

PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 2024-T3 POR FILME DE POLIPIRROL ELETRODEPOSITADO EM ÁCIDO p-TOLUENO SULFÔNICO

A. F. Souza¹; J. L. Reis¹; A. S. Liu²; L. Y. Chao³; B. R. Ferreira³

1- Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos – “Prof. Jessen Vidal”
Avenida Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350 – CEP: 12247-014 – São José dos Campos - SP – Brasil.

Telefone: (12) 3905-2423– Email: Alex_fernandes1989@live.com; joares2@gmail.com

2- Instituto Federal de São Paulo IFSP – Campus São José dos Campos.

Rodovia Presidente Dutra, s/n – CEP: 00000-000 – São José dos Campos – SP – Brasil

Telefone: (12) 3901-4440– Email: aliu@ifsp.edu.br

3- Universidade do Vale do Paraíba.

Avenida Shishima Hifumi, 2911 – CEP: 12244-000 – São José dos Campos – SP – Brasil

Telefone: (12) 3947-1000– Email: liu@univap.br; ramosf.barbara@gmail.com

RESUMO: O polipirrol (PPy) é um polímero condutor que tem sido investigado para proteção de metais oxidáveis contra corrosão. Seu uso apresenta algumas vantagens como baixa toxicidade, estabilidade química e é de fácil síntese química e eletroquímica. No presente trabalho, filmes de polipirrol foram eletrodepositados por cronoamperometria, em meio aquoso contendo ácido p-tolueno sulfônico. Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica, em meio agressivo de cloreto, mostraram que o potencial de corrosão foi deslocado para valores mais positivos quando o metal foi recoberto pelo polipirrol, indicando a proteção anódica. Além disso, a Microscopia de Varredura Eletrônica de varredura (MEV) indicou a formação de filmes de polipirrol compactos e homogêneos sobre a liga metálica, que não foram degradados mesmo expostos por 7 dias ao meio corrosivo contendo íons de cloreto.

PALAVRAS-CHAVE: Polipirrol; Alumínio 2024-T3; Ácido p-tolueno sulfônico.

ABSTRACT: The polypyrrole (PPy) is a conducting polymer that has been investigated for corrosion protection of oxidizable metals. Its use presents some advantages as low toxicity, chemical stability and it can be synthesized chemical and electrochemically. In this work, polypyrrole films were electrodeposited by chronoamperometry, in p-toluene sulfonic acid. The results of potentiodynamic polarization, in aggressive medium of chloride, show that the corrosion potential was displaced to more positive values when the metal was recovered by polypyrrole, indicating anodic protection. Furthermore, the results indicate the formation of compact and homogeneous polypyrrole films on the metallic alloy.

KEYWORDS: Polypyrrole; aluminum 2024-T3; p-Toluene Sulfonic Acid.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, no setor aeronáutico, o alumínio e suas ligas. Têm sido amplamente utilizados, devido a sua baixa massa

específica, elevada resistência à corrosão e alta condutividade elétrica.

Uma das principais finalidades da adição de elementos na liga de alumínio 2024-T3, principalmente o cobre, é o aumento da resistência mecânica, que se deve a formação

de pequenos precipitado. Entretanto, pode ocorrer a precipitação sob a forma de intermetálios maiores que possuem um papel determinante na resistência à corrosão do material [1].

Enquanto alguns elementos presentes na liga a enobrecem, como o manganês, alguns outros a tornam mais suscetível à corrosão, como o cobre (Cu) [2], que após a solubilização, precipita a fase CuAl_3 junto aos contornos de grão, causando, conseqüentemente, o empobrecimento de cobre na região adjacente[4]. A zona adjacente torna-se mais anódica em relação ao precipitado, onde a corrosão ocorre, se propagando ao longo dos contornos de grão deteriorando, portanto, esta zona mais empobrecida [3].

