos a base de cromo hexavalente tem sido utilizados para minimizar a corrosão de superfícies de alumínio no setor aeronáutico. Entretanto, o uso de tais compostos tem sido limitado desde 1982, quando foram constatados seus efeitos carcinogênicos⁽²⁾. Dentre os métodos ambientalmente amigáveis na proteção de superfícies oxidáveis contra a corrosão podem-se destacar os óxidos de compostos lantanídicos como alternativa promissora ao uso de cromato^(3,4). Além disso, pode ser ressaltada a excelente resistência conferida pelos Revestimentos Duplex, constituídos pela deposição de filmes poliméricos sobre substratos recobertos com Camadas de Conversão de Cério⁽⁵⁾. Nessa perspectiva, a presente pesquisa retrata os resultados comparativos da eficiência dos sistemas: (1) Filmes de polipirrol (PPy) eletrodepositados potenciostaticamente em meio de Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico (DBSA) e (2) Revestimento Duplex constituído por Ce/PPy/DBSA na proteção da liga de alumínio 2024 contra a corrosão.

MATERIAIS E MÉTODOS

- Reagentes, Soluções e Materiais

A liga de alumínio 2024 é constituída por 4,4% de Cu, 1,5% de Mg e 0,6% de Mn. Em cada experimento, a superfície metálica foi polida com lixas com granulometria de 360, 600 e 1200 e, posteriormente, enxaguada com água deionizada. A eletrodeposição dos filmes de PPy foi realizada em meio aquoso contendo 0,2 mol.L⁻¹ de pirrol (Py,) e 0,1 mol.L⁻¹ do Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico (DBSA). Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula contendo três eletrodos: (i) eletrodo de trabalho: liga de alumínio 2024 embutida em Teflon® com área exposta de 0,53 cm²; (ii) eletrodo auxiliar: fio de platina e (iii) eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl,Cl⁻ saturado.

- Camada de Conversão de Cério e Eletrodeposição dos filmes de PPy

A Camada de Conversão de Cério foi obtida por imersão do eletrodo de alumínio a uma solução aquosa contendo 5 mmol.L^{-1} de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 10 mL.L^{-1} de H_2O_2 30% v/v (pH = 4 ajustado por adição de HNO_3) durante 5 minutos¹. Na sequência, filmes de PPy/DBSA foram eletrodepositados a potencial controlado e a temperatura ambiente, utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato modelo MQPG-01 Microquímica, conectado e controlado por um microcomputador. A eletrodeposição dos filmes de PPy foi investigada aplicando-se um potencial de +1,0 vs. Ag/AgCl durante 900s.

- Ensaios de Corrosão: Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de Polarização Potenciodinâmica foram realizados em solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 5,9), variando-se o potencial de -1,5 a +1,5V a uma velocidade de varredura igual a 5 mV.s^{-1} . Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) foram obtidos a partir das curvas de Tafel; sendo o E_{corr} determinado pela intersecção dos ramos anódicos e catódicos quando $j=0$, e os valores de j_{corr} extrapolados no potencial de corrosão através da intersecção dos trechos lineares das curvas.

- Caracterização dos Filmes de PPy

A Morfologia das superfícies de alumínio recobertas com PPy e os espectros de EDS foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Jeol JXA 840A. As micrografias foram obtidas utilizando-se um feixe de elétrons de 15 keV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Curvas de Polarização Potenciodinâmica obtidas em meio de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para as superfícies de alumínio revestidas com filmes de PPy/DBSA eletrodepositados a 1,0V na presença e ausência de cério são indicadas na Figura 1.

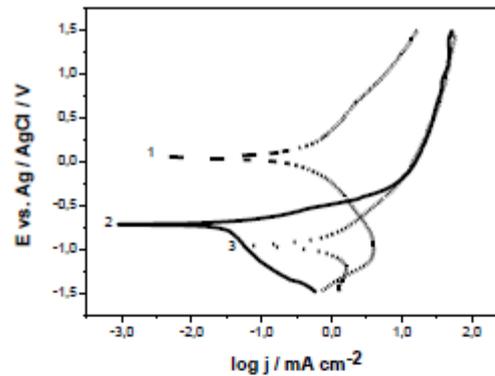


Figura 1: Curvas de Tafel para as superfícies de alumínio revestidas com: (a) Filmes de PPy/DBSA; (2) Revestimento Duplex Ce/PPy/DBSA e (3) Apenas polida. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

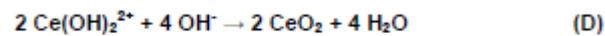
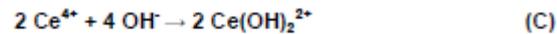
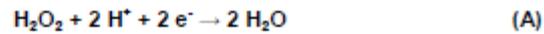
Analisando-se as Curvas de Polarização, observa-se um deslocamento do E_{corr} para a direção positiva quando os substratos de alumínio estão recobertos com filmes de PPy/DBSA e pelo Revestimento Duplex constituído por Ce/PPy/DBSA, quando comparada as superfícies de alumínio apenas polida. Os parâmetros de corrosão obtidos a partir das Curvas de Tafel são expostos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de corrosão obtidos para as superfícies de alumínio

