

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

LEGENDA:

ELETRODEPOSIÇÃO DE POLIPIRROL DOPADO COM ÂNIONS DODECILBENZENOSULFONATO E VANADATO SOBRE A LIGA AA 1100

Viviane Dalmoro^a, Suelen W. Cendron^b, Denise S. Azambuja^c, Kátia R.L. Castagno^d

Abstract

Polypyrrole films doped with sodium dodecylbenzenesulfonate (PPy/DBS) and with the oxy-anion vanadate (PPy/DBS/VAN) were potentiostatically electropolymerized on aluminum alloy 1100 (AA 1100). The corrosion protection of these films was evaluated through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization tests in a 0.05 mol L⁻¹ NaCl solution. The polarization tests showed that the polypyrrole films protected the aluminum since the corrosion potentials were shifted to more positive values and the anodic current density decreased with the addition of the oxy-anion to the polypyrrole film. The EIS measurements suggest the oxy-anion vanadate play the role of a dopant and inhibitor. The results presented here in show that the PPy/DBS/VAN films provide a protective effect against the corrosion of the AA 1100 alloy.

Keywords: aluminum, inhibitor, coating.

Resumo

Filmes de polipirrol dopados com dodecilbenzenossulfonato de sódio (PPy/DBS) e com oxi-ânion de vanadato (PPy/DBS/VAN) foram eletropolimerizados potenciostaticamente sobre a liga de alumínio 1100 (AA 1100). A proteção contra a corrosão desses filmes foi avaliada através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de testes de polarização potenciodinâmica em uma solução de 0,05 mol L⁻¹ de NaCl. Os ensaios de polarização mostraram que os filmes de polipirrol protegem o alumínio uma vez que os potenciais de corrosão foram deslocados para valores mais positivos e a densidade de corrente anódica diminuiu com a adição de oxi-ânion ao filme de polipirrol. As medidas de EIE sugerem que o oxi-ânion de vanadato desempenha o papel de dopante e inibidor. Os resultados aqui apresentados mostram que o filme PPy/DBS/VAN proporciona um efeito protetor contra a corrosão da liga AA 1100.

Palavras-chave: alumínio, inibidor; revestimento.

^a Doutor, Bacharel em Química

^b Mestre, Bacharel em Química

^c Doutor, Engenheira Química – UFRGS

^d Doutor, Engenheira Química – IFSul

Introdução

Alumínio e suas ligas sofrem corrosão localizada em meios agressivos, como nas soluções aquosas de cloretos, pela destruição da camada de óxido passivo, com formação de pites. Processos alternativos para a proteção contra a corrosão do alumínio têm sido considerados com vista a substituir os tratamentos tradicionais com cromatos.

Polímeros condutores (PC's) tais como polianilina, polipirrol, politiofeno e poliindol, podem ser usados como revestimentos primários ou como componentes em revestimentos convencionais (tintas não condutoras) para o controle da corrosão. A efetiva proteção dos PC's contra a corrosão é alcançada quando esses estão na forma dopada e oxidada, que é a forma em que o polímero é condutor.

Polipirrol (PPy) apresenta-se como um dos mais promissores PC's devido à sua elevada condutividade, estabilidade e facilidade de síntese em meio aquoso. Filmes de PPy eletrosintetizados na presença de tensoativos aniônicos apresentam boas propriedades mecânicas e elevada condutividade elétrica, devido ao maior grau de ordenação da cadeia polimérica obtida com estes dopantes (1).

A eletrossíntese de PC's por oxidação anódica do monômero na presença de ânions com propriedades inibidoras da corrosão mostram que os filmes de PC's dopados com estes ânions são mais eficientes na proteção à corrosão do substrato metálico (2,3). Recentemente, demonstramos que filmes de PPy dopados com ácido oxálico e tungstato (PPy/OXA/W), sintetizados potenciostaticamente sobre a liga AA 1100, ofereceram proteção a liga contra a corrosão em solução de $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ (4).

O objetivo deste trabalho foi investigar a deposição eletroquímica de PPy, dopado com dodecilbenzenossulfonato de sódio (PPy/DBS) e com oxi-ânion de vanadato (PPy/DBS/VAN), sobre a liga AA 1100, para obter um protetor contra a corrosão em solução de $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. O desempenho dos filmes na proteção contra a corrosão da liga foi avaliado através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e testes de polarização.

Metodologia

Os experimentos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e a temperatura ambiente de $(24^\circ\text{C} \pm 6)$. Corpos de prova da liga AA 1100, com 1 cm^2 de área exposta, rede de platina e eletrodo de calomelano saturado (ECS) foram empregados, respectivamente, como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência.

Como um procedimento típico, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS) e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de metavanadato de sódio (NaVO_3) foram dissolvidos sob agitação magnética e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ pirrol adicionado depois. O pH foi ajustado até 1,2 com ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Filmes de PPy/DBS e de PPy/DBS/VAN foram eletropolimerizados sobre a liga AA 1100, sob potencial constante de 1.0 V até 1.0 C. Subseqüentemente, o filme foi enxaguado com água deionizada e deixado na presença de ar e na temperatura ambiente até a realização dos testes eletroquímicos.