Muitos inibidores de corrosão, a base de cromo hexavalente, utilizados atualmente, são tóxicos, sendo considerados cancerígenos e mutagênicos. Desta forma, os inúmeros grupos de pesquisa têm investigado alternativas de uso do Cr(IV). Os filmes de polímeros condutores, como polianilina e polipirrol, são materiais com muitos potenciais de aplicações comerciais no seu estado dopado ou parcialmente oxidado e que têm sido investigado para proteção de alumínio e suas ligas [5 e 8]. Estes polímeros são eletronicamente condutores, e podem ser denominados de revestimentos ativos, pois podem ocorrer interações eletrônicas, química e/ou eletroquímica com substratos metálicos ativos como no alumínio [9].

A polimerização eletroquímica direta de polipirrol em eletrodos de metais ativos, tal como o alumínio, é complicada devido a oxidação do metal, que ocorre com a oxidação do monômero, podendo inibir o crescimento do polímero [10]. Desta forma é fundamental a seleção do eletrólito adequado durante o processo de eletropolimerização [8]. Estudos prévios, desenvolvidos em nossos laboratórios, mostraram que filmes homogêneos e compactos foram eletrodepositados sobre alumínio puro em meio de ácido p-tolueno sulfônico [11].

Neste trabalho, foi investigado o processo de eletrodeposição do polipirrol sobre a liga de alumínio 2024-T3, utilizando ácido p-tolueno sulfônico. Além disso, foi estudada, através de ensaios eletroquímicos, a proteção contra corrosão da liga pelo filme polimérico.

2. MATERIAIS E METÓDOS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados, utilizando-se um potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica. Os testes foram realizados em uma célula eletrolítica contendo 3 eletrodos: o eletrodo de trabalho (liga Al 2024 – T3 embutida em teflon e com área exposta de $0,53 \text{ cm}^2$); o eletrodo de referência (Ag / AgCl); e o eletrodo auxiliar (bastão de platina).

A superfície de alumínio foi polida com lixas granulométricas de 220, 400, 600 e 1200, respectivamente, e lavada com água destilada antes de cada ensaio eletroquímico.

A solução eletrolítica foi preparada dissolvendo-se $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido p-tolueno sulfônico e $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de pirrol em água destilada.

A eletrodeposição do polipirrol (Ppy) foi realizada por voltametria cíclica aplicando-se o potencial inicial de $-0,5 \text{ V}$ até $+1,5 \text{ V}$ em retorno a $-0,5 \text{ V}$ com velocidade de 20 mV.s^{-1} . Os filmes também foram depositados por cronoamperometria aplicando-se potenciais de $0,8 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$ por 10 minutos.

A morfologia das superfícies revestidas com filmes de polipirrol foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o equipamento Jeol JXA-840A.

A proteção contra corrosão de superfícies de alumínio por filmes de polipirrol foi investigada por meio de curvas de polarização potenciodinâmica em uma solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,9$), a temperatura ambiente de 25°C . Os parâmetros de corrosão foram obtidos a partir das curvas de Tafel. As superfícies revestidas também foram expostas a este meio corrosivo de cloreto por 7 dias .

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Inicialmente, os filmes de polipirrol (Ppy) foram depositados por voltametria cíclica, variando o potencial entre -0,5 V a 1,5 V, a 20 mV.s^{-1} . Foi observado que as densidades de correntes anódica, associadas com a formação do filme de polipirrol, aumentam com os sucessivos ciclos de varredura de potencial. Também pode ser notado que o valor do potencial, onde se inicia o crescimento do polímero, diminui com os sucessivos ciclos (Figura 1)

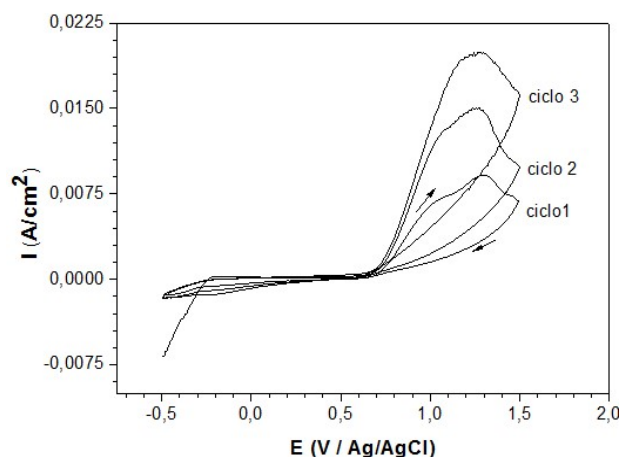


Figura 1. Voltametria cíclica para eletrodeposição do filme de polipirrol sobre a liga de alumínio 2024 – T3. Velocidade de varredura = 20 mV.s^{-1}

