

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

INFLUÊNCIA DO SOLVENTE USADO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL PARA PROTEGER SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO CONTRA CORROSÃO

Kauã R. O. Pinto¹, Leonardo W. Silva², Carolina R. H. Guimarães³, Liu Y. Cho⁴ e Andrea S. Liu⁵

¹ Graduando em Licenciatura em Química, Iniciação Científica Voluntária, Campus São José dos Campos, kaua.ricardo@aluno.ifsp.edu.br

² Graduando em Licenciatura em Química, Bolsista PIBIC, CNPq, Campus São José dos Campos, leonardo.wallace@aluno.ifsp.edu.br

³ Professora Dra do Ensino Superior, Co-orientadora, Campus São José dos Campos, carolina.hurtado@ifsp.edu.br

⁴ Professor Dr do Ensino Superior, Co-orientador, Univap, liu@univap.br

⁵ Professora Dra do Ensino Superior, Orientadora, Campus São José dos Campos, aliu@ifsp.edu.br

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.03.02-6 Eletroquímica.

RESUMO: A corrosão de materiais, especialmente envolvendo as ligas metálicas, acarreta elevados custos ao setor industrial. Frequentemente, métodos convencionais para prevenir os processos corrosivos abrangem metais pesados e inibidores tóxicos, associados a elevados riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Neste contexto, alternativas têm sido exploradas, como o uso de polímeros condutores, destacando-se o polipirrol (PPy). Neste estudo, filmes de PPy foram eletrodepositados sobre a liga de alumínio 2024 por cronopotenciometria, utilizando-se ácido fosfórico como dopante, em meio orgânico (acetonitrila) e em meio aquoso, a fim de verificar o desempenho de filmes de PPy como revestimento protetor da superfície de alumínio 2024. Foram realizados ensaios eletroquímicos de curvas de potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica em meio agressivo de cloreto de sódio. Os resultados obtidos por meio das curvas de Tafel indicaram que em meio aquoso, o filme de PPy apresentou o maior deslocamento do potencial de corrosão para a direção mais nobre, além de menores valores de densidades de corrente anódicas. Tais resultados corroboram para o seu desempenho como um revestimento promissor para proteger a liga de alumínio 2024, amplamente usada no setor aeronáutico.

PALAVRAS-CHAVE: alumínio; polipirrol; meio de eletrodeposição.

INFLUENCE OF THE SOLVENT USED IN ELECTRODEPOSITION OF POLYPYRROLE FILMS IN ORDER TO CORROSION PROTECTION OF ALUMINUM SURFACES

ABSTRACT: Corrosion of materials, especially metal alloys, is costly to the industrial sector. Conventional methods for preventing corrosion often involve heavy metals and toxic inhibitors, which cause significant risks to human health and the environment. In this context, alternatives have been explored, such as the use of conductive polymers, particularly polypyrrole (PPy). In this study, PPy films were electrodeposited onto aluminum 2024 alloy by chronopotentiometry, using phosphoric acid as a dopant, in organic medium (acetonitrile) and in aqueous medium, to verify their performance as a protective coating for the 2024 aluminum alloy. Electrochemical tests of open-circuit potential curves and potentiodynamic polarization were performed in an aggressive sodium chloride medium. The results obtained through Tafel curves indicated that in aqueous media, the PPy film exhibited the greatest shift in corrosion potential toward the nobler direction, in addition to lower anodic current densities. These results corroborate its performance as a promising coating for protecting 2024 aluminum alloy, widely used in the aeronautical sector.

KEYWORDS: aluminum; polypyrrole; electrodeposition media.

INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo, que provoca a degradação de materiais metálicos ou não metálicos, alterando suas propriedades físicas e químicas, incluindo a resistência mecânica do metal (Felipe, 2013). Além disso, os processos corrosivos geram custos associados que ultrapassam bilhões de dólares no mundo, incluindo reparo de peças e danos a equipamentos, que devem ser reparados ou substituídos no setor industrial (Merçon, 2011). Atualmente, são utilizados compostos tóxicos para proteger metais oxidáveis contra corrosão, incluindo compostos contendo metais pesados e inibidores tóxicos, que apresentam caráter carcinogênico e seus resíduos provocam severos danos ambientais (EPA, 2007 apud Tussolini, 2015; Twite, 1998). Uma alternativa para proteger metais oxidáveis contra corrosão são os filmes de polímeros condutores, ressaltando-se o polipirrol que apresenta elevada estabilidade e facilidade de síntese química ou eletroquímica (Vernitskaya, 1997). A eletrodeposição permite maior controle dos parâmetros de síntese, possibilitando a formação de filmes mais uniformes e protetores (Liu, 2007).