Superfícies de Alumínio	E_{corr} vs. Ag/AgCl, Cl ⁻ / V	j_{corr} / mA cm ⁻²
Apenas Polida	-0,96	0,65
Revestidas por PPy/DBSA 1,0V	0,08	0,49
Revestidas por Ce/PPy/DBSA	-0,77	0,05

Considerando-se que a j_{corr} está diretamente associada à velocidade de corrosão do metal, pode-se inferir que o Revestimento Duplex é significativamente mais protetor que os filmes de PPy/DBSA eletrodepositados na ausência da Camada de Conversão de Cério. A proteção catódica conferida pelo filme de CeO₂ minimiza a taxa de redução do oxigênio e, conseqüentemente, a velo-

cidade de corrosão do metal⁴. O CeO_2 formado irregularmente sobre as partículas intermetálicas (IMs) dispersas na superfície do alumínio é resultante da oxidação do cério e redução da H_2O_2 ^{3,4}, conforme mostrado nas Equações A, B, C e D:



A porosidade do CeO_2 formado na superfície da liga atua como sítio ativo na eletrodeposição dos filmes de PPy/DBSA, resultando na constituição de um Sistema Duplex altamente protetor e aderente. A Morfologia dos filmes de PPy/DBSA eletrodepositados potenciostaticamente na presença e ausência de cério foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e as Micrografias são apresentada na Figura 2.

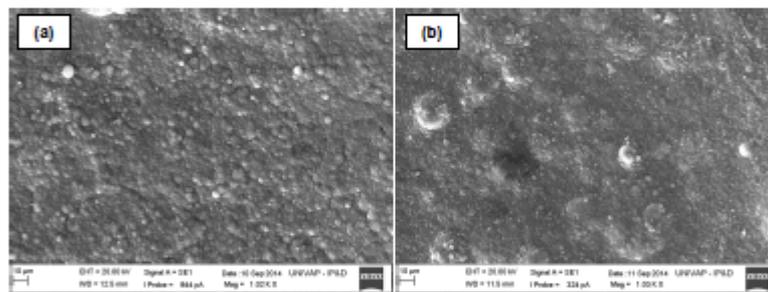


Figura 2: MEV das superfícies de alumínio revestidas com: (a) Filmes de PPy/DBSA e (b) Revestimento Duplex Ce/PPy/DBSA.

A Morfologia do Revestimento Duplex Ce/PPy/DBSA é significativamente mais homogênea que os filmes de PPy/DBSA na ausência de cério. A Micrografia dos filmes de PPy/DBSA apresenta alguns poros e defeitos estruturais que favorecem a adsorção de íons Cl^- , ocasionando a dissolução anódica do metal.

A Micrografia da Camada de Conversão de Cério e seu respectivo espectro de EDS são representados na Figura 3, e indicam a formação de um filme de CeO_2 poroso que favorece a eletrodeposição dos filmes de PPy/DBSA.

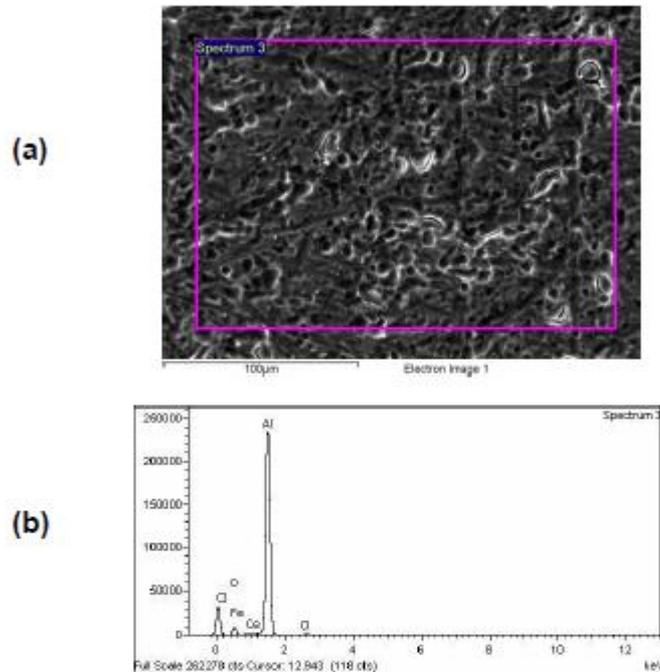


Figura 3: (a) MEV da Camada de Conversão de Cério e seu respectivo EDS (b).

CONCLUSÃO

A proteção da liga de alumínio 2024 obedeceu a seguinte ordem: $\text{Ce/PPy/DBSA} > \text{PPy/DBSA}$. Os menores valores de j_{corr} somados a homogeneidade e aderência do Revestimento Duplex conferem excelente proteção da liga metálica contra a corrosão.

REFERÊNCIAS

- [1] Tan, E.; Ögel, B. *Influence of heat treatment on the mechanical properties of AA6066 alloys. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, v. 31, pp. 53-60, 2007.
- [2] Twite, R.; Bierwagen, G. *Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. Progress in Organic Coatings*, v. 33, pp. 91-100, 1998.
- [3] Campestrini, P.; Terryn, H.; Hovestad, A.; Wit, J. H. W. *Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. Surface and Coatings Technology*, v. 176, pp. 365-381, 2004.
- [4] Johansen, H.B.; Brett, C.M.A.; Motheo, A.J. *Corrosion protection of aluminum alloys by cerium conversion and conducting polymer duplex coatings. Corrosion Science*, v. 63, pp. 342-350, 2012.
- [5] Kamaraj, K.; Karpakam, V.; Sathiyarayanan, S.; Venkatachari, G. *Electro-synthesis of polyaniline film on AA7075 alloy and its corrosion protection ability. Journal of the Electrochemical Society*, v. 157, pp. C102-C109, 2009.