Posteriormente, foi investigada a eletrodeposição do filme de polipirrol sobre a superfície da liga de alumínio por cronoamperometria, aplicando potenciais de 0,8 V e 1,2 V durante 10 minutos. A figura 2 apresenta as curvas de corrente versus tempo obtido nestes ensaios.

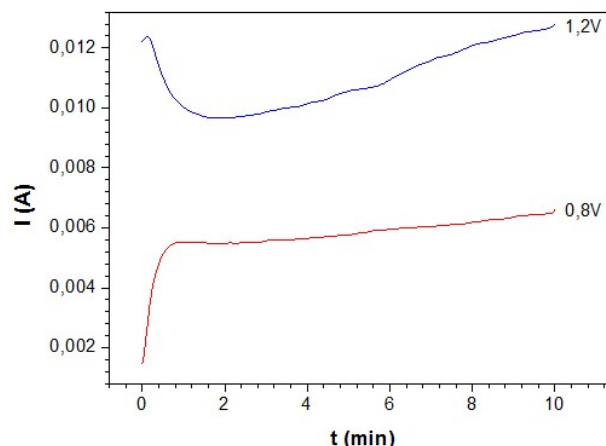


Figura 2. Curvas de potencial versus tempo para eletrodeposição do filme de polipirrol

Observou-se na figura 2 que após 2 minutos, ambas as correntes aumentaram, indicando que o filme de polipirrol, na forma condutora, está sendo depositado na superfície do alumínio.

Para analisar o desempenho dos filmes de polipirrol para proteger a liga de alumínio contra corrosão, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, em meio agressivo de cloreto. Os parâmetros eletroquímicos, potenciais de corrosão e densidade de corrente de corrosão, foram obtidos, a partir das curvas de Tafel (Figura 3.)

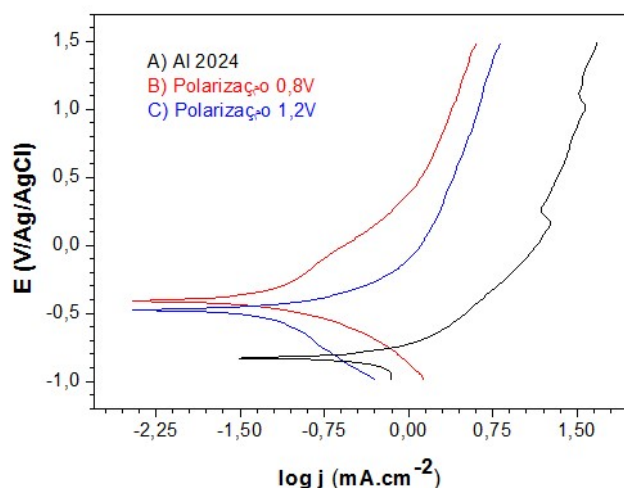


Figura 3. Curvas de polarização potencio dinâmicas em meio aquoso de NaCl para as superfícies de alumínio: (A) polida; (B) e (C) recobertas com filme de polipirrol.

Pode ser observado através das curvas de Tafel, que o potencial de corrosão para as superfícies de alumínio recobertas com os filmes de polipirrol é deslocado para a região mais positiva, indicando proteção anódica [12].

Além disso, observa-se que as densidades de correntes anódica, associadas com a dissolução do metal, são menores para as superfícies recobertas com o filme de polipirrol, indicando que o polímero pode inibir a oxidação do metal.

