

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA - UNIVAP
INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO - IP&D
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE MATERIAIS

Luciano Grande Guiotti

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE POLIPIRROL EM SOLVENTE ORGÂNICO
SOBRE SUPERFÍCIE DE AÇO CARBONO E SEU DESEMPENHO
ANTICORROSIVO**

São José dos Campos
2022

Luciano Grande Guiotti

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE POLIPIRROL EM SOLVENTE ORGÂNICO
SOBRE SUPERFÍCIE DE AÇO CARBONO E SEU DESEMPENHO
ANTICORROSIVO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba como requisito parcial para a obtenção do grau Mestre em Processamento de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Liu Yao Cho

São José dos Campos
2022

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Guiotti, Luciano Grande

Síntese eletroquímica de Polipirrol em solvente orgânico sobre superfície de aço carbono e seu desempenho anticorrosivo / Luciano Grande Guiotti; orientador, Liu Yao Cho. - São José dos Campos, SP, 2022.

1 CD-ROM, 123 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais.

Inclui referências

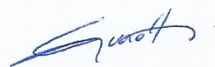
1. Processamento de Materiais. 2. polipirrol. 3. aço carbono. 4. corrosão. 5. dopantes. I. Cho, Liu Yao, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais. III. Título.

Eu, Luciano Grande Guiotti, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 23 de Maio de 2022.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 04 / 03 / 2022

LUCIANO GRANDE GUIOTTI

**“SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE POLIPIRROL EM SOLVENTE ORGÂNICO SOBRE
SUPERFÍCIE DE AÇO CARBONO E SEU DESEMPENHO ANTICORROSIVO.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

PROF.^ª DR.^ª LUCIANA DE SIMONE CIVIDANES COPPIO - ITA Luciana S. Cividanes

DR.^ª DANIELA EMILIA BASTOS LOPES - Petrobras Daniela E. Lopes

PROF.^ª DR.^ª ERIKA PETERSON GONÇALVES E. Gonçalves

PROF. DR. FERNANDO DOS SANTOS ORTEGA F. Ortega

PROF. DR. LIU YAO CHO Liu Yao Cho

Prof.^ª Dr.^ª Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 04 de março de 2022.

*Dedico esta dissertação ao meu filho,
Matheus Valério Guiotti.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai, José Carlos Guiotti, por me ensinar, dia após dia, que temos sempre muito a aprender.

A minha mãe, Maria Clara Grande Guiotti, por me orientar a fazer sempre o meu melhor.

A minha esposa, Olivia Antunes Valério Guiotti, por ser minha companheira em todos os momentos. O seu incentivo e apoio foram fundamentais nessa jornada.

Ao Prof. Dr. Liu Yao Cho, pelas agradáveis conversas, pelo compartilhamento de conhecimento e por iluminar o caminho a ser seguido. Um verdadeiro orientador.

À Prof^ª. Dr^ª. Andrea Santos Liu, pelas dicas e sugestões. Gratidão por traduzir informações complexas em conhecimento aplicado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, por todo conhecimento compartilhado.

Aos funcionários do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, por todo suporte prestado. Em especial, agradeço a Priscila Maria Sarmeiro Correa Maciano Leite, por sempre buscar a excelência nas análises realizadas.

À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, por manter a qualidade do programa e assegurar a saúde de todos os envolvidos, mesmo com as dificuldades impostas pela pandemia.

Ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, pela fantástica estrutura disponibilizada.

A Petrobras, por apoiar e incentivar minha participação nesse Programa de Pós-Graduação, contribuindo para meu desenvolvimento.

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original” -
Albert Einstein*

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE POLIPIRROL EM SOLVENTE ORGÂNICO SOBRE SUPERFÍCIE DE AÇO CARBONO E SEU DESEMPENHO ANTICORROSIVO

RESUMO

Neste trabalho, revestimentos de polipirrol (PPy) foram sintetizados galvanostaticamente em superfície de aço carbono usando acetonitrila como solvente. Os revestimentos foram obtidos de duas formas distintas: camada única e camada dupla. Cada revestimento de camada única foi dopado com uma das seguintes substâncias: ácidos inorgânicos (ácido fosfórico ou ácido molíbdico), ácido aromático de cadeia longa (ácido dodecilbenzeno sulfônico), ácido aromático de cadeia curta (ácido salicílico), ácido alifático de cadeia longa (ácido láurico), ácido dicarboxílico de cadeia curta (ácido oxálico) e ácido dicarboxílico de cadeia curta com grupo funcional hidroxila (ácido tartárico). Para os revestimentos de camada dupla, a camada interna foi dopada com ácido fosfórico e a camada externa foi dopada com um dos seguintes dopantes: ácido dodecilbenzeno sulfônico, ácido salicílico, ácido láurico, ácido oxálico ou ácido tartárico. A morfologia e composição elementar química de todos os revestimentos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios (EDX). O desempenho eletroquímico de todos os revestimentos foi analisado por ensaios de potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica. De forma adicional, os revestimentos de camada dupla foram analisados em espectroscopia de infravermelho (FTIR) visando a identificação da dopagem, além de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para a verificação da proteção contra corrosão do aço carbono. Os resultados de proteção contra corrosão foram comparados à proteção obtida por um inibidor de corrosão comercial usado na indústria de refino de petróleo. Os revestimentos de camada dupla apresentaram estrutura morfológica e parâmetros eletroquímicos superiores aos revestimentos de camada única. Todos os revestimentos de camada dupla apresentaram potencial de corrosão deslocado para valores positivos quando comparados ao aço carbono sem revestimento. Além disso, as correntes anódicas desses revestimentos foram menores do que as obtidas para o aço carbono sem revestimento, o que é indicativo de proteção contra corrosão. A ordem de proteção contra corrosão do aço carbono obtida com os revestimentos de camada dupla, medida por EIS após 48 horas de imersão em solução salina, foi a seguinte: ácido dodecilbenzeno sulfônico > ácido salicílico > ácido láurico > ácido tartárico > ácido oxálico, sendo todas superiores à proteção obtida pelo inibidor de corrosão comercial. Esse resultado sugere que a camada interna atua na manutenção de uma camada passivadora na superfície do metal, enquanto que a camada externa atua como uma barreira iônica, sendo que o melhor desempenho ocorre com a utilização de dopantes mais volumosos na camada externa.

Palavras-chave: polipirrol; aço carbono; corrosão; dopantes; acetonitrila.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYPYRROLE IN ORGANIC SOLVENT ON CARBON STEEL SURFACE AND ITS ANTICORROSIVE PERFORMANCE

ABSTRACT

Polypyrrole (PPy) coatings were galvanostatically synthesized on carbon steel surface using acetonitrile as solvent. The coatings were obtained in two different ways: single layer and bilayer. Each single-layer coating was doped with one of the following substances: inorganic acids (phosphoric acid or molybdic acid), long-chain aromatic acid (dodecylbenzene sulfonic acid), short-chain aromatic acid (salicylic acid), long-chain aliphatic acid (lauric acid), short-chain dicarboxylic acid (oxalic acid) and short-chain dicarboxylic acid with a hydroxyl functional group (tartaric acid). For the bilayer coatings, the inner layer was doped with phosphoric acid and the outer layer was doped with one of the following dopants: dodecylbenzene sulfonic acid, salicylic acid, lauric acid, oxalic acid or tartaric acid. The morphology and chemical elemental composition of all coatings was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive ray scattering spectroscopy (EDX). The electrochemical performance of all coatings was analyzed by open circuit potential (OCP) and potentiodynamic polarization tests. Additionally, the bilayer coatings were analyzed by infrared spectroscopy (FTIR) to identify doping, in addition to electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to verify the corrosion protection of carbon steel. Corrosion protection results were compared to protection obtained by a commercial corrosion inhibitor used in the petroleum refining industry. The bilayer coatings presented superior morphological structure and electrochemical parameters than the single-layer coatings. All double layer coatings showed corrosion potential shifted to positive values compared to uncoated carbon steel. In addition, the anodic currents of these coatings were lower than those obtained for uncoated carbon steel, which is indicative of corrosion protection. The order of corrosion protection of carbon steel obtained by the bilayer coatings, measured by EIS after 48 hours of immersion in saline solution, was as follows: dodecylbenzene sulfonic acid > salicylic acid > lauric acid > tartaric acid > oxalic acid, being all superior to the protection obtained by the commercial corrosion inhibitor. This result suggests that the inner layer acts to maintain a passive layer on the metal surface, while the outer layer acts as an ionic barrier, with the best performance occurring with the use of bulkier dopants in the outer layer.

Keywords: polypyrrole; carbon steel; corrosion; dopants; acetonitrile.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema de processo eletroquímico de corrosão de aço carbono em água com presença de ar (oxigênio).....	21
Figura 2: Diagrama de Pourbaix para ferro em solução aquosa.....	24
Figura 3: Representação gráfica das curvas de Tafel.....	25
Figura 4: Circuito de Randles.....	27
Figura 5: Curva de Nyquist típica.....	27
Figura 6: Aplicações de polímeros condutores.....	32
Figura 7: Esquema da formação das ligações σ e π através de dois átomos de carbono com hibridização sp^2	33
Figura 8: Esquema de um sistema π -conjugado ideal (a) e real (b) para um sistema polivinileno-fenileno. Não foram mostrados todos os orbitais π para facilitar a visualização.....	34
Figura 9: Representação da geração de bandas de energia para uma material sólido a partir da interação existente entre os níveis energéticos de seus átomos constituintes na condição de espaçamento interatômico de equilíbrio.....	35
Figura 10: Estruturas possíveis de bandas eletrônicas nos sólidos a 0 K.....	36
Figura 11: Efeito do processo de dopagem na condutividade elétrica do PPy.....	37
Figura 12: Esquema de uma célula de três eletrodos utilizada na síntese eletroquímica de polímeros condutores.....	40
Figura 13: Exemplo de voltametria cíclica: (a) padrão triangular de potencial aplicado no tempo; (b) exemplo de um voltamograma cíclico.....	41
Figura 14: Mecanismos possíveis de atuação de polímeros condutores na proteção contra corrosão de metais.....	44
Figura 15: Mecanismo no qual polianilina (PANI) induz o crescimento de um filme de óxido na superfície do metal, tornando-o passivo. PANI-ES = polianilina no estado esmeraldina; PANI-LB = polianilina no estado leucoesmeraldina; DA^- = ânion dopante; M = substrato metálico.....	44
Figura 16: Representação da fórmula molecular do pirrol.....	47
Figura 17: Mecanismo de reação da polimerização do polipirrol.....	47
Figura 18: Procedimento padronizado para realização dos experimentos.....	57
Figura 19: Etapas do pré-tratamento das amostras do substrato metálico.....	58
Figura 20: Etapas da síntese eletroquímica.....	59
Figura 21: Célula de três eletrodos utilizada para a deposição eletroquímica de PPy.....	60
Figura 22: Célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	63
Figura 23: Imagem do substrato de aço carbono a) amostra bruta, b) amostra pré-tratada.....	65
Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura do substrato metálico (AC) após preparação. Imagens com ampliação de magnitude a) 2000x, b) 80x.....	66
Figura 25: Ensaio OCP para substrato de aço carbono em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl (AC) e em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl com 100 mg.L^{-1} de inibidor de corrosão comercial (AC-INIB).....	66

Figura 26: Curvas de Tafel para substrato de aço carbono em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl (AC) e em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl com 100 mg.L ⁻¹ de inibidor de corrosão comercial (AC-INIB).....	67
Figura 27: Ensaio OCP para substrato de aço carbono em diferentes solventes: (A) água destilada, (B) água Milli-Q, (C) Etanol 95%, (D) Acetonitrila.....	69
Figura 28: Curvas de Tafel para substrato de aço carbono em diferentes solventes: (A) água destilada, (B) água Milli-Q, (C) Etanol 95%, (D) Acetonitrila.	70
Figura 29: Curvas de potencial vs tempo para a síntese galvonostática dos revestimentos depositados em camada única.	73
Figura 30: Amostras de aço carbono depositadas com revestimentos em camada única de a) PPy, b) PPy-PO, c) PPy-Mo, d) PPy-DBSA, e) PPy-SA, f) PPy-LA, g) PPy-OA, h) PPy-TA.	74
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada única. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy, b) PPy-PO, c) PPy-Mo, d) PPy-DBSA, e) PPy-SA, f) PPy-LA, g) PPy-OA, h) PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy, b') PPy-PO, c') PPy-Mo, d') PPy-DBSA, e') PPy-SA, f') PPy-LA, g') PPy-OA, h') PPy-TA.	74
Figura 32: Ensaio OCP em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl para substratos de aço carbono com revestimentos depositados em camada única.	78
Figura 33: Curvas de Tafel para substratos de aço carbono com revestimentos depositados em camada única.....	79
Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada única após ensaio de polarização. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy, b) PPy-PO, c) PPy-Mo, d) PPy-DBSA, e) PPy-SA, f) PPy-LA, g) PPy-OA, h) PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy, b') PPy-PO, c') PPy-Mo, d') PPy-DBSA, e') PPy-SA, f') PPy-LA, g') PPy-OA, h') PPy-TA.....	81
Figura 35: Curvas de potencial vs tempo para a síntese galvonostática dos revestimentos depositados em camada dupla.	84
Figura 36: Amostras de aço carbono depositadas com revestimentos em camada dupla: a) PPy-PO PPy-DBSA, b) PPy-PO PPy-SA, c) PPy-PO PPy-LA, d) PPy-PO PPy-OA, e) PPy-PO PPy-TA.	85
Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada dupla. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy-PO PPy-DBSA, b) PPy-PO PPy-SA, c) PPy-PO PPy-LA, d) PPy-PO PPy-OA, e) PPy-PO PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy-PO PPy-DBSA, b') PPy-PO PPy-SA, c') PPy-PO PPy-LA, d') PPy-PO PPy-OA, e') PPy-PO PPy-TA.	85
Figura 38: Espectro de FTIR para o revestimento de polipirrol sem dopagem (PPy).	88
Figura 39: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO PPy-DBSA.....	90
Figura 40: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO PPy-SA.	91
Figura 41: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO PPy-LA.	92

Figura 42: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO PPy-OA.	93
Figura 43: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO PPy-TA.	94
Figura 44: Ensaio OCP em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl para substratos de aço carbono com revestimentos depositados em camada dupla.	96
Figura 45: Curvas de Tafel para substrato de aço carbono com revestimentos depositados em camada dupla.	97
Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada dupla após ensaio de polarização. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy-PO PPy-DBSA, b) PPy-PO PPy-LA, c) PPy-PO PPy-OA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy-PO PPy-DBSA, b') PPy-PO PPy-LA.....	99
Figura 47: Curvas de Nyquist para a) AC, b) AC-INIB, c) PPy-PO PPy-DBSA, d) PPy-PO PPy-SA, e) PPy-PO PPy-LA, f) PPy-PO PPy-OA, g) PPy-PO PPy-TA.	100
Figura 48: Circuitos equivalentes para análise dos dados da espectroscopia de impedância eletroquímica.	103
Figura 49: Aspecto visual da solução salina após 48 horas de imersão das amostras. a) AC; b) AC-INIB; c) PPy-PO PPy-OA; d) PPy-PO PPy-LA; e) PPy-PO PPy-SA; f) PPy-PO PPy-DBSA.	109
Figura 50: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-DBSA, PPy-PO PPy-DBSA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl.....	111
Figura 51: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-SA, PPy-PO PPy-SA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl.	111
Figura 52: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-LA, PPy-PO PPy-LA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl.....	112
Figura 53: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-OA, PPy-PO PPy-OA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl.	113
Figura 54: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-TA, PPy-PO PPy-TA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl.	114