As medidas potenciodinâmicas e de EIE foram realizadas no aparelho AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2, em solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados a $0,010 \text{ V s}^{-1}$. As medidas de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência 100 kHz a 50 mHz com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV.

Resultados e discussão

O desempenho dos filmes de PPy na proteção contra a corrosão da liga foi avaliada em 0,05 mol solução de $L^{-1}NaCl$. A Figura 1 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA 1100 nua e com revestimento de filmes de PPy.

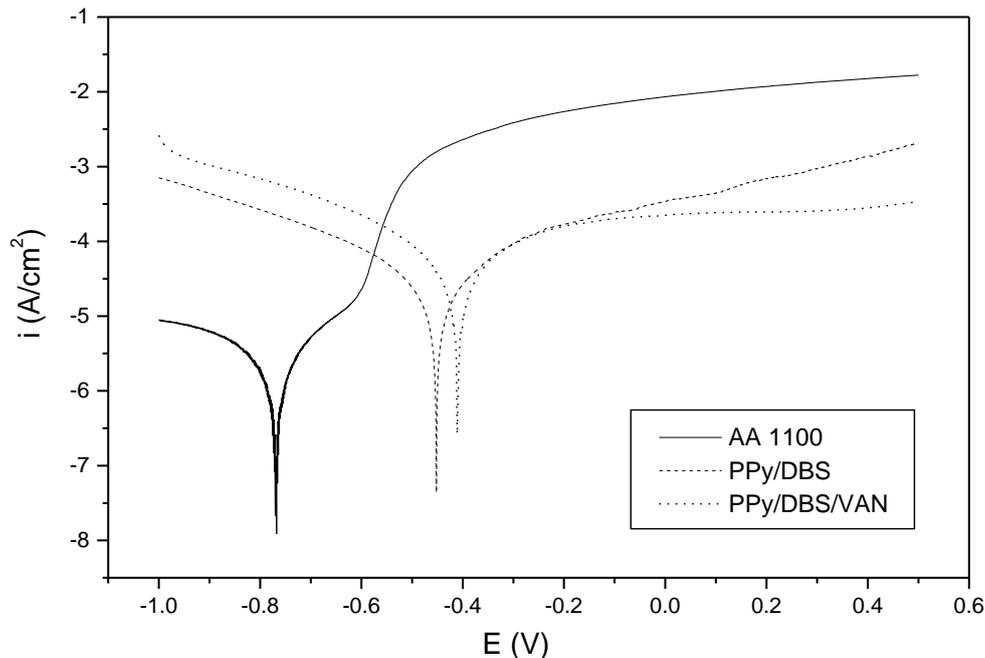


Figura 1 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA 1100 nua e com os filmes de PPy/DBS e PPy/DBS/VAN.

Os potenciais de corrosão (E_{corr}) para os eletrodos com filmes de PPy foram deslocados para valores mais positivos, quando comparados com a liga nua AA 1100, seguido por uma diminuição na densidade de corrente anódica. Quando o oxi-ânion VAN é adicionado ao filme de PPy/DBS uma mudança do potencial para valores mais positivos é observada, sugerindo um efeito cooperativo dos íons DBS e VAN para atenuar o processo de corrosão. Os resultados mostram que a adição do oxi-ânion vanadato melhora o desempenho do filme PPy/DBS na proteção da liga, já que o E_{corr} é deslocado para valores mais positivos e os valores densidade de corrente anódica diminuem.

Medidas de EIE foram realizadas em solução de 0,05 mol L^{-1} de NaCl, em potencial de circuito aberto, após 1 h de imersão, para avaliar o desempenho dos filmes PPy na proteção da liga de alumínio. A Figura 2 mostra os diagramas de Nyquist para a liga AA 1100 revestida com filmes de PPy.

