

## FILMES DE POLIPIRROL PARA PROTEÇÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 2024 CONTRA CORROSÃO

LUCAS F. VIEIRA<sup>1</sup>, LIU Y. CHO<sup>2</sup>, ANDREA S. LIU<sup>3</sup>,

<sup>1</sup> Graduando em Licenciatura em Química, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus São José dos Campos, [lucas.felix@aluno.ifsp.edu.br](mailto:lucas.felix@aluno.ifsp.edu.br)

<sup>2</sup> Professor no curso de Engenharia Química e Pesquisador na área de Eletroquímica, UNIVAP, São José dos Campos, [liu@univap.br](mailto:liu@univap.br)

<sup>3</sup> Professora no curso de Licenciatura em Química, IFSP, Câmpus São José dos Campos, [aliu@ifsp.edu.br](mailto:aliu@ifsp.edu.br)

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 3.03.04.05-9 Corrosão

**RESUMO:** Alumínio é um metal amplamente utilizado no setor aeronáutico, devido a sua baixa massa específica. As ligas de alumínio 2024 contêm cobre em sua composição, o que confere maior resistência mecânica, mas as tornam mais susceptíveis à corrosão devido à formação de pares galvânicos e o desenvolvimento de pites na superfície metálica, em determinados meios corrosivos. Desta forma, é necessário o uso de métodos para proteção da liga 2024 contra corrosão, como o uso de polímeros condutores, como o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI). Neste trabalho, filmes de PPy foram eletrodepositados por cronoamperometria sobre a liga de alumínio 2024, utilizando-se ácido tartárico. Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica, realizados em meio corrosivo contendo cloreto, indicam que o filme pode proteger o metal, já que o potencial de corrosão da liga recoberta com o PPy foi deslocado para região mais positiva, quando comparado com o metal sem recobrimento. A morfologia da superfície de alumínio recoberta com o filme foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura e os resultados indicam a formação de um filme homogêneo e sem trincas. Desta forma, pode ser inferido que os filmes de PPy representam uma alternativa promissora para proteger metais oxidáveis contra corrosão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Polipirrol; liga de alumínio 2024; Eletrodeposição.

## POLYPIRROL FILMS FOR CORROSION PROTECTION OF ALUMINUM ALLOY 2024

**ABSTRACT:** Aluminum is a metal widely used in the aeronautical industry, due to its low specific mass. Aluminum alloys 2024 contain copper in their composition, which provides greater mechanical resistance, but makes them more susceptible to corrosion due to the formation of galvanic pairs and the development of pits on the metallic surface, in certain corrosive media. Thus, it is necessary to use methods to protect the 2024 alloy against corrosion, such as the use of conductive polymers. In this work, PPy film was electrodeposited by chronoamperometry on the 2024 aluminum alloy, using tartaric acid. The results of the potentiodynamic polarization curves, carried out in a corrosive medium containing chloride, indicate that the film can protect the metal, because the corrosion potential of the alloy covered with PPy was displaced to a more positive value, when compared to the uncoated metal. The morphology of the aluminum surface covered with the film was analyzed by Scanning Electron Microscopy and the results indicate the formation of a homogeneous film without cracks. In this way, we have concluded that PPy films represent a promising alternative in order to protect oxidizable metals against corrosion.

**KEYWORDS:** Polypirrol; 2024 Aluminum Alloy; Electrodeposition.

## INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas são muito utilizados na indústria aeronáutica, devido a sua baixa massa específica, aparência agradável e elevada resistência à corrosão, atribuída à formação de uma camada passiva constituída de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (COHEN,1995). A liga 2024 apresenta cobre em sua composição, o que aumenta sua resistência mecânica, contudo a torna mais suscetível à corrosão localizada. Um dos métodos mais empregados para proteger esse metal contra corrosão consiste no uso de inibidores a base de cromato, que são classificados como mutagênicos e cancerígenos. Neste contexto, torna-se fundamental investigar métodos mais sustentáveis, constituídos por compostos químicos menos tóxicos (AGUIAR et al., 2010).

O Polipirrol (PPy) é um polímero condutor que tem sido estudado para proteger metais oxidáveis contra corrosão. Destaca-se por sua estabilidade química, boa condutividade elétrica e facilidade de síntese química e eletroquímica, que pode ser conduzida em meio aquoso ou orgânico. (SOUZA et al., 2017).