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1: Designação de aços carbono.....	19
Tabela 2: Principais polímeros condutores	30
Tabela 3: Condutividade elétrica de materiais	31
Tabela 4: Potencial de oxidação dos monômeros dos principais polímeros condutores.....	39
Tabela 5: Principais agentes oxidantes utilizados em síntese química	39
Tabela 6: Especificação de composição química elementar para aço carbono SAE 1020.....	58
Tabela 7: Reagentes químicos utilizados no estudo de deposição eletroquímica de polipirrol em aço carbono.	60
Tabela 8: Condições de síntese eletroquímica dos revestimentos depositados em camada única.	61
Tabela 9: Condições de síntese eletroquímica dos revestimentos depositados em camada dupla.	62
Tabela 10: Composição elementar química do substrato metálico (AC) obtido por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X.	66
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos da amostra AC e AC-INIB.	67
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos do aço carbono em diferentes solventes.....	70
Tabela 13: Composição elementar química, obtida por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X, dos revestimentos depositados em camada única (valores em percentual mássico).	77
Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos das amostras depositadas em camada única.	80
Tabela 15: Composição elementar química, obtida por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X, dos revestimentos depositados em camada dupla (valores em percentual mássico).	87
Tabela 16: Atribuições no espectro de FTIR para o revestimento de polipirrol sem dopagem (PPy).....	88
Tabela 17: Atribuições no espectro de FTIR para os revestimentos de dupla camada.	89
Tabela 18: Parâmetros eletroquímicos das amostras depositadas em camada dupla.	97
Tabela 19: Parâmetros eletroquímicos ajustados a partir dos circuitos equivalentes propostos.....	105

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 AÇO CARBONO	17
2.2 CORROSÃO	19
2.3 MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO	28
2.4 POLÍMEROS CONDUTORES	29
2.4.1 Dopagem e mecanismo de condução elétrica em polímeros condutores	34
2.4.2 Métodos de síntese	38
2.5 POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS À PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO	43
2.5.1 Polipirrol	45
2.5.2 Parâmetros de síntese eletroquímica do PPy	49
2.5.2.1 Densidade de corrente aplicada e tempo de reação	49
2.5.2.2 Concentração do monômero e de dopante	50
2.5.2.3 Temperatura e pH	51
2.5.2.4 Tipos de solvente	52
2.5.2.5 Tipos de dopante	53
3 OBJETIVO GERAL	56
4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	56
5 MATERIAIS E MÉTODOS	57
5.1 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SUBSTRATO METÁLICO	58
5.2 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA	59
5.3 ESTUDOS DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS	62
5.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA	64
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
6.1 PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO SUBSTRATO DE AÇO CARBONO	65
6.2 SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DOS REVESTIMENTOS DE PPy	68
6.3 REVESTIMENTOS DE PPy DEPOSITADOS EM CAMADA ÚNICA	72
6.3.1 Síntese Eletroquímica	72
6.3.2 Caracterização Morfológica e Química	74
6.3.3 Parâmetros Eletroquímicos	78
6.4 REVESTIMENTOS DE PPy DEPOSITADOS EM CAMADA DUPLA	83
6.4.1 Síntese Eletroquímica	83
6.4.2 Caracterização Morfológica e Química	85
6.4.3 Parâmetros Eletroquímicos	95
6.5 COMPARAÇÃO ENTRE DEPOSIÇÕES EM CAMADA ÚNICA COM DEPOSIÇÕES EM DUPLA CAMADA	109
7 CONCLUSÕES	115
REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

A corrosão de metais, tal como o aço carbono, que é amplamente utilizado na indústria de óleo e gás (TIU; ADVINCULA, 2015), é um processo espontâneo, porém indesejado. Por esse fenômeno, o metal se degrada, deixando de satisfazer a função para a qual se destinava, gerando custos adicionais e riscos de segurança e ambientais. Existem várias estratégias para a mitigação da corrosão, dentre elas a modificação da interface metal / meio corrosivo, através da aplicação de revestimentos (GENTIL, 1996). Os revestimentos a base de metais pesados, tais como cromo, foram bastante utilizados em função de sua versatilidade e desempenho, porém recentemente tem enfrentado restrições devido sua toxicidade e agressividade ao meio ambiente e à saúde humana (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

Nesse cenário, os polímeros condutores têm se destacado e têm sido estudados para essa aplicação. Desde o trabalho pioneiro há quase quatro décadas (DEBERRY, 1985) até os dias atuais, uma série de pesquisas vem sendo realizadas visando aprimorar o desempenho desses materiais para esse fim (DESHPANDE *et al.*, 2014; DESHPANDE; SAZOU, 2016; UMOREN; SOLOMON, 2019; ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020; ZADEH *et al.*, 2021).

Polímeros condutores são materiais com características únicas, uma vez que associam as propriedades típicas de polímeros, tais como leveza e flexibilidade, com o fato de terem condutividade elétrica superior aos polímeros tradicionais e equivalente aos semicondutores inorgânicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; DESHPANDE; SAZOU, 2016). Dentre os polímeros condutores mais estudados, encontram-se polianilina (PAni), polipirrol (PPy) e politiofeno (PTh) (DESHPANDE; SAZOU, 2016). Os polímeros condutores possuem uma alternância entre ligações simples (tipo σ) e duplas (tipo π) em sua cadeia polimérica (DEICHMANN, 2010). Essa característica, associada ao processo de dopagem, justifica a boa condutividade elétrica desses materiais comparada aos polímeros tradicionais (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

Dentre os polímeros condutores, o polipirrol (PPy) se destaca pela sua baixa toxicidade, facilidade de síntese e por boas propriedades físico-químicas e mecânicas (LUNN *et al.*, 1994; VERNITSKAYA; EFIMOVET, 1997; ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020). Estudos realizados mostraram que filmes de PPy depositados

em superfícies metálicas podem protegê-las efetivamente em ambientes corrosivos. Há estudos mostrando essa aplicação em diferentes substratos metálicos, dentre os quais os aços carbono (IROH; SU, 2000; RAHMAN; BA-SHAMMAKH, 2004; RAHMAN *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2018; SOUZA; CHO; LIU, 2018; HUNG *et al.*, 2019).

O grau de proteção contra corrosão obtido pela deposição de um revestimento de polímero condutor na superfície de um metal depende tanto de suas propriedades eletrônicas como estruturais. Essas propriedades, por sua vez, estão relacionadas com as condições de síntese do polímero condutor. Variáveis como a densidade de corrente aplicada e tempo de reação (IROH; SU, 2000; RAHMAN; BA-SHAMMAKH, 2004; RAHMAN *et al.*, 2006; ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020), temperatura e pH (RAHMAN; BA-SHAMMAKH, 2004) e concentração de monômero e dopante (SU; IROH, 1997; IROH; SU, 2000; UMOREN; SOLOMON, 2019; ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020) podem variar as propriedades do revestimento. O tipo de solvente e dopantes utilizados na síntese também influenciam o desempenho do revestimento para proteção contra corrosão (PANG; ARSAD; AHMADIPOUR, 2021).

Revestimentos de PPy podem ser sintetizados em solvente aquoso ou orgânico. A maioria dos estudos adota o solvente aquoso por ser de mais fácil manipulação e por gerar menos efluente. O uso de solventes orgânicos, embora mais raro na literatura (TUKEN, 2006), viabiliza o uso de uma gama de dopantes imiscíveis em água. Além disso, permite a seleção de solventes menos nucleofílicos do que a água, tal como a acetonitrila, o que permite a obtenção de revestimentos com melhores características morfológicas e eletroquímicas, resultando em aumento do desempenho de proteção contra corrosão (FERREIRA *et al.*, 1990; YAN *et al.*, 2019).

Diversos dopantes podem ser utilizados na síntese de revestimentos de PPy aplicados à proteção contra corrosão de metais. Estudos mostram a utilização de ácido oxálico (SU; IROH, 1999; IROH; SU, 2000; RAHMAN; BA-SHAMMAKH, 2004; RAHMAN *et al.*, 2006; YAGAN; PEKMEZ; YILDIZ, 2007; CHEN *et al.*, 2018; ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020), ácido sulfúrico (VERA *et al.*, 2014; NAUTIYAL *et al.*, 2018), dodecilbenzosulfonato de sódio (NAUTIYAL *et al.*, 2018), dodecilsulfonato de sódio (VERA *et al.*, 2014; NAUTIYAL *et al.*, 2018), benzosulfonato de sódio (VERA *et al.*, 2014), metanossulfonato (SOUZA; CHO; LIU, 2018), p-tolueno-sulfonato (VERA *et al.*, 2014; NAUTIYAL *et al.*, 2018) e canforsulfonato (NAUTIYAL *et al.*, 2018), dentre

outros. Revestimentos de PPy preparados por eletrodeposição na presença de dopantes inorgânicos são relativamente frágeis e tem resistência à degradação térmica geralmente superior à de filmes dopados com substâncias orgânicas (VERNITSKAYA; EFIMOVET, 1997). O tamanho da molécula do dopante também influencia o desempenho do revestimento. Relata-se que dopantes com moléculas de grande tamanho alteram a permeseletividade dos revestimentos de polímeros condutores de aniônico para catiônico, o que tem aumentado a performance desses materiais aplicados à proteção contra corrosão de metais (VERA *et al.*, 2014). Por outro lado, o uso dessa classe de dopantes é susceptível a uma menor proteção pelo efeito de barreira física, principalmente no caso de presença de defeitos no revestimento. Nesse caso, um dopante capaz de atuar na passivação da superfície do metal na região do defeito do revestimento seria mais indicado. Esse mecanismo de atuação é possível somente se o dopante é de pequeno tamanho e pode facilmente migrar de acordo com as reações de oxirredução do polímero condutor (UMOREN; SOLOMON, 2019). A partir dessa observação, diversos estudos têm sido conduzidos de forma a buscar a otimização do desempenho dos revestimentos através do uso de dois dopantes (HIEN *et al.*, 2005; MENKUER; OZKAZANC, 2019; HUNG *et al.*, 2019).

Nesse trabalho, revestimentos de PPy foram depositados eletroquimicamente em aço carbono pela técnica galvanostática utilizando acetonitrila como solvente. Foram avaliados diversos dopantes e a combinação entre essas substâncias de forma a aperfeiçoar o comportamento eletroquímico dos revestimentos obtidos. Os dopantes avaliados foram ácidos inorgânicos (ácido fosfórico e ácido molíbdico), ácido aromático de cadeia longa (ácido dodecilbenzeno sulfônico), ácido aromático de cadeia curta (ácido salicílico), ácido alifático de cadeia longa (ácido láurico), ácido dicarboxílico de cadeia curta (ácido oxálico) e ácido dicarboxílico de cadeia curta com grupo funcional hidroxila (ácido tartárico). Os revestimentos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e ensaios eletroquímicos (potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica). Por fim, a proteção contra corrosão desses revestimentos foi comparada com a proteção obtida por um inibidor de corrosão comercial utilizado pela indústria de óleo de gás.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A definição de aço carbono, os fundamentos de corrosão e as características e propriedades de polímeros condutores são apresentados nos tópicos a seguir. Da mesma forma, é apresentada uma revisão sobre os parâmetros de síntese do polipirrol visando sua aplicação como revestimento anticorrosivo.

2.1 AÇO CARBONO

Aço é definido como o material que tem o ferro como elemento principal, com um teor de carbono geralmente menor do que 2,0%, além de outros elementos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000a). Existem diferentes tipos de aço que podem apresentar resistência mecânica e conformabilidade variadas, dependendo da sua composição química e dos tratamentos recebidos.

Os diferentes tipos de aço podem ser classificados de várias formas. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) classifica os tipos de aços segundo três critérios distintos: pela característica predominante, pela composição química e pelas propriedades exigidas na aplicação (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000b).

De acordo com a classificação por composição química, os aços podem ser do tipo não ligado ou ligado. Os aços não ligados ou aços carbono são materiais em que são especificados os teores de carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre, não ultrapassando os teores máximos de 0,50% para silício e de 1,65% para manganês. Já nos aços ligados ou aços liga são especificados, além dos teores de carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre, teores de outros elementos, ditos elementos de liga, que são adicionados com a finalidade de conferir ao aço determinadas características físico-mecânicas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000b).

Os aços carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e na indústria, em função da sua ampla utilização. De fato, as

propriedades mecânicas desses aços são suficientes para atender à maioria das aplicações práticas da indústria, além de ter um baixo custo associado. Os aços carbono apresentam limitações quando se desejam propriedades especiais de resistência à corrosão, resistência ao calor, resistência ao desgaste, características elétricas ou magnéticas. Nesses casos, uma alternativa são os aços liga, com aumento do custo do material (CHIAVERINI, 1988). Particularmente no segmento de refino dentro da indústria de óleo e gás, o metal mais comumente utilizado também é o aço carbono (TIU; ADVINCULA, 2015). Por esse motivo, será o metal a ser estudado nesse trabalho.

Aços carbono podem ser agrupados nas seguintes classes (CHIAVERINI, 1988):

- Baixo carbono (teor de carbono menor que 0,2%): são aços que possuem grande ductilidade, bons para o trabalho mecânico e soldagem (construção de pontes, edifícios, navios, caldeiras e peças de grandes dimensões em geral).
- Médio carbono (teor de carbono entre 0,2 e 0,5%): são aços utilizados em engrenagens, bielas, etc. São aços que, temperados e revenidos, atingem boa tenacidade e resistência.
- Alto carbono (teor de carbono maior que 0,5%): são aços de elevada dureza e resistência após a têmpera e são comumente utilizados em molas, engrenagens, componentes metálicos sujeitos ao desgaste.

Os aços são designados de acordo com sua composição química segundo a ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000c). A designação é feita pela palavra "CONPAT" seguida por um número de 4 dígitos, sendo que os dois primeiros dígitos indicam o tipo de aço e os dois últimos indicam o valor médio aproximado dos limites do teor de carbono, expresso em centésimos por cento. Outras designações conhecidas são da AISI (*American Iron and Steel Institute*) e da SAE (*Society of Automotive Engineers*). Alguns aços carbono do tipo de baixo e médio manganês, amplamente comuns na indústria, tem a designação e composição química conforme indicado na Tabela 1 sendo que, para esses casos apresentados, a designação numérica da ABNT é a mesma da AISI e SAE.