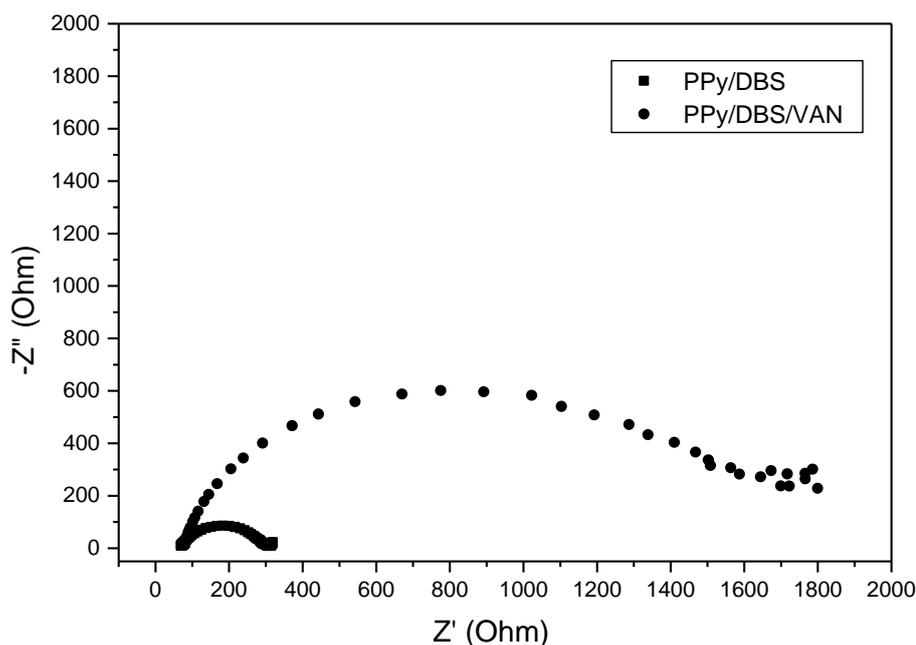


Figura 2 - Diagrama de Nyquist para a liga AA 1100 revestida com filmes de PPy/DBS e PPy/DBS/VAN, em solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, após 1 h de imersão.

O diagrama de Nyquist mostra, após 1 h de imersão, um arco capacitivo deprimido dentro de uma ampla gama de frequências e uma cauda, em frequências mais baixas. O diâmetro dos semicírculos aumenta no caso do filme de PPy/DBS/VAN, o que indica um aumento na resistência à transferência de carga (R_{CT}). O valor da R_{CT} , obtida dos espectros EIE, corresponde a resistência global, incluindo a resistência devida aos processos de dissolução do substrato, a resistência de transferência de carga durante a redução do PPy, resistência do eletrólito nos poros e a resistência do processo de transporte de massa.

Os diagramas de EIE foram ajustados usando o circuito elétrico equivalente (CE) R_s (CPE [R_{CT} W]), que tem sido utilizado em sistemas semelhantes [4]. Neste CE, R_s representa a resistência ohmica entre o eletrodo de referência e o de trabalho, avaliada no limite da alta frequência; R_{CT} é a resistência à transferência de carga; CPE é a impedância relacionada ao elemento constante de fase, utilizado em substituição a capacitância; W é impedância de Warburg, relacionada ao efeito de transporte de massa no interior dos poros e nos defeitos do revestimento. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de ajuste obtidos dos espectros de EIE da liga revestida com os filmes PPy/DBS e PPy/DBS/VAN, após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Table 1 - Valores obtidos para os elementos do circuito R_s (CPE [R_{CT} W]), propostos para analisar os espectros de EIE da figura 2.

Film	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{CT} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE (F cm^{-2})	n	W ($\Omega \text{ cm}^2$)
PPy/SBS	71,4	0,23	7,6	0,77	132,6
PPy/DBS/VAN	67,9	1,98	8,8	0,87	303,8

Como pode ser visto, a partir dos parâmetros de ajuste obtidos dos espectros de EIE, mostrados na tabela 1, a adição do oxi-ânion VAN melhora o desempenho do filme de PPy na proteção da liga de alumínio, já que a resistência a polarização aumenta de $0.23 \Omega \text{ cm}^2$ para $1.98 \Omega \text{ cm}^2$ quando o oxi-ânion é incorporado ao filme de PPy. Medidas de EIE, realizadas com maiores tempos de exposição (não apresentadas aqui), mostram que a impedância global aumenta devido ao aumento da resistência de transferência de carga e a impedância Warburg. Os resultados obtidos das medidas de EIE confirmam os resultados das medidas de polarização e sugerem um efeito sinérgico entre o ânion dodecilbenzenosulfonato e o oxi-ânion de vanadato. O melhor desempenho do filme PPy/DBS/VAN sugere, ainda, que o oxi-ânion VAN atua como dopante do PPy e como inibidor do processo corrosivo da liga de alumínio.

Conclusões

Os resultados das medidas de polarização e EIE apresentados neste trabalho mostram que a adição do oxi-ânion de vanadato aos filmes de polipirrol, dopados com dodecilbenzeno sulfonato de sódio, contribui para uma maior proteção contra a corrosão da liga AA 1100, sugerindo que oxi-ânion desempenha o papel de dopante e inibidor.

Referências bibliográficas

- (1) NAOI, K.; TAKEDA, M.; KANNO, H.; SAKAKURA, M.; SHIMADA, A. Simultaneous electrochemical formation of Al_2O_3 /polypyrrole layers (I): effect of electrolyte anion in formation process. **Electrochim. Acta**, Elsevier, v. 45, n. 20, p. 3413-3421, June 2000.
- (2) RAMMELT, U.; DUC, L.M.; PLIETH, W. Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions. **Journal of Applied Electrochemistry**, Springer Netherlands, v.35, n.12, p. 1225-1230, December 2005.
- (3) LEHR, I.L.; SAIDMAN, S.B. Characterisation and corrosion protection properties of polypyrrole electropolymerised onto aluminium in the presence of molybdate and nitrate. **Electrochim Acta**, Elsevier, v.51, n. 19, p. 3249-3255, April 2006
- (4) CASTAGNO, K.R.L.; AZAMBUJA, D.S.; DALMORO, V. Polypyrrole Electropolymerized On Aluminum Alloy 1100 Doped With Oxalate And Tungstate Anions. **Journal of Applied Electrochemistry**, Springer Netherlands, v.39, n. 1, p. 93-100, January 2009.