

16º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2025

DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS DE POLIPIRROL COM DIFERENTES DOPANTES PARA PROTEÇÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 2024 CONTRA CORROSÃO

Leonardo Wallace da Silva¹, Kauã R. O. Pinto², Breno M. Hardt³, Liu Y. Cho⁴, Andrea S. Liu⁵

¹ Graduando em Licenciatura em Química, Bolsista PIBIC, CNPq, Campus São José dos Campos, leonardo.wallace@aluno.ifsp.edu.br

² Graduando em Licenciatura em Química, Voluntário, Campus São José dos Campos, kaua.ricardo@aluno.ifsp.edu.br

³ Graduando em Licenciatura em Química, Voluntário, Campus São José dos Campos, hardt.b@aluno.ifsp.edu.br

⁴ Professor Dr do Ensino Superior, Co-orientador, IP&D, Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), liu@univap.br

⁵ Professor Dr do Ensino Superior, Orientadora, IFSP - Campus São José dos Campos, aliu@ifsp.edu.br

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

RESUMO: A liga de alumínio Al 2024 é amplamente utilizada na indústria aeronáutica, porém, os elementos de liga que a compõem corroboram a formação de pares galvânicos e para a ocorrência de pites na superfície metálica. Para evitar a corrosão destas ligas, empregam-se inibidores contendo cromo hexavalente, que apesar de eficientes, geram resíduos classificados como perigosos, sendo carcinógenos e tóxicos, causando riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Buscando uma alternativa menos agressiva, os polímeros condutores vêm sendo investigados para essa aplicação, dentre os quais, o polipirrol (PPy) destaca-se devido à facilidade de síntese. O objetivo deste trabalho é analisar o desempenho de filmes de PPy eletrodepositados, usando diferentes dopantes: ácido fosfórico e ácido salicílico, para proteger o alumínio 2024 contra corrosão. A morfologia dos filmes foi analisada por Microscopia de Varredura Eletrônica, que indicaram a formação de revestimentos compactos e livres de defeitos e poros. O teste de corrosão foi realizado por ensaios de polarização potenciodinâmica em meio agressivo de cloreto. As curvas de Tafel mostraram que as superfícies de alumínio recobertas pelos filmes de PPy apresentaram um deslocamento do potencial de corrosão para regiões mais positivas, inferindo-se que tais revestimentos podem proteger a liga de alumínio contra corrosão.

PALAVRAS-CHAVE: Alumínio 2024; Corrosão; Polipirrol; Dopante.

PERFORMANCE OF POLYPYRROLE COATING FOR CORROSION PROTECTION OF ALUMINUM ALLOY 2024 USING DIFFERENT DOPANTS

ABSTRACT: 2024 aluminum alloy is widely used in the aeronautical industry. However, its alloying elements contribute to the formation of galvanic pairs, leading to pitting corrosion. To prevent corrosion of these alloys are protect by inhibitors based on hexavalent chromium. Although effective, the residues are harmful to human health, carcinogenic and toxic to the environment. As a less harmful alternative, conducting polymers have been studied for this application. Among them, polypyrrole stands out due to its ease of synthesis. The aim of this study is to analyze the performance of films deposited by electrochemical methods using different dopants: phosphoric acid and salicylic acid, in order to corrosion protection. Scanning Electron Microscopy confirmed the morphology of the films, which indicated the formation of compact coatings free of defects and pores. The corrosion test was performed using potentiodynamic polarization tests in an aggressive chloride medium. Tafel curves demonstrated that the aluminum surfaces exposed by PPy films exhibited a displacement of the

corrosion potential values toward more positive regions, suggesting that such coatings can protect the aluminum alloy against corrosion.

KEYWORDS: 2024 Aluminum alloy; Corrosion; Polypyrrole; Dopant.

INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas são extensivamente utilizados no setor industrial, devido às excelentes propriedades, como boa condutividade térmica, baixa massa específica e alta resistência ao processo de corrosão. No entanto, as ligas de alumínio 2024, empregadas na indústria aeronáutica, são compostas por elementos de liga que promovem o aumento da resistência mecânica, da dureza, da resistência à fadiga e da usinabilidade da liga metálica, contudo, a presença destes elementos, como o cobre, deixam as ligas mais susceptíveis à corrosão localizada, formando-se pites, que se intensifica em meio agressivo de cloreto (Osório, 2008).

Devido aos riscos associados a falhas de componentes estruturais e de controle, inibidores de corrosão à base de cromo hexavalente têm sido usados para proteger ligas de alumínio 2024, devido ao alto desempenho anticorrosivo, baixo custo e facilidade de uso (Prakashiah, 2018). Porém, resíduos de Cr^{6+} são nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, além de serem classificados como carcinógenos (EPA, 2007 *apud* Tussolini, 2015; Twite, 1998).

Em busca de uma alternativa menos agressiva, os polímeros condutores passaram a ser investigados para a proteção de metais oxidáveis contra a corrosão (Motheo, 2016; Souza, 2017; Zadeh, 2021). Dentre eles, o polipirrol (PPy) se sobressai, em virtude da facilidade de síntese (Liu, 2007). Dentre os métodos de síntese, a eletroquímica se destaca por promover um maior controle da espessura do filme, por meio do controle dos parâmetros de síntese. Ademais, a natureza do eletrólito, influencia a condutividade, a homogeneidade e a eficiência do PPy contra corrosão (Cho, 2023). Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi analisar o desempenho de revestimentos de PPy para proteger a liga de Al 2024 contra a corrosão, comparando-se a influência dos dopantes usados durante o processo de eletrodeposição do PPy.

MATERIAL E MÉTODOS

A composição (% m/m) da liga de alumínio, determinada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) integrada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), foi de: 4,6% Cu, 1,5% Mg, 0,64% Mn, 0,14% Fe, 0,11% Si e o restante de Al.

Em cada experimento, o substrato metálico foi desbastado com lixas d'água com granulometria 220, 400, 600 e 1200 mesh, respectivamente, e, enxaguados com água destilada. 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 cm²; (ii) eletrodo auxiliar: bastão de Pt e (iii) eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl, KCl sat.

A eletrodeposição dos filmes de PPy na liga de alumínio 2024 foi realizada em meio orgânico de acetonitrila, contendo 0,1 mol.L⁻¹ de pirrol (Merk - Py), 0,1 mol.L⁻¹ de ácido fosfórico (PA, Dinâmica) ou 0,2 mol.L⁻¹ de ácido salicílico (PA, Dinâmica). As deposições foram realizadas em corrente controlada de 2,5 mA/cm², durante 60 min, utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato da Autolab IMP.

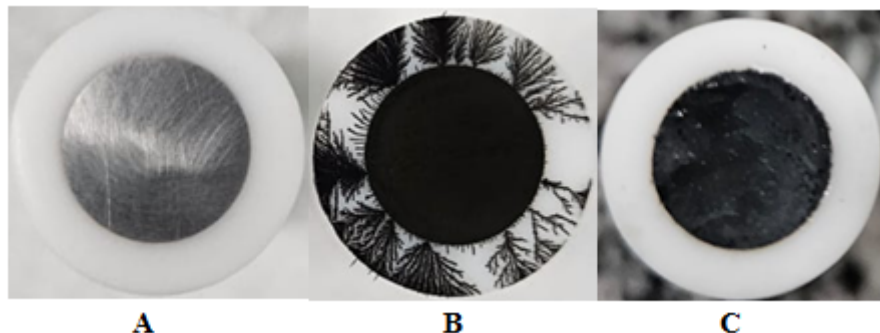
Os ensaios eletroquímicos utilizados foram o levantamento de Curvas de Potencial de Circuito Aberto e de Polarização Potenciodinâmica, que foram realizados em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de NaCl (pH = 6,0), variando-se o potencial de -1,2 a +1,2 V, com velocidade de varredura igual a 1,0 mV.s⁻¹. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) foram obtidos a partir das curvas de Tafel.

