

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).

## **Eletr deposição de Filmes de Polipirrol em Meio Orgânico Contendo Ácido Fosfórico** **Andrea Santos Liu<sup>a</sup>, Rodrigo Hilário<sup>b</sup>, Liu Yao Cho<sup>c</sup>**

### **Abstract**

*The Polypyrrole (PPy) is a conductive polymer that has been investigated for numerous technological applications, as the protection against corrosion. In this research the aluminum alloy T3 2024 protection by PPy films electrodeposited from organic medium containing H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> was investigated. The results of potentiodynamic polarization obtained in NaCl aggressive medium showed significant protection against corrosion when surfaces are coated by PPy films. Furthermore, the morphology of the films analyzed by scanning electron microscopy indicated the formation of homogeneous and compact PPy films, justifying the low values of corrosion current density.*

**Keywords:** Electrodeposition, polypyrrole, aluminum alloy

### **Resumo**

O Polipirrol (PPy) é um polímero condutor que tem sido investigado para inúmeras aplicações tecnológicas, incluindo-se a proteção de metais contra a corrosão. Nessa perspectiva, a presente pesquisa retrata a proteção da liga de alumínio, AA2024-T3, por filmes de PPy eletrodepositados por potencial controlado em meio orgânico contendo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica obtidos em meio agressivo de NaCl indicaram significativa proteção do alumínio contra a corrosão quando revestido pelos filmes de PPy. Além disso, a morfologia dos filmes analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura indicou a formação de filmes poliméricos homogêneos e compactos, justificando valores mais baixos da densidade de corrente de corrosão.

**Palavras-chave:** eletr deposição, polipirrol, alumínio.

### **Introdução**

Desde 1930, o alumínio tem sido o material escolhido pelo setor aeronáutico (1), devido as suas excelentes propriedades mecânicas, ressaltando baixa massa específica, alta condutividade térmica e elétrica e aparência agradável. Compostos a base de cromo hexavalente são utilizados para minimizar a corrosão localizada de ligas de alumínio, empregadas no setor aeronáutico. Entretanto, o uso do cromo hexavalente tem sido limitado devido a efeitos carcinogênicos e problemas ambientais (2).

<sup>a</sup> Doutora, Docente do curso de Química – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo.

<sup>b</sup> Licenciando em Química – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo.

<sup>c</sup> PhD, Docente do curso de Engenharia Química – FEAU– Universidade do Vale do Paraíba.

Muitos mecanismos de proteção utilizando polímeros condutores como inibidores de corrosão têm sido propostos como alternativas em relação aos compostos de cromo, mas vários destes processos, ainda requer maior esclarecimento. A literatura cita mecanismos de passivação anódico da superfície metálica (3) e de inibidores de corrosão que são liberados quando há mudança de estado de oxidação (4).

Nesse contexto, o Polipirrol (PPy) tem sido investigado para inúmeras aplicações tecnológicas, destacando-se a proteção contra a corrosão (5,6), baterias recarregáveis (7), supercapacitores (8), sensores (9) e compósitos de nanotubos de carbono (10).

As propriedades elétricas, mecânicas, químicas e morfológicas dos filmes de PPy podem ser controladas pelos parâmetros de síntese, tais como potencial aplicado, pH, temperatura, natureza e concentração do eletrólito/dopante, solvente e eletrodo (11,12,13). Nessa perspectiva, a presente pesquisa retrata a proteção do alumínio 2024 contra a corrosão por filmes de PPy eletrodepositados a potencial controlado em meio orgânico de acetonitrila contendo ácido fosfórico  $H_3PO_4$ .

## **Metodologia**

### **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, o substrato metálico foi polido com lixas de granulometria de 360, 600 e 1200, e, posteriormente, foi enxaguado com água deionizada. A eletrodeposição dos filmes de PPy foi realizada em meio orgânico de acetonitrila contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de pirrol (Py) e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula contendo três eletrodos: (i) eletrodo de trabalho: liga de alumínio 2024, embutida em Teflon® e com área exposta de  $0,53 \text{ cm}^2$ ; (ii) eletrodo auxiliar: fio de Pt e (iii) eletrodo de referência: eletrodo de  $Ag/AgCl, Cl^-$  saturado.

