

# PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DO AÇO 1020 POR FILME DE POLIPIRROL ELETRODEPOSITADO EM ÁCIDO METANOSSULFÔNICO

A.F. Souza<sup>1\*</sup>; L.Y. Cho<sup>2</sup>; A.S. Liu<sup>1</sup>

1-Departamento de Química – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus São José dos Campos.

Rodovia Presidente Dutra – km 145- São José dos Campos/São Paulo, CEP: 12223-201 Brasil.

Telefone: (12) 3901-4440

2-Universidade do Vale do Paraíba – Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento- São José dos Campos.

Avenida Shishima Hifume – 2911 – São José dos Campos/São Paulo, CEP: 12244-000 Brasil.

\*alex\_fernandes1989@live.com

**RESUMO:** O polipirrol (PPy) é um polímero condutor que tem sido investigado para proteger metais oxidáveis contra corrosão. A utilização deste polímero agrega algumas vantagens, destacando-se a baixa toxicidade, estabilidade química e facilidade de síntese química ou eletroquímica. Neste trabalho, o filme de polipirrol foi depositado eletroquimicamente, em meio aquoso contendo ácido metanossulfônico. O resultado do ensaio de polarização potenciodinâmica, em meio agressivo de cloreto, mostrou que o potencial de corrosão da superfície de aço revestida com o polímero foi deslocado para valores mais positivos em relação ao metal apenas polido, indicando proteção anódica. Além disso, a morfologia investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicou a formação de filme de PPy compacto e homogêneo sobre a superfície do aço.

**PALAVRAS-CHAVE:** polipirrol; aço 1020; eletrodeposição.

**ABSTRACT:** Polypyrrole (PPy) is a conductive polymer that has been investigated as a corrosion inhibitor in oxidizable metals. The use of this polymer has some advantages, such as low toxicity, chemical stability and it can be synthesized by chemical and electrochemical method. In this work the polypyrrole film was electrodeposited by chronoamperometry in methanesulfonic acid. The result of the potentiodynamic polarization test in aggressive sodium chloride medium has shown that the corrosion potential of metal coated by PPy was displaced to more positive value in relation to the polished metal, indicating anodic protection. Furthermore, the SEM indicated the formation of compact and homogeneous PPy film on the steel surface.

**KEYWORDS:** polypyrrole; 1020 steel; electrodeposition.

## 1. INTRODUÇÃO.

O aço é um metal largamente utilizado no setor industrial, formado principalmente por ferro e carbono. As propriedades mecânicas do aço diferem na medida em que se varia o teor de carbono, podendo ir de 0,2 % até 1,8% em sua composição. Atualmente, o aço 1020 é um dos materiais mais utilizados devido à sua baixa temperabilidade, excelente forjabilidade, baixo custo, ductilidade e maior resistência à tração. Apresenta inúmeras aplicações, como fabricação de parafusos, fixadores, eixos e engrenagens, sendo estes componentes altamente importantes no funcionamento seguro de uma máquina [1]. Assim como outros metais, o aço está susceptível aos efeitos da corrosão, o que leva a diminuição da vida útil e a uma possível falha mecânica no conjunto onde está inserido.

Atualmente a proteção contra corrosão do aço é realizada por diferentes tratamentos superficiais, ressaltando-se a fosfatização e a cromatização. As composições básicas de soluções fosfatizantes necessitam de catalisadores que utilizam metais pesados como níquel (Ni) e cobre (Cu) em sua composição, e, além disso, contém compostos a base de fósforo, que causam a eutrofização de recursos hídricos, quando descartados de forma inadequada. Por outro lado, os compostos a base de cromo hexavalente são tóxicos e carcinogênicos. Grupos de pesquisa buscam uma alternativa aos processos de fosfatização e à utilização de  $\text{Cr}^{+6}$ , destacando como substitutos os polímeros condutores [2]. Polímeros condutores, como polipirrol (PPy) e polianilina (PAni), têm uma vasta gama de aplicações no seu estado dopado ou parcialmente oxidado, e apresentam resultados interessantes no efeito da proteção contra corrosão do aço [3]. Estes polímeros são eletricamente condutores e podem ser denominados revestimentos ativos, pois podem ocorrer interações químicas ou eletroquímicas com metais ativos [4].