A morfologia da superfície de alumínio recoberta com os filmes de PPy foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura Zeiss (MEV), modelo EVO MA 10. As micrografias foram obtidas com feixe de elétrons de 20 keV e as imagens foram obtidas com aumento de 2500 vezes. A análise da composição dos filmes de PPy foi realizada por EDS (INCA Oxford Instruments).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese eletroquímica permitiu uma deposição satisfatória de polipirrol sobre a superfície metálica, sendo possível notar visualmente que o filme dopado com ácido fosfórico se mostrou mais uniforme, enquanto o filme dopado com ácido salicílico se mostrou mais irregular (Figura 1).

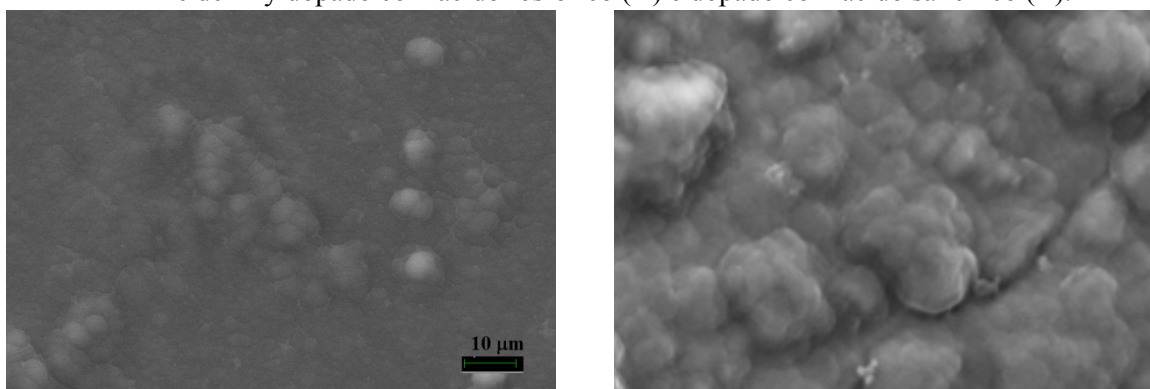
FIGURA 1. Imagens da liga Al 2024 apenas polida (A) e recobertas por PPy dopado com ácido fosfórico (B) e com ácido salicílico (C).



A análise por meio do MEV permitiu uma melhor visualização da morfologia do filme. Para o filme dopado com ácido fosfórico (Figura 2A), observou-se uma estrutura compacta e homogênea, sem a presença de trincas ou poros. Estudos da literatura afirmam que filmes de PPy com essas características possuem uma maior capacidade de proteção de metais contra corrosão, pois dificulta o acesso de eletrólitos à superfície do metal, consequentemente, há menor possibilidade de formação de pares galvânicos, retardando o processo de corrosão (Piña-Beltrán et al, 2022). Além disso, estudos da literatura mostram que dopantes formados por íons fosfato protegem o metal por efeito barreira.

Já para o filme dopado com ácido salicílico (Figura 2B), notou-se uma estrutura do tipo “couve-flor”, que pode deixar a camada polimérica mais porosa, consequentemente mais suscetível à corrosão. Estudos também afirmam que filmes de PPy formados na presença do ânion fosfato apresentam maior compatibilidade em relação a outros dopantes, o que afeta o seu desempenho como revestimento protetor (Liu, 2007; Hosseine, 2008).

FIGURA 2. Microscopia eletrônica de varredura com aumento de 2500x para o filme de PPy dopado com ácido fosfórico (A) e dopado com ácido salicílico (B).



A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizada para verificar a composição química dos filmes de PPy e indicaram a presença de P e de S, indicando que os filmes foram dopados pelos ácidos fosfórico e salicílico, respectivamente, que foram utilizados como eletrólitos no processo de eletropolimerização do PPy.

O gráfico I apresenta as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo para a superfície de alumínio apenas polida e para as superfícies recobertas com os filmes de PPy.