Tabela 1: Designação de aços carbono

Designação CONPAT do aço	Composição Química			
	Carbono (%)	Manganês (%)	Fósforo máximo (%)	Enxofre máximo (%)
1010	0,08 - 0,13	0,30 - 0,60	0,04	0,05
1015	0,13 - 0,18	0,30 - 0,60	0,04	0,05
1020	0,18 - 0,23	0,30 - 0,60	0,04	0,05
1025	0,22 - 0,28	0,30 - 0,60	0,04	0,05
1030	0,28 - 0,34	0,30 - 0,60	0,04	0,05
1035	0,32 - 0,38	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1040	0,37 - 0,44	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1045	0,43 - 0,50	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1050	0,48 - 0,55	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1055	0,50 - 0,60	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1060	0,55 - 0,65	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1065	0,60 - 0,70	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1070	0,65 - 0,75	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1075	0,70 - 0,80	0,40 - 0,70	0,04	0,05
1080	0,75 - 0,88	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1085	0,80 - 0,93	0,70 - 1,00	0,04	0,05
1090	0,85 - 0,98	0,60 - 0,90	0,04	0,05

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (2000c)

2.2 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Trata-se de um processo espontâneo pelo qual um determinado material se degrada, deixando de satisfazer a função a qual se destinava (GENTIL, 1996).

Estima-se que os custos associados à corrosão sejam da ordem de 3,5% do Produto Nacional Bruto (GENTIL, 1996). Esses custos podem ser diretos ou indiretos. Nos custos diretos, estão alocados a reposição de material, superdimensionamento de equipamentos, utilização de materiais mais resistentes e aplicação de estratégias de controle, tais como revestimentos, inibidores e proteção catódica. Os custos indiretos, por sua vez, englobam custos associados a perdas de eficiência, contaminação de produtos, interrupção de produção, perdas de contenção e acidentes. Ou seja, além de custos, os processos corrosivos podem gerar impacto à saúde das pessoas e ao meio ambiente. Em particular na indústria de óleo e gás, o segmento de refino de petróleo é o que concentra maior parte desses custos, quando

comparado com os segmentos de exploração e petroquímica (TIU; ADVINCULA, 2015). Dessa forma, justifica-se a necessidade e importância do entendimento das causas da corrosão e formas de prevenir ou minimizar os danos potenciais causados por esse fenômeno.

A corrosão pode ser descrita por um processo de oxirredução. Por oxidação, entende-se o processo pelo qual há o aumento algébrico do número de oxidação de uma substância (perda de elétrons). Por outro lado, a redução é o processo no qual se tem a diminuição algébrica do número de oxidação da substância (ganho de elétrons). A substância que se oxida é chamada de agente redutor, enquanto que a que se reduz é denominada agente oxidante. O fenômeno de oxirredução envolve reações simultâneas de oxidação e de redução, de forma que o número de elétrons perdido pelo agente redutor seja equivalente ao número de elétrons ganho pelo agente oxidante. A reação de oxidação é denominada anódica, enquanto que a de redução é denominada catódica (GENTIL, 1996).

Para o caso de um metal M submetido a um meio corrosivo, a reação anódica é a oxidação do metal, dada pela Equação 1.



A reação catódica, por sua vez, é dada pelo processo de redução que depende do meio. As Equações 2 a 6 apresentam exemplos de reações catódicas.

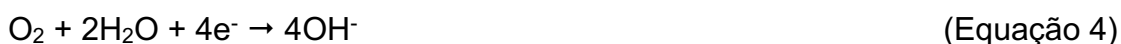
- Evolução de hidrogênio (meios ácidos)



- Redução de oxigênio (soluções ácidas)



- Redução de oxigênio (soluções neutras ou básicas)



Redução de íon metálico



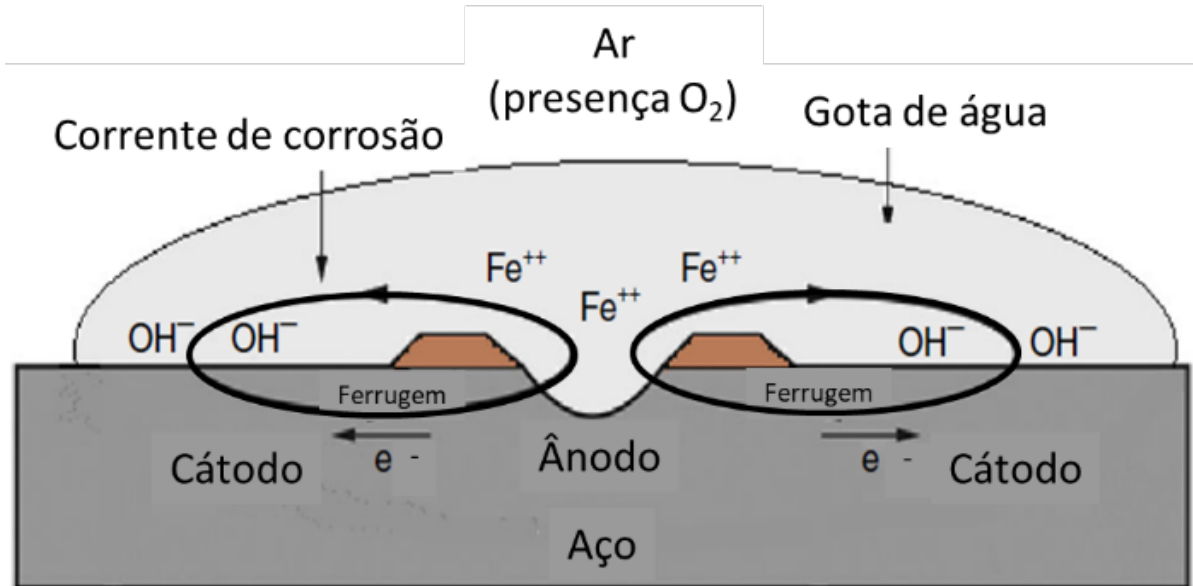
- Deposição de metal



As reações parciais descritas pelas Equações 1 a 6 podem ser usadas para compreender a maioria dos processos de corrosão, como, por exemplo, a corrosão

do aço carbono em água com presença de oxigênio (Figura 1) (DESHPANDE *et al.*, 2014). A corrosão ocorre em duas fases.

Figura 1: Esquema de processo eletroquímico de corrosão de aço carbono em água com presença de ar (oxigênio).



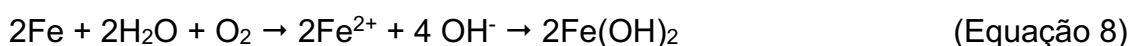
Fonte: Adaptado de Deshpande *et al.* (2014)

Na primeira fase, regiões do aço carbono cobertas por uma gota de água tem o suprimento de oxigênio restrito em comparação com outras áreas que estão livremente expostas ao ar. Nessas regiões, ocorre a reação descrita pela Equação 4.

Esta é uma reação catódica, uma vez que consome elétrons. Haverá uma quantidade maior de oxigênio disponível perto da borda da gota d'água e esta área se tornará catódica com íons hidroxila que são formados. Os elétrons necessários para essa reação serão fornecidos de outra parte do metal, nas quais há menos oxigênio de tal forma que essas áreas atuam como ânodos. Na área anódica, sob o centro da gota de água, elétrons serão gerados pela reação descrita na Equação 7.

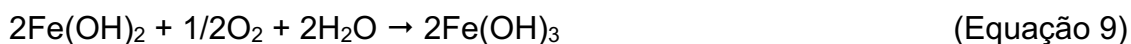


Os cátions Fe^{2+} irão se mover através do eletrólito em direção ao cátodo e os ânions (OH^-) tenderão a se mover em direção ao ânodo. Nessa migração, essas espécies se encontram, combinando-se para formar hidróxido ferroso (Equação 8).



O hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, precipita e se estabelece como depósito na superfície do metal.

Na segunda fase, na superfície externa da camada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, acessada por oxigênio dissolvido em água, ocorre a conversão do hidróxido ferroso em hidróxido férrico conforme Equação 9.



O hidróxido férrico tem um aspecto marrom avermelhado e é conhecido normalmente como ferrugem e se forma nos estágios iniciais da corrosão. Gradualmente essa espécie se converte para oxi-hidróxido férrico, FeOOH . Diferentes formas de oxi-hidróxidos férricos também são denominadas como ferrugem. Quando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é desidratado, torna-se óxido férrico segundo Equação 10.



No caso de fornecimento limitado de oxigênio, esta reação resulta na formação de magnetita preta (Fe_3O_4). Uma vez que um depósito de ferrugem se formou na superfície do aço, a área sob o depósito poroso se tornará deficiente em oxigênio e, portanto, anódica em comparação com o aço. Além disso, as camadas de ferrugem não são protetoras, pois são permeáveis ao ar e à água. Portanto, a dissolução do aço pode continuar, sem ser observada, abaixo da camada de ferrugem.

Em termos termodinâmicos, a corrosão representa a tendência de um metal se transformar em sua forma óxida mais estável. Quanto maior essa tendência, maior a probabilidade da corrosão (DESHPANDE; SAZOU, 2016). De fato, quando um metal é colocado em meio corrosivo, os cátions do metal tendem a ir para a solução, gerando elétrons no metal, conforme Equação 1. Esta é uma reação anódica uma vez que o metal se oxida.

O acúmulo de carga negativa no metal gera um aumento no potencial entre o metal e a solução. Em função disso, os íons dissolvidos na solução tendem a se depositar na superfície metálica novamente conforme Equação 6. Esta é uma reação catódica uma vez que representa a redução dos íons metálicos presentes na solução e conseqüente deposição na superfície metálica.

As reações representadas pelas Equações 1 e 6 são, portanto, reversíveis e, termodinamicamente, atingirão um equilíbrio no ponto em que a taxa da reação anódica se igualar à taxa da reação catódica.

No equilíbrio, a variação de energia livre de Gibbs é nula e o metal atinge um potencial estável denominado potencial de equilíbrio. Esse potencial é dado por uma relação conhecida por equação de Nernst (Equação 11).

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (\text{Equação 11})$$

Nessa relação, E° é potencial de eletrodo padrão, $a_{M^{n+}}$ é atividade dos íons metálicos dissolvidos, R é a constante dos gases ($8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin, n é o número de elétrons transferido por íon e F é a constante de Faraday ($96.485,3329 \text{ C.mol}^{-1}$).

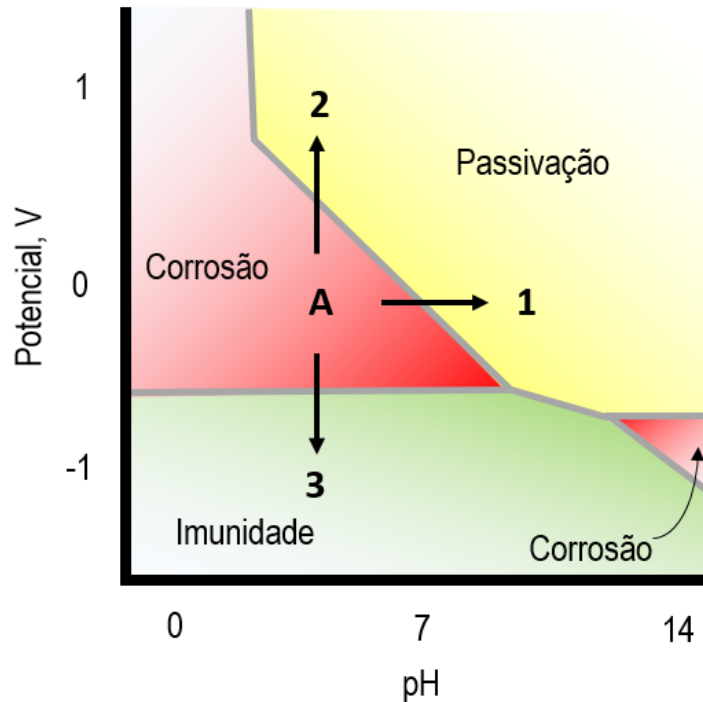
A equação de Nernst (Equação 11) mostra que o potencial de equilíbrio depende do potencial padrão, atividade iônica e temperatura. A tendência de um metal de formar íons metálicos em solução é revelada pelo seu potencial de eletrodo padrão. Portanto, quanto mais negativo o valor do potencial de eletrodo padrão, maior a tendência de o metal corroer. Ressalta-se que não se trata de velocidade de corrosão (cinética), e sim de tendência de corrosão (termodinâmica).

A medição do potencial de circuito aberto ao longo do tempo, para o caso de um metal submetido a um eletrólito, é uma técnica eletroquímica básica no estudo da corrosão. Trata-se do ensaio de OCP (do inglês *Open Circuit Potential*) e pode sugerir a tendência de corrosão do metal submetido a um ambiente corrosivo. Quanto mais negativo o potencial medido, maior a tendência à corrosão. Embora esta técnica não forneça informações sobre a velocidade da reação, serve como um guia para estudar a tendência à corrosão e para investigar os efeitos de qualquer alteração nas condições de teste, por exemplo, metal com e sem revestimento (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

Um fenômeno que pode afetar a tendência da corrosão é a passivação. A passivação depende do metal e do meio corrosivo e corresponde à formação de uma película na superfície do metal com potencial mais nobre. Esse fenômeno é representado nos chamados diagramas de Pourbaix, em gráficos de potencial vs pH do eletrólito. A Figura 2 apresenta esse diagrama para o ferro em solução aquosa, no

qual se pode observar as regiões de corrosão, passivação e imunidade. A interpretação do ponto A, 1, 2 e 3 descritos na Figura 2 será apresentada mais à frente.

Figura 2: Diagrama de Pourbaix para ferro em solução aquosa.



Fonte: Adaptado de Deshpande *et al.* (2014)

Tanto a equação de Nernst quanto os diagramas de Pourbaix refletem a tendência da corrosão ocorrer (termodinâmica), porém não descrevem com que velocidade a possível corrosão ocorrerá. A estimativa da velocidade de corrosão tem importância prática pois, em última instância, determina a vida útil de um determinado metal submetido a um ambiente corrosivo. Para o cálculo da velocidade de corrosão é preciso determinar a corrente de corrosão. Essas grandezas são correlacionadas segundo a Equação 12 (GENTIL, 1996).

$$T_C = 3,268(j.A)/(n.\rho) \quad (\text{Equação 12})$$

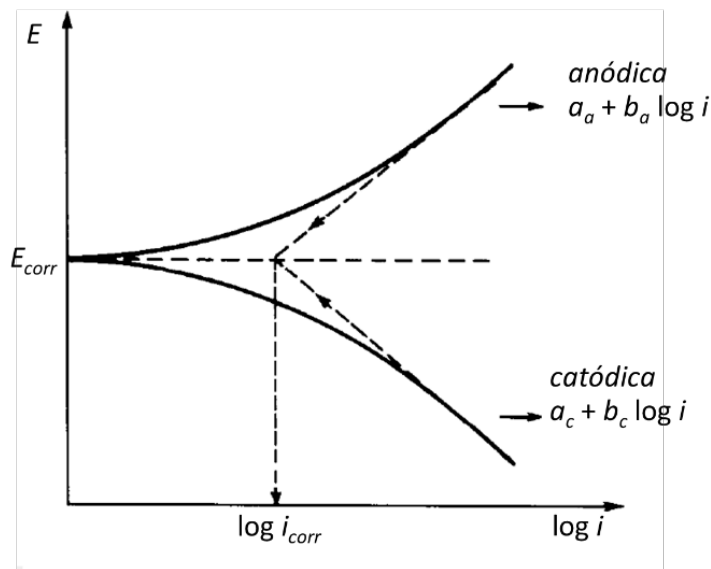
Sendo T_C a taxa de corrosão em milímetro por ano, j a densidade de corrente de corrosão em mA.cm^{-2} , A a massa atômica do metal corroído, n o número de mols de elétrons transferidos e ρ a massa específica do metal em g.cm^{-3} .

