

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

ELETRODEPOSIÇÃO DO POLIPIRROL SOBRE UMA SUPERFÍCIE PRÉ- TRATADA DE COBRE 99% E SEU COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

Leonardo da Motta Evangelista¹, Liu Yao Cho².

Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento e Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo da Universidade do Vale do Paraíba, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil, ¹ leonardo.motta098@gmail.com, ² liu@univap.br.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma abordagem eficaz para eletrodepositar o polímero condutor denominado polipirrol (PPy) na superfície do cobre metálico, com o objetivo de melhorar sua resistência contra agentes corrosivos. A eletrodeposição sobre o cobre enfrenta desafios, já que possui um potencial de oxidação menor que o do monômero pirrol, o que leva a corrosão do metal antes da polimerização. Assim, foi desenvolvido um pré-tratamento químico com sulfato de níquel (NiSO₄), que tem o efeito de deslocar o potencial de oxidação do cobre para valores maiores do que o do pirrol e, desta forma, polimerizar o monômero sobre o metal e conferir-lhe maior resistência contra corrosão. Na superfície pré-tratada verificou-se a eletrodeposição do polipirrol na presença de um dopante inorgânico, o ácido fosfórico. Esse procedimento resultou na formação de uma camada de polipirrol de coloração preta. A qualidade do revestimento foi avaliada por meio de técnicas, como o potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica. Além disso, a superfície da amostra foi analisada pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados mostraram que o filme eletrodepositado confere característica protetiva ao metal contra meios corrosivos de íons de cloreto.

Palavras-chave: Cobre, polipirrol, eletrodeposição, corrosão, polímero condutor.

Área do Conhecimento: ciências exatas e da terra (química).

Introdução

O cobre é um mineral crítico. É tão crítico que a vida e nossa sociedade seriam inimagináveis sem seu uso generalizado em aplicações elétricas e hidráulicas, em eletrônicos de consumo e na defesa, além do uso emergente de suas propriedades antimicrobianas para matar o COVID-19 e outros vírus mortais (COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION INC., [s.d.]). Além disso, o cobre é amplamente utilizado em construção devido à sua resistência à corrosão e durabilidade. O estudo das propriedades do cobre é essencial para o desenvolvimento de tecnologias avançadas e aplicações inovadoras em diversas áreas industriais (USGS, [s.d.]).

Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. O mais adequado seria chamá-los de “polímeros conjugados” porque são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas (QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, 2000). Estes polímeros se tornam condutores através de um processo de dopagem, que consiste na adição não estequiométrica de pequenas quantidades de agentes redutores, oxidantes ou ácidos protonantes, que promovem enormes mudanças em suas propriedades físicas (MATTOSO et al., 1994). Esses polímeros merecem destaque a condutividade elétrica, eletrocromismo, eletroluminescência, fotocondução, e a seletividade à permeação de gases. Como consequência, diversas aplicações tecnológicas foram desenvolvidas com a utilização de polímeros em baterias recarregáveis (MATTOSO et al., 1994).

O polipirrol (PPy) é de longe o mais extensivamente estudado entre os numerosos polímeros condutores devido à sua fácil síntese, estabilidade na forma oxidada, alta condutividade elétrica e boas propriedades redox. Devido às suas excelentes propriedades intrínsecas, o PPy provou ser um candidato para diversas aplicações, tais como supercapacitores, baterias, biossensores, revestimentos antiestáticos, têxteis e tecidos, blindagem EMI e aplicações de liberação de fármacos (SCIENCEDIRECT, 2023). O polímero pode ser preparado por métodos químicos e eletroquímicos a partir de meios aquosos ou orgânicos. O processo eletroquímico é mais vantajoso, pois as propriedades

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

do filme, como espessura e condutividade, podem ser controladas pelos parâmetros de síntese (densidade de corrente, substrato, pH, natureza e concentração do eletrólito) (LIU, A. S., 2007).

Este trabalho teve como finalidade estudar uma forma eficaz de proteção contra corrosão nas amostras de cobre, utilizando um polímero condutor chamado polipirrol (PPy). Esse revestimento com polímero foi feito por eletrodeposição, que por sua vez não acontece de maneira simples e fácil, por causa dos potenciais de oxidação do cobre e do PPy. Assim, foi desenvolvido um pré-tratamento com sulfato de níquel (NiSO_4) nas amostras, que, por sua vez, resultou na polimerização do monômero pirrólico dopado com fosfato. A superfície modificada foi analisada por microscópio eletrônico de varredura (MEV), potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica.