### **Eletrodeposição dos Filmes de PPy**

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 eletrodeposição dos filmes foi realizada, aplicando-se potenciais de +2,2V e +2,4V vs.  $Ag/AgCl, Cl^-$  durante 30 minutos.

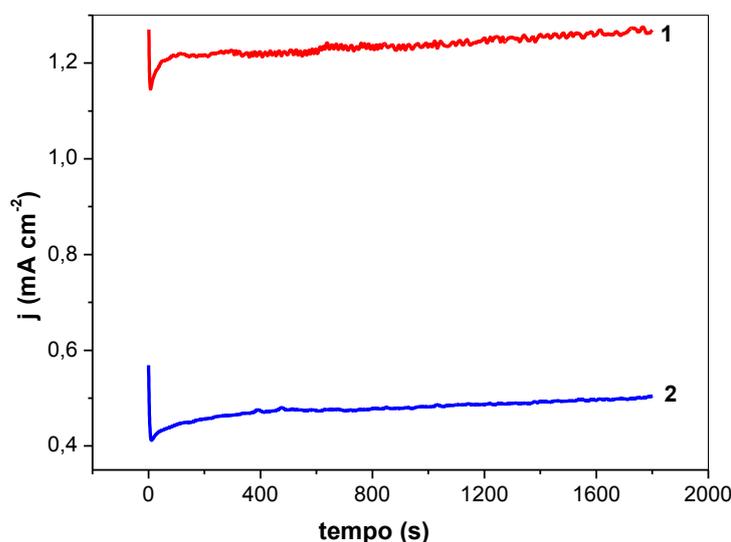
### **Curvas de Polarização Potenciodinâmica e Caracterização dos Filmes de PPy**

Os ensaios de Polarização Potenciodinâmica e Voltametria Cíclica 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 velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e de densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) foram obtidos a partir das curvas de Tafel; sendo o  $E_{\text{corr}}$  determinado pela intersecção dos ramos anódicos e catódicos quando  $j=0$ , e os valores de  $j_{\text{corr}}$  extrapolados no potencial de corrosão, através da intersecção dos trechos lineares das curvas.

A Morfologia das superfícies de alumínio recobertas com os filmes de 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.

## Resultados e discussão

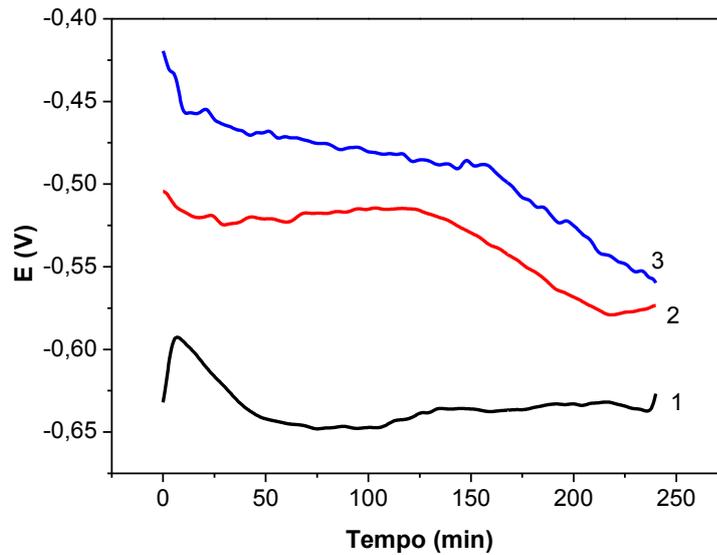
As Curvas de corrente versus tempo para a eletrodeposição dos filmes de PPy em meio de acetonitrila contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de Py são apresentadas na Figura 1.



**Figura 1** - Curvas de corrente *versus* tempo para a eletrodeposição dos filmes de PPy em meio orgânico de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de Py, aplicando-se (1) 2,4V e (2) 2,2V.

A análise das curvas de corrente versus tempo para a eletrodeposição dos filmes de PPy aplicando-se +2,2 e +2,4V indicam que a densidade de corrente aumenta a medida que se eleva o potencial aplicado. Foi observado visualmente que os filmes de PPy formados aplicando-se +2,4V foram mais espessos do que os filmes depositados a +2,2V. Observou-se que a potenciais menores do que +2,0V ocorre apenas recobrimento incompleto do substrato de alumínio.