A densidade de corrente de corrosão pode ser determinada pelo ensaio de polarização. Esse ensaio se baseia no fato de que todo metal imerso em uma solução de eletrólito tem um determinado potencial (E) e, caso seja aplicada uma corrente (i) nesse eletrodo, o potencial variará e novo valor (E') dependerá da corrente aplicada.

A diferença entre esses dois potenciais é denominada sobrepotencial (η). Os ensaios de polarização são, portanto, uma varredura de tensão por corrente aplicada em um metal imerso em uma solução. A corrente de corrosão pode ser extraída desse ensaio através da equação de Tafel, conforme descrito na Equação 13 e Figura 3. A corrente de corrosão (i_{corr}) corresponde ao ponto no qual a extrapolação das retas anódicas e catódicas da equação de Tafel (com coeficientes linear e angular equivalentes a e b , respectivamente) se cruzam no potencial de corrosão (E_{corr}).

$$\eta = E' - E = a + b \log i \quad (\text{Equação 13})$$

Figura 3: Representação gráfica das curvas de Tafel.



Fonte: Gentil (1996)

Outro ensaio que tem sido utilizado nos estudos de corrosão é a espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS (do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Essa técnica tem a vantagem, em relação às técnicas de corrente ou potencial contínuo, de identificar os vários processos eletroquímicos que podem ocorrer na interface entre meio corrosivo e superfície metálica (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica que se baseia no fato de que, quando um potencial alternado (na forma de onda senoidal com uma dada amplitude V_0 , frequência f em um determinado tempo t) é aplicado a um circuito, a corrente resultante é também alternada, com amplitude I_0 . A corrente pode estar em fase ou fora de fase (por uma dada quantidade denominada de ângulo de fase θ) com

o sinal de potencial aplicado, o que depende dos componentes do circuito envolvido, tais como resistores e capacitores. A impedância, Z , é a capacidade de um circuito de se opor à passagem de corrente alternada a partir da aplicação do potencial alternado, conforme Equação 14.

$$Z = \frac{V_0 \sin(2\pi ft)}{I_0 \sin(2\pi ft + \theta)} \quad (\text{Equação 14})$$

A impedância é uma grandeza vetorial, sendo composta tanto de uma magnitude quanto de uma direção, sendo possível expressá-la segundo a função complexa apresentada na Equação 15.

$$Z = Z' + jZ'' \quad (\text{Equação 15})$$

Sendo Z' a parcela real, Z'' a parcela imaginária e $j = \sqrt{-1}$.

Se um potencial alternado é aplicado através de um resistor puro, a corrente alternada resultante está em fase com o potencial aplicado para todas as frequências. Neste caso, a magnitude da impedância é igual ao valor da resistência e a fase θ é nula para todas as frequências.

Se um potencial alternado é aplicado através de um capacitor puro, a corrente resultante está deslocada em uma fase θ equivalente a $-\pi/2$ em relação ao potencial aplicado. Neste caso, a magnitude da impedância depende da frequência de onda aplicada e da capacitância C do capacitor e é dada pela Equação 16.

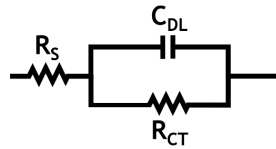
$$Z = (2\pi fC)^{-1} \quad (\text{Equação 16})$$

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica consistem na aplicação de um potencial alternado com uma dada amplitude em uma varredura dentro de uma faixa de frequências. Como resultado, pode-se obter a impedância (magnitude, parcela real, parcela imaginária) e o ângulo de fase para cada ponto medido, por exemplo (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

Os dados obtidos a partir de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser analisados segundo circuitos elétricos equivalentes, que buscam modelar os processos eletroquímicos no sistema analisado. Para o caso de um metal submetido a uma solução eletrolítica, um possível circuito elétrico

equivalente é mostrado na Figura 4, conhecido como circuito de Randles (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

Figura 4: Circuito de Randles

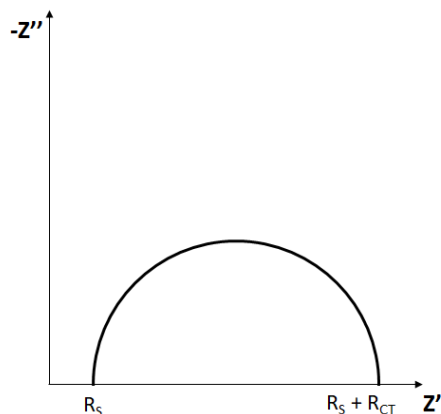


Fonte: O autor.

Nesse circuito, R_s é a resistência da solução, os parâmetros C_{DL} e R_{CT} representam, respectivamente, a capacitância e resistência à transferência de carga na interface metal / eletrólito. Valores mais altos de resistência à transferência de carga indicam maior resistência à corrosão do metal no eletrólito sob investigação.

Os dados obtidos pelo ensaio de EIS podem ser representados um diagrama conhecido por gráfico de Nyquist, conforme apresentado na Figura 5 (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

Figura 5: Curva de Nyquist típica.



Fonte: O autor.

Nesse tipo de gráfico, as parcelas imaginárias da impedância medidas em diferentes frequências são colocadas no eixo vertical, enquanto que as parcelas reais correspondentes são dispostas no eixo horizontal. Para o caso de um sistema modelado segundo o circuito de Randles, o gráfico resultante é um semicírculo com a resistência de transferência de carga como seu diâmetro. A primeira interceptação no eixo real corresponde à resistência da solução R_s e ocorre para os pontos obtidos em alta frequência. A segunda interceptação no eixo real, por sua vez, corresponde à resistência total ($R_s + R_{CT}$) e ocorre em baixa frequência. Portanto, subtraindo a

interceptação de baixa frequência da interceptação de alta frequência, tem-se o valor da resistência de transferência de carga, que pode então ser usada para inferir a taxa de corrosão.

2.3 MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

Uma vez compreendido como ocorre a fenômeno de corrosão, é razoável pressupor que sua mitigação passa por retardar alguma das etapas envolvidas. De fato, as estratégias de mitigação de corrosão englobam, de alguma forma, o retardo da reação de oxidação ou redução ou dificultam a transferência de elétrons e íons envolvidos.

Os métodos de proteção contra corrosão podem ser divididos e exemplificados conforme a seguir (GENTIL, 1996):

- Modificação do ambiente corrosivo
 - adição de inibidores de corrosão;
 - desaeração do fluido;
 - remoção de umidade.
- Modificação do metal
 - adição de elementos de liga;
 - aumento da pureza.
- Modificação da interface metal – meio corrosivo
 - revestimentos inorgânicos (esmaltes, cimento);
 - revestimentos metálicos;
 - revestimentos orgânicos (tintas, resinas, polímeros);
 - proteção catódica.

A eficiência de proteção contra corrosão, P, pode ser expressa pela Equação 17.

$$P = \frac{T_{C,b} - T_{C,i}}{T_{C,b}} 100\% \quad (\text{Equação 17})$$

sendo $T_{C,b}$ a taxa de corrosão do metal sem aplicação de proteção e $T_{C,i}$ a taxa de corrosão do metal com aplicação de proteção (SKOTHEIM; ELSERBAUMER; REYNOLDS, 1998).

Usando o diagrama de Pourbaix (Figura 2), pode-se observar que o ferro (e, por consequência, o aço carbono) pode ser protegido de corrosão em meio aquoso usando as seguintes técnicas:

- Uso de inibidores: o meio corrosivo (eletrólito) pode se tornar mais alcalino através da inserção de um inibidor (do ponto A para 1);
- Proteção anódica: alteração do potencial do metal para a direção mais positiva pela aplicação de uma tensão externa (do ponto A para 2);
- Proteção catódica: pela aplicação de potencial na direção negativa, por exemplo usando revestimento de zinco na superfície do aço carbono (do ponto A para 3).

Na indústria de óleo e gás, dentro do segmento de refino, é comum a utilização de inibidores como medida de mitigação de corrosão principalmente em ambientes corrosivos caracterizados pela presença de água líquida com cloretos (NACE INTERNACIONAL, 2009). Esses inibidores são dosados de forma contínua na corrente de processo, com concentração da ordem de dezenas ou centenas de miligramas de inibidor por litro da corrente de processo (TIU; ADVINCULA, 2015).

Quando a corrosão é uniforme, os materiais podem ser classificados em três grupos de acordo com a sua taxa de corrosão e aplicação (REVIE; UHLIG, 2008):

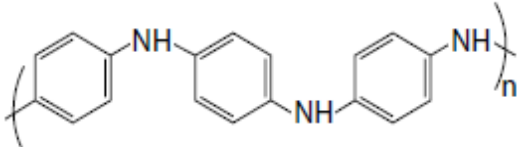
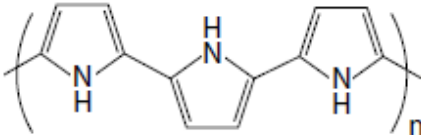
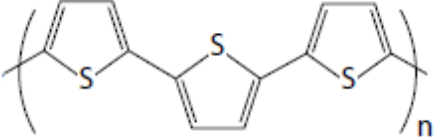
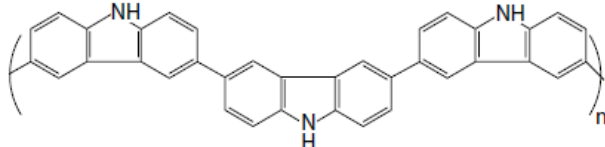
- Grupo A (satisfatório): taxa de corrosão menor do que $0,15 \text{ mm.ano}^{-1}$. Materiais com boa resistência à corrosão e aplicáveis em partes críticas (sede de válvulas, eixo de bombas, impelidores, molas).
- Grupo B (tolerável): taxa de corrosão entre $0,15$ e $1,5 \text{ mm.ano}^{-1}$. Materiais aplicáveis se uma taxa de corrosão mais elevada é tolerável (tanques, tubulação).
- Grupo C (não tolerável): taxa de corrosão acima de $1,5 \text{ mm.ano}^{-1}$.

2.4 POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros condutores são materiais que associam as propriedades típicas de polímeros, tais como leveza, flexibilidade e facilidade de síntese e processamento,

com o fato de terem condutividade elétrica superior aos polímeros tradicionais. Na Tabela 2 são apresentados os principais polímeros condutores estudados e a ordem de grandeza de suas condutividades elétricas.


Tabela 2: Principais polímeros condutores

Polímero Conductor	Estrutura Química - forma neutra	Condutividade elétrica - forma dopada ($S.cm^{-1}$)
Polianilina (PAni)		$10 - 10^3$
Polipirrol (PPy)		$10^2 - 10^3$
Politiofeno (PTh)		10^2
Policarbazol (PCz)		10^{-4}

Fonte: Deshpande e Sazou (2016)

Na Tabela 3 é apresentado um comparativo dessa condutividade elétrica com outros materiais. É notório que a condutividade elétrica de polímeros condutores é superior à condutividade de polímeros tradicionais (por exemplo, polietileno) e de cerâmicos (por exemplo, óxido de alumínio) e é semelhante à condutividade de semicondutores inorgânicos, tais como silício e germânio.

Tabela 3: Condutividade elétrica de materiais

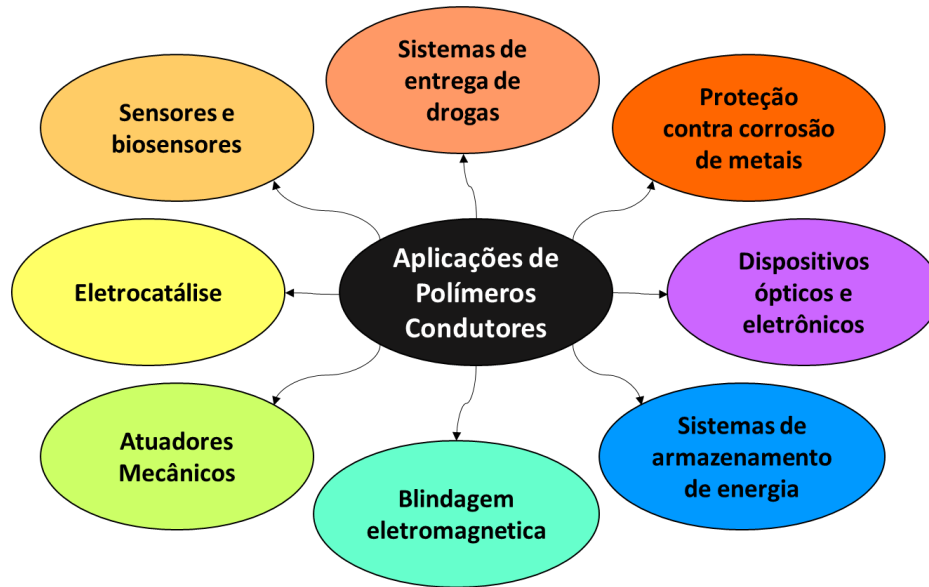
Material	Condutividade elétrica (S cm ⁻¹)	
Prata	6,8.10 ⁵	
Cobre	6,0.10 ⁵	
Ferro	1,0.10 ⁵	
Aço carbono	0,6.10 ⁵	
Polianilina	10 - 10 ³	
Polipirrol	10 ² - 10 ³	
Politiofeno	10 ²	
Germânio	2,2.10 ⁻²	
Policarbazol	10 ⁻⁴	
Silício	4.10 ⁻⁶	
Óxido de alumínio	<10 ⁻¹⁵	
Poliestireno	<10 ⁻¹⁶	
Polietileno	10 ⁻¹⁷ - 10 ⁻¹⁹	

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012) e Deshpande e Sazou (2016)

A descoberta dos polímeros condutores é associada ao trabalho disruptivo de Hideki Shirakawa no final da década de 1970 (DESHPANDE; SAZOU, 2016). Shirakawa relatou que quando filmes de poliacetileno eram expostos a substâncias halogenadas, como cloro, bromo ou iodo, ocorria a absorção do halogênio e a condutividade do material aumentava acentuadamente (mais de sete ordens de magnitude no caso do iodo), formando filmes prateados (SHIRAKAWA *et al.*, 1977). Nas duas últimas décadas e, em especial, nos últimos anos, o número de publicações científicas atreladas a esse tipo de material tem apresentado uma elevação significativa em virtude do seu vasto campo de aplicação. PANi, PPy e Pth e seus derivados são os polímeros condutores de maior interesse nos estudos publicados (DESHPANDE; SAZOU, 2016). O poliacetileno, embora sendo o primeiro polímero condutor descoberto, tem aplicação limitada devido sua instabilidade.

A Figura 6 mostra o vasto campo de aplicação de polímeros condutores.