Duplex Coating to Protect the 2024 Aluminum Corrosion Against

Abstract

In this work was investigated the performance of PPy films electrodeposited in aqueous solution containing dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) to protecting aluminum alloy against corrosion. It was investigate the influence of pre treatment based into cerium layer conversion to increase the corrosion protection. Potentiodynamic polarization curves in chloride medium have showed that duplex coating (Ce/PPy) presented better performance. This behavior was attributed to higher homogeneity of this polymeric film, which confirmed by Scanning Electronic Microscopy (SEM).

Keywords: Aluminum, Corrosion, Polypyrrole, Cerium.

ANEXOS E – Artigo 5

BEZERRA, K.M.;LIU, A.S. ; SANTOS, F.E.P. CHO, Y. L. Influence of electrolyte in the electrodeposition of polypyrrole films. apresentado em congresso da SBPMat em 05 de outubro de 2013

Influence of electrolyte in the electrodeposition of polypyrrole films

K. M. Bezerra¹, A. S. Liu¹, F. E. P. Santos², L. Y. Cho²

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, Brasil

²Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, UNIVAP, São José dos Campos, SP, Brasil
e-mail: karinemirb@gmail.com

Aluminum and its alloys are extensively used in aeronautic industry due to its properties such as high electric conductivity, low specific mass and high corrosion resistance. However, the presence of alloy elements decreases the corrosion resistance due to the formation of galvanic pairs. Nowadays compounds based in chromate are used to protect aluminum alloys against corrosion. Nevertheless the nature carcinogenic and of the hexavalent chrome has motivated various researches to find new alternatives to protect aluminum surface against corrosion [1]. Conducting polymers have been studied onto protection of oxidizable metals [2,3]. In this work, we reported the corrosion protection of 2024 aluminum alloy by polypyrrole films potentiostatically electrodeposited from aqueous medium containing 0.2 mol.L⁻¹ pyrrole and 0.1 mol.L⁻¹ p-toluene sulfonic acid (pTS) or 0.1 mol.L⁻¹ dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA). A conventional electrochemical cell with three electrodes: the working electrode was 2024 aluminum alloy inlaid in Teflon®, with an exposed area of 0.53 cm², the auxiliary electrode was a platinum wire (2.54 cm²) and the reference electrode was a saturated Ag/AgCl/Cl⁻. The corrosion resistance of aluminum surfaces, just polished and coated with polypyrrole films, was investigated using the potentiodynamic polarization curves in 0.1 mol L⁻¹ NaCl aqueous solution (pH 5.9). It was observed by the plots Tafel that the aluminum surfaces coated with polymer film presented displacement of the corrosion potential to more positive direction and smaller corrosion current density values in relation to that observed for uncoated aluminum surface (Table 1). Furthermore, the films morphology was analyzed by Scanning Electronic Microscopy (SEM). It was observed that the PPy/DBSA film is more homogeneous than PPy/pTS. The presence of defects and pores on polymer surface also can explain the lower corrosion protection of PPy/pTS. The porous structure allows the penetration of aggressive species, such chloride, which favors the anodic dissolution.

Table 1 – Electrochemical parameters.

Aluminum Alloy	E _{corr} (V)	J _{corr} (mA.cm ⁻²)
Uncoated	-0,94	0.59
Coated by PPy/DBSA	0,06	0.09
Coated by PPy/pTS	-0,92	0.28

Acknowledgments: This work was supported by CNPq/IFSP.

References:

- [1] Twite, R. L.; Bierwagen, G. P., Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings*, 33 (1998), 91 – 100.
- [2] , G. M.; Dominis, A. J.; Wallace, G. G.; Tallman, D. E., Electroactive conducting polymers for corrosion control – Part 1. *J Solid State Electrochem.*; 6 (2002), 73-84.
- [3] Spinks, G. M.; Dominis, A. J.; Wallace, G. G.; Tallman, D. E., Electroactive conducting polymers for corrosion control. – Part 2. *J Solid State Electrochem.*; 6 (2002), 85-100.

ANEXOS F – Artigo 6

Felipe Ezequiel Pereira dos Santos, Andréa Santos Liu, Liu Yao Cho
 “Proteção do alumínio 7075 contra corrosão aplicando filmes de politiofeno depositados por via eletroquímica e química”

Apresentado no Encontro Latino Americano de Iniciação Científica



PROTEÇÃO DO ALUMÍNIO 7075 CONTRA CORROSÃO APLICANDO FILMES DE POLITIOFENO DEPOSITADOS POR VIA ELETROQUÍMICA E QUÍMICA

Felipe Ezequiel Pereira dos Santos¹, Andréa Santos Liu¹, Liu Yao Cho¹

¹ Laboratório de Eletroquímica Orgânica, IP&D – UNIVAP, Avenida Shishima Hifumi 2911, São José dos Campos – SP, email: felipeezequiel@ig.com.br

Resumo:

Estudos desenvolvidos em nosso laboratório mostraram que filmes de politiofeno podem ser depositados eletroquimicamente em meio orgânico de acetonitrila na superfície do alumínio 7075. Estes filmes mostraram-se uniformes e aderentes, além de protegerem o alumínio contra corrosão. Neste estudo, o filme de Polipirrol 0,4mol/L foi depositado por via química e estudado por potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica em meio de Ácido Fosfórico 0,2mol/L. Foi observado que houve a deposição de uma película uniforme, homogênea e aderente, protegendo a superfície da liga de alumínio 7075.

Palavras-chave: liga de alumínio 7075, Polipirrol (PPY), acetonitrila.

Área do Conhecimento: III Engenharias

Introdução

As ligas de alumínio são susceptíveis à corrosão, apesar de apresentarem maior resistência mecânica que o alumínio puro. Estas ligas são amplamente utilizadas na área aeronáutica e automobilística, buscando a redução de peso dos materiais e economia de combustível.

As empresas de galvanoplastia vem tentando substituir o Cr⁺⁶, por produtos menos agressivos e que ofereçam baixo risco, pois o Cr⁺⁶ é classificado como: alta toxicidade, mutagênicos, carcinogênicos e causa grandes danos ambientais.

O Cr⁺⁶ é aplicado para proteger as ligas de alumínio contra corrosão, este tratamento consiste na formação de uma camada de conversão através de banhos de Cromo. Uma das possibilidades de substituição dos compostos a base de Cr⁺⁶ seria revestir o alumínio com filmes de polímeros condutores, tais como Polianilina (VILCA, D. H. et al., 2004), Polipirrol (PPY) (GELLING, V. J. et al., 2001) e Politiofeno (TÖKEN, T. et al., 2005).

O PPY é um polímero condutor que pode atuar como uma barreira física, contra espécies agressivas como o oxigênio molecular, H⁺ e Cl⁻. Além de fornecer uma proteção anódica da superfície do metal. O monômero de PPY vem sendo largamente estudado para proteção contra corrosão por ter um alto valor de potencial de oxidação, o que dificulta a sua polimerização em alguns sistemas eletroquímicos.

Estudos desenvolvidos em nosso laboratório mostraram os filmes de PPY foram depositados eletroquimicamente em meio de acetonitrila contendo Ácido Fosfórico (0,2 Mol/L) formando um filme aderentes e protegendo a liga de Alumínio 7075 contra a corrosão.

Materiais e Métodos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados a temperatura de 25°C, em uma célula contendo três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi uma liga de alumínio 7075 embutido em Teflon® e com área exposta de 0,53 cm². O eletrodo auxiliar foi um fio de platina e o eletrodo de referência foi um eletrodo de Ag/AgCl saturado. Foi utilizado um Potenciostato / Galvanostato (modelo MQPG-01) da Microquímica. As soluções utilizadas na deposição eletroquímica do PPY (polipirrol) foram preparadas dissolvendo 0,2mol L⁻¹ de tiofeno (Aldrich) e 0,2mol L⁻¹ de perclorato de lítio em H₂O destilada. Os filmes de polipirrol foram obtidos por voltametria cíclica, variando-se o potencial de -1,0 a +2,0 V a 5mV s⁻¹ em 5 ciclos. A deposição química foi realizada a temperatura de 25°C. Em um recipiente com tampa de 250mL, foram colocados três discos de alumínio (5mm de espessura e 20mm de diâmetro). Acrescentou-se



50mL de uma solução de acetonitrila contendo 0,2mol/L de tiofeno e em seguida 2g de cloreto de ferro III. Após a solubilização do cloreto de ferro III, a mistura foi deixada por 7 dias sem agitação. Os discos contendo o filme foram lavados com água destilada, etanol e guardadas em um dessecador contendo sulfato de magnésio anidro sob vácuo.

Os ensaios de corrosão para as superfícies de alumínio apenas polida e recoberta por filmes foram realizados em meio aquoso contendo 0,1 mol L⁻¹ de NaCl a temperatura de 25°C. A partir dos ensaios de polarização foram obtidas curvas de Tafel, das quais foram determinados parâmetros eletroquímicos (potencial de corrosão e densidades de correntes) que permitem avaliar a proteção do alumínio contra corrosão pelo filme polimérico.

Resultados

A figura 1 mostra o experimento do potencial de circuito aberto em meio corrosivo de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a superfície do alumínio contendo politiofeno depositado quimicamente.

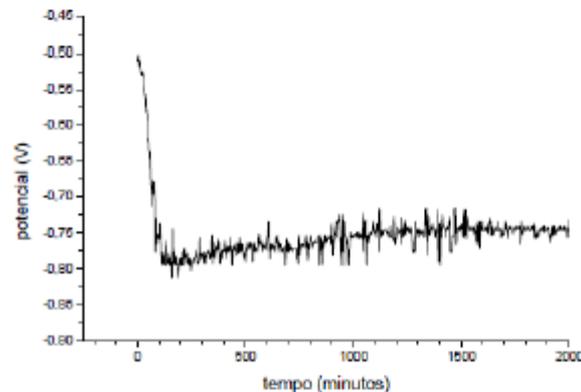


Figura 1. Potencial de circuito aberto para o alumínio recoberto via deposição química do politiofeno.

Curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas para avaliar a eficiência dos filmes de polipirrol em proteger a superfície de alumínio contra corrosão. O meio corrosivo foi uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹, pH= 5,9 e a velocidade de varredura foram iguais a 10 mV s⁻¹. Os resultados obtidos foram apresentados na Figura 2.

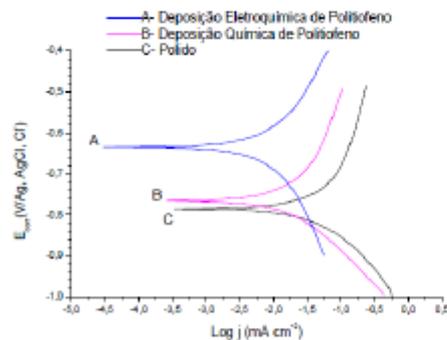




Figura 2. Curvas de polarização potenciodinâmica em meio aquoso de NaCl para as superfícies de alumínio 2024: (A) recoberta por via eletroquímica, (B) recoberta por via química com os filmes de politiofeno e (C) apenas polida.

Na tabela 1 encontram-se os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica, o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para as superfícies estudadas.

Tabela 1. Os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica.

Superfície do Alumínio 2024	E_{corr} (V)	j_{corr} (mA cm ⁻²)
(A) Recoberta por via eletroquímica	-0,635	-2,056
(B) Recoberta por via química	-0,765	-1,718
(C) Polida	-0,785	-1,302

A figura 3 apresenta os voltamogramas da superfície do alumínio polido e contendo o filme de politiofeno.

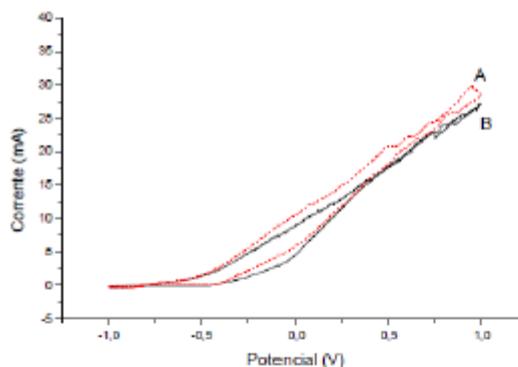


Figura 3. Voltmetria cíclica da superfície do alumínio polido (B) e revestido com politiofeno(A).

Discussão

A curva do experimento do potencial de circuito aberto (figura 1) mostra que o potencial da superfície fica estável, após cerca de 1000 minutos. Isto também foi observado para a superfície depositado eletroquimicamente.

Pela tabela 1 e figura 2, foi observado que o potencial de corrosão (E_{corr}) apresenta um deslocamento para a direção mais positiva quando a superfície de alumínio está recoberta pelo filme de politiofeno, com E_{corr} na seguinte ordem $A > B > C$. Observa-se também que a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) é deslocada na direção positiva para a superfície do alumínio apenas polido, seguindo a ordem $C > B > A$. Estes parâmetros eletroquímicos indicam que os filmes poliméricos devem proteger o metal contra a corrosão.

A figura 3 mostra a presença do filme depositado na superfície do alumínio. Durante a deposição por voltmetria cíclica (deposição eletroquímica) foi observado que as densidades de corrente anódicas, relacionadas à formação do filme de politiofeno, aumentam com os sucessivos ciclos de varredura de potencial. Foi notado que o valor de potencial, onde se inicia



o crescimento do polímero, diminui com os sucessivos ciclos, mostrando que a diminuição do potencial está associada com a formação de núcleos condutores sobre a superfície metálica, os quais devem favorecer o crescimento do filme de politiofeno.

Verifica-se que a espessura do filme depositado, pode ser melhor controlado pela deposição eletroquímica. Já na deposição química, a reação após iniciada, não pode mais ser interrompida.

Conclusão

Observou-se que o potencial de corrosão apresentou um deslocamento para a direção positiva quando a superfície de alumínio está recoberta. Mas o potencial do filme depositado por via eletroquímica tem um valor maior e a densidade de corrente de corrosão é o menor (A). Estes resultados foram interessantes e mostraram que a proteção ocorre nas duas formas de deposição, entretanto é melhor no caso da deposição eletroquímica do que na deposição química. Pode-se concluir que é possível aplicar estes filmes na proteção da superfície da liga de alumínio 2024.

Referências

- GELLING, V. J; WIEST, M. H; TALLMAN, D. E;
BIERWAGEN, G. P; WALLACE, G. E. *Progress in Organic Coatings*. v.43, p.149, 2001.
- AGUIAR N. H. C; LIU, A. S; CHO, L. Y. Polythiophene films on Aluminum Alloy. In: 7th
Brazilian Materials Research Society, Guarujá: SBPMat v.1, p.44-44, 2008.
- TÖKEN, T; YAZICI B; ERBIL, M. *Progress in Organic Coatings*. v.53, p.38-45, 2005.
- VILCA, D. H; MORAES, S. R; MOTHEO, A. J. *Synthetic Metals*. v.140, p.23, 2004

ANEXOS G – Artigo 7

Karine M. Bezerra, Andréa S. Liu, Felipe E. P. dos Santos, Liu Y. Cho
Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum Surfaces from a Dodecyl Benzene Sulfonic Acid Medium

Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum Surfaces from a Dodecyl Benzene Sulfonic Acid Medium

Karine M. Bezerra^{1*}, Andréa S. Liu¹, Felipe E. P. dos Santos², Liu Y. Cho²

karinemirb@gmail.com

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, SP/Brasil

²JP&D, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP/ Brasil

Keywords: Corrosion, Polypyrrole, Aluminum, Dodecyl Benzene Sulfonic Acid.