A eficiência do revestimento polimérico frente ao processo de corrosão foi obtida a partir da equação

$$\text{Eficiência de proteção} = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(C)}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde I_{corr} e $I_{\text{corr}}(C)$ são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do revestimento de polipirrol, respectivamente.

A tabela 1 apresenta os parâmetros eletroquímicos (densidade de corrente de corrosão, eficiência de proteção e potenciais de corrosão), obtidos a partir das curvas de Tafel (Figura 3)

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de Tafel.

Superfície de Alumínio 2024	I_{corr} (mA.cm ⁻²)	Eficiência de proteção (%)	E_{corr} (V)
Sem recobrimento	0,0316	—	-0,83
Recoberta com PPy (0,8 V)	0,0035	88,9%	-0,41
Recoberta com PPy (1,2 V)	0,0036	88,6%	-0,48

Os resultados apresentados na tabela 1 apontam que os valores de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) são menores para as superfícies revestidas com polipirrol indicando que os filmes poliméricos atuam na prevenção da corrosão do alumínio.

A morfologia da liga de alumínio recoberta com o filme de polipirrol foi

analisada por Microscopia Eletrônica de varredura (Figura 4). Foi observado que a camada depositada é compacta e homogênea, o que justifica a proteção do metal contra corrosão, pois o filme dificulta a penetração de espécies corrosivas, como cloretos, inibindo a formação de pites no alumínio.

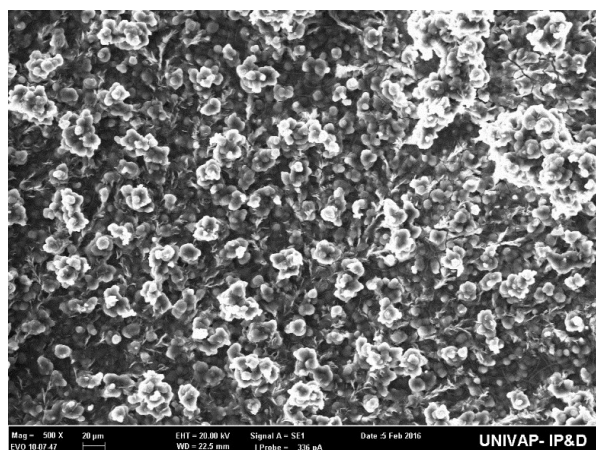


Figura 4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície do alumínio recoberta com polipirrol a 0,8 V.

Foi realizado um ensaio de imersão em meio corrosivo de cloreto, com a superfície do alumínio recoberta com o filme de polipirrol que apresentou melhor eficiência de proteção contra corrosão, conforme os ensaios de polarização potenciodinâmica. Desta forma, o metal recoberto com o polímero eletrodepositado a 0,8 V foi exposto ao meio corrosivo de cloreto durante 7 dias. Em seguida a morfologia deste filme foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura, conforme apresentado na figura 5.

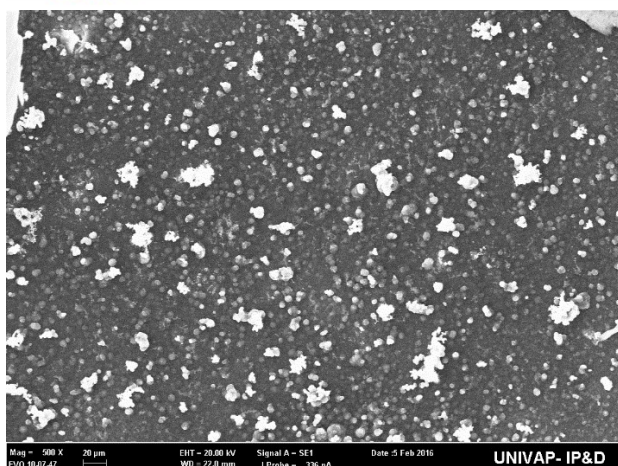


Figura 5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície do alumínio recoberto com polipirrol (depositado a 0,8 V), exposto ao meio corrosivo 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

A partir do MEV realizado (figura 5), foi possível observar que o filme manteve-se intacto após a imersão em meio ácido de NaCl 0,1mol.L⁻¹, constatando sua eficiência. O filme foi atacado pela solução, mas manteve o caráter de proteção evitando que o meio ácido entrasse em contato com a superfície da liga.