As propriedades elétricas, químicas e morfológicas dos filmes de PPy são afetadas por inúmeros fatores, como natureza do eletrólito e potencial aplicado durante a eletrodeposição do polímero. A estrutura dos ânions da solução eletrolítica afeta a condutividade, a estabilidade e a morfologia dos filmes de PPy, além de influenciar no tipo de óxido de alumínio formado na interface metal/solução (MOHAMMAD, 1999; SADKI, 2000). Estudos prévios também mostraram que ácidos orgânicos tem conduzido à formação de filmes de PPy homogêneos e compactos (LIU, 2007; LIU, 2019). Nessa perspectiva, o objetivo deste trabalho é averiguar o comportamento dos filmes de polipirrol na proteção contra corrosão da ligas de alumínio 2024, depositados em meio de ácido tartárico.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Materiais:** Para a realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica, utilizando-se uma célula eletroquímica constituída por três eletrodos: eletrodo de trabalho (liga de alumínio embutida em teflon e com área exposta de  $0,53 \text{ cm}^2$ ); eletrodo de referência (Ag/AgCl); e o eletrodo auxiliar (bastão de platina).

Previamente aos ensaios eletroquímicos, a superfície da liga foi desbastada com lixas d'água com granulometria de 220, 400, 600 e 1200 mesh, respectivamente.

**Eletrodeposição:** A solução eletrolítica foi preparada dissolvendo-se  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido tartárico e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de pirrol em água destilada. A eletrodeposição do polipirrol (PPy) foi realizada por cronoamperometria, aplicando-se potenciais de  $1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , durante 15 minutos. A morfologia das superfícies revestidas com filmes de PPy foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Jeol JXA-840A.

**Teste de corrosão:** A proteção da liga de alumínio contra corrosão, foi analisada por ensaios de polarização potenciodinâmica, utilizando-se uma solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 6,4$ ), a temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ . Neste ensaio, o potencial foi variado, com velocidade de varredura de  $2,0 \text{ mV.s}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva de corrente versus tempo para a eletrodeposição de PPy em solução aquosa contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de monômero e  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido tartárico, aplicando-se potencial de  $+1,5\text{V vs Ag/AgCl}$  é apresentada na Figura 1.

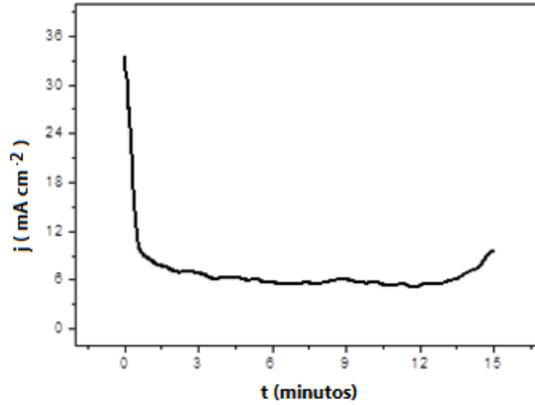


FIGURA 1. Curvas de corrente versus tempo para a eletrodeposição de polipirrol

A curva de cronamperometria evidencia um brusco crescimento de corrente associada à formação da camada passiva, seguida pela queda de corrente correspondente a nucleação e deposição do PPy sobre o eletrodo.

As curvas de polarização realizadas em meio corrosivo contendo íons cloreto para as superfícies de alumínio: (1) apenas polida e (2) recoberta com o filme de PPy são apresentadas na Figura 2.

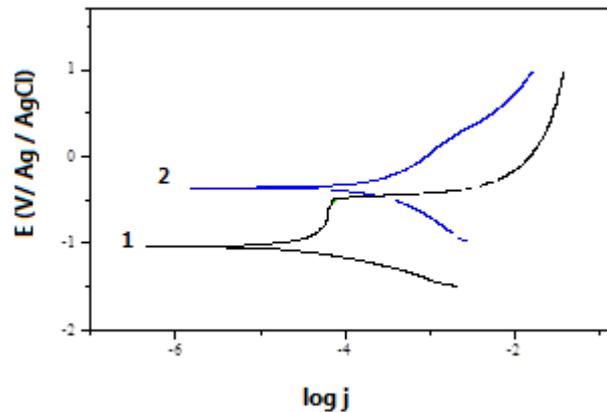


FIGURA 2. Curvas de polarização, obtidas a 2,0 mV s<sup>-1</sup>, utilizando-se solução aquosa de NaCl: (1) liga de alumínio apenas polida e (2) liga de alumínio recoberta com o filme de PPy

É possível observar que o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) apresenta um deslocamento para a direção positiva quando a superfície de alumínio está recoberta pelo filme de polipirrol. Também foi observado que as densidades de corrente anódicas, associadas à oxidação do metal, são menores para a superfície de alumínio recoberta (SHABANI, 2009). Tomando-se como base o potencial de -0,5 V, por exemplo, a corrente anódica para a liga recoberta com o filme é menor, conforme dados apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Parâmetros eletroquímicos para as superfícies de alumínio.

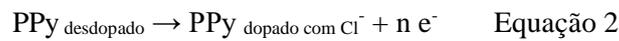
Superfície do Alumínio	$E_{corr}$ (V) <sup>a</sup>	$j$ (mA cm <sup>-2</sup> ) <sup>b</sup>
Polida (1)	-0,96 V	31,6
Recoberta por filme de polipirrol (2)	-0,36 V	7,94

<sup>a</sup> Potencial de corrosão, <sup>b</sup> Densidade de corrente a -0,5V

A partir destes resultados, pode ser inferido que o filme polimérico pode proteger a liga de alumínio contra corrosão.

As possíveis equações químicas envolvidas durante os ensaios de polarização das superfícies de alumínio são expressas pelas Equações 1 a 4 (BEZERRA, 2015).

Reações Anódicas:



Reações Catódicas:



:

A micrografia obtida pelo MEV da superfície de alumínio revestida com filme de PPy é apresentada na Figura 3.

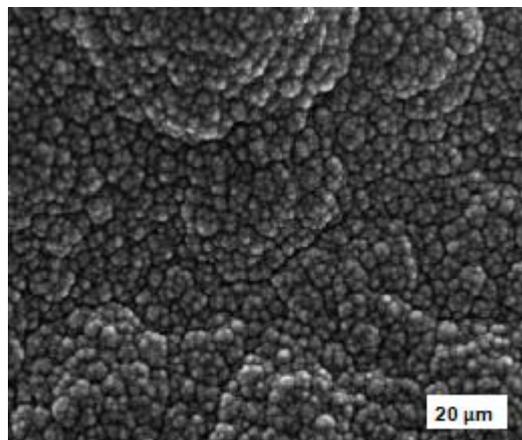


FIGURA 3: Micrografia (MEV) da superfície de alumínio recoberta com filme de PPy.

A micrografia do filme de PPy depositado na superfície de alumínio apresentou uma estrutura do tipo *cauliflower*, constituída por grãos micro-esféricos, que tem sido atribuído à dificuldade de intercalação do dopante na cadeia polimérica desordenada (BAZZAOUI, 2002).

## CONCLUSÕES

Os resultados das curvas de Tafel indicaram que o filme de PPy pode proteger a liga de alumínio 2024 contra corrosão, já que o potencial de corrosão da superfície recoberta com o polímero foi deslocado para a região mais nobre. A micrografia (MEV) indicou que o filme apresentou uma estrutura homogênea e compacta, que deve evitar a penetração de espécies corrosivas, dificultando a corrosão do metal.

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São José dos Campos pela bolsa PIBIFSP concedida.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, N. H. C.; LIU, A. S.; CHO, L. Y. Eletrodeposição de polímeros condutores sobre superfícies de alumínio: um estudo comparativo. In: Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XIV INIC, 2010, São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba.

BAZZAOUI, M.; MARTINS, L.; BAZZAOUI, E. A.; MARTINS, J. I. New single-step electrosynthesis process of homogeneous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2953-2962, 2002.

BEZERRA, K. M. ; LIU, A. S. ; SANTOS, F. E. P. ; CHO, L.Y. Proteção do alumínio 2024 por filmes de polipirrol depositados em ácido p-tolueno sulfônico. *Revista Univap*, v. 20, p. 111, 2015.

COHEN, S.M. Review: Replacements for Chromium Pretreatments on Aluminum, *Corrosion*, v. 5, n. 1, p. 71-78, 1995.

LIU, A. S; OLIVEIRA, M. A. S. *Journal Brazilian Chemistry Society*. v.18, p.143-152, 2007

LIU, A. S.; SOUZA, A. F. ; CHO, L. Y. Eletrodeposição de filmes de polipirrol em superfícies de alumínio 2024: influência do eletrólito. *Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica*. 1. ed. Ponta Grossa: Editora Atena, p. 113-127, 2019.

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.

SHABANI, N. M.; 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.

SADKI, S.; SCHOTTLAND, P.; BRODIE, N.; SABOURAUD, G. The mechanism of pyrrole electropolymerization. *Chemistry Society Reviews*, v. 29, p. 283-293, 2000.

SOUZA, Alex Fernandes *et al.* Proteção contra corrosão da liga de alumínio 2024–T3 por filme de polipirrol eletrodepositado em ácido p-tolueno sulfônico. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 36, n. 1, p. 34-38, 2017.