Aluminum alloys have been the choice material for aircraft construction since the 1930¹, because of their excellent mechanical properties. Corrosion of aluminum alloys is a serious industrial problem that typically is remedied by using hexavalent chromium coatings, that is the most effective way to inhibit corrosion of aluminum alloys. The use of chromates and other chromium containing compounds has been limited since 1982, due to their carcinogenic effects². Conducting polymers represent a class of interesting materials have been explored onto protection of oxidizable metals^{3,4}. This work presents we reported the corrosion protection of 2024 aluminum alloy by polypyrrole (PPy) films potentiostatically electrodeposited from aqueous medium containing 0.2 mol.L⁻¹ pyrrole and 0.1 mol.L⁻¹ dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA). A conventional electrochemical cell with three electrodes: (1) The working electrodes were alloy aluminum 2024 inlaid on Teflon®, with a 0,53 cm² disc shaped exposed area; (2) The reference electrode was a saturated Ag/AgCl,Cl⁻ and (3) The auxiliary electrode was a platinum wire. The corrosion protection of aluminum surfaces by PPy films was investigated using potentiodynamic polarization curves and cyclic scan voltammetry in a 0,1 mol.L⁻¹ NaCl solution (pH 5,9), at a temperature of 25°C. It was observed by the plots Tafel that PPy/DBSA films deposited at +1,2V shifts the values of E_{corr} onto positively direction, in relation to the uncoated AA2024 aluminum alloy and PPy/DBSA films coated deposited at +1,4V. The corrosion current density decrease in the sequence: uncoated surface > surface coated with PPy/DBSA films deposited at +1,4V > surface coated with PPy/DBSA films deposited at +1,2V. Furthermore, the films morphology was analyzed by Scanning Electronic Microscopy (SEM). It was observed that the PPy/DBSA film deposited at +1,2V is more homogeneous than the PPy/DBSA films deposited at +1,4V. The presence of defects and pores on polymer

surface also can explain the lower corrosion protection of PPy/DBSA deposited at +1,4V.

References

1. Tan, E.; Ogel, B. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences* (31) 2007, 53-60.
2. Twite, R.; Bierwagen, G. *Progress in Organic Coatings* (33) 1998, 91-100.
3. Tallman, D.E; Spinks, G; Dominis, A; Wallace, G.G. *Journal Solid State Electrochemistry* (6) 2002, 73-84.
4. Spinks, G.M.; Dominis, A.J.; Wallace, G.G.; Tallman, D. E. *Journal Solid State Electrochemistry*, (6) 2002, 85-100.

ANEXOS H – Artigo 8

A.S. Liu; F.E.P. Santos; L.B Dominiano; L. Y. Cho. Comportamento da superfície de alumínio recoberta com filmes de polímeros condutores”.

COMPORTAMENTO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO RECOBERTA COM FILMES DE POLÍMEROS CONDUTORES

A. S. Liu (1), F.E.P.Santos (2), L.B Dominiano (2), L. Y. Cho (2)

e-mail: aliu@ifsp.edu.br

(1) Instituto Federal de São Paulo

(2) Universidade do Vale do Paraíba (Univap)

RESUMO

Este trabalho apresenta o comportamento da superfície de alumínio 2024 recoberta com filmes de polipirrol e de politiofeno, depositados eletroquimicamente, em meio de acetonitrila e mantendo o potencial controlado em 0,8V e em 1,8V vs. Ag/AgCl, respectivamente. A eficiência dos filmes poliméricos para proteger a liga de alumínio contra corrosão foi investigada por ensaios de polarização potenciodinâmica e por curvas de potencial de circuito aberto, em meio agressivo de cloreto. Os resultados mostraram que o filme de politiofeno foi capaz de proteger o metal contra corrosão, enquanto que o filme de polipirrol, eletrodepositado nas mesmas condições, apresentou poros e falhas, que permitiram a penetração de espécies agressivas, como íons cloreto, provocando o processo de corrosão.

Palavras-chave: alumínio, polipirrol, politiofeno, eletrodeposição, corrosão.

INTRODUÇÃO

Alumínio e suas ligas podem sofrer corrosão por pites em alguns meios corrosivos, destacando-se em presença de íons cloreto.⁽¹⁾ Atualmente, diversos métodos tem sido investigados para substituir os compostos de cromo hexavalente, que apresentam alta eficiência na proteção destas superfícies metálicas, mas

possuem elevado caráter tóxico, resultando em problemas ambientais e a saúde humana.^(2,3)

Filmes de polímeros condutores podem ser empregados na proteção de superfícies metálicas contra corrosão. Estes filmes podem exibir propriedade de barreira física eficiente contra espécies agressivas, tais como O_2 , H^+ e Cl^- , e ainda conferir proteção anódica ao metal, sobre várias condições.⁽⁴⁾

Neste trabalho, é investigado o comportamento de superfícies de alumínio recobertas com filmes de polipirrol e de politiofeno, depositados eletroquimicamente em meio de acetonitrila.