4. CONCLUSÃO

O estudo demonstrou que os filmes, homogêneos e aderentes foram facilmente obtidos por cronoamperometria. O teste de corrosão em solução salina mostrou que a interface Ppy/liga metálica é bem estável, já que o filme permanece recobrindo toda a superfície, sem defeito, após 7 dias, exposto ao meio corrosivo. Portanto, conclui-se que as superfícies recobertas com as camadas poliméricas, enquanto estiverem íntegras, sem falhas, são menos suscetíveis à corrosão, em relação à liga de alumínio sem recobrimento, resultando em menores densidades de corrente de corrosão e deslocamento do potencial de corrosão para direções mais positivas.

5. REFERÊNCIAS

[1] Associação Brasileira de Alumínio, *Fundamentos e aplicações do alumínio* [página da internet]. São Paulo: ABAL, 2012

[acesso em 20 mar. 2016]. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/site/pdf/fundamentos-do-aluminio/001.pdf>>

[2] COLDARO, E. M. *Estudo da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica* [tese de livre-docência]. Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista; 2006.

[3] FERREIRA, C. A.; AEIVACH, S.; AARON, J. J.; LACAZET, P. C. *Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media*. *Electrochimica Acta*. 1995;41(11-12):1809-1996.

[4] GELLING, V. J.; WIEST, M. M.; TALLMAN, D. E.; BIERWAGEN, G. P.; WALLACE, G. G. *Electroactive-conducting polymers for corrosion control 4. Studies of poly(3-octyl pyrrole) and poly(3-octadecyl pyrrole) on aluminum 2024-T3 alloy*. *Progress in Organic Coatings*. 2011;43(1-3):149-157.

[4] HE, J. TALLMAN, D. E. BIERWAGEN, G. P. *Conjugated Polymers for CorrosionControl: Scanning Vibrating Electrode Studies of Polypyrrole-Aluminum Alloy Interactions*. *Journal of Electrochemical Society*. 2004;151(12):644-651.

[5] JADHAV, N.; VETTER, C. A.; GELLING, V. J. *The effect of polymer morphology on the performance of a corrosion inhibiting polypyrrole/aluminum flake composite pigment*. *Electrochimica Acta*. 2013;12:28-43.

[6] KARPAGAN, V.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. *Studies on corrosion protection of Al2024 T6 alloy by electropolymerized polyaniline coating*. *Current Applied Physics*, 2008; 8: 93-98.

[7] 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*. 2014;775-776:225-229.

[8] LIU, A. S.; BEZERRA, M. C.; CHO, L. Y. *Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum surfaces from a p-toluene sulfonic acid medium*. *Materials Research*. 2009;12(4):503-507



[9] PALOUMPA, I.; YFANTIS, A.; HOFFMAN, P.; BURKOV, Y.; YFANTIS, D.; SCHMEIBER, D. *Mechanisms to inhibit corrosion of Al alloys by polymeric conversion coatings*. Surface and Coatings Technology. 2004;180-181:308-312.

[10] QUEIROS, F. M. *Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes nas ligas AA2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associadas a técnicas eletroquímicas* [tese de doutorado]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2008.

[11] SHABANI-NOOSHABADI, M.; GHOREISHI, S. M.; BEHPOUR, M. *Direct electrosynthesis of polyaniline-mont-morrilonite nanocomposite coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance*. Corrosion Science. 2011;53(9):3035-3042

[12] TALLMAN, D. E.; VANG, C.; WALLACE, G. G.; BIERWAGEN, G. P. *Direct Electrodeposition of Polypyrrole on Aluminum and Aluminum Alloy by Electron Transfer Mediation*. Journal of Electrochemical Society. 2002;149(3):173-179

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelas bolsas de iniciação científica concedidas em 2015.