

## RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO 2024 COM FILMES DE POLITIOFENO E POLIPIRROL

**Stefani Grazielle Araújo Serra<sup>1</sup>, Bruno Coutinho da Rosa<sup>1</sup>, Karyn de Mancilha Ferreira<sup>1</sup>, Fabiana Passos Martins<sup>1</sup>, Priscila M.S.C. Marciano Leite<sup>2</sup>, Andréa Santos Liu<sup>1</sup>, Liu Yao Cho<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Eletroquímica Orgânica; <sup>2</sup>Central Analítica; IP&D – UNIVAP, Avenida Shishima Hifumi 2911, São José dos Campos – SP, email: stefani\_021@yahoo.com.br

**Resumo:** Polímeros condutores como polipirrol (PPy) e politiofeno (PT) podem ser utilizados como revestimentos para proteção de metais contra corrosão. Neste trabalho, os filmes de PT foram depositados quimicamente em meio orgânico de clorofórmio e os filmes de PPy foram depositados eletroquimicamente em meio aquoso na superfície de ligas de alumínio 2024. Os dados eletroquímicos obtidos a partir dos ensaios de polarização, mostraram que o filme de polipirrol depositado em meio de ácido p-dodecil benzeno sulfônico apresentou menor densidade de corrente de corrosão e valor de potencial de corrosão mais positivo, em relação ao meio de ácido p-tolueno sulfônico e alumínio apenas polido. Estes dados indicam que o filme é capaz de proteger a liga de alumínio contra corrosão. Os filmes obtidos formaram estruturas aderentes no método eletroquímico e não aderente no método químico. A superfície do filme apresentou trincas e micro esferas com diâmetros de cerca de 730 $\mu$ m para a polimerização química e uma superfície mais uniforme contendo grãos esféricos menores de 20 $\mu$ m para o método eletroquímico.

**Palavras-chave:** liga de alumínio 2024, politiofeno, polipirrol

**Área do Conhecimento:** III Engenharias

### Introdução

Os polímeros condutores apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes aos metais. Estas propriedades resultam em polímeros para a aplicação no campo da eletrônica orgânica (ALVES, M.R.A. et al., 2010). Estes materiais ao receberem estímulos elétricos, podem variar a cor de forma reversível ou emitir luz visível, possibilitando a aplicação em diversos dispositivos eletrocromáticos, diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), células fotovoltaicas, condutores elétricos, baterias recarregáveis, revestimentos anticorrosivos, etc (FAEZ, R. et al., 2000). Polímeros condutores como polipirrol (PPy) e politiofeno (PT) podem atuar como uma barreira física e serem utilizados como revestimentos para proteção de metais

contra corrosão. Além disso pode fornecer uma proteção anódica da superfície do metal (TÜKEN, T. et al., 2005). O polímero pode ser obtido de duas maneiras, o método de polimerização química ou polimerização eletroquímica. A importância de otimizar os métodos de preparação tem atraído o interesse por parte dos pesquisadores. A otimização poderia produzir materiais com menor grau de defeitos, viabilizando maior aplicabilidade do polímero.

A obtenção do PT e derivados é bem conhecida. Entretanto o elevado potencial de oxidação, em relação ao PPy, dificulta a sua polimerização via eletroquímica. Dependendo do meio reacional, o solvente poderia ser oxidado antes da formação do polímero.

Estudos desenvolvidos em nosso laboratório mostraram que filmes de politiofeno ou polipirrol depositados em superfícies de alumínio podem ser

obtidos com relativa facilidade (CRUZ, D.A et AL., 2009; AGUIAR, N.H et al., 2008; FERREIRA, K.M. et al.,2010).

Neste trabalho, filmes de politiofeno e polipirrol, sintetizados por polimerização química e eletroquímica, respectivamente, foram depositados sobre as superfícies de alumínio 2024. O comportamento eletroquímico dos filmes mais aderentes também foi estudado.

### Materiais e Métodos

A deposição química foi realizada a temperatura de 25°C. Em um recipiente com tampa foram colocados dois discos de alumínio (5mm de espessura e 20mm de diâmetro). Acrescentou-se 50mL de uma solução de clorofórmio contendo 0,10mmol/L de tiofeno ou pirrol e em seguida 0,600g de cloreto de ferro III. Após a solubilização do cloreto de ferro III, a mistura foi deixada por 7 dias sob agitação. Após este período, os discos contendo a deposição foram secos em estufa a 70°C e guardadas em um dessecador contendo sulfato de magnésio anidro sob vácuo.

As soluções utilizadas para deposição eletroquímica dos filmes foram preparadas dissolvendo 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido p-tolueno sulfônico ou ácido p-dodecil benzo sulfônico em água bidestilada e 0,2 mol L<sup>-1</sup> de tiofeno (Aldrich) ou 0,2 mol L<sup>-1</sup> de pirrol (Aldrich). As polimerizações ocorreram com a aplicação de 5mA por 30 minutos.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas variando-se o potencial de -1,75 a +1,75 V a velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup>. O meio corrosivo foi uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e o pH=5,9.