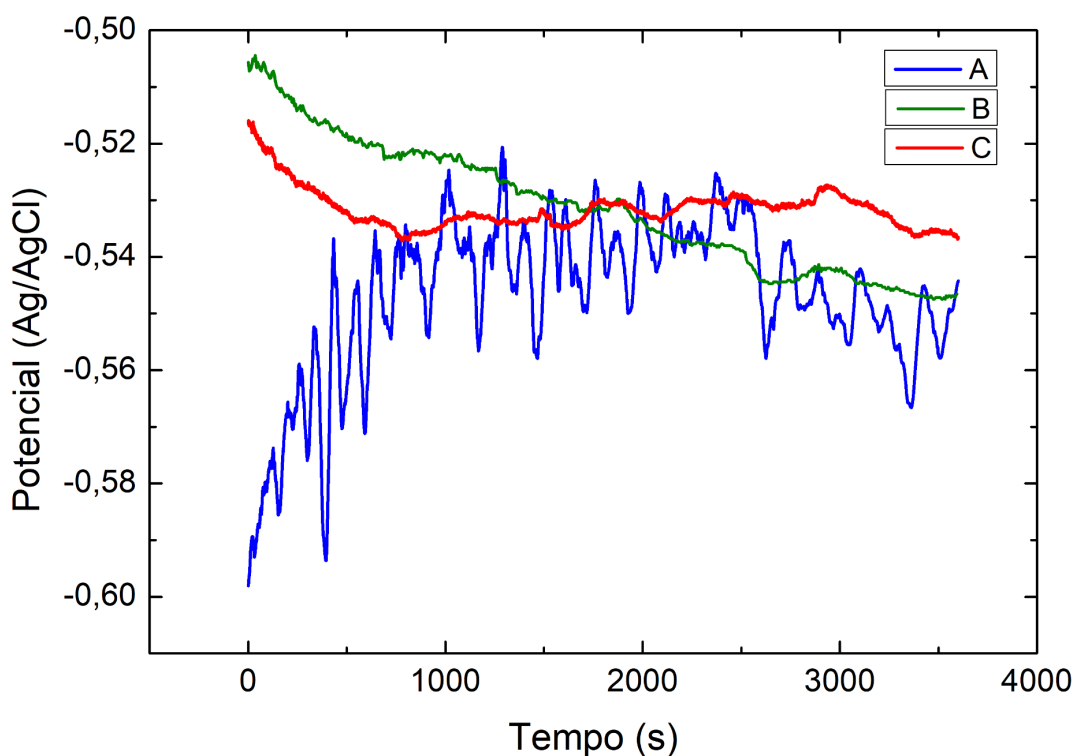


GRÁFICO I. Curvas de potenciais de circuito aberto (OCP) em função do tempo para a liga Al 2024 apenas polida (A) e recoberta com os filmes de PPy dopados com ácido salicílico (B) e com ácido fosfórico (C).

Observa-se a partir do Gráfico I, que inicialmente, os potenciais de circuito aberto (OCP) para as superfícies de alumínio recobertas por PPy apresentam valores mais positivos em relação à liga de alumínio sem recobrimento. Para a superfície de alumínio sem recobrimento, as curvas de potencial de circuito aberto apresentam oscilações ao longo do tempo, o que pode estar associado à formação de pites (Liu, 2007). Ademais, após 1 h, o valor de potencial de circuito aberto para o alumínio recoberto com PPy eletrodepositado em ácido fosfórico, apresenta o valor menos negativo, inferindo-se seu maior desempenho contra corrosão.

A partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica foi possível se obter as curvas de Tafel, para a liga Al 2024 sem filme e recobertas com os filmes de PPy (Gráfico II). Através da extrapolação dessas curvas foi possível obter os valores de E_{corr} (Tabela 1).