Estudos indicam que em meio de acetonitrila, filmes de PPy apresentaram maior estabilidade e uma estrutura menos porosa, o que resulta em melhor desempenho para proteger superfícies de aço contra corrosão (Tuken, 2006; Guiotti, 2023).

Apesar disso, estudos envolvendo a eletrodeposição de PPy em meio orgânico sobre superfícies de alumínio têm sido pouco retratados na literatura. Assim, este trabalho tem como objetivo analisar a eficiência de filmes de PPy para proteção da liga de alumínio 2024 contra a corrosão, considerando a influência dos diferentes meios (aquoso e orgânico) utilizados no processo de deposição eletroquímica.

MATERIAL E MÉTODOS

A liga de alumínio 2024 estudada no presente trabalho, é constituída por: 0,11% Si, 0,14% Fe, 0,64% Mn, 1,5% Mg, 4,6% Cu e 93,01% Al. Essa composição foi obtida por meio da Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.

Antes de cada ensaio, a superfície da liga de alumínio 2024 foi debastada com lixas d'água de granulometria 220, 400, 600 e 1200 mesh, seguido de enxágue com água destilada. Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em célula de três eletrodos, composta por: (I) eletrodo de trabalho — liga de alumínio 2024 embutida em Teflon®, com área exposta de 0,53 cm²; (II) eletrodo auxiliar — bastão de platina; e (III) eletrodo de referência — Ag/AgCl em KCl saturado.

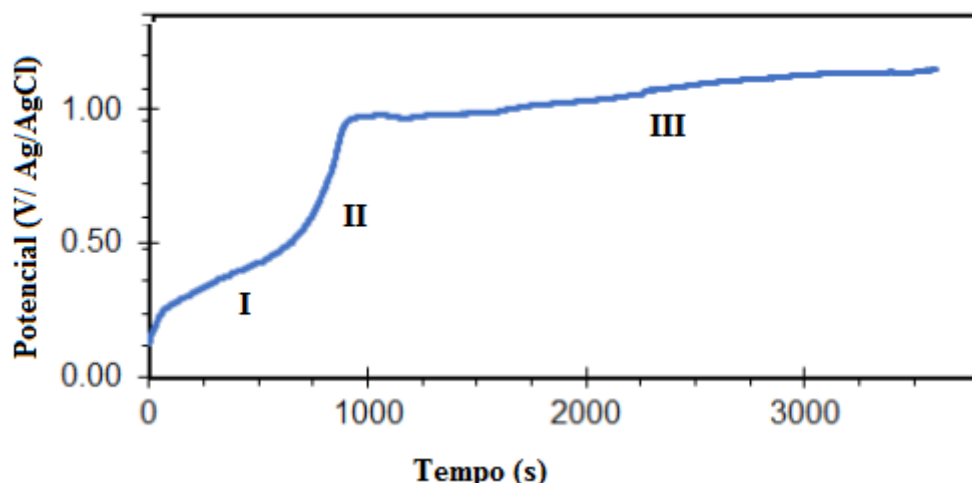
Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato da Autolab IMP. Para o processo de eletrodeposição dos filmes de PPy, foi investigado dois meios, orgânico - acetonitrila, e aquoso, utilizando-se concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de pirrol (Merk - Py) e de 0,2 mol.L⁻¹ de ácido fosfórico (PA, Dinâmica), em cada um dos meios. Foi aplicada corrente controlada de 2,5 mA/cm², durante 60 min e temperatura de 25 °C.

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma curva de potencial versus tempo, obtida nos ensaios de cronopotenciometria para polimerização do PPy em superfícies de alumínio é representada na Figura 1.

FIGURA 1. Curva galvanostática representativa para a deposição por cronopotenciometria de filmes de PPy em eletrodos de alumínio.



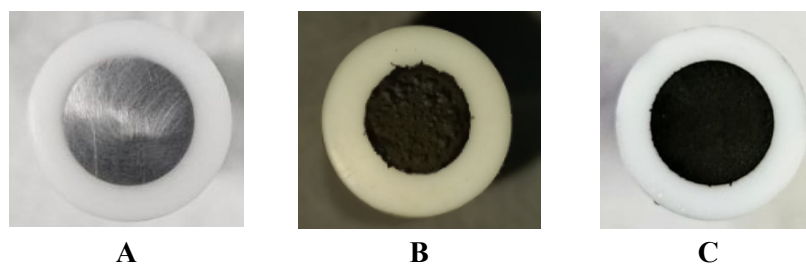
A curva de potencial versus tempo apresentada para a deposição galvanostática do polipirrol em superfícies de alumínio é constituída por três regiões: (I) ativação e passivação do alumínio; (II) nucleação e início do processo de polimerização e (III) um platô (em torno de 1,2 V) onde ocorre o crescimento do filme de PPy.

A síntese eletroquímica com aplicação de corrente constante ($2,5 \text{ mA/cm}^2$), em meio orgânico de acetonitrila, provocou um elevado valor de *plateau* do potencial, atingindo valores na ordem de 10V vs Ag/AgCl, o que pode provocar o processo de sobreoxidação do PPy, resultando em uma baixa aderência ao substrato de alumínio e perda de condutividade do filme polimérico (Liu, 2007).

Já a síntese eletroquímica realizada em meio aquoso, mantendo-se os mesmos parâmetros de corrente aplicada ($2,5 \text{ mA/cm}^2$), e tempo de deposição (60 min), os valores do platô de potências nas curvas de E versus tempo foram mais baixos (em torno de 1,0V).

A Figura 2 apresenta imagens das superfícies de alumínio 2024, revestidas pelos filmes de PPy, eletrodepositados em diferentes meios.

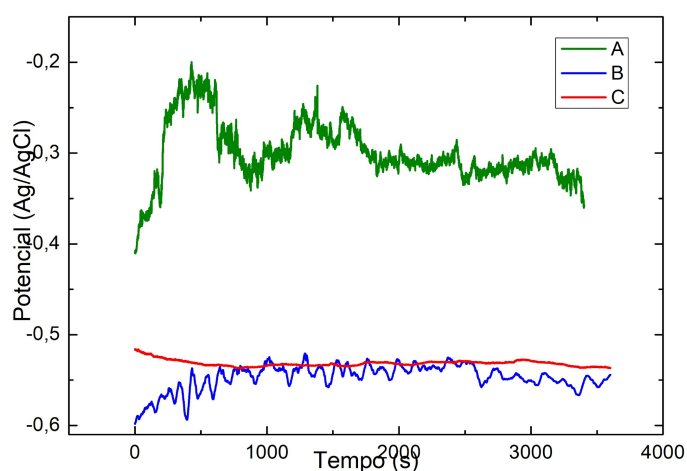
FIGURA 2. Imagens da liga Al 2024 apenas polida (A) e recobertas por PPy depositado em meio aquoso (B) e em meio orgânico de acetonitrila (C).



Pode ser observado visualmente, que independentemente do solvente usado, os filmes eletrodepositados recobriram completamente a superfície metálica. Ademais, nota-se que, quando o processo ocorreu em meio orgânico, o revestimento de PPy apresenta maior uniformidade.

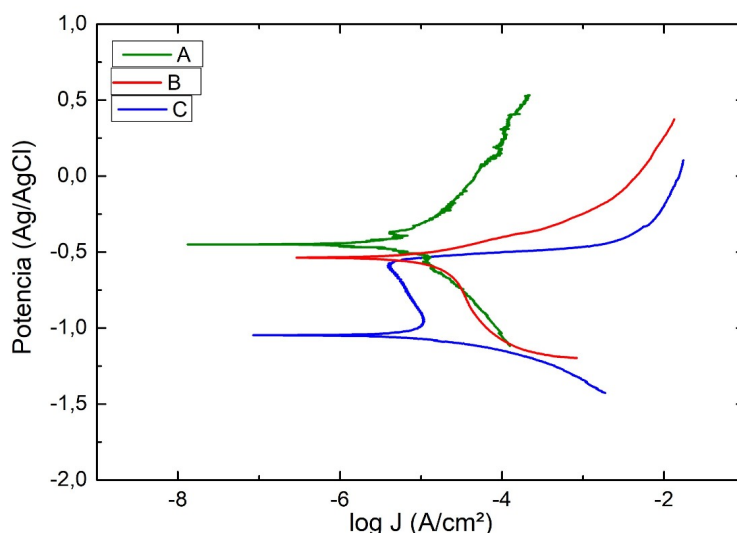
Os ensaios de potencial de circuito aberto (Figura 3) e de polarização potenciodinâmica (Figura 4) foram realizados para verificar o desempenho destes filmes para proteger a liga de alumínio contra corrosão.

FIGURA 3. Curvas de potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para a liga Al 2024 apenas polida (B) e recoberta com os filmes de PPy depositado em meio: aquoso (A) e em meio orgânico de acetonitrila (C).



Dos resultados obtidos das curvas de OCP, observou-se que a amostra de alumínio sem recobrimento pelos filmes de PPy manteve os valores de potenciais mais negativos (em torno de -0,55 V vs Ag/AgCl), com maior instabilidade e oscilações, o que sugere maior suscetibilidade à corrosão e ausência de barreira protetora eficaz. Também foi observado que a amostra recoberta com o PPy obtido em meio aquoso apresentou um deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais positivos (em torno de -0,30 V vs Ag/AgCl), indicando comportamento mais nobre e maior tendência à passivação frente ao meio eletrolítico (Eslami, 2019). Já o eletrodo de alumínio recoberto com PPy eletrossintetizado em meio orgânico exibiu um potencial intermediário, mais positivo que a superfície de alumínio apenas polido, mas menos nobre do que o filme de PPy obtido em meio aquoso. Ademais, a curva obtida para a superfície recoberta com o filme obtido em meio orgânico foi a mais estável, indicando maior homogeneidade do filme.

FIGURA 4. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Al 2024: apenas polida (C) e recoberta com os filmes de PPy eletrodepositado em meio aquoso (A) aquoso e em meio orgânico de acetonitrila (B).



A partir das curvas de Tafel, observou-se que ambos os revestimentos de PPy deslocaram o potencial de corrosão para a direção mais positiva, em comparação ao metal sem recobrimento, que indica uma contribuição relevante para a proteção da liga metálica contra corrosão.

Além disso, considerando-se as correntes anódicas, associadas a reações de oxidação, como um critério para avaliar a eficiência dos filmes contra corrosão, pode ser inferido que o filme eletrossintetizado em meio aquoso apresenta o melhor desempenho. Considerando-se como exemplo o potencial de 0,0 V, as correntes anódicas seguem a ordem: Al recoberto com PPy_{aquoso} < Al recoberto com PPy_{acetônitrila} < Al sem recobrimento, indicando que a menor ocorrência de reações de oxidação associadas à corrosão do metal, quando a superfície está recoberta com o PPy obtido em meio aquoso.

A Tabela 1 apresenta os dados eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel.

TABELA 1. Valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e correntes de corrosão (I_{corr}) das Curvas de Tafel

Amostras de alumínio 2024	E_{corr} (V)	$I_{corr}(\frac{mA}{cm^2})$	I medida a 0,0V ($\frac{mA}{cm^2}$)
Apenas polido	-1,045	0,037	15,85
Recoberta com PPy obtido em meio aquoso	-0,449	0,00935	0,063
Recoberta com PPy obtido em meio de acetônitrila	-0,513	0,316	3,16

O valor da corrente de corrosão, associado à velocidade de corrosão do metal, também foi menor para a liga de alumínio recoberta com o PPy obtido em meio aquoso, confirmando o seu melhor desempenho como revestimento protetor.