Figura 6: Aplicações de polímeros condutores



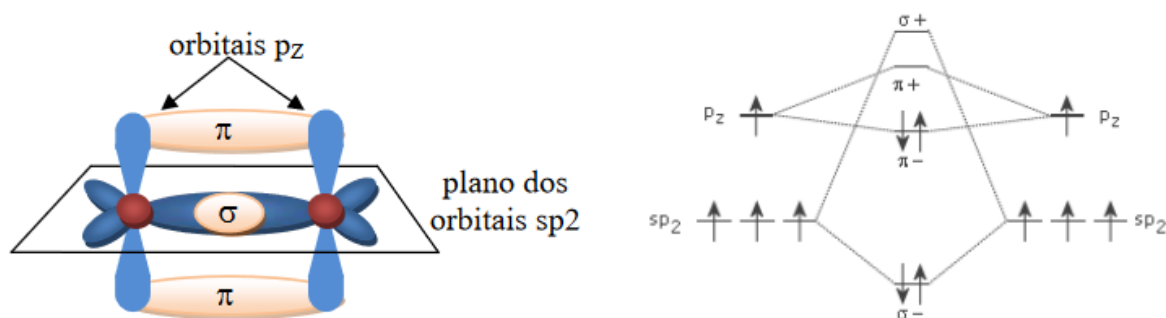
Fonte: O autor.

As propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros condutores são exploradas em dispositivos eletrocromáticos (ZHANG *et al.*, 2019), OLEDs (HAN *et al.*, 2019) e blindagem eletromagnética (MARUTHI; FAISAL; RAGHAVENDRA, 2021). As propriedades elétricas associadas à reversibilidade dos estados oxidado e reduzido desses materiais também favoreceram a aplicação em sistemas de armazenamento de energia (BACH-TOLEDO *et al.*, 2020) e eletrocatalise (GHOSH; DAS; MOSQUERA, 2020). Outra ampla gama de aplicações, como sensores, biosensores (REHMAN; ZENG, 2020) e sistemas de entrega controlada de drogas (PUIGGALI-JOU; VALLE; ALEMAN, 2019), também é baseada nas características de oxidação / redução desses materiais. Polímeros condutores também têm sido estudados como atuadores mecânicos, sendo aplicados como músculos artificiais (MIRVAKILI; HUNTER, 2018). Além disso, têm sido usados em processos de separação baseado em membrana como para o tratamento de água (TAGHIZADEH *et al.*, 2020). Por fim, são utilizados como revestimentos para proteção contra corrosão de materiais metálicos (DESHPANDE; SAZOU, 2016; UMOREN; SOLOMON, 2019).

Os polímeros condutores se distinguem por conter, em sua cadeia polimérica, uma alternância entre ligações simples (tipo σ) e duplas (tipo π). Essas ligações químicas alternadas são denominadas ligações conjugadas. Dessa forma, polímeros condutores também são conhecidos por polímeros conjugados.

O entendimento das ligações conjugadas permite iniciar a compreensão da condutividade elétrica de polímeros condutores. A Figura 7 mostra uma representação esquemática dessas ligações. Em uma estrutura conjugada, cada átomo de carbono está na hibridização tipo sp^2 e, portanto, faz três ligações σ e uma ligação π .

Figura 7: Esquema da formação das ligações σ e π através de dois átomos de carbono com hibridização sp^2 .

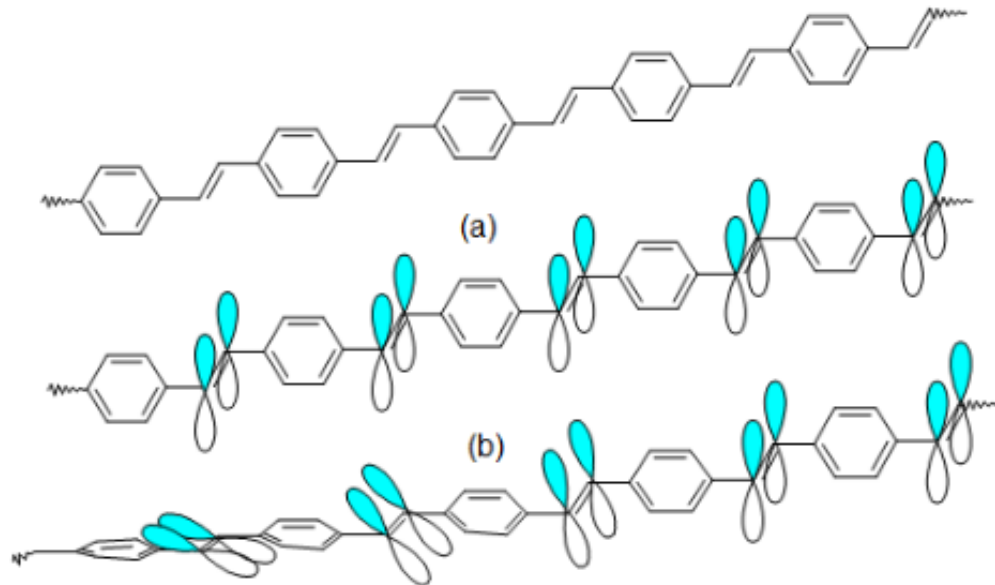


Fonte: Deichmann (2010)

As ligações π são mais fracas que as σ devido à menor sobreposição dos orbitais atômicos (OA) do tipo p em comparação aos OA do tipo s, durante a formação dos respectivos orbitais moleculares (OM) π e σ . No caso da formação da ligação do tipo π a sobreposição dos orbitais p ocorre lateralmente, enquanto que, naquela do tipo σ , a sobreposição ocorre no eixo internuclear. Conforme mostrado na Figura 7, a diferença de energia entre os OM ligante (π) e antiligante (π^*) em uma ligação π é inferior àquela da ligação σ e, por essa razão, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ precisam de menos energia para ocorrer em comparação com as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$. O orbital molecular ocupado de maior energia é denominado HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*). O orbital molecular desocupado de menor energia, por sua vez, é chamado de LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença de energia entre HOMO e LUMO é conhecida como *gap*. Em compostos contendo somente ligações do tipo σ (onde o HOMO = σ e LUMO = σ^*) o *gap* será grande, mas nos compostos contendo ligações π (onde o HOMO = π e LUMO = π^*), tais como os polímeros conjugados, o *gap* será menor e dependerá de como essas ligações estiverem dispostas. Como a condução elétrica envolve a mobilidade de elétrons entre níveis energéticos, quanto menor o *gap*, mais facilitado será esse processo. Tomando-se uma molécula de um polímero condutor qualquer, pode-se imaginar que o sistema π -conjugado se estenderia infinitamente, sendo que o elétron estaria livre para trafegar por toda a extensão da conjugação (Figura 8a). No entanto,

essa conjugação é interrompida devido a torções existentes nas ligações químicas entre os segmentos π -conjugados (Figura 8b). Essas torções são ocasionadas por impedimentos estéricos e distorções de Peierls, que tiram a macromolécula da geometria planar (DEICHMANN, 2010).

Figura 8: Esquema de um sistema π -conjugado ideal (a) e real (b) para um sistema polivinileno-fenileno. Não foram mostrados todos os orbitais π para facilitar a visualização.

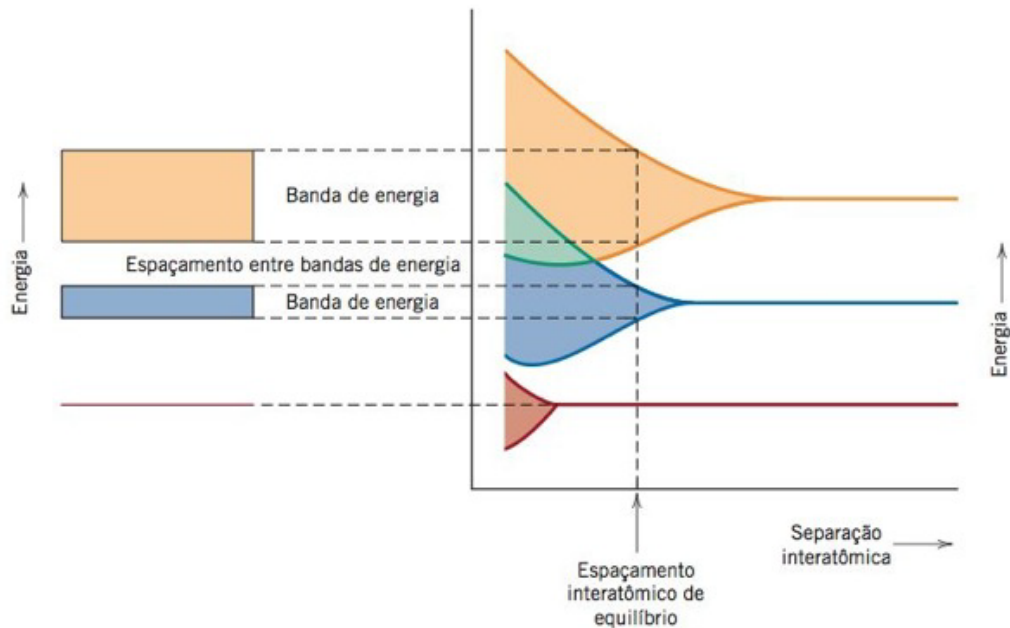


Fonte: Deichmann (2010)

2.4.1 Dopagem e mecanismo de condução elétrica em polímeros condutores

O mecanismo de condução elétrica de um material depende do número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução e pode ser descrito pela teoria de bandas de energia. Segundo essa teoria, em função da distância entre os átomos que constituem um determinado material, os elétrons são influenciados ou perturbados pelos elétrons e núcleos de átomos adjacentes. Essa influência é tal que, no sólido, cada estado atômico distinto pode ser dividido em uma série de estados eletrônicos espaçados, mas próximos entre si, formando bandas de energia. A extensão dessa divisão depende do espaçamento interatômico, conforme indicado na Figura 9. Na condição de equilíbrio, pode haver espaçamento entre bandas adjacentes, sendo que, normalmente, as energias dentro desses espaçamentos não estão disponíveis para a ocupação por elétrons (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Figura 9: Representação da geração de bandas de energia para uma material sólido a partir da interação existente entre os níveis energéticos de seus átomos constituintes na condição de espaçamento interatômico de equilíbrio.

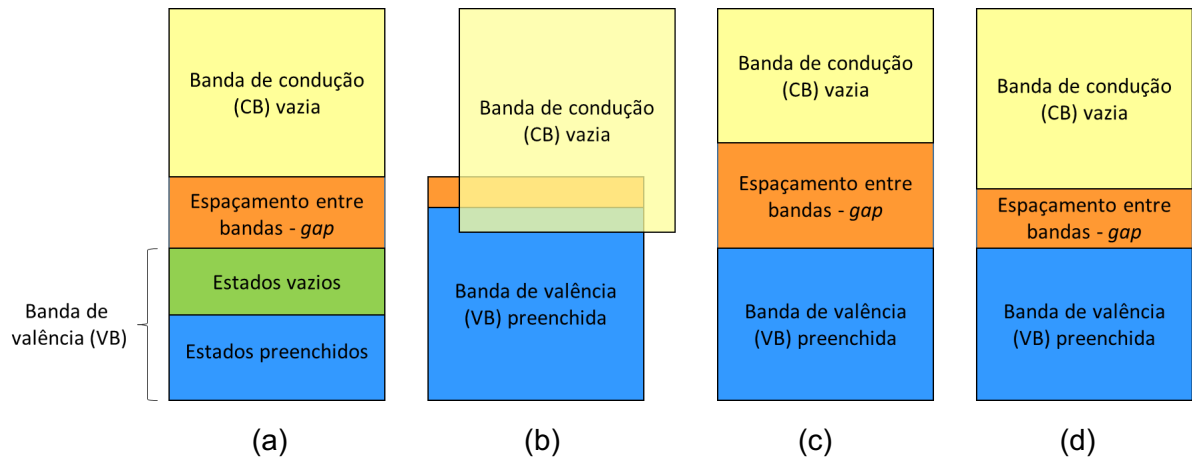


Fonte: Callister e Rethwisch (2012)

A condutividade elétrica de um material é consequência do arranjo das bandas eletrônicas mais externas e da maneira pela qual são preenchidas com elétrons. Essa propriedade é obtida justamente quando o elétron, estimulado por alguma fonte de energia externa, consegue se deslocar da banda preenchida mais externa (banda de valência) para uma banda vazia próxima (banda de condução) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Existem quatro tipos de estruturas de bandas, conforme indicado na Figura 10.

Figura 10: Estruturas possíveis de bandas eletrônicas nos sólidos a 0 K.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012)

Na primeira estrutura (Figura 10a), a banda de valência está apenas parcialmente preenchida e existem estados eletrônicos vazios acima e adjacentes ao estado preenchido. É característico de metais, dentre os quais o cobre. Na segunda estrutura (Figura 10b), existe uma superposição das bandas de valência e de condução. É típico de metais, dentre os quais o magnésio. Na terceira estrutura (Figura 10c), as bandas de valência e de condução estão separadas com um espaçamento relativamente grande (>2 eV) – chamado de *gap* - e é característica de materiais isolantes. Em função do *gap* ser uma região indisponível para a localização do elétron, a sua movimentação da camada de valência para a camada de condução torna-se dificultada e, portanto, a condutividade elétrica decresce. A quarta estrutura (Figura 10d) é característica de semicondutores e se diferencia da terceira somente pelo fato do espaçamento das bandas ser relativamente estreito (<2 eV) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

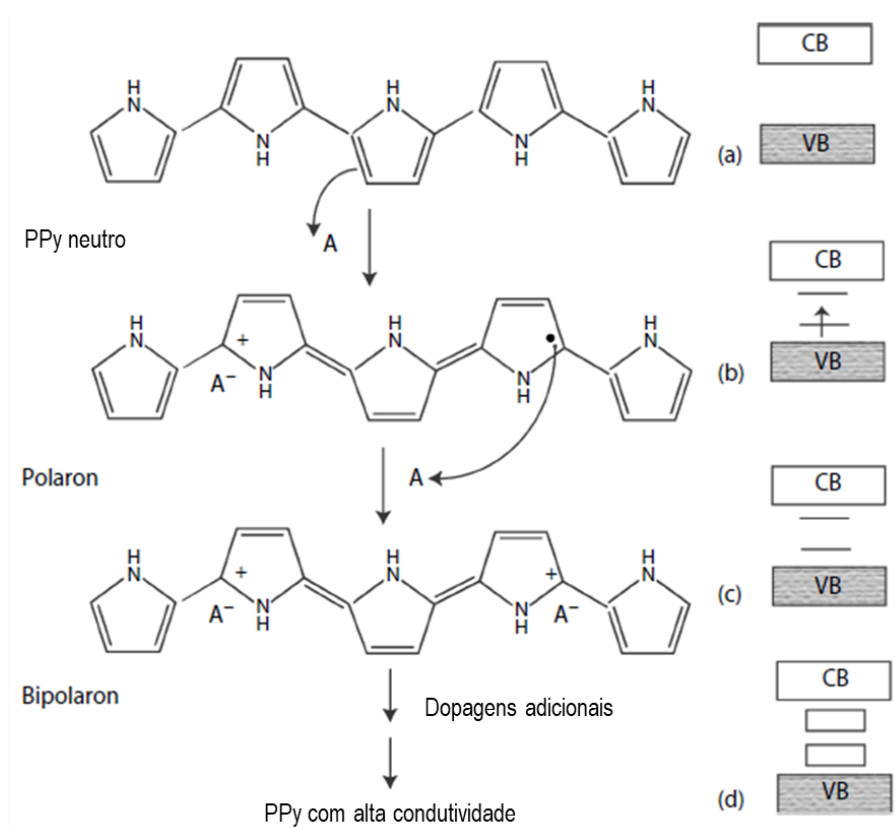
Para o caso de polímeros condutores, o processo de dopagem é essencial para se obter a boa condutividade elétrica desses materiais. De fato, polímeros condutores têm características isolantes em seu estado neutro, enquanto que apresentam condutividade elétrica quando se encontram no estado dopado (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

Por dopagem em polímeros condutores, entende-se o processo de oxidação / redução química da cadeia polimérica. A oxidação envolve a remoção de elétrons da camada de valência e a presença de cargas na camada de condução do material e é

chamada de dopagem do tipo p. Por outro lado, a redução dos polímeros condutores envolve a adição de elétrons na camada de condução do material e é denominada de dopagem do tipo n. O processo de dopagem é reversível, sendo que essa reversibilidade pode ser acionada por meios químico, eletroquímico ou por luz, a depender da finalidade do material. Dessa característica decorrem as principais aplicações dos polímeros condutores (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

A Figura 11 demonstra o efeito do processo de dopagem para a obtenção da condução elétrica no PPy.