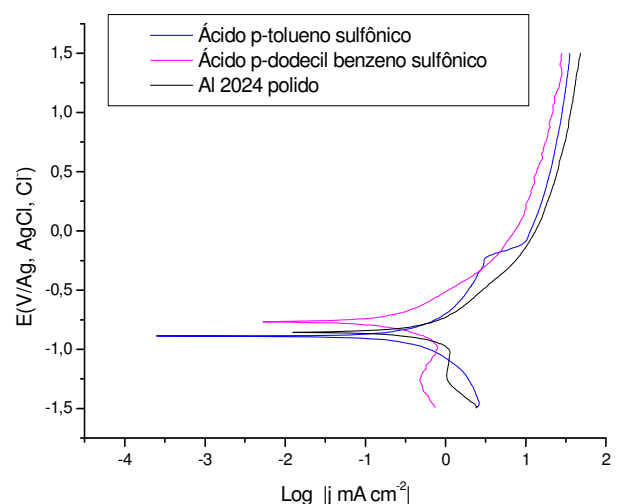
A partir dos ensaios de polarização foram obtidas curvas de Tafel, das quais foram determinados parâmetros eletroquímicos (potencial de corrosão e densidades de correntes de corrosão), que permitem avaliar a eficiência dos filmes poliméricos na proteção da liga de alumínio contra corrosão.

A morfologia das superfícies de alumínio recobertas pelos filmes de polipirrol foi investigada por Microscopia de Varredura Eletrônica.

### Resultados

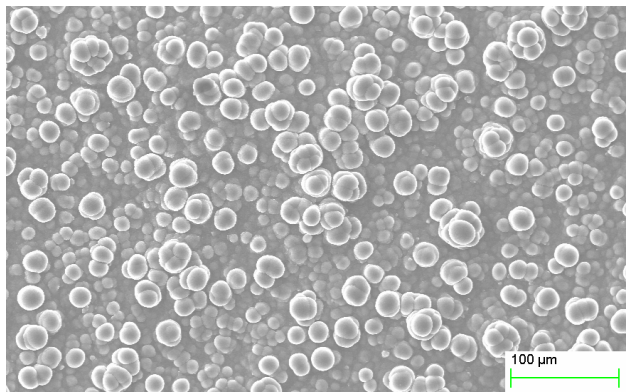
Foi observado que somente houve deposição química e eletroquímica dos filmes de PT e PPy, respectivamente.

A seguir são apresentadas as curvas de polarização para as superfícies de alumínio polida e recobertas com os filmes de polipirrol, utilizando ácido p-tolueno sulfônico ou ácido p-dodecil benzo sulfônico como eletrólitos.



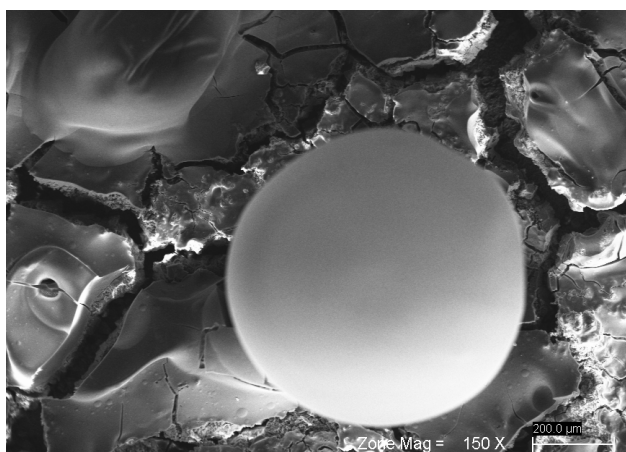
**Figura 1.** Curvas de polarização para as superfícies de alumínio polida e recobertas com os filmes de polipirrol, utilizando ácido p-tolueno sulfônico ou ácido p-dodecil benzo sulfônico como eletrólitos.

A figura 2 apresenta a micrografia MEV da superfície de alumínio 2024 recoberta com filmes de polipirrol eletrodepositados em meio aquoso contendo ácido p-dodecil benzeno sulfônico. A micrografia MEV em meio contendo ácido p-tolueno sulfônico foi semelhante.



**Figura 2.** Micrografia da superfície de alumínio recoberta com o filme de polipirrol depositado em meio aquoso de ácido p-dodecil benzeno sulfônico.

A figura 3 apresenta a micrografia MEV da superfície de alumínio 2024 recoberta com filmes de politiofeno depositados quimicamente em meio orgânico contendo clorofórmio e cloreto de ferro III.