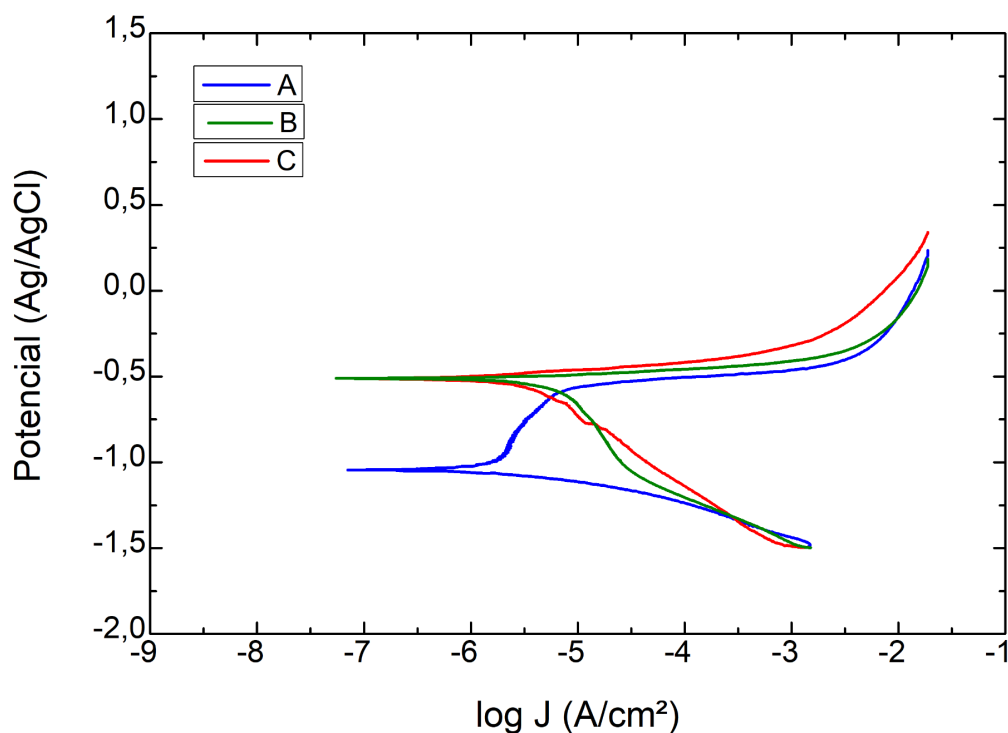


GRÁFICO II. Curvas de Tafel da liga Al 2024 apenas polida (A) e recoberta com os filmes de PPy dopados com ácido salicílico (B) e com ácido fosfórico (C).

TABELA 1. Valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) para as superfícies de alumínio 2024.

Amostras	E_{corr} (V)
Al 2024 apenas polido	-1,045
Al 2024 recoberto com PPy depositado em ácido fosfórico	-0,510
Al 2024 recoberto com PPy depositado em ácido salicílico	-0,514

Com base nos dados obtidos (Gráfico II e Tabela 1), foi possível observar um notável deslocamento do E_{corr} para regiões mais positivas em ambas as superfícies recobertas com os filmes, quando comparados com a liga apenas polida. Comparando-se os valores do potencial de corrosão E_{corr} , os revestimentos de PPy com os diferentes dopantes não apresentaram uma diferença significativa. Entretanto, para as correntes anódicas, as superfícies de alumínio recobertas com PPy depositado em ácido fosfórico apresentam menores valores. Por exemplo, considerando à - 0,25V, a densidade de corrente anódica para o PPy eletrodepositado em ácido fosfórico foi de 2,08 mA/cm², já para o filme eletrossintetizado em ácido salicílico foi de 6,74 mA/cm². Tal comportamento pode estar associado a maior compacidade do filme depositado em ácido fosfórico, conforme ressaltado na morfologia deste filme, que pode dificultar a penetração de íons cloreto e reduzir a velocidade de corrosão do metal.

Além disso, pode ser inferido que íons de fosfato, utilizado como dopante durante a eletrodeposição do PPy, formam uma camada de passivação sobre a liga de alumínio 2024, sobre a qual ocorre a deposição do revestimento de PPy. Em caso de dano ao revestimento polimérico, a liberação de fosfato de PPy pode promover a repassivação do substrato (LIU, 2023).

Ademais, a curva de Tafel para a superfície de alumínio sem recobrimento, apresenta o potencial de pite à -0,53 V, que não foi observado para as superfícies recobertas pelos filmes de PPy.