Figura 11: Efeito do processo de dopagem na condutividade elétrica do PPy.



Fonte: Deshpande e Sazou (2016)

O polímero neutro tem uma banda de valência (VB) completa e uma banda de condução (CB) vazia, separadas por um *gap* (Figura 11a) e tem, portanto, um comportamento de isolante elétrico. Com o processo de dopagem e oxidação da cadeia polimérica, há a formação de um cátion radical denominado polaron, que corresponde à criação de um novo estado energético dentro do *gap*, como mostrado na Figura 11b. Uma nova dopagem do polímero condutor leva à formação de um bipolaron ou de dois polarons. A formação de um bipolaron (Figura 11c) envolve uma

distorção de rede e uma diminuição na energia e , portanto, é energeticamente mais favorável do que a formação de dois polarons. A estrutura bipolaron corresponde a novas bandas de energia localizadas dentro do *gap* original do polímero neutro. Dessa forma, com o processo de dopagem, a energia de *gap* aumenta, mas devido à sobreposição de bandas geradas pelos bipolarons (Figura 11d), o material polimérico pode atingir condutividades elétricas semelhantes às de materiais metálicos (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

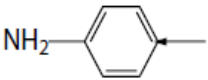
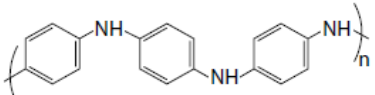
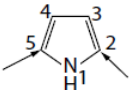
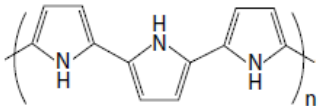
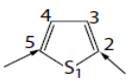
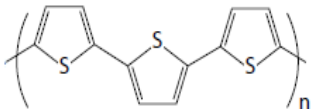
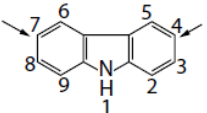
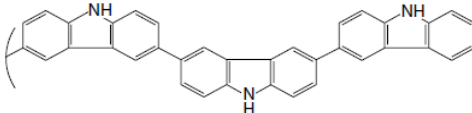
2.4.2 Métodos de síntese

A maioria dos métodos de síntese podem ser classificados em dois grupos: eletroquímica e química (DESHPANDE; SAZOU, 2016; AWUZIE, 2017). Em ambas as classes, a síntese do polímero condutor envolve a oxidação do monômero a um cátion radical (etapa de iniciação), uma sequência de reações nas quais ocorre o acoplamento do cátion radical com outra molécula de monômero (etapa de propagação da cadeia polimérica) e a reação entre dois cátions radicais, formando uma macromolécula (etapa de formação da cadeia polimérica). Em resumo, essas três etapas constituem o mecanismo de polimerização em cadeia. No item 2.5.1, esse mecanismo reacional para o caso do polipirrol será apresentado de forma detalhada.

Na síntese eletroquímica, há a aplicação de um potencial elétrico para que ocorra a etapa de iniciação da polimerização. A Tabela 4 apresenta valores típicos de potencial de oxidação dos principais monômeros. Já na síntese química, deve ser adicionado um oxidante químico para que haja a formação dos cátions radicais da etapa de iniciação da polimerização. A

Tabela 5 apresenta o potencial de oxidação vs eletrodo de referência SCE (eletrodo saturado de calomelano) dos principais agentes oxidantes utilizados em síntese química.

Tabela 4: Potencial de oxidação dos monômeros dos principais polímeros condutores.

Polímero Conductor	Posições preferenciais de ligação ^a	Potencial de Oxidação (V _{SCE}) ^b	Configuração molecular do polímero no estado reduzido
Polianilina (PAni)		0,9	
Polipirrol (PPy)		0,8	
Politiofeno (PTh)		1,6	
Polycarbazol (PCz)		1,2	

Legenda:

^a As posições preferenciais de ligação estão indicadas por setas. Correspondem à posição com maior densidade de elétron π nos cátions radicais formados a partir da oxidação dos monômeros.

^b Os potenciais de oxidação informados representam valores indicativos, considerando oxidação eletroquímica dos monômeros em acetonitrila e em soluções ácidas.

Fonte: Deshpande e Sazou (2016)

Tabela 5: Principais agentes oxidantes utilizados em síntese química

Oxidante	Potencial de Oxidação (V _{SCE}) ^a
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1,698
H ₂ O ₂	1,538
Ce(SO ₄) ₂	1,478
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,988
KIO ₃	0,848
FeCl ₃	0,528

Legenda: ^a Os potenciais de oxidação informados representam valores indicativos, considerando oxidação eletroquímica dos monômeros em acetonitrila e em soluções ácidas.

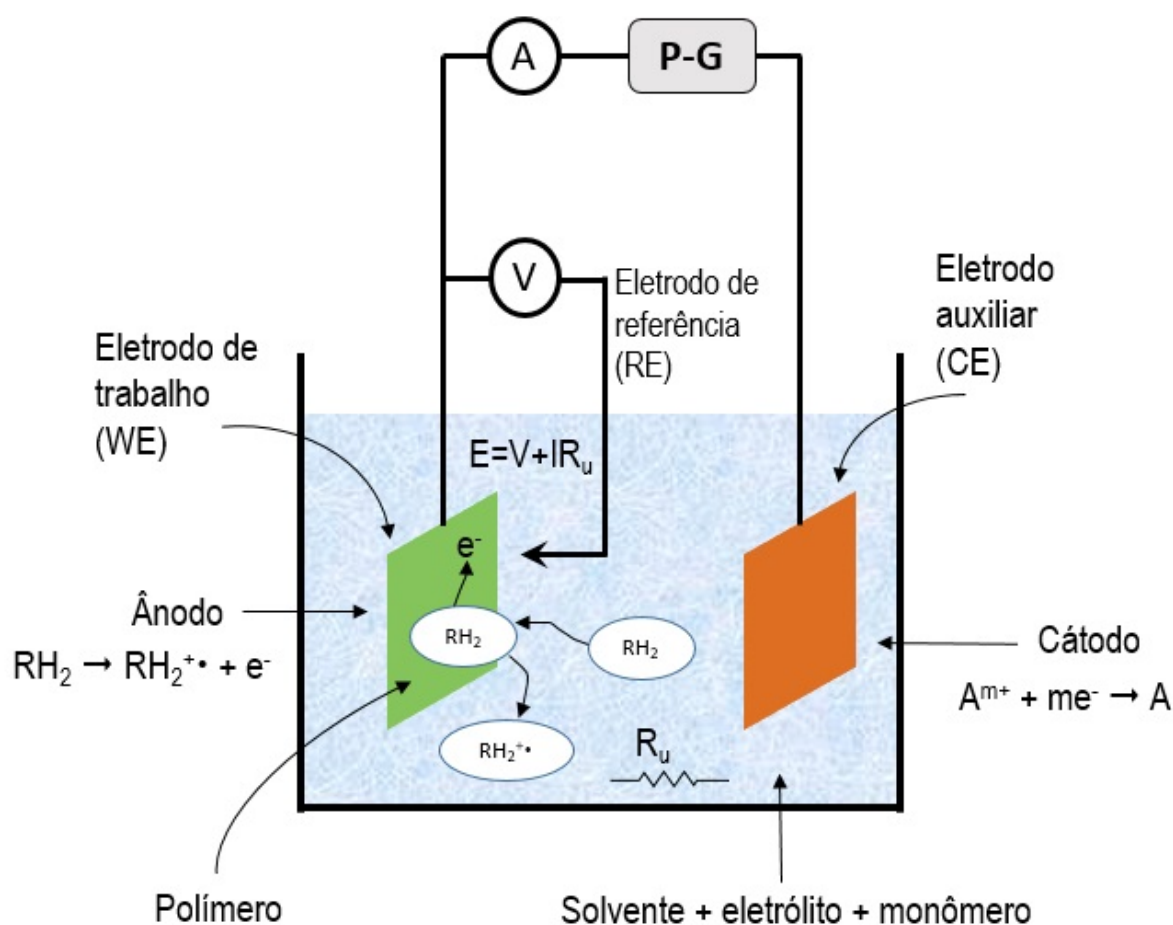
Fonte: Deshpande e Sazou (2016)

Outra diferença entre as sínteses eletroquímica e química reside na etapa de propagação da cadeia polimérica. Na síntese eletroquímica, o acoplamento radical-radical é mais provável de ocorrer devido à abundância de cátions radicais adjacentes à superfície do eletrodo na qual acontece a reação. Na síntese química, por sua vez, é mais provável que o cátion radical ataque uma molécula de monômero. Dessa forma, a síntese eletroquímica é mais susceptível a formar oligômeros e estruturas ramificadas (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

As vantagens da síntese eletroquímica frente à síntese química são: polimerização mais rápida, melhor adesão do filme polimérico ao substrato metálico, melhor controle da espessura e morfologia do filme pelos parâmetros eletroquímicos durante a síntese e menor probabilidade de contaminações. A desvantagem da síntese eletroquímica em relação à química reside na sua aplicação em estruturas de grande superfície (grande escala), situação na qual a síntese eletroquímica demandaria área de eletrodo inviável (DESHPANDE; SAZOU, 2016; UMOREN; SOLOMON, 2019). A síntese química possui a vantagem de permitir uma maior quantidade de polímero formado (PANG; ARSAD; AHMADIPOUR, 2021).

A síntese eletroquímica é normalmente realizada em uma célula de três eletrodos, conforme exemplificado na Figura 12. Os três eletrodos – eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e eletrodo auxiliar (CE) são ligados a um potenciostato / galvanostato.

Figura 12: Esquema de uma célula de três eletrodos utilizada na síntese eletroquímica de polímeros condutores.

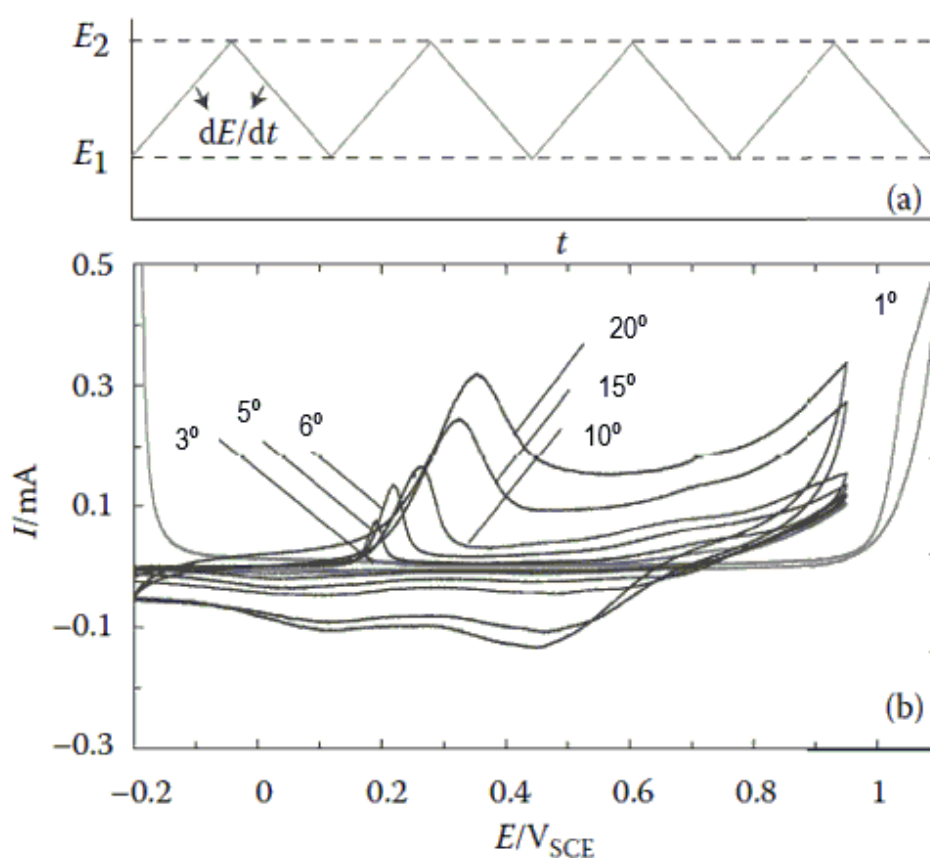


Fonte: Adaptado de Deshpande e Sazou (2016)

A síntese eletroquímica pode ser realizada por algumas técnicas, sendo mais comumente utilizadas a voltametria cíclica, a potenciostática e a galvanostática.

Na voltametria cíclica, o potencial é varrido entre dois valores, E1 e E2, em uma taxa fixa de variação do potencial no tempo. Partindo do valor de E1, o potencial é aumentado de acordo com a taxa fixa de varredura até atingir E2. Nesse ponto, a varredura é revertida e o potencial é reduzido de volta para E1 com a mesma taxa fixa de varredura. Esse padrão é repetido por n vezes, gerando um padrão de potencial aplicado conforme indicado na Figura 13a. Como resposta dessa técnica, se obtém o voltamograma cíclico (Figura 13b), uma curva de corrente por tensão para cada uma das n repetições realizadas. O monômero deve ser oxidado dentro da faixa compreendida entre E1 e E2, enquanto a eletrodissolução do eletrodo de trabalho deve ser evitada, se possível (DESHPANDE; SAZOU, 2016). Essa técnica é normalmente utilizada para estudar mecanismos de reação (IROH *et al.*, 2003).

Figura 13: Exemplo de voltametria cíclica: (a) padrão triangular de potencial aplicado no tempo; (b) exemplo de um voltamograma cíclico.



Fonte: Deshpande e Sazou (2016)

Na técnica potenciostática, a reação de polimerização se dá pela aplicação de um potencial, ou seja, o potencial é mantido controlado durante o período da eletrodeposição. A resposta obtida é uma curva de corrente por tempo. No caso de utilização de eletrodo de trabalho de metais oxidáveis (tais como ferro e aço), a curva corrente vs tempo apresenta um patamar inicial associado à eletrodissolução do metal até a sua passivação e, depois, observa-se um aumento da corrente com o tempo à medida que o filme de polímero condutor se forma sobre a superfície do metal. Para tempos mais elevados, a corrente volta a diminuir devido à redução da condutividade do filme depositado em função do aumento de sua espessura (DESHPANDE; SAZOU, 2016). Essa técnica é usada para controlar a reatividade das espécies eletroquímicas (IROH *et al.*, 2003).