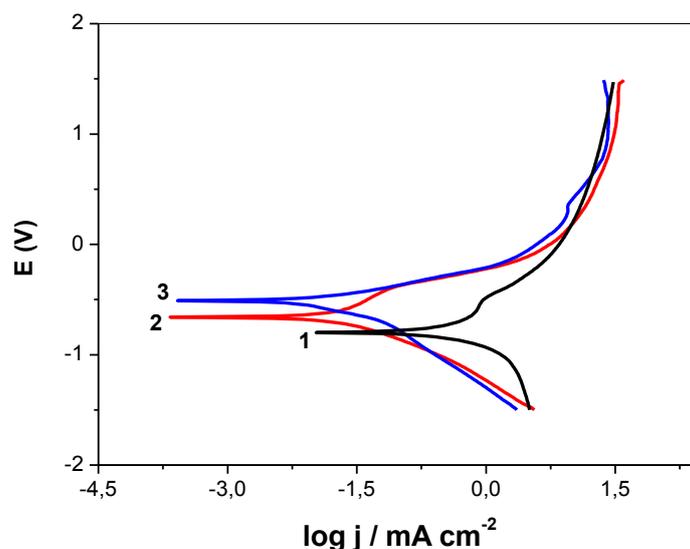
A Figura 2 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto, em meio agressivo de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para as superfícies de alumínio recobertas com os filmes de PPy.



**Figura 2** - Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas em meio agressivo de NaCl para superfícies de alumínio: (1) Apenas polida; Recobertas com filmes de PPy eletrodepositados a potenciais de: (2) +2,4 V e (3) +2,2 V.

O valor de OCP (Potencial de Circuito Aberto) da liga sem revestimento se estabiliza em cerca de -0,62 V vs. Ag/AgCl. Já a liga recoberta com os filmes de PPy apresentam valores de OCP mais positivos do que a liga sem revestimento, indicando que o filme pode atuar na proteção contra corrosão.

A *performance* dos filmes de PPy na proteção do alumínio 2024 contra a corrosão também foi investigada através de ensaios de Polarização Potenciodinâmica utilizando-se solução agressiva de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A Figura 3 apresenta as Curvas de Tafel para as superfícies de alumínio apenas polida e recobertas com filmes de PPy depositados aplicando-se de +2,2 e +2,4V. Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das Curvas de Tafel são expostos na Tabela 1.



**Figura 3** - Curvas de Tafel obtidas em meio agressivo de NaCl para superfícies de alumínio: (1) Apenas polida; Recobertas com filmes de PPy depositados a potenciais de: (2) +2,4 V e (3) +2,2 V.

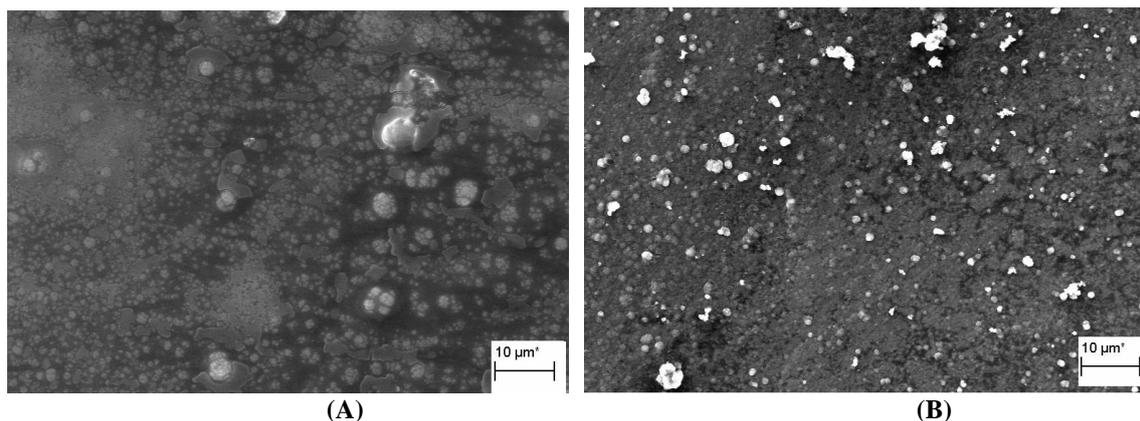
**Tabela 1.** Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de Tafel