**Figura 3.** Micrografia da superfície de alumínio recoberta com o filme de politiofeno depositado em meio de clorofórmio.

A Tabela 1 apresenta os dados eletroquímicos, como densidade de corrente de

corrosão e potenciais de corrosão, obtidos a partir das curvas de polarização mostradas na Figura 1.

**Tabela 1.** Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 1

Superfície de Alumínio	$j_{corr}$ ( $mA\ cm^{-2}$ )	$E_{corr}$ (V)
Polida	0,723	-0,861
Recoberta com PPy depositado em ácido p-tolueno sulfônico	0,525	-0,895
Recoberta com PPy depositado em ácido p-dodecil benzeno sulfônico	0,291	-0,776

### Discussão

Foi observado que o filme de PT não apresentou aderência à superfície do alumínio, desta maneira não foi viável realizar os ensaios de corrosão com estas superfícies. A Figura 1 e Tabela 1 mostram que o filme de polipirrol depositado em meio de ácido p-dodecil benzeno sulfônico foi capaz de proteger melhor a superfície de alumínio contra corrosão. Isto porque esta superfície apresenta deslocamento do potencial para direção mais positiva ( $E_{corr}$ ) e menores valores de densidades de correntes de corrosão ( $j_{corr}$ ) quando comparado com as superfícies de alumínio apenas polida ou aquela recoberta com filme de PPy depositada em ácido p-tolueno sulfônico. Como a densidade de corrente de corrosão é proporcional a velocidade de corrosão do metal, pode-se deduzir que este polímero é capaz de proteger a liga de alumínio contra corrosão em meio agressivo de cloreto. Além disso, foi observado pela Figura 1, que a superfície recoberta em meio contendo ácido p-tolueno sulfônico apresentou um acentuado aumento na densidade de corrente anódica em

potenciais acima de  $-0,25V$ , verificado na curva de polarização. Isto pode estar relacionado com as reações de oxidação, que ocorrem na superfície metálica provocando a formação de pite.

A morfologia da superfície de alumínio recoberta pelo filme de PPy e PT foram estudadas por Microscopia de Varredura Eletrônica conforme apresentada nas Figuras 2 e 3. Na figura 2, os filmes obtidos eletroquimicamente formaram estruturas aderentes, com a superfície do filme mais uniforme contendo grãos esféricas menores que  $20\mu m$  de diâmetro na extensão do filme. Na figura 3, o filme de PT não aderente apresentou trincas e micro esferas com diâmetros de cerca de  $730\mu m$ .

O filme de PPy formado em ácido p-tolueno sulfônico deve apresentar mais defeitos, o que explica o comportamento menos protetivo. A presença destes defeitos pode permitir a difusão de espécies corrosivas como íons cloreto, que atacam o alumínio promovendo a formação de pites na superfície metálica.

## Conclusão

A síntese por polimerização dos filmes utilizando métodos químicos e eletroquímicos apresentam vantagens e desvantagens. Vários parâmetros afetam a polimerização, tais como, o tipo de solvente, a concentração do monômero, o pH, a temperatura, natureza do eletrólito, o iniciador da polimerização e entre outros. Neste trabalho, foi observado que o método eletroquímico forma filmes mais uniformes e aderentes, enquanto o método químico forma superfícies irregulares contendo defeitos bem pronunciados no filme, o que afeta a aderência ao metal. Com relação à proteção de superfícies de alumínio contra corrosão, neste caso, o método

eletroquímico contendo o ácido p-dodecil benzeno sulfônico como eletrólito apresentou resultado positivo.

## Referências

AGUIAR, N.H.C; LIU, A.S; CHO, L.Y. Polythiophene films on Aluminum Alloy. In: 7th Brazilian Materials Research Society, Guarujá: SBPMat v.1, p.44, 2008.

CRUZ, D.A; GUIMARÃES, S.M; AGUIAR, N.H.C; LIU, A.S; CHO, L.Y. Proteção do Alumínio 2024 contra corrosão com Filmes de Politiofeno Depositados por Via eletroquímica e química. In: XIII<sup>o</sup> Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IX<sup>o</sup> Encontro Latino Americano de Pós-graduação, São José dos Campos: INIC/EPG, 2009.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. A. Polímeros Condutores, Química Nova na Escola, n.11, p.13-18, 2000.

FERREIRA, K.M.; MARTINS, F.P.; OLIVEIRA, M.A.; LIU, A.S; CHO, L.Y. Proteção Contra Corrosão da Liga de Alumínio 2024 por Filmes de Polipirrol: Um Estudo Comparativo. In: XIV<sup>o</sup> Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IX<sup>o</sup> Encontro Latino Americano de Pós-graduação, São José dos Campos: INIC/EPG, 2010.

TÜKEN, T; YAZICI B; ERBIL, M. **Progress in Organic Coatings**. v.53, p.38-45, 2005.