CONCLUSÕES

A morfologia do filme dopado com ácido fosfórico indicou melhor uniformidade da superfície, analisada por MEV, o que pode contribuir para um bom desempenho do revestimento contra corrosão,

pois dificulta a penetração de espécies agressivas como íons cloreto durante os ensaios de polarização potenciodinâmica, em meio de cloreto. A partir dos resultados obtidos pelas curvas de Tafel, conclui-se que ambos os filmes de PPy depositados eletroquimicamente, em meio de acetonitrila promoveram um desempenho satisfatório na proteção da liga Al 2024 contra a corrosão, com deslocamento do potencial de corrosão para a região mais nobre, indicando proteção anódica. Sendo assim, os polímeros condutores se apresentam promissores materiais para aplicação na área industrial, incluindo-se o uso como revestimentos contra corrosão de metais oxidáveis.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

L.W.S, K.R.O.P, A.S.L e L.Y.C procederam com a análise de dados. L.W.S, K.R.O.P e A.S.L foram responsáveis pela metodologia. L.W.S, K.R.O.P e B.M.H realizaram os experimentos e o tratamento dos dados. L.Y.C responsável pelas análises de caracterização do filme. L.W.S, K.R.O.P e A.S.L atuaram na redação do trabalho.

Todos os autores contribuíram com a revisão do trabalho e aprovaram a versão submetida.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa e financiamento da pesquisa. Ao IFSP - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - Campus São José dos Campos, pelo laboratório cedido à pesquisa da equipe. E também a Universidade do Vale do Paraíba (IP&D-Univap), por ceder o espaço e equipamentos para realização das análises de MEV.

REFERÊNCIAS

CHO, L.Y.; GUIOTTI, L.G.; LIU, A. S. Corrosion performance of polypyrrole-bilayer coating on carbon steel. **Journal Materials Science**. v.1, p.1-16, 2023.

HOSSEINI, M. G.; SABOURI M.; SHAHRABI, T. Comparison of the corrosion protection of mild steel by polypyrrole-phosphate and polypyrrole-tungstenate coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p.2733-2741, 2008.

LIU, A. S.; OLIVEIRA, M. A. Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.18, n.1, p. 143-152, 2007.

MOTHEO A. J.; BISANHA, L. D. Adhesion of Polyaniline on Metallic Surfaces. Aspects on Fundamentals and Applications of Conducting Polymers. **IntechOpen**. 2016.

OSORIO, W.R.; GARCIA, L.R.; PEIXOTO, L.C.; GARCIA, A. “A influência da macrosegregação e da variação dos espaçamentos dendríticos na resistência à corrosão da liga Al-4,5%Cu”. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 542-552, 2008.

PIÑA-BELTRÁN, D.U., HERNÁNDEZTENORIO, C., ESCOBEDO, C.A.C., et al, “Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on T304 stainless steel”, **MRS Advances**, v. 7, n. 4, p. 69–72, 2022.

PRAKASHAIAH, B.; VINAYA, D.; ANUP, A.; NITYANANDA, A. Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl by thiosemicarbazone derivatives. **Corrosion Science**, v. 136, p. 326-338, 2018.

SOUZA, A. F.; LIU, A. S.; FERREIA, B. R.; CHO, L. Y. Proteção contra corrosão da liga de alumínio 2024-T3 por filme de polipirrol eletrodepositado em ácido p-tolueno sulfônico. **Rev. Bras. Apl. Vac.**, v. 36, n.1, p. 34-38, 2017.

TUSSOLINI, M. Caracterização das Camadas de Nb₂O₅ na ausência ou presença de nanotubo de carbono e/ou carvão de silício na superfície da liga de Alumínio AA 3003. 2015. 149 f. **Tese (Programa de Pós-Graduação em Química - Doutorado)** - Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava-PR.

TWITE, R.; BIERWAGEN, G. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, p. 91-100, Feb.1998.

ZADEH, M. K.; YEGANEH, M.; SHOUSHARI, M.T.; ESMAEILKHANIAN, A. Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: a review of perspectives and recent advances. **Synthetic Metals**, v. 274, p. 116723, 2021.