

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: A comparação do desempenho de polímeros condutores para a proteção da liga de alumínio 2024 contra corrosão.

Bolsista: Rodrigo Barbosa Hilario

Orientador(a): Emerson Sarmento Gonçalves

Período a que se refere o relatório: Abril de 2016 a Julho de 2016

Resumo

A liga de alumínio 2024 apresenta grande aplicabilidade na área industrial, devido a sua elevada resistência mecânica, inclusive podendo ser comparada à dos aços de carbono. A principal aplicação da liga de alumínio 2024 está na indústria aeronáutica e militar. Atualmente, inúmeros processos de tratamento da superfície do alumínio contra a corrosão têm sido investigados, porém alguns envolvem o uso de cromo hexavalente, que apresenta alta toxicidade, causando danos à saúde humana e graves impactos ambientais. Desta forma, pesquisas têm sido conduzidas propondo processos alternativos à substituição do uso de cromo. Dentre estas alternativas, ressaltam-se os polímeros condutores. O polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI) são polímeros condutores que demonstraram um caráter protetor quanto a corrosão das superfícies metálicas. Nessa perspectiva, o presente trabalho pretende realizar uma análise comparativa das características anticorrosivas de filmes de polianilina e polipirrol, eletrodepositados potenciostaticamente sobre a superfície da liga de alumínio 2024, utilizando-se ácido sulfúrico como eletrólito.

1. Introdução

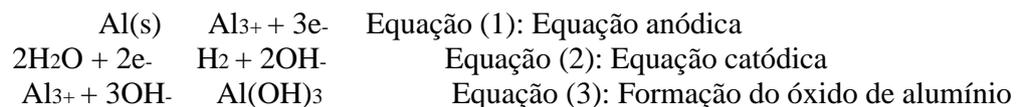
O alumínio é o metal não-ferroso mais utilizado pelo homem, pois, além da sua baixa massa específica, também é um excelente material [1].

O alumínio possui alta reatividade, desta forma reage com o oxigênio do ar formando óxido de alumínio Al_2O_3 que é pouco reativo, formando desta maneira uma camada passiva resistente à corrosão. Com essas vantagens, o alumínio é bem utilizado em linhas de

transmissão de eletricidade, utensílios domésticos, em construções civis e também nos últimos anos na fabricação de veículos [1].

No entanto, este material tem sido muito utilizado em setores industriais na forma de ligas, pois o alumínio puro possui baixa resistência mecânica. O alumínio pode conter elementos de ligas retidos em sua solução sólida, fazendo com que a estrutura atômica do metal se torne mais rígida. A principal função da adição destes elementos de liga é aumentar a resistência mecânica do metal. Entretanto, a adição de elementos de liga, como cobre e zinco, diminui o caráter protetor da camada de óxido de alumínio, tornando o metal mais susceptível à corrosão localizada [2].

A corrosão pode ser definida por deterioração de um material por ação química ou eletroquímica. Desta forma, a corrosão do alumínio pode ser descrita pelas seguintes equações:



As deteriorações de inúmeros materiais podem acarretar enormes prejuízos econômicos. É estimado que a corrosão e suas conseqüências tragam um prejuízo só nos Estados Unidos de 100 bilhões de dólares por ano, o que justifica os investimentos para sua prevenção [3].

Na perspectiva destes problemas, tem sido utilizado em vários processos contra a corrosão da superfície do alumínio, compostos químicos com alta toxicidade, causando impactos ambientais e riscos à saúde humana, como por exemplo o cromo hexavalente, pois este apresenta certas vantagens, como baixo custo, alta solubilidade em água, alto poder oxidante e natureza passiva dos produtos formados na reação de oxirredução [4 e 5]. Desta forma, nos últimos anos é investigado processos alternativos para substituir o cromato [6 e 7].

Nos últimos anos surgiram inúmeras pesquisas centradas na utilização de polímeros condutores, como componentes de revestimento resistentes à corrosão. Isto é devido, em parte, pela condutividade e pela atividade de redox que estes materiais apresentam [8]. O polipirrol (PPy) e a polianilina (PAni) são materiais atraentes devido a suas elevadas condutividade e facilidade de síntese em meio [9 e 10].