Segundo a literatura, o uso de ácido fosfórico como dopante durante a deposição em meio aquoso, libera-se ânions de PO_4^{-3} que contribuem para a proteção por meio do efeito de barreira. No caso de ocorrer falhas no filme de PPy dopado com o fosfato, tais ânions podem migrar para regiões onde há falhas, promovendo a repassivação do metal e assim, reforçando a sua proteção da superfície metálica (Umoren, 2019).

Destaque-se ainda que neste trabalho, os resultados estão relacionados com ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica realizados em meio agressivo de cloreto de sódio, que pode promover a ocorrência de pites em superfícies de alumínio 2024. Ensaios de caracterização morfológica por Microscopia de Varredura Eletrônica serão realizados para analisar a presença de poros/trincas nos diferentes revestimentos de PPy obtidos em diferentes meios eletrolíticos.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que filmes de PPy dopados com ácido fosfórico e depositados eletroquimicamente, tanto em meio aquoso, quanto em meio orgânico, apresentaram um desempenho satisfatório para a proteção da liga Al 2024 contra corrosão. No entanto, de acordo com as curvas de Tafel, o filme de PPy obtido em meio aquoso demonstrou desempenho superior, já que apresentou o valor de potencial de corrosão (E_{corr}) mais positivo, além de menor valor de corrente de corrosão I_{corr} , o que permite inferir que tal filme teve o melhor desempenho como revestimento protetor.

Além disso, os resultados obtidos das curvas de OCP corroboram esse comportamento, evidenciando a melhor *performance* do revestimento de PPy eletrodepositado, em meio aquoso, já que apresentaram os potenciais mais positivos ao longo do tempo.

Dos resultados obtidos neste trabalho, pode ser ressaltado o potencial dos polímeros condutores para aplicações como revestimentos para proteger metais oxidáveis contra corrosão.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

K.R.O.P, L.W.S, A.S.L e L.Y.C procederam com a curadoria e análise de dados. K.R.O.P, L.W.S, C.H.R.G e A.S.L foram responsáveis pela metodologia. K.R.O.P e L.W.S realizaram os experimentos e o tratamento dos dados.. K.R.O.P, L.W.S 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 IFSP - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - Campus São José dos Campos, pelo laboratório cedido para a realização da pesquisa pela equipe. E também a Universidade do Vale do Paraíba (Univap), por contribuir com equipamentos para levantamento de dados durante a execução da pesquisa.

REFERÊNCIAS

ESLAMI, M.; SPERANZA, G.; FEDEL, M.; ANDERSSON, N.R.; DEFLORIAN, F.; OMANOVIC, S.; ZANELLA, C. Electropolymerization and Possible Corrosion Protection Effect of Polypyrrole Coatings on AA1050 in NaCl Solutions. **Corrosion**, n.75, v.7, p.745-755, 2019.

FELIPE, Maria Beatriz MC et al. Aspectos gerais sobre corrosão e inibidores vegetais. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 746-759, 2013.

GUIOTTI, L. G. et al. Revestimento de bicamada de polipirrol dopada com ácido fosfórico e ácido salicílico e sua eficiência para proteção do aço carbono contra corrosão. **Revista Processos Químicos**, [S. l.], v. 17, n. 34, p. 93, 5 dez. 2023.

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, pp. 143-152, Jan. 2007.

MERÇON, Fábio; GUIMARÃES, Pedro Ivo C.; MAINIER, Fernando Benedicto. Sistemas experimentais para o estudo da corrosão em metais. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 1, p. 57-60, 2011.

TUSSOLINI, M. Caracterização das Camadas de Nb₂O₅ na Ausência ou Presença de Nanotubo de Carbono e/ou Carbetto de Silício na superfície da Liga de Alumínio AA 3003. 2015. 149f. **Tese (Programa de Pós-Graduação em Química - Doutorado)** - Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava-PR.

VERNITSKAYA, T.V.; EFIMOV, O.N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russ. Chem. Rev.** v.66, n.5, pp. 443–457, Mai. 1997.

TUKEN T. Polypyrrole films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology** v. 200, p.4713-4719, 2006.

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, Feb.1998.

UMOREN, S. A.; SOLOMON, M. M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v.104, pp. 380-450, Apr. 2019.