MATERIAIS E MÉTODOS

Eletrodeposição dos polímeros condutores

Os experimentos foram realizados a 25° C, em uma célula eletrolítica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi um liga de alumínio 2024, embutida com Teflon, com área exposta de 0,53 cm²; o eletrodo auxiliar foi um fio de platina; e o eletrodo de referência foi um eletrodo de Ag/AgCl saturado. Estes experimentos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato, modelo MQPG da Microquímica.

As soluções utilizadas para deposição eletroquímica dos filmes de politiofeno e polipirrol foram preparadas dissolvendo 0,2 mol L⁻¹ de perclorato de lítio em acetonitrila e 0,2 mol L⁻¹ de tiofeno (Aldrich) e 0,2 mol L⁻¹ de pirrol (Aldrich), respectivamente. Os filmes de polipirrol e politiofeno foram depositados por cronopotenciometria, aplicando-se 0,8V e 1,8V, respectivamente.

A morfologia dos filmes depositados sobre a superfície da liga de alumínio 2024 foi investigada por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).

Ensaio de corrosão

A eficiência dos filmes condutores para proteger a liga metálica contra corrosão foi investigada por ensaios de polarização potenciodinâmica e de ensaios de potencial de circuito aberto, utilizando-se como meio corrosivo NaCl 0,1 mol L⁻¹.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas em uma faixa de potencial de -1,0 V a +1,0V e com velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar a eficiência dos filmes poliméricos para proteção do alumínio contra a corrosão, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica à velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} , utilizando-se meio aquoso contendo NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, como meio corrosivo.

A Figura 1 apresenta as curvas de Tafel obtidas através de ensaios de polarização para a superfície de alumínio apenas polida e recoberta com filmes de politiofeno e de polipirrol, respectivamente.

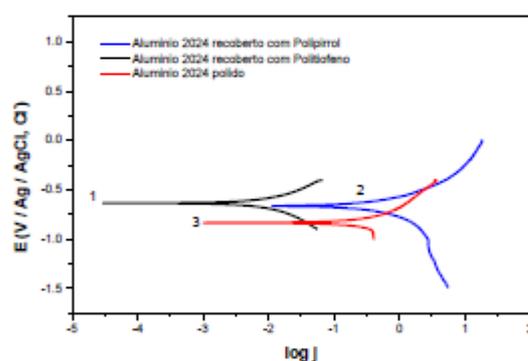


Figura 1: Curvas de polarização para as superfícies de alumínio polida (3) e recobertas com os filmes de polipirrol (2) e politiofeno (1).

A Figura 1 mostra que o filme de politiofeno foi capaz de proteger a superfície de alumínio contra corrosão, visto que esta superfície apresenta deslocamento do potencial de corrosão para direção mais nobre e menores valores de densidade de correntes anódicas (associadas com as reações de oxidação que ocorrem na superfície metálica), quando comparado com a superfície de alumínio apenas polida.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de Tafel.

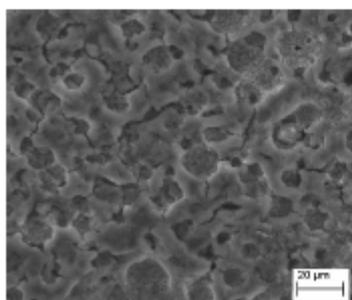
Tabela 1: Parâmetros de corrosão para as superfícies de alumínio polarizadas em meio de NaCl

Superfície de alumínio	j_{corr} (mA.cm ⁻²)	E_{corr} (V)
Apenas polida	0,1690	-0,82
Recoberta com polipirrol	0,3240	-0,65
Recoberta com politiofeno	0,0058	-0,62

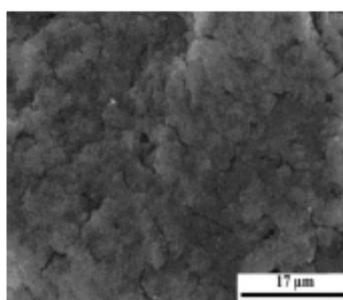
Através dos resultados apresentados na Tabela 1, pode ser observado que o potencial de corrosão apresenta um deslocamento para a direção mais positiva quando as superfícies do alumínio estão recobertas pelos filmes poliméricos.

Além disso, foi observado pela Tabela 1, que a superfície recoberta com o filme de politiofeno apresentou menor densidade de corrente de corrosão em relação ao alumínio apenas polido. Uma vez que a densidade de corrente de corrosão é proporcional a velocidade de corrosão do metal, pode ser inferido que este polímero é capaz de proteger a liga de alumínio contra corrosão em meio agressivo de cloreto. Por outro lado, foi observado pela curva de polarização que a superfície de alumínio recoberta pelo filme de polipirrol apresentou maior valor de corrente de corrosão quando comparado com a liga de alumínio apenas polida. Este resultado indica que o polipirrol eletrodepositado, nas condições empregadas neste trabalho, não protege eficientemente a superfície metálica contra corrosão.

A morfologia da superfície de alumínio recoberta pelos filmes de polipirrol e de politiofeno, depositados eletroquimicamente, foi investigada por Microscopia de Varredura Eletrônica e é apresentada na Figura 3 A e 3B, respectivamente.