Superfícies de Alumínio	$E_{\text{corr}}$ vs. Ag/AgCl, Cl <sup>-</sup> / V	$j_{\text{corr}}$ / mA cm <sup>-2</sup>	Eficiência de proteção (%)
Apenas Polida	-0,741	0,980	---
Recobertas por PPy depositado a +2,2V	-0,542	0,032	96,7
Recobertas por PPy depositado a +2,4V	-0,651	0,030	96,9

A análise das curvas de Tafel e dos parâmetros de corrosão indicam um deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) para a direção positiva quando as superfícies de alumínio estão recobertas com filmes de PPy. O deslocamento de cerca de 200mV no potencial de corrosão indica que o filme de PPy depositado a 2,2V atua como proteção anódica (13).

Os dados da tabela 1 também mostram que os valores de densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) diminuem significativamente quando as superfícies de alumínio estão recobertas com filmes de PPy.

A Morfologia do filme de PPy formado sobre a superfície de alumínio foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Além disso, também foi analisada a morfologia da liga de alumínio recoberta com PPy após imersão por 72h em meio corrosivo de NaCl. A Figura 4 apresenta estes resultados.



**Figura 3** - Micrografia (MEV) das superfícies de alumínio revestidas com filme de PPy depositado aplicando-se +2,4V: (A) antes da imersão em meio corrosivo; (B) depois da imersão por 72 h em meio de cloreto

A Micrografia indica a formação de filme de PPy compacto e homogêneo, apresentando poucos poros ou defeitos estruturais, o que dificultando a difusão de íons  $\text{Cl}^-$  e justifica o bom desempenho do filme polimérico, segundo resultados dos ensaios de corrosão. Também se observa que a morfologia do filme de PPy permanece praticamente inalterada, após 72 h exposto ao meio de cloreto. Além disso, após remover o polímero, não foram observados pites na liga de alumínio, o que indica que o revestimento de PPy pode atuar na proteção contra corrosão do metal.

### Conclusões

Filmes de PPy homogêneos e aderentes foram depositados sobre as superfícies de alumínio aplicando-se +2,2V e +2,4V. Os ensaios eletroquímicos indicaram que os filmes PPy podem proteger o metal contra corrosão, já que ocorreu um deslocamento do potencial de corrosão para região mais positiva, quando as superfícies foram recobertas pelo PPy, podendo ser justificado pela homogeneidade dos filmes de PPy.

### Referências bibliográficas

- (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) SAMUI, A. B. ; PHADNIS, S. M. Polyaniline-diotyl phosphate salt for corrosion protection of iron. **Prog. Org. Coat.** v. 54, p. 263-267, 2005.
- (4) Armelin, E.; Pla, R.; Liesa, F.; Ramis, X.; Iribarren, J.I.; Aleman, C. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrol as anticorrosive additives for epoxy paint. **Corrosion Science**. V. 50, p. 721-728, 2008.

- 
- (5) 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.
- (6) LIU, A. S.; XAVIER, T. H. A.; CINTRA, E. P.; CHO, L. Y. Electrodeposition of polypyrrole films on 2024 aluminum alloy in phosphoric acid solution. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 225-229, 2014.
- (7) NOVÁK, P.; MULLER, K.; SANTHANAM, K. S. V.; HASS, O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 207-281, 1997.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) HUGHES, M.; CHEN, G. Z.; SHAFFER, M. S. P.; FRAY, D. J.; WINDLE, A. H. Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 1610-1613, 2002.
- (11) KAHALKHALI, R. A. Electrochemical synthesis and characterization of electroactive conducting polypyrrole polymers. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 41, p. 1071-1078, 2005.
- (12) SADKI, S.; SCHOTTLAND, P.; BRODIE, N.; SABOURAUD, G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. **Chemistry Society Reviews**, v. 29, p. 283-293, 2000.
- (13) NOOSHABADI, M.S.; GHOREISHI, S.M.; BEHPOUR, M. Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. **Electrochimica Acta**, v.54, p. 6989-6995, 2009.