Por sua vez, na técnica galvanostática, a reação de polimerização se dá pela aplicação de uma corrente, ou seja, a corrente é mantida controlada durante o período da eletrodeposição. A resposta obtida é uma curva de potencial por tempo (DESHPANDE; SAZOU, 2016). Essa técnica permite um controle eficiente das propriedades dos revestimentos, incluindo massa molecular e espessura dos filmes (IROH *et al.*, 2003).

No método de síntese química, existe uma variedade de técnicas, tais como a polimerização convencional, polimerização em emulsão e polimerização enzimática.

Na polimerização química convencional, o agente oxidante, além de ser o iniciador da polimerização, pode atuar também como dopante. Comumente se utilizam o cloreto férrico ou o persulfato de amônio (SANTIN, 2011).

Na polimerização em emulsão, além do monômero e do agente oxidante, são utilizados surfactantes. Essas substâncias agem como emulsificantes, gerando micelas que controlam o tamanho e forma do polímero formado. Ao mesmo tempo, esses surfactantes atuam como dopante, fornecendo contra-íons para a cadeia do polímero condutor (SANTIN, 2011).

Na polimerização enzimática, as reações de polimerização são catalisadas por enzimas. Em geral, é um processo que se caracteriza por ser ambientalmente amigável e bastante seletivo, permitindo, assim, a obtenção de macromoléculas com propriedades diferenciadas e de maior valor agregado (ALBUQUERQUE *et al.*, 2014).

2.5 POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS À PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

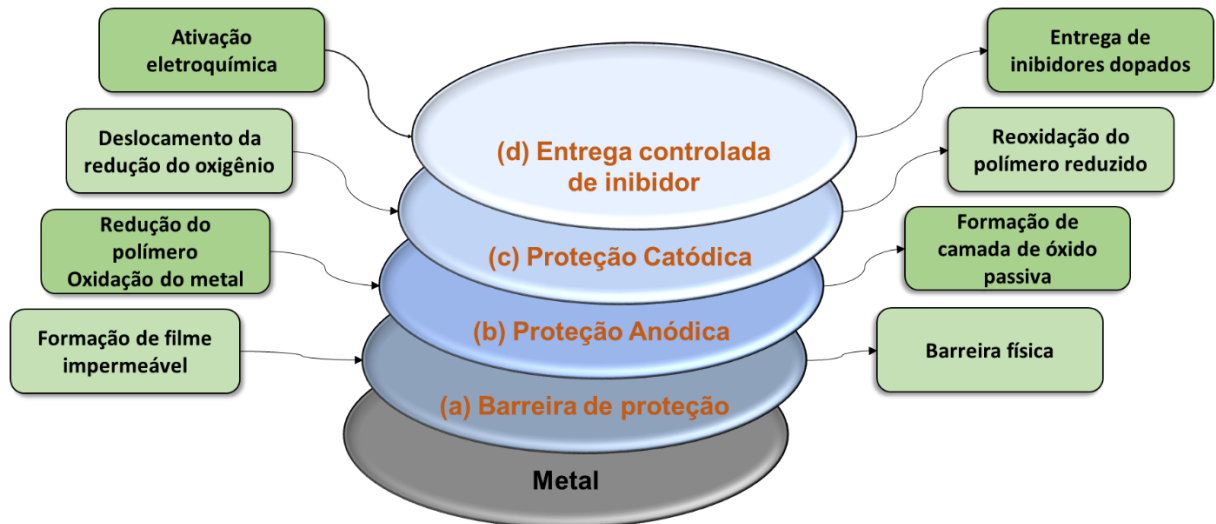
Em função de suas propriedades únicas, que associam características típicas de polímeros com as de metais, os polímeros condutores têm sido estudados para uma diversa gama de aplicações. Na área de proteção contra corrosão, revestimentos a base de metais pesados, como o cromo, foram bastante utilizados devido sua versatilidade. Porém, há um aumento em regulamentações contrárias à utilização de cromo em virtude de seus efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Nesse cenário, e levando as características *ecofriendly* dos polímeros condutores, o desenvolvimento de tecnologias empregando esse tipo de material para a proteção contra corrosão de metais está em pleno desenvolvimento (DESHPANDE; SAZOU, 2016).

Na área de proteção contra corrosão, DeBerry foi o pioneiro a reportar a possibilidade o uso de polímeros condutores para essa finalidade, ao verificar que um revestimento de polianilina protegia o aço inoxidável da série 400 contra corrosão em ambiente ácido (DEBERRY, 1985). A partir de então, vários estudos científicos vêm sendo publicados sobre a aplicação de polímeros condutores, principalmente polianilina e polipirrol, na forma de revestimentos, para a proteção contra corrosão de metais em diversos ambientes corrosivos (DESHPANDE *et al.*, 2014; UMOREN; SOLOMON, 2019; ZADEH *et al.*, 2021).

Apesar do grande número de estudos da aplicação de polímeros condutores na proteção contra corrosão, o entendimento preciso do mecanismo pelo qual esse tipo de material atua é ainda limitado. O mecanismo de proteção parece depender de vários fatores, incluindo o tipo de polímero condutor, sua síntese e o tipo de metal. De forma geral, o mecanismo de proteção é mais complexo do que o de revestimentos orgânicos convencionais, os quais atuam exclusivamente como barreiras físicas, aumentando a resistência à difusão de espécies corrosivas até a superfície metálica (DESHPANDE; SAZOU, 2016). Polímeros condutores podem prover proteção contra corrosão por diversos mecanismos (DESHPANDE; SAZOU, 2016; UMOREN; SOLOMON, 2019), sendo algum deles representados esquematicamente pela Figura 14: (a) como barreira física, (b) como proteção anódica, por deslocar o potencial de corrosão para valores mais positivos ao ocorrer a redução do polímero contribuindo

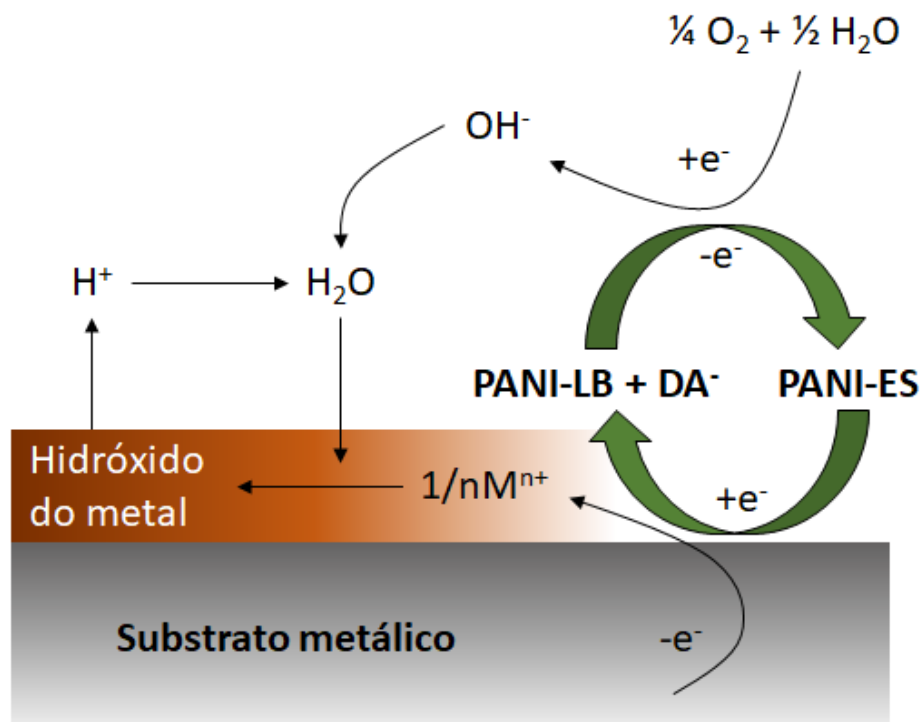
para a formação de uma camada passivadora (Figura 15), (c) como proteção catódica, pelo deslocamento da redução do oxigênio, levando à reoxidação do polímero (Figura 15), (d) pela liberação inteligente de ânions inibidores de corrosão dopados no polímero.

Figura 14: Mecanismos possíveis de atuação de polímeros condutores na proteção contra corrosão de metais.



Fonte: Adaptado de Deshpande e Sazou (2016).

Figura 15: Mecanismo no qual polianilina (PANI) induz o crescimento de um filme de óxido na superfície do metal, tornando-o passivo. PANI-ES = polianilina no estado esmeraldina; PANI-LB = polianilina no estado leucoesmeraldina; DA⁻ = ânion dopante; M = substrato metálico.



Fonte: Adaptado de Umoren e Solomon (2019).

Para a aplicação em revestimentos contra corrosão, a maior parte dos estudos utiliza-se do método de polimerização eletroquímica. O motivo dessa preferência reside no fato do método químico ser mais lento e com maior probabilidade de contaminação, uma vez que necessita de uma etapa adicional de separação do meio reacional quando comparado ao eletroquímico. Além disso, o método eletroquímico tem a vantagem de permitir um melhor controle da síntese e, por consequência, das propriedades do material sintetizado (UMOREN; SOLOMON, 2019). Por esse motivo, o método eletroquímico será utilizado no presente trabalho, através da técnica galvanostática, que permite um controle eficiente das propriedades dos revestimentos.

Para metais ativos e sujeitos à corrosão, tais como aço carbono e alumínio, há uma competição entre a oxidação do monômero e do metal durante a eletrodeposição de revestimentos de polímeros condutores, o que podem gerar situações de não deposição, formação de poucos centros conglomerados, formação de revestimento poroso e com baixa adesão. O pré-tratamento da superfície metálica e a otimização das condições de síntese são alguns dos passos dados para alcançar o sucesso da eletrodeposição nessa condição. Algumas das medidas adotadas por cientistas de corrosão para melhorar a propriedade de adesão do filme PPy incluem o uso de promotores de adesão, como ácidos fosfônicos funcionalizados, silanos e tióis durante a eletrossíntese e tratamento prévio da superfície metálica com HNO_3 (UMOREN; SOLOMON, 2019).

2.5.1 Polipirrol

Dentre os polímeros condutores, o polipirrol (PPy) tem apresentado crescente interesse ao longo dos anos por ser facilmente sintetizado por rotas química ou eletroquímica, por ser estável em temperatura ambiente e por apresentar baixa toxicidade, além das demais propriedades características de polímeros condutores.

A história do desenvolvimento do polipirrol se iniciou em 1915, quando Angelo Angeli, como parte de pesquisas mais gerais sobre a química de pirróis e indóis, estudou o tratamento de pirrol com misturas de peróxido de hidrogênio e ácido acético. Angeli relatou que a exposição do heterociclo a essas condições de oxidação resultou na formação de um precipitado preto que foi chamado de "*black pirrol*". Em 1968, a

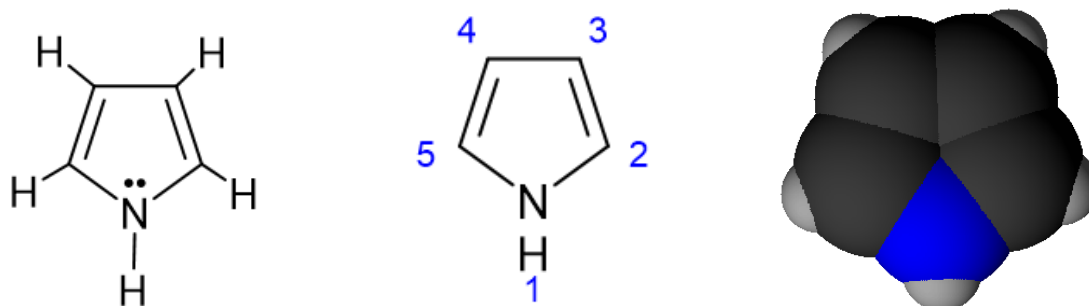
Universidade de Parma na Itália fundou o Instituto de Química Orgânica, no qual foram desenvolvidas pesquisas a partir do trabalho anterior de Angeli. Como resultado dessas pesquisas, Atílio Dall'Olio obteve um material polimérico por eletrólise, representando assim o primeiro exemplo de um polipirrol eletropolimerizado. Em 1975, Gian Piero Gardini, que também era pesquisador dessa Universidade, atuou como cientista visitante no Laboratório de Pesquisa da IBM, na Califórnia. Durante essas visitas, Gardini começou a trabalhar com Arthur Diaz. Diaz estava encarregado pela IBM de desenvolver um novo projeto de impacto significativo na área de eletroquímica e tinha interesse em modificar as superfícies de eletrodos com aplicação de filmes finos. Os polímeros condutores estavam sendo descobertos nessa época e Diaz considerava o uso de tais materiais para sua aplicação, mas não tinha certeza de como fazer com poliacetileno. Foi neste ponto, que Gardini mencionou a Diaz sobre o trabalho de polipirrol desenvolvido em Parma. A partir dessa integração, Diaz foi capaz de realizar a eletropolimerização de pirrol sob condições controladas, permitindo a geração de filme fortemente aderido na superfície do eletrodo. Embora Diaz não tenha sido o primeiro a relatar a eletropolimerização do polipirrol, foi quem otimizou esse processo em termos de qualidade e reprodutibilidade, impulsionando os estudos sobre esse material (RASMUSSEN, 2015).

O polipirrol tem sua coloração alterada de amarelo, passando por azul até preto, com o aumento do grau de oxidação. A estabilidade de filmes dopados de PPy em condições ambiente é relativamente elevada, sendo que sua degradação ocorre somente acima de 150 a 300 °C (a depender do dopante) (VERNITSKAYA; EFIMOVET, 1997). As propriedades mecânicas de filmes de PPy estão relacionadas com sua estrutura e são dependentes do método e das condições de síntese. Essas propriedades mecânicas são particularmente importantes em aplicações anticorrosivas nas quais o revestimento polimérico se encontra entre o meio corrosivo (em movimento) e o substrato metálico (fixo), situação em que o mecanismo de corrosão-erosão pode estar presente (HERRASTI *et al.*, 2004). Filmes dopados de PPy tem massa específica variando entre 1,3 e 1,4 g.cm⁻³, calor específico entre 0,9 e 1,1 J.g⁻¹.K⁻¹ e condutividade térmica entre 0,7 e 1,1 W.m⁻¹.K⁻¹ (LUNN *et al.*, 1994).

O polipirrol é obtido a partir da polimerização do monômero pirrol, um composto orgânico heterocíclico aromático insaturado com anéis 4 átomos de carbono, com

fórmula molecular C_4H_5N , conforme indicado na Figura 16, e que tem aparência amarelada (HARREUS, 2012).

Figura 16: Representação da fórmula molecular do pirrol



Fonte: O autor.

A reação de polimerização do PPy é irreversível. O mecanismo de reação proposto é o acoplamento oxidativo de moléculas de monômero (VERNITSKAYA; EFIMOVET, 1997; IROH *et al.*, 2003), conforme descrito na Figura 17.

Figura 17: Mecanismo de reação da polimerização do polipirrol.