(A)



(B)

Figura 3- Micrografia da superfície de alumínio recoberta com os filmes de: (A) polipirrol e (B) poliofeno, eletrodepositados em meio de acetonitrila.

A Figura 3B mostra que o filme de poliofeno é mais compacto e homogêneo, o que explica a melhor performance deste polímero condutor para proteger a liga de alumínio contra corrosão se comparado com a baixa eficiência do polipirrol em proteger o metal contra corrosão. Por outro lado, observou-se que o filme de polipirrol apresentou trincas e poros, através dos quais espécies eletroativas, como íons cloreto, que podem penetrar e atacar o metal, explicando a baixa performance deste filme para proteger a liga de alumínio contra corrosão, conforme mostrado na Tabela 2.

Estudos prévios desenvolvidos em nosso laboratório mostraram que filmes de polipirrol depositado em meio aquoso contendo ácidos orgânicos, foram capazes de proteger o alumínio contra corrosão. Desta forma, pode ser inferido que as condições de síntese afetam as características do polímero formado e consequentemente, na sua eficiência na proteção de metais contra corrosão.⁽⁵⁾

A Figura 4 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto para a superfície de alumínio recoberta com o filme de polipirrol.

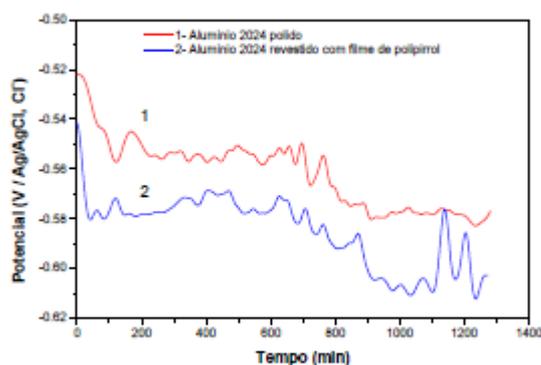


Figura 4. Curvas de potencial de circuito aberto

A presença de oscilações de potenciais nas curvas apresentadas na Figura 4 pode estar associada com a formação de pites na liga de alumínio. Estes resultados confirmam a baixa performance do polipirrol, sintetizado eletroquimicamente em meio de acetonitrila para proteger a superfície metálica contra corrosão..

CONCLUSÕES

As curvas de polarização potenciodinâmica mostraram que o filme de politiofeno depositado eletroquimicamente em meio de acetonitrila foi capaz de proteger a liga de alumínio contra corrosão, pois apresentou deslocamento de potencial de corrosão para a direção positiva e menor densidade de corrente de corrosão se comparado com a liga de alumínio apenas polida.

Os ensaios de corrosão também indicaram que o filme de polipirrol apresentou baixo desempenho na proteção do alumínio contra corrosão. Estes resultados estão associados com a presença de falhas e defeitos na cadeia polimérica, o que permitiu a penetração de espécies agressivas, favorecendo o processo corrosivo.

REFERÊNCIAS

1. SZKLARSKA, S. Z. *Pitting corrosion of aluminum* Corrosion Science v.41, p. 1743, 1999.
2. JORDÃO, C.P.; SILVA, A.C.; PEREIRA, J.L. *Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais*. Química Nova, v.22, p.47, 1999.
3. FERREIRA, A.D.Q. *O impacto de cromo em sistemas biológicos*. Química Nova, v.25, p.572, 2002.
4. TALLMAN, D.E. *Electroactive conducting polymers for corrosion control*. Journal Solid State v.6, p. 73, 2011.
5. LIU, A.S., OLIVEIRA, M.A.S. *Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution* Journal Braz. Chem. Soc. v.18 (1), 2007.

ANEXOS I – Certificados:

CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. 13 de Novembro de 2014 – Cuiabá – MT – Brasil.

11° Encontro da SBPMat – campos do Jordão – SP – 2013 Eletropolymerization of Pyrrole Using Controlled Current on 7075 Aluminum Alloy

CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. 09 a 13 de Novembro de 2014 – Cuiabá – MT – Brasil

11° Encontro da SBPMat – campos do Jordão – SP – 2013. Eletropolymerization of Pyrrole Using Controlled Current on 7075 Aluminum Alloy



XII Encontro da
SBPMat

*Campos do
Jordão*

2013

Certificate

Hereby we certify that the work

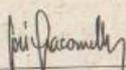
(L-P31) Electropolymerization of Pyrrole Using Controlled Current on 7075 Aluminum Alloy,

having as author(s)

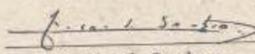
Luciana Bonani Domiciano, Liu Yao Cho, Andrea Santos Liu, Priscila Eduarda Bussolaro Cândido, Luciana Otaviano Paula, Karine Miranda Bezerra, Felipe Ezequiel Pereira Santos and Larissa Bianca Almeida

was presented as **Poster** form by **Luciana Bonani Domiciano**

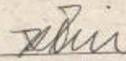
at the XII Brazilian MRS Meeting, in Campos do Jordão-SP, from September 29th to October 3rd 2013.



José Alberto Giacometti
Conference Chair



Julio Ricardo Sambrano
Conference Chair



Roberto Mendonça Faria
Brazil MRS President