Metodologia

Foram utilizados discos de cobre (99%) como amostras, os quais foram submetidos a um processo de preparação. Inicialmente, as amostras foram desbastadas usando lixas com granulações progressivas, começando em 80 e avançando até 1200 mesh. Em seguida, realizou-se o polimento final no feltro, utilizando alumina e detergente para remover marcas de gordura e obter uma superfície mais uniforme.

Após o polimento, foi realizado o pré-tratamento das amostras em um potenciostato, conectado a um computador com o programa Nova. O sistema contou com três eletrodos: a amostra de cobre 99% ($0,53 \text{ cm}^2$ de área) como eletrodo de trabalho, um bastão de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência Ag/AgCl . O pré-tratamento consistiu na oxidação da superfície do cobre usando água oxigenada (10 volumes) por 30 minutos em cada lado. Em seguida, preparou-se uma solução de $0,2 \text{ mol/L}$ de sulfato de níquel (II) (NiSO_4), que foi adicionada às amostras em um béquer, formando uma fina camada após 30 minutos de imersão.

Posteriormente, as amostras foram utilizadas para a eletrodeposição do polipirrol. Essas amostras foram colocadas em uma célula eletroquímica com os 3 eletrodos em uma solução de $0,1 \text{ mol/L}$ de pirrol (monômero) e $0,2 \text{ mol/L}$ de ácido fosfórico (H_3PO_4) como dopante. A eletrodeposição foi realizada aplicando-se os seguintes potenciais por 1 hora: $0,70\text{V}$ e $0,65\text{V}$ em temperatura ambiente.

As amostras foram submetidas a testes de morfologia utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para avaliar a estrutura da superfície após a eletrodeposição do polipirrol.

Os testes eletroquímicos das amostras foram conduzidos por ensaios de potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica em uma solução salina de $0,1 \text{ mol/L}$ de NaCl . Os dados obtidos foram analisados utilizando o programa Origin para obter a curva de Tafel, com a qual foram determinados o Potencial de Corrosão (V) e a densidade de corrente de corrosão (mA/cm^2). A partir das densidades de corrente de corrosão, as eficiências de proteção foram calculadas.

Os resultados foram complementados com novos testes de morfologia das amostras no MEV, realizados após os ensaios de OCP e polarização, para fornecer uma visão abrangente das características físicas e morfológicas dos revestimentos obtidos.

Resultados

A Figura 1 a seguir mostra 4 discos de cobre, sendo um disco de cobre 99%, pré-tratado com NiSO_4 e revestido com PPy a $0,65\text{V}$ e $0,70\text{V}$.

Figura 1 - Disco de cobre antes dos ensaios de OCP e polarização. **(A)**- Disco de cobre (99%). **(B)**- Disco de cobre com pré-tratamento com $0,2 \text{ mol/L}$ de NiSO_4 . **(C)**- Disco de cobre com pré-tratamento com $0,2 \text{ mol/L}$ de NiSO_4 e revestido com pirrol (Py) a $0,1 \text{ mol/L}$ + H_3PO_4 a $0,65\text{V}$. **(D)**- Disco de cobre com pré-tratamento com $0,2 \text{ mol/L}$ de NiSO_4 e revestido com pirrol (Py) a $0,1 \text{ mol/L}$ + H_3PO_4 a $0,70\text{V}$.

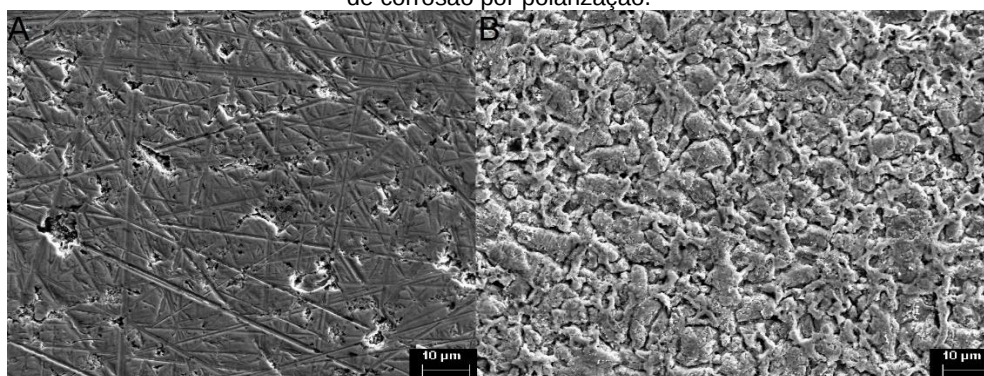


Fonte: o autor (2023)

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

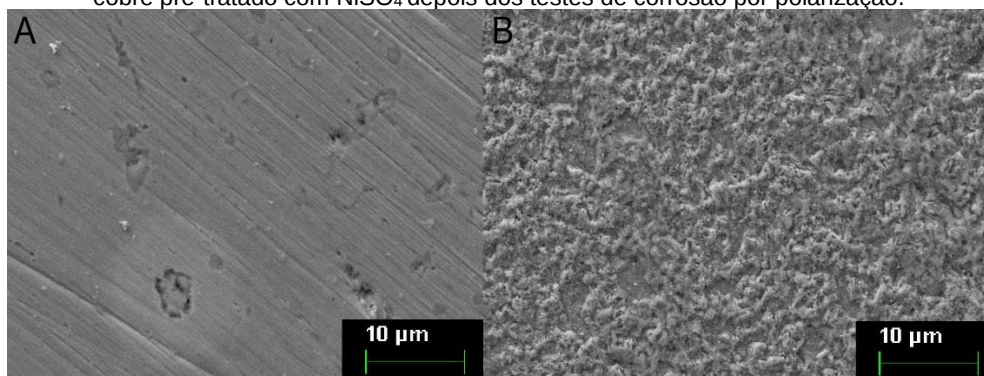
A Figura 2 mostra a superfície do cobre (99%) feitos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) antes e depois dos testes de corrosão. A morfologia do cobre com 0,2 mol/L de NiSO_4 antes e depois da polarização é representada pela Figura 3. A eletrodeposição do pirrol + H_3PO_4 na superfície do cobre com o pré-tratamento de NiSO_4 a 0,65V antes e depois da polarização e sua espessura da camada é mostrada pela Figura 4. A eletrodeposição do pirrol + H_3PO_4 na superfície do cobre com o pré-tratamento de NiSO_4 a 0,70V antes e depois da polarização e sua espessura da camada é mostrada pela Figura 5. Ao final dos processos de eletrodeposição, a superfície do cobre apresentou uma coloração preta. Os MEVs também mostraram a morfologia característica tipo “couve-flor”.

Figura 2 - (A): MEV do cobre antes dos testes de corrosão por polarização. (B): MEV do cobre depois dos testes de corrosão por polarização.



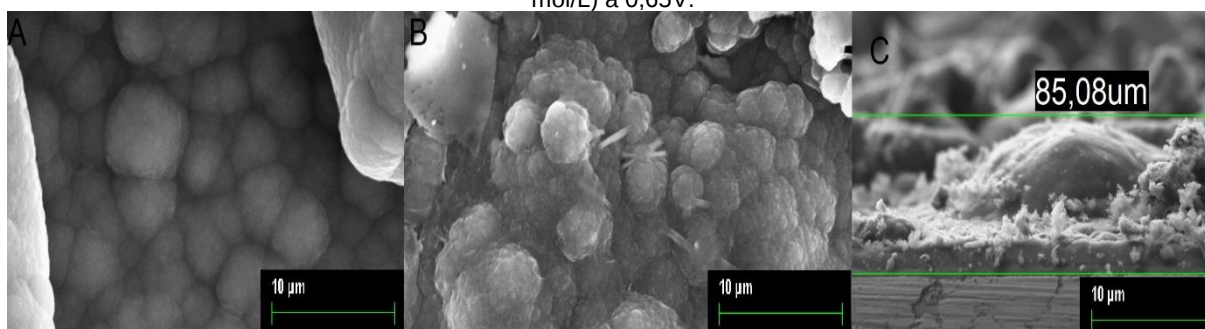
Fonte: o autor (2023)

Figura 3 - (A): MEV do cobre pré-tratado com NiSO_4 antes dos testes de corrosão por polarização. (B): MEV do cobre pré-tratado com NiSO_4 depois dos testes de corrosão por polarização.



Fonte: o autor (2023)

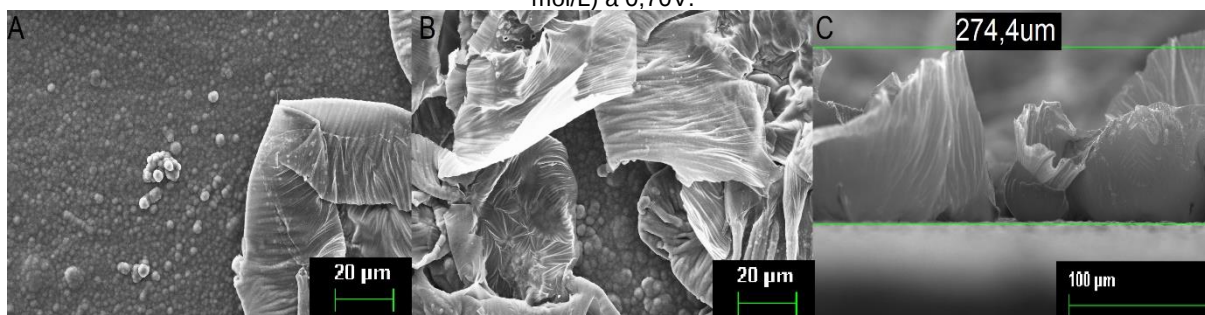
Figura 4 - (A): MEV do cobre com a eletrodeposição de polipirrol (0,1 mol/L) a 0,65V antes dos testes de corrosão por polarização. (B): MEV do cobre com a eletrodeposição de polipirrol (0,1 mol/L) a 0,65V depois dos testes de polarização. (C): MEV da espessura da camada do cobre com a eletrodeposição de polipirrol (0,1 mol/L) a 0,65V.



Fonte: o autor (2023)

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

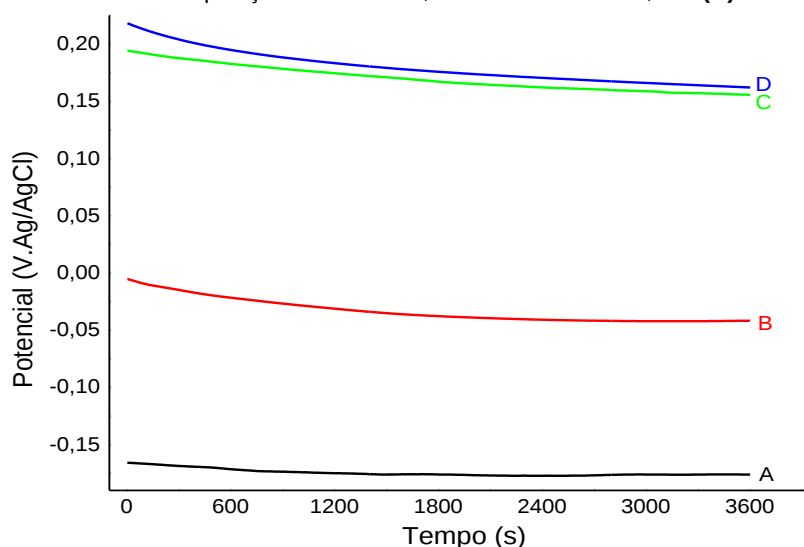
Figura 5 - (A): MEV do cobre com a eletrodeposição de polipirrol (0,1 mol/L) a 0,70V antes dos testes de corrosão por polarização. (B): MEV do cobre com a eletrodeposição de polipirrol (0,1 mol/L) a 0,70V depois dos testes de polarização. (C): MEV da espessura da camada do cobre com a eletrodeposição de polipirrol (0,1 mol/L) a 0,70V.



Fonte: o autor (2023)

A Figura 6 mostra os resultados do potencial de circuito aberto (OCP), onde indicam as tendências gerais da corrosão no sistema eletroquímico da camada polimérica obtida da superfície do cobre.

Figura 6- Potencial de circuito aberto (OCP) para superfície de cobre (99%) (A), com o pré-tratamento de NiSO_4 (B), com o pré-tratamento de NiSO_4 e a eletrodeposição de Pirrol a 0,1 mol/L + H_3PO_4 a 0,65V (C), com o pré-tratamento de NiSO_4 e a eletrodeposição de Pirrol a 0,1 mol/L + H_3PO_4 a 0,70V (D).



Fonte: o autor (2023)

A Figura 7 abaixo mostra as curvas de Tafel das amostras de cobre obtidos após o tratamento de dados da polarização potenciodinâmica.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Figura 7 - Curva de Tafel para a superfície do cobre (99%) (A), com o pré-tratamento de NiSO_4 (B), com o pré-tratamento de NiSO_4 e a eletrodeposição de Pirrol a 0,1 mol/L + H_3PO_4 a 0,65V (C), com o pré-tratamento de NiSO_4 e a eletrodeposição de Pirrol a 0,1 mol/L + H_3PO_4 a 0,70V (D).

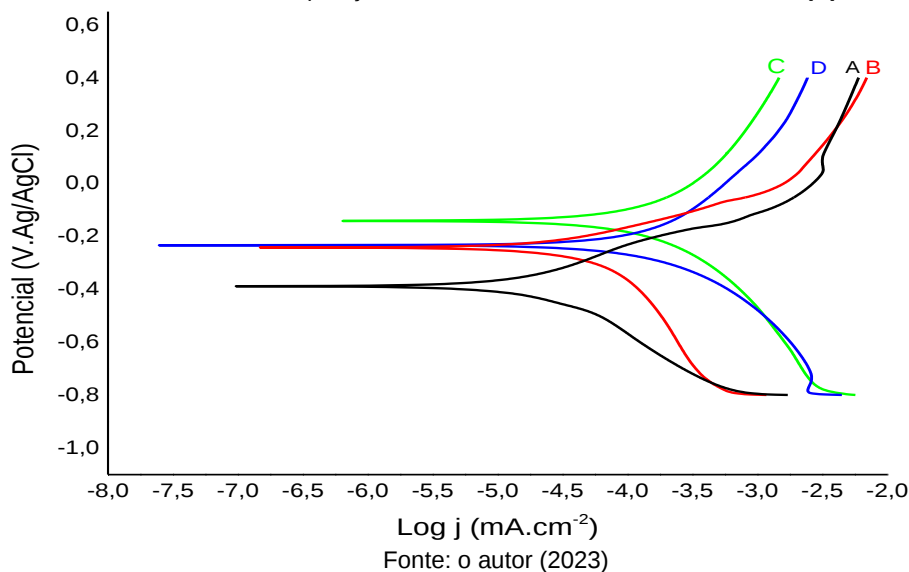


Tabela 1 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pela curva de Tafel das amostras.

Amostras	E_{corr} (V)	Log j	j_{corr} (mA.cm^{-2})	Eficiência de proteção (%)
A- Cu (99%)	-0,2885	-5,1100	$7,7619 \times 10^{-6}$	-----
B- Cu / NiSO_4	-0,1403	-4,8091	$1,5521 \times 10^{-5}$	50
C- Cu / NiSO_4 / PPy (0,65V)	-0,0393	-4,1793	$6,6174 \times 10^{-5}$	88
D- Cu / NiSO_4 / PPy (0,70V)	-0,1336	-4,3585	$4,3801 \times 10^{-5}$	83

Fonte: o autor (2023)

Discussão

Tabela 1 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos pela curva de Tafel das amostras estudadas de cobre, o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade da corrente (j_{corr}). A eficiência de proteção de cada amostra foi calculada sendo o cobre (99%) a referência.

As amostras de cobre com $0,53\text{cm}^2$ foram todas lixadas e polidas para obter uma superfície mais uniforme e homogênea. Com o pré-tratamento de NiSO_4 , a superfície do cobre apresentou uma coloração mais avermelhada. Com a superfície pré-tratada, a eletrodeposição com polipirrol acontece com os potenciais de 0,65V e a 0,70V vs Ag/AgCl por 1 hora em meio aquoso, tendo como dopante o ácido fosfórico, mostrado nas figuras 1, 4 e 5. As imagens do MEV mostraram que ocorreu modificação na superfície, apresentados nas figuras 3, 4 e 5 e a figura 2 mostra a superfície do cobre antes e depois dos testes de polarização. A amostra com o pré-tratamento (figura 3) antes da polarização apresenta uma superfície mais regular, sem trincas, com uma camada de NiSO_4 protetiva e depois da polarização, essa camada diminui e se torna irregular, mas ainda protetiva. Nas figuras 4 e 5 foi possível observar a camada modificada com polipirrol sobre a superfície de NiSO_4 , que apresentou formato de couve-flor, e logo após os testes de corrosão, a camada do polímero condutor permaneceu com aderência na superfície. Nas figuras 4C e 5C, mostrou que com um potencial maior, a espessura de camada do polímero é três vezes mais espessa.

O potencial de circuito aberto (OCP) da figura 6 mostrou que as camadas modificadas (figuras 6B, 6C e 6D) foram eletroquimicamente estáveis em meio corrosivo ao longo de 1 hora, e possuem o potencial ligeiramente deslocado para regiões mais positivas em relação à superfície apenas polida

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

(figura 6A). Estes resultados indicaram que estas superfícies possuem características protetivas contra corrosão em meio salino.

Os parâmetros eletroquímicos (Tabela 1) obtidos das curvas de Tafel (figura 7) mostraram que os potenciais de corrosão são maiores para as camadas revestidas, e as densidades de correntes de corrosão apresentaram a seguinte ordem: Cu (99%) > Cu / NiSO₄ > Cu / NiSO₄ / Ppy (0,70V) > Cu / NiSO₄ / Ppy (0,65V). Em relação a superfície do metal polido, a camada Cu / NiSO₄ apresentou uma eficiência de proteção de 50%, a camada Cu / NiSO₄ / Ppy (0,70V) apresentou 83% de eficiência de proteção, e a camada Cu / NiSO₄ / Ppy (0,65V) apresentou 88% de eficiência.

Conclusão

Esse trabalho mostrou que o método desenvolvido para eletrodepositar polipirrol na superfície do cobre, após um pré-tratamento com sulfato de níquel, ocorre de forma simples. Sem o pré-tratamento, não seria possível eletropolimerizar o pirrol sobre o cobre. O potencial de circuito aberto, as polarizações potenciodinâmicas e os parâmetros eletroquímicos mostraram que a camada Cu / NiSO₄ / PPy (0,65V) é a mais eficiente contra corrosão, em comparação a camada com Cu / NiSO₄ / PPy (0,70V) e a Cu / NiSO₄. É importante que maiores estudos em relação ao controle dos parâmetros da eletrodeposição, como técnica de deposição, pH, tempo, concentração e temperatura, sejam levados em consideração em estudos futuros. Assim, uma melhor compreensão do processo poderá auxiliar no desenvolvimento de materiais com maior eficiência de proteção no combate à corrosão do cobre.

Referências

CHO, LY; GUIOTTI, L. G. ; LIU, A. S. . **Corrosion performance of polypyrrole-bilayer coating on carbon steel**. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE (DORDRECHT. ONLINE), v. 1, p. 1-16, 2023.

COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION INC. **Copper is Critical: A Comprehensive Report on the Importance of Copper in Critical Minerals**. [s.l.], [s.d.]. Disponível em: https://copper.org/copperiscritical.org/report/CDA_Copper_Critical_Minerals_full_report.pdf. Acesso em: 01 ago.2023.

LIU, Andréa Santos. **Corrosion control of aluminum surfaces by polypyrrole films: influence of electrolyte**. SciELO - Scientific Electronic Library Online, 2007, DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000200018>. Acesso em: 01 ago. 2023.

LIU, ANDREA SANTOS ; DA SILVA, EVELISE MACHADO FERRI ; Cho, Liu Yao . **The Chemical Deposition of Polypyrrole at a Copper Surface Varying Concentrations of Salicylic Acid in the Reactive Medium**. MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE), v. 1012, p. 447-452, 2020.

MATTOSO, Luiz H.C.; FERREIRA, Marysilvia; OLIVEIRA JR., Osvaldo N. **"Filmes Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores"**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 23-34, abril 1994. Disponível em: <http://www.polimeros.periodikos.com.br/article/588371367f8c9d0a0c8b47b0/pdf/polimeros-4-2-23.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2023.

QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. MAIO 2000. Volume 11. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2023.

ScienceDirect. Tópico sobre polipirrol. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/polypyrrole>. Acesso em: 01 ago. 2023.

USGS - United States Geological Survey. **Copper**. [s.l.]: USGS.gov. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/copper-statistics-and-information>. Acesso em: 01 ago. 2023.