A síntese dos filmes de PPy pode ser realizada química ou eletroquimicamente, em meio aquoso ou orgânico. Os filmes de PPy são vantajosos pois apresentam boas propriedades mecânicas, baixa rugosidade, flexibilidade e baixo custo de produção. Além dessas propriedades, o PPy se destaca pela sua estabilidade química e alta condutividade elétrica, quando dopado. Todas essas características associadas à atoxicidade tornam este polímero vantajoso na atuação contra proteção da corrosão de metais oxidáveis, como o aço 1020 [5].

A polimerização eletroquímica direta de pirrol em eletrodos de aço tem sido retratada como complicada, devido à oxidação do metal, que concorre simultaneamente com a oxidação do monômero, podendo inibir o crescimento do polímero ou reduzir a aderência do polímero ao metal [6]. Neste processo eletroquímico, a seleção do eletrólito é fundamental para evitar que o mesmo promova a oxidação do substrato metálico [7].

Estudos prévios previamente desenvolvidos têm mostrado que filmes homogêneos foram formados eletroquimicamente em superfícies de alumínio, quando se utilizou ácido sulfônico como eletrólito [8].

Neste trabalho foi investigada a eletrodeposição do PPy sobre a superfície do aço 1020 em meio aquoso contendo ácido metanossulfônico. O desempenho do filme na proteção do metal contra corrosão também foi analisado através de ensaios de polarização potenciodinâmica em meio aquoso contendo íons de cloreto.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para os ensaios eletroquímicos, utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato modelo MQPG-01 da Microquímica, conectado e controlado por um microcomputador. Os testes foram realizados em uma célula eletrolítica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (aço 1020, embutido em teflon e com área exposta de  $0,53 \text{ cm}^2$ ); eletrodo de referência (Ag/AgCl); e eletrodo auxiliar (bastão de platina). A composição do metal de aço 1020 é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química do aço carbono ABNT 1020 (%)

| Elemento   | C         | Mn        | P    | S    |
|------------|-----------|-----------|------|------|
| Composição | 0,18/0,23 | 0,30/0,60 | 0,04 | 0,05 |

Antes de cada ensaio, a superfície do aço foi desbastada com lixas d'água com granulometria 220, 400, 600 e 1200 mesh, respectivamente. Na sequência o eletrodo de aço foi enxaguado com água destilada.

A eletrodeposição do PPy foi realizada por voltametria cíclica, variando-se o potencial de -1,0 até 2,0 V vs Ag/AgCl, com velocidade de varredura de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

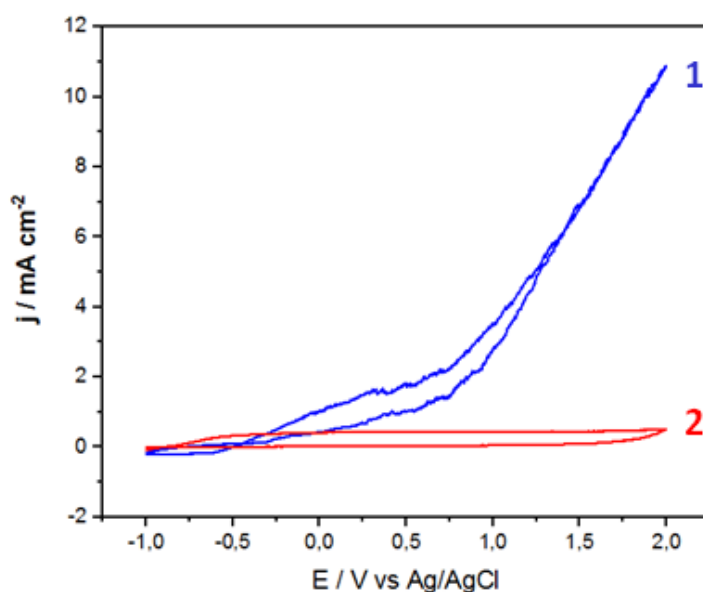
O filme também foi eletrodepositado por cronoamperometria, aplicando-se o potencial de 1,2 V vs Ag/Cl, durante 30 minutos.

A morfologia da superfície revestida com filme de PPy foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Jeol JXA-840A. A rugosidade do filme foi analisada, utilizando-se a Microscopia de Força Atômica (MFA), utilizando o equipamento SPM- 9500 J3.

A proteção contra corrosão da superfície do aço recoberta com filme de PPy foi investigada por ensaios de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH=6,4), à temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ .

### 3. RESULTADO E DISCUSSÃO

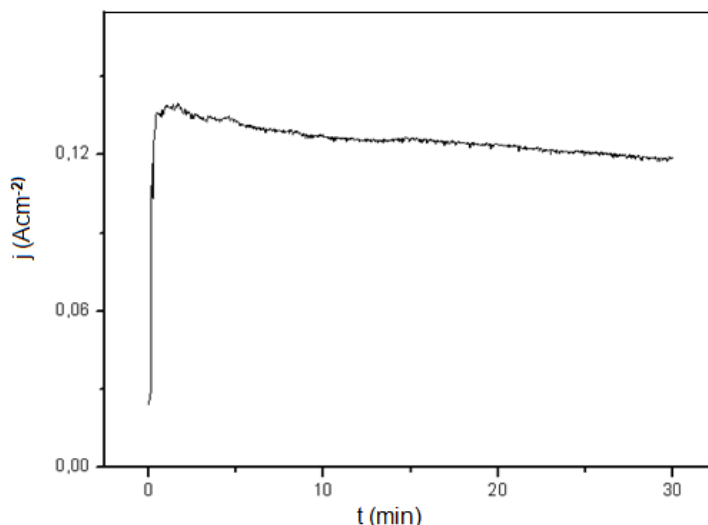
Inicialmente, foram realizados ensaios de voltametria cíclica, variando-se o potencial de -1,0 a 2,0 V vs Ag/AgCl, a  $5,0 \text{ mV.s}^{-1}$ . A Figura 1 apresenta o primeiro ciclo de varredura de potencial para a eletrodeposição do PPy (curva 1). Nota-se que as correntes anódicas começaram a aumentar a partir +1,0V, indicando a oxidação do monômero com deposição do polipirrol.



**Figura 1:** Voltamograma para o aço: na presença de pirrol (1) e na ausência de pirrol (2)

O voltamograma para a superfície de aço na ausência do monômero (curva 2) também está apresentado na Figura 1, que indicou que o meio não provocou oxidação do metal.

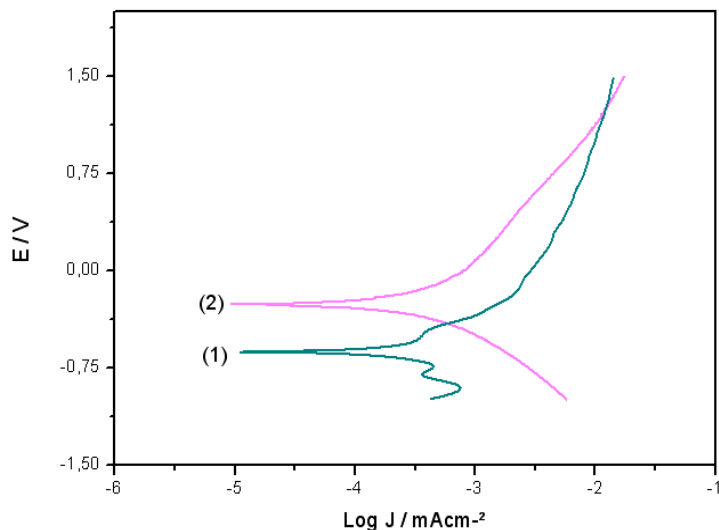
A eletrodeposição do filme de PPy também foi investigada por ensaios de cronoamperometria. Foi observado que a aplicação de 1,0 V vs Ag/AgCl não foi suficiente para recobrir completamente a superfície de aço pelo filme polimérico. Posteriormente, aplicou-se 1,2 V durante 30 minutos que resultou na formação de um filme preto, homogêneo e que recobriu completamente o eletrodo de trabalho. A Figura 2 apresenta a curva de corrente versus tempo obtido neste ensaio.



**Figura 2:** Crescimento do filme de PPy aplicando-se 1,2V.

Observou-se na Figura 2 que logo após a aplicação do potencial de 1,2 V, o valor da corrente aumentou e manteve-se numa faixa de corrente de aproximadamente  $0,12 \text{ A.cm}^{-2}$ , indicando o crescimento do filme de PPy sobre a superfície do eletrodo de aço 1020, na forma condutora [9].

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica em meio agressivo de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , com a finalidade de analisar o desempenho contra corrosão do filme de PPy. Na Figura 3 são apresentadas as curvas de Tafel para estes ensaios.



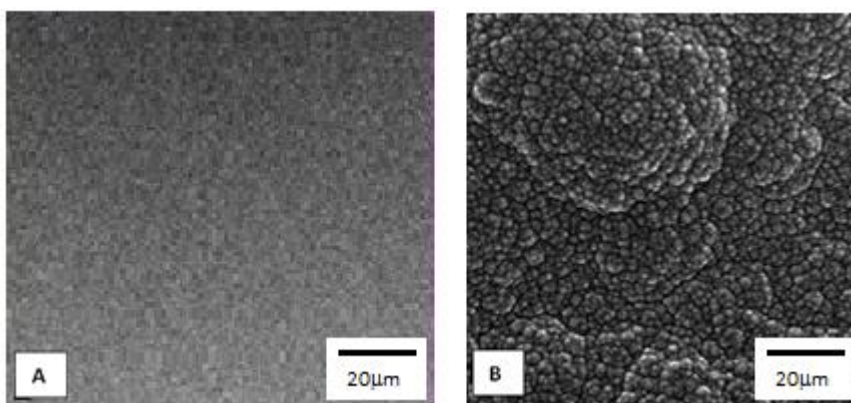
**Figura 3:** Curva de Tafel para as superfícies do aço: (1) polida e (2) recoberta com PPy

O potencial de corrosão do aço apenas polido (1) foi igual a -0,63 V, já do aço revestido com a PPy (2) foi de -0,25 V. O deslocamento do potencial de corrosão para a direção positiva indica proteção anódica pelo filme polimérico [10].

Foi observado na Figura 3 que as densidades de correntes anódicas, associadas com a oxidação do metal, foram menores para o aço recoberto com o PPy. Se considerarmos nos gráficos da Figura 3, no potencial de 0,5 V, a densidade de corrente anódica para a superfície recoberta com

PPy é igual a  $0,00169 \text{ mA.cm}^{-2}$ , enquanto que para a superfície apenas polida é de  $0,00891 \text{ mA.cm}^{-2}$ , o que também indica a proteção do metal pelo filme polimérico.

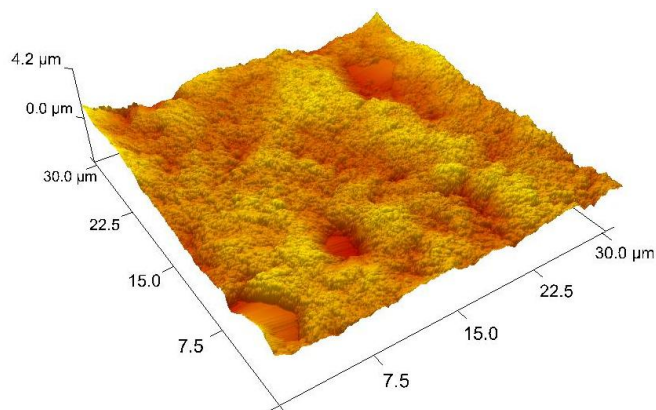
A morfologia do aço 1020 recoberto com o filme de PPy foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 4 apresenta o MEV para a superfície do aço polida e recoberta com o filme.



**Figura 4:** MEV para as superfícies do aço: (A) polida e (B) Recoberta com PPy a 1,2 V.

A micrografia indicou que o filme de PPy eletrodepositado recobriu totalmente a superfície do aço, de maneira uniforme. Este resultado está coerente com que é apresentado na literatura, onde se relatou a formação de filmes de PPy homogêneos e sem falhas, sobre a superfície do metal, que pode inibir, portanto, a interação química do metal com o meio agressivo [8].

A topografia do polímero depositado na superfície de aço foi analisada por meio de Microscopia de Força Atômica (MFA), conforme apresentada na Figura 5.



**Figura 5:** MAF do filme de PPy eletrodepositado sobre a superfície do aço 1020.

É possível notar que o filme de PPy é uniforme e apresenta valor de rugosidade média quadrática de  $4,2 \text{ µm}$ .

#### 4. CONCLUSÃO

O estudo demonstrou que o filme de PPy eletrodepositado sobre o aço 1020 é homogêneo e aderente. O teste de corrosão em meio agressivo de cloreto de sódio mostrou que o filme é



eficiente, sendo capaz de proteger o metal contra corrosão. As curvas de Tafel mostraram que o filme pode oferecer proteção anódica ao aço. A partir desses dados, conclui-se que o aço recoberto com o filme polimérico, enquanto íntegro e sem falhas, é menos susceptível à corrosão, em relação ao aço sem recobrimento.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] MERCAN, S.; AYDIN, S. ÖSDEMİR, N. Effect of welding parameters on the fatigue properties of dissimilar AISI 22-05-AISI 1020 joined friction welding. *International Journal of Fatigue*. v. 81, p. 78-90. 2015.
- [2] SIMESCU, F.; IDRISSE, H. Effect of zinc phosphate chemical conversion coating on corrosion behaviour of mild steel in alkaline medium: protection of rebars in reinforced concrete. *Sci Technol Adv Mater*. v. 9:4. 2008.
- [3] MONTTOYA, P.; MARTINS, C. R.; MELO, H. G.; AOKI, I. V.; JARAMILLO, F.; CALDERÓN, J. A. Synthesis of polypyrrole-magnetite/silane coatings on steel and assessment of anticorrosive properties. *Electrochimica Acta*. v. 124, n. 1, p. 100-108. 2014
- [4] RAJAGOPALAN, R.; IROH, J. O. Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study. *Applied Surface Science*. v. 218:1-4, p. 58-69. 2003.
- [5] ERMELIN, E.; PETITJEAN, J.; AEIYACH, S.; LACROIX, J. C; LACAZE, P. C. Industrial polypyrrole electrodeposition on zinc electroplated steel. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 31, p. 905-911. 2001.
- [6] EL JAOUHARI, A.; LAABD, M.; BAZZAOU, E. A.; ALBOURINE, A. MARTINS, J. I.; WANG, R.; NAGY, G.; Electrochemical and spectroscopical studies of polypyrrole synthesized on carbon steel from aqueous medium. *Synthetic Metals*. v. 209, p.11-18. 2015
- [7] HAMER, W. J.; KOENE L.; J. WIT, H. W. Formation and electrochemical behaviour of poly(pyrrole) coatings on steel substrates. *Materials and Corrosion*. v. 55(9). 2004.
- [8] SOUZA, A. F.; REIS, J. L.; CHO, L. Y.; FERREIRA, B. R.; LIU, A. S. Proteção contra corrosão da metal de alumínio 2024-t3 por filme de polipirrol eletrodepositado em ácido p-tolueno sulfônico. *Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo*. v. 36, n.1, p34-38, 2017.
- [9] VERA, R.; SCHREBLER, R.; GREZ, P.; ROMERO, H.; The corrosion-inhibiting effect of polypyrrole films doped with p-toluene-sulfonate, benzene-sulfonate or dodecyl-sulfate anions, as coating on stainless steel in NaCl aqueous solutions. *Progress in Organic Coatings*. v. 77, n. 4, p. 853-858. 2014.
- [10] HERRASTI, P.; OCÓN, P. Polypyrrole layers for steel protection. *Applied Surface Science*. v. 172(3-4), p. 276-284. 2003.
- [11] LIU, A. S. *Comportamento de superfícies de alumínio recobertas com filme de polipirrol*. Tese de Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto de Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.