O método de preparação destes polímeros pode ser por rota química ou eletroquímica [9 e 10].

O método químico é vantajoso por produzir quantidades significativas dos polímeros, através do uso de reagentes economicamente viáveis, embora a condutividade elétrica do polímero formado seja menor que a sintetizada eletroquimicamente [10 e 11].

O método geralmente utilizado para eletropolimerização destes polímeros é o processo de oxidação anódica, que consiste em passar corrente pelo ânodo a fim de que o monômero, que está em solução, se oxide e se deposite sob a forma de filme polimérico. Esse procedimento é realizado geralmente, em uma célula onde há três eletrodos, onde o ânodo será o eletrodo de trabalho. O PPy e a PANi possuem mecanismos de polimerização muito distintos e que são significativos na formação de seus filmes poliméricos.

Inúmeros estudos têm demonstrado que o polipirrol e a polianilina eletrodepositados potenciostaticamente protegem de forma eficaz as superfícies metálicas contra a corrosão, tornando-o um método interessante a ser investigado [12; 13 e 14].

Nessa concepção, este trabalho experimental teve como objetivo principal, eletrodepositar potenciostaticamente filmes de polipirrol e polianilina em superfícies metálicas utilizando como eletrólito ácido sulfúrico; além disso, caracterizar os filmes poliméricos depositados e compará-los quanto a característica anticorrosiva. A comparação teve como base a análise da morfologia dos filmes e a sua proteção contra a corrosão no alumínio por ensaios eletroquímicos.

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais

A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados para a execução dos processos eletroquímicos.

Reagentes	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Ácido Sulfúrico	98,07
Anilina	93,13
Pirrol	67,0
Cloreto de sódio	58,44

Tabela 1: Reagentes utilizados durante os processos.

2.2 Métodos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula acoplada a uma tampa de PVC com três orifícios distribuídos adequadamente para a acomodação dos seguintes eletrodos: 1)

eletrodo de trabalho: liga de alumínio 2024 embutida em Teflon® com área exposta de 0,53 cm²; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina e; 3) eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl, Cl⁻ saturado.

Antes da realização de cada experimento, as superfícies de alumínio 2024 foram polidas com lixas de granulometria 200, 600 e 1200 e, posteriormente enxaguadas com água destilada.

A Figura 1 apresenta a celular eletroquímica utilizada nos experimentos.

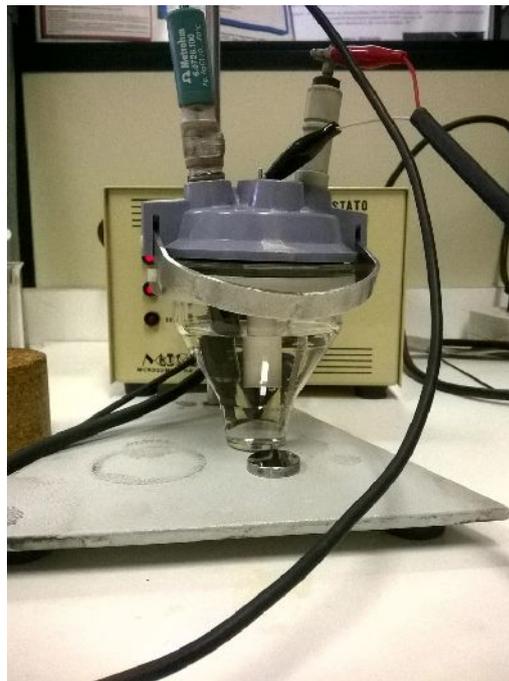


Figura 1: Célula eletroquímica utilizada para os ensaios de eletrodeposição e polarização.

2.2.1. Eletrodeposições

A eletrodeposição dos filmes de PPy e PANi foram realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato modelo MQPG-01 Microquímica, conectado e controlado por um microcomputador. A eletrodeposição dos filmes foi realizada pelo método de potencial controlado, aplicando-se 1,0 e 1,2V durante 30 minutos.

Os filmes de PPy e PANi foram eletrodepositados utilizando-se meio aquoso, dissolvendo-se 0,2 mol.L⁻¹ de monômero (pirrol ou anilina) e 0,5 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico em 50,0 mL de água destilada.

2.2.2. Polarizações Potenciodinamicas

Para a avaliação da eficiência dos filmes poliméricos na proteção da liga de alumínio 2024 contra corrosão, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica utilizando-se meio aquoso contendo NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os ensaios de polarização potenciodinamica foram realizados variando-se o potencial de -1,5 a +1,5V, a velocidade de varredura igual a 5mV.s^{-1} .

3. Resultados

3.1. Eletrodeposições

Os filmes de PPy e PANi foram depositados ponteciostaticamente sobre a liga de alumínio 2024, conforme apresentado na Figura 2 e 3.



Figura 2 e 3: Filmes eletrodepositados ponteciostaticamente de polipirrol e polianilina, respectivamente.

Observou-se que a densidade de corrente aumenta à medida em que se aumenta o potencial aplicado. Portanto, filmes poliméricos mais espessos são formados em maiores potenciais.

3.2. Polarizações Potenciodinamicas

As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas de Tafel obtidas a partir dos ensaios de polarização para as superfícies de alumínio apenas polida e recoberta com filmes de PANi e PPy depositados mediante aplicação de 1,0 e 1,2V em meio aquoso.

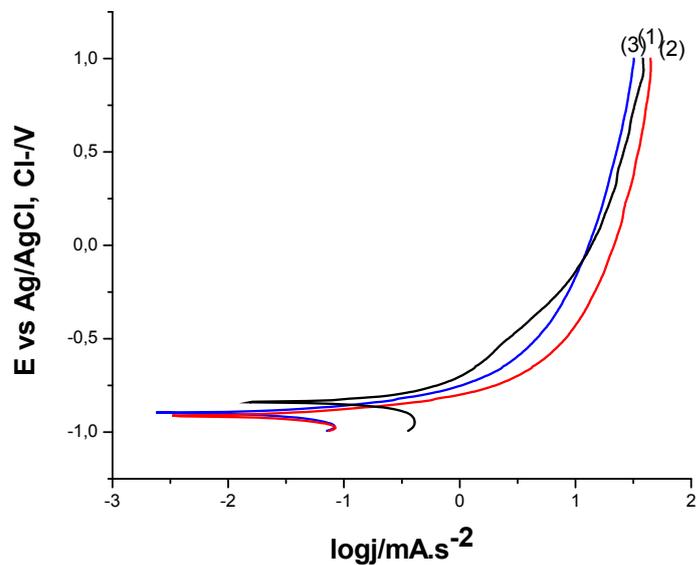


Figura 4: Curvas de Tafel obtidas em meio aquoso de NaCl para superfícies de alumínio: (1) Apenas polida; Recoberta com filmes de PANi/H₂SO₄ eletrodepositados aplicando-se: (2) 1,2V e (3) 1,0V. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

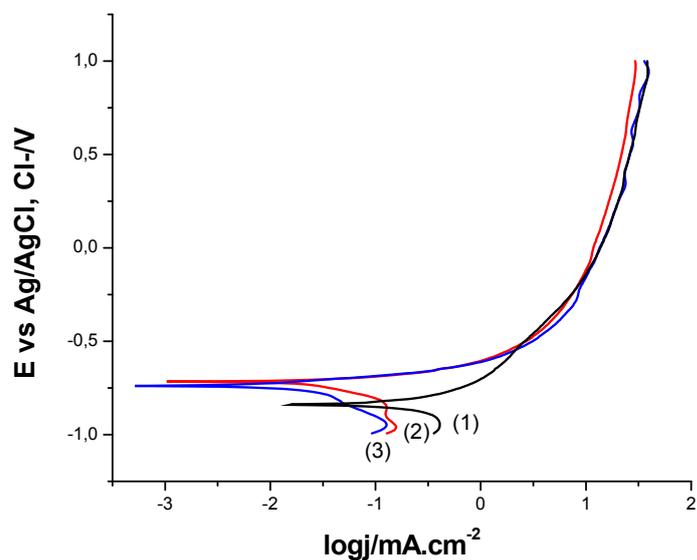


Figura 5: Curvas de Tafel obtidas em meio aquoso de NaCl para superfícies de alumínio: (1) Apenas polida; Recoberta com filmes de PPy/H₂SO₄ eletrodepositados aplicando-se (2) 1,2 e (3) 1,0V. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

As Tabela 2 apresenta os parâmetros eletroquímicos associados ao processo corrosivo obtidos a partir das curvas de Tafel para os filmes de PANi e PPy.

Superfície	E _{corr} (V)	I _{corr} (mA.cm ⁻²)
Revestida com PAni (1,0V)	-0,92	0,028
Revestida com Pani (1,2V)	-0,90	0,051
Revestida com PPy (1,0V)	-0,75	0,032
Revestida com PPy (1,2V)	-0,77	0,083
Sem revestimento	-0,88	0,324

Tabela 2: Parâmetros eletroquímicos.

Os resultados indicam que a densidade de corrente de corrosão, associada com a velocidade de corrosão, é menor quando as superfícies do metal estão recobertas com os filmes poliméricos. Com a análise de ambos os gráficos, é possível notar que a densidade de corrente de corrosão é menor quando a superfície metálica está revestida com polímeros eletrodepositados potenciostaticamente aplicando-se 1,0 Volts.

Desta forma, foi-se sobreposto as curvas referentes as deposições de 1,0V para uma melhor análise comparativa. A Figura 6 apresenta a sobreposição das curvas de Tafel referentes a ambos os filmes poliméricos (PPy e PAni) eletrodepositados a 1,0V em comparação com o alumínio sem revestimento.

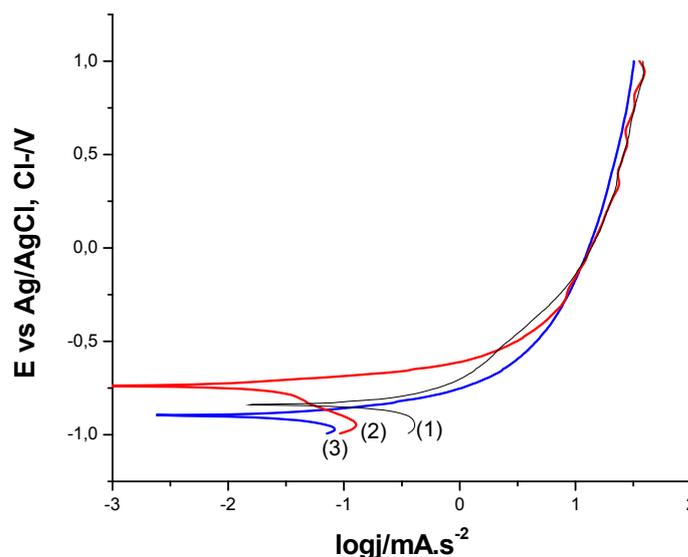


Figura 6: Curvas de Tafel obtidas em meio aquoso de NaCl para superfícies de alumínio: (1) Apenas polida; Recoberta com filmes: (2) PAni/H₂SO₄ eletrodepositado aplicando-se 1,0v; (3) de PPy/H₂SO₄ eletrodepositados aplicando-se 1,0V. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do gráfico sobreposto das curvas de Tafel.

Superfície	E _{corr} (V)	I _{corr} (mA.cm ² -)
Revestida com PANi (1,0V)	-0,92	0,028
Revestida com PPy (1,0V)	-0,75	0,032
Sem revestimento	-0,88	0,324

Tabela 3: Parâmetros eletroquímicos das curvas de Tafel para os filmes poliméricos de PANi e PPy eletrodepositados aplicando-se 1,0V.

Os filmes poliméricos obtiveram eficiências parecidas na proteção do metal contra a corrosão. Entretanto, apesar dos filmes de PANi estarem na região do gráfico de potenciais de corrosão mais negativos, eles obtiveram uma menor densidade de corrente de corrosão do que os filmes de PPy. Nesta perspectiva, pode inferir-se que os filmes de PANi são mais eficientes nestas condições de deposição do que os filmes de PPy. Porém, para uma análise comparativa completa entre os polímeros, serão realizadas durante o decorrer do projeto, as caracterizações das morfologias por Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV), as análises do efeito do dopante por Infravermelho (FTIR), as características elétricas dos filmes poliméricos por espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Além disto, necessita-se das análises das características térmicas e de rugosidade dos revestimentos.

4. Conclusões

Pode ser inferido através dos ensaios de polarização potenciodinâmica que os filmes poliméricos foram capazes de proteger a liga de alumínio 2024 contra corrosão em ambos os casos. Entretanto, os filmes de PANi foram obtiveram mais eficácia na proteção da liga por obterem densidades de corrente de corrosão menores. Além disto, a análise de custo mostra que o monômero de anilina é mais barato do que o pirrol, tornando o revestimento de PANi mais vantajoso nestas condições.

5. Referências

- [1]. PEIXOTO, E.M.A. **O Elemento químico: Alumínio**, QUÍMICA NOVA NA ESCOLA Nº 13, MAIO 2001. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc13/13-aluminio.pdf>
Acessado em: 09/05/2016 as 15:05 horas.
- [2]. **Ligas de Alumínio**, Site da ABAL – Associação Brasileira do Alumínio: <http://www.abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/ligas/> Acessado em: 10/06/2016 as 12:05 horas.
- [3]. TALLMAN, D.E.; SPINKS, G.; DOMINIS, A.; WALLACE, G.G. **Electroactive conducting polymers for corrosion control**. J Solid State Electrochem (2002) 6: 73–8
- [4]. JORDÃO, C.P., SILVA, A.C., PEREIRA, J.L. **Contaminação por cromo de água de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais**. Química Nova, Vol.22, 1999.
- [5]. CONSTANTINO, V.R.L., ARAKI, K., SILVA, D.O., OLIVEIRA, W. **Preparação de composto de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático**. Quim. Nova, Vol.25, n.3 2002.
- [6]. SINKO, J. **Challenges of chromate inhibitors pigments replacement in organic coatings**. Progress in Organic Coatings, Vol.42, 2001.
- [7]. TWITE, R.L. **Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aeronautic alloys**. Progress in Organic Coatings, Vol.33, 1998.
- [8]. 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 43 (2001) 149–157
- [9]. CASTAGNO, K. **Eletropolimerização de polipirrol sobre a liga de alumínio 1100**. 2007. Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 2007.
- [10]. GVOZDENOVIC, M.M.; JUGOVIC, B.Z.; STEVANOVIC, J.S.; TRISOVIC T.L.; GRGUR, B.N. **Electrochemical Polymerization of Aniline, Electropolymerization**, Dr. Ewa Schab-Balcerzak (Ed.), 2011 ISBN: 978-953-307-693-5, InTech, Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/electropolymerization/electrochemical-polymerization-of-aniline>.



- [11]. LEE, J. Y.; KIM, D. Y.; KIM, C. Y. **Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents.** Synthetic Metals, v. 74, p. 103-106, 1995.
- [12]. LEHR, I.L.; SAIDMAN, S.B. **Characterisation and corrosion protection properties of polypyrrole electropolymerised onto aluminium in the presence of molybdate and nitrate.** Electrochimica Acta 51 (2006) p.3249–3255.
- [13]. SHABANI-NOOSHABADI, M.; GHOREISHI, S.M.; BEHPOUR, M. **Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance.** Electrochimica Acta 54, p.6989–6995, 2009.
- [14]. CONROY, K.G.; BRESLIN, C.B. **The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties.** Electrochimica Acta 48, p.721 – 732, 2003.