(continua)

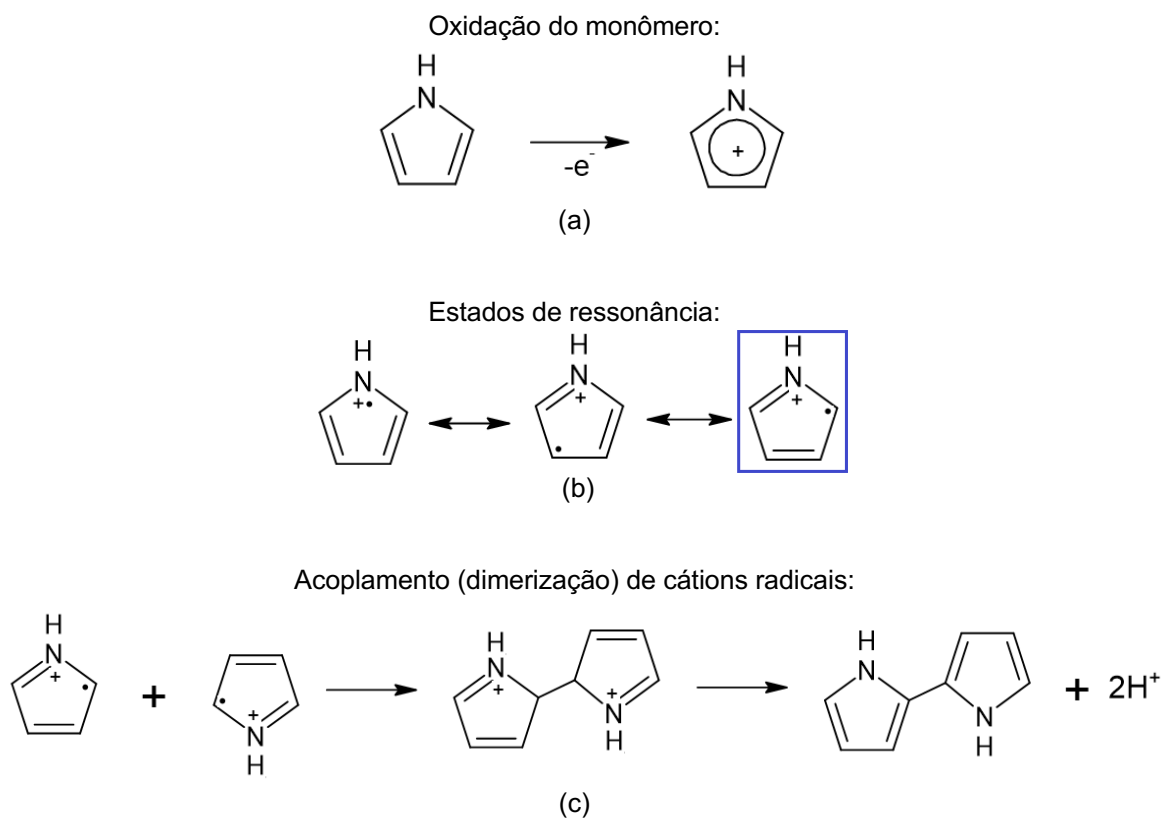
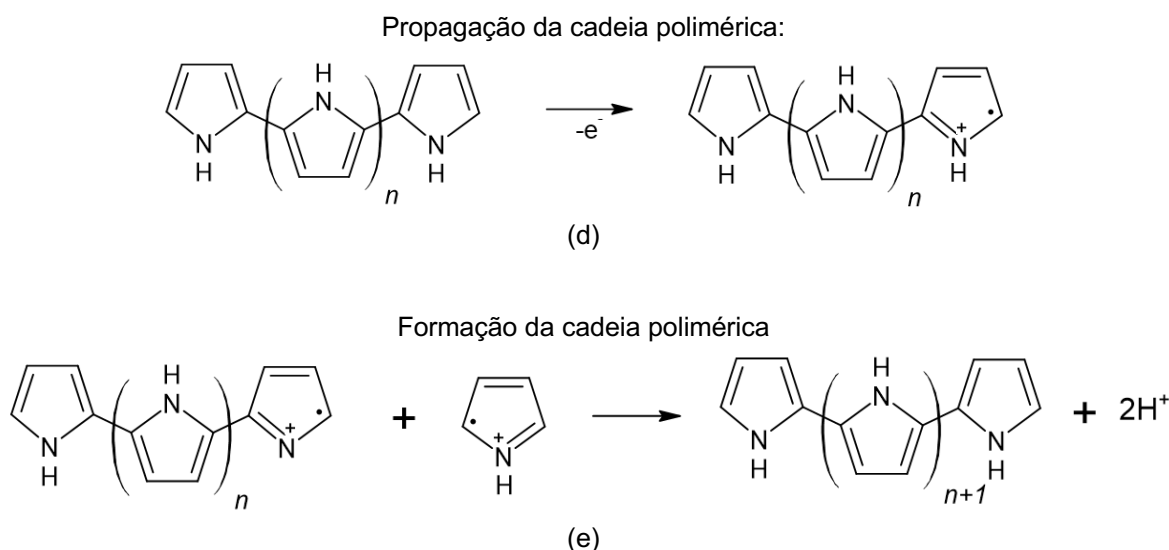


Figura 15: Mecanismo de reação da polimerização do polipirrol. (conclusão)



Fonte: Adaptado de Vernitskaya e Efimovet (1997) e Iroh *et al.* (2003).

A primeira etapa da reação é a oxidação do monômero, produzindo cátions radicais com o radical deslocalizado sobre o anel de pirrol (Figura 17a). Dentre os três estados de ressonância possíveis, o estado destacado com o quadro azul na Figura 17b é o mais estável. A segunda etapa envolve a dimerização de cátions radicais (Figura 17c), sendo que essa etapa controla a taxa de reação, seguido por uma dupla desprotonação. Na etapa de crescimento da cadeia polimérica (Figura 17e), há o acoplamento entre cátions radicais formados a partir da oxidação de oligômeros (Figura 17d) e de monômeros. Os oligômeros, devido à conjugação mais forte, são mais facilmente oxidados do que o monômero.

Na aplicação em revestimentos para proteção contra corrosão, estudos realizados mostraram que filmes de polipirrol depositados em superfícies metálicas podem protegê-las efetivamente. Há estudos mostrando essa aplicação em substratos de ligas de alumínio (LIU; BEZERRA; CHO, 2009; DOMICIANO *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014; BEZERRA *et al.*, 2015; LIU; BEZERRA; CHO, 2017; SOUZA *et al.*, 2017), cobre (FERREIRA; LIU; CHO, 2018; MENKUER; OZKAZANC, 2019), chumbo (PINHEIRO; CHO, 2019), níquel (AOUZAL *et al.*, 2020), aços carbono (IROH; SU, 2000; RAHMAN; BA-SHAMMAKH, 2004; RAHMAN *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2018; SOUZA; CHO; LIU, 2018; HUNG *et al.*, 2019) e inoxidável (SU; IROH, 1997; TUKEN, 2006; VERA *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2019). Em função de suas características e propriedades e em

função dos estudos prévios citados, o PPy foi o polímero condutor escolhido para a realização desse trabalho.

2.5.2 Parâmetros de síntese eletroquímica do PPy

O grau de proteção contra corrosão obtido pela deposição de um revestimento de polímero condutor na superfície de um metal depende tanto de suas propriedades eletrônicas como estruturais. Essas propriedades, por sua vez, são relacionadas com as condições de síntese do polímero condutor (PANG; ARSAD; AHMADIPOUR, 2021). Nos itens a seguir, é apresentado como os parâmetros de eletrossíntese do PPy podem afetar essas propriedades de proteção.

2.5.2.1 Densidade de corrente aplicada e tempo de reação

A faixa de densidade de corrente aplicada para a polimerização do pirrol em superfície do aço está entre 1 a 20 mA.cm⁻², sendo que os melhores resultados são obtidos com densidade de corrente abaixo de 5 mA.cm⁻². O tempo de reação varia entre 3 e 60 minutos (ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020). Foi relatado que, para altas densidades de corrente, notadamente acima de 6 mA.cm⁻², a superfície dos filmes formados se torna menos homogênea e mais rugosa, como consequência das reações indesejadas e da menor ordenação das cadeias poliméricas (RAHMAN; BASHAMMAKH, 2004).

Essas alterações das propriedades dos filmes podem ser explicadas pela sobreoxidação do polímero. Por esse processo, os filmes de PPy tem os dopantes expelidos do polímero e há a formação de grupos carbonila na posição β dos anéis pirrólicos. O filme de PPy gradativamente se torna isolante com o decorrer do processo de sobreoxidação, comprometendo seu desempenho (DEBIEMME-CHOUVY; TRAN, 2008). O processo de sobreoxidação está associado à formação de radicais hidroxilas, gerados ao se atingir potenciais anódicos em que ocorre a oxidação do solvente, que atacam nucleofilicamente a cadeia polimérica (DEBIEMME-

CHOUVY; TRAN, 2008). A taxa de reação de sobreoxidação aumenta com o tempo de polimerização. Isso ocorre pois, com o aumento do tempo de reação, a concentração do monômero se reduz na solução e a taxa de polimerização decresce. Por outro lado, como o solvente não é consumido, a taxa de formação dos radicais hidroxila se mantém alta (MORAVKOVA *et al.*, 2021).

Através de estudo de deposição eletroquímica de PPy dopado com ácido oxálico em aço carbono pela técnica galvanostática, foi verificado a influência da densidade de corrente aplicada (IROH; SU, 2000). A densidade de corrente foi variada de 0,5 a 6 mA.cm⁻². Verificou-se que a taxa de eletropolimerização do pirrol no aço aumentou linearmente com a densidade de corrente aplicada e que os revestimentos formados com maior densidade de corrente aplicada mostraram piores desempenho de proteção contra corrosão. Eficiências de inibição de corrosão de 90% e 70% foram obtidas para revestimentos de polipirrol formados pela aplicação de uma densidade de corrente de 1,13 mA.cm⁻² e 3,38 mA.cm⁻², respectivamente.

Em outro estudo, PPy foi depositado eletroquimicamente pela técnica galvanostática em aço carbono usando solução 0,1 mol.L⁻¹ pirrol e 0,1 mol.L⁻¹ ácido oxálico, pH em 8,2 (elevado com adição de bicarbonato de sódio), temperatura ambiente, densidade de corrente de 4 mA.cm⁻² e quatro diferentes durações: 15, 30, 45 e 60 minutos (RAHMAN *et al.*, 2006). Foi observado que os revestimentos depositados com duração de 45 e 60 minutos (portanto, mais espessos) apresentaram características de proteção contra corrosão similares a revestimento comercial a base de zinco, com a vantagem de ser menos tóxico e menos agressivo ao meio ambiente.

2.5.2.2 Concentração do monômero e de dopante

A faixa de concentração de monômero pirrol utilizada na síntese de revestimentos para proteção contra corrosão está entre 0,1 mol.L⁻¹ (SOUZA; CHO; LIU, 2018) e 0,3 mol.L⁻¹ (FERREIRA *et al.*, 1990), embora haja estudos com o uso de até 0,5 mol.L⁻¹ (VERA *et al.*, 2014). Concentrações de monômero de até 0,3 mol.L⁻¹ são recomendadas para evitar porosidade nos filmes de PPy formados, principalmente quando depositados em superfícies de metais que sofrem oxidação

paralelamente com a eletrodeposição, tal como o aço carbono (UMOREN; SOLOMON, 2019). Em um estudo da deposição de PPy dopado com ácido benzossulfônico em aço inoxidável 304, com concentração do dopante e corrente aplicada constantes, foi verificado que os revestimentos sintetizados com concentração de pirrol de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ eram compactos e densos, enquanto que os depositados com maior concentração do monômero ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) eram porosos e com aspecto granular (SU; IROH, 1997).

A concentração de dopante utilizado na síntese de revestimentos de PPy normalmente se situa na faixa de $0,1$ a $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ (ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020).

Em um estudo de deposição eletroquímica de PPy dopado com ácido oxálico em aço carbono pela técnica galvanostática, foi verificado a influência da concentração inicial de monômero e dopante (IROH; SU, 2000). A concentração inicial de pirrol foi variada de $0,1$ a $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto a concentração inicial de eletrólito foi alterada de $0,05$ para $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. Verificou-se que a taxa de eletropolimerização do pirrol no aço aumentou ligeiramente com a concentração inicial de pirrol (proporcional à concentração elevada a $0,2$). No entanto, a taxa de eletropolimerização foi considerada independente da concentração de ácido oxálico (IROH; SU, 2000).

2.5.2.3 Temperatura e pH

PPy pode ser facilmente sintetizado em temperatura ambiente. Um estudo avaliou o efeito da temperatura de reação na deposição eletroquímica de PPy dopado com ácido oxálico em aço carbono pela técnica galvanostática (RAHMAN; BASHAMMAKH, 2004). As temperaturas avaliadas foram de 25 a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. O estudo concluiu que o efeito da temperatura depende do pH do meio reacional.

Em meio ácido, foi observado que filmes mais finos foram formados com o aumento de temperatura, para uma dada densidade de corrente aplicada. Foi sugerido que ambas as reações (dissolução do aço carbono e oxidação do pirrol) são aceleradas com o aumento da temperatura, porém o aumento na taxa de dissolução do aço seria

maior do que na taxa de oxidação do monômero. Dessa forma, o processo global é favorecido a baixas temperaturas em meio ácido.

Em meio alcalino, por sua vez, a eletropolimerização foi marcada por não haver significativa dissolução do aço, tendo somente a fase de oxidação do polímero. Esse efeito pode ser explicado pelo diagrama de Pourbaix para o ferro, já apresentado na Figura 2, no qual se percebe que para meios alcalinos e potencial típico de eletrossíntese de PPy, ocorre a passivação do metal. Nessa condição, para uma mesma densidade de corrente aplicada, o aumento da temperatura resultou em filmes mais aderentes e homogêneos.

2.5.2.4 Tipos de solvente

PPy pode ser depositado em solvente aquoso ou orgânico. O solvente deve ser estável nas condições de síntese e não reagir quimicamente com as demais substâncias envolvidas (MACHIDA; MIYATAM; TECHAGUMPUCH, 1989). A maioria dos estudos adota o solvente aquoso por ser de mais fácil manipulação e por ser menos impactante na geração de efluentes. Por outro lado, o uso de solventes orgânicos viabiliza o uso de uma gama de dopantes imiscíveis em água, embora seja mais raro na literatura (TUKEN, 2006).

Outro aspecto a ser considerado na escolha do solvente a ser utilizado reside na sua nucleofilicidade. Quanto mais forte a nucleofilicidade do solvente, maior será a sua interação com os compostos intermediários da reação de polimerização do pirrol, reduzindo o crescimento da cadeia polimérica e afetando as propriedades do revestimento (PANG; ARSAD; AHMADIPOUR, 2021). De fato, em um estudo de deposição eletroquímica de PPy em superfície de aço inoxidável 304 com três solventes distintos (água – mais nucleofílico; nitrometano e acetonitrila – menos nucleofílico), foi verificado que os filmes preparados nos solventes orgânicos mostraram morfologia mais uniforme e menos defeitos estruturais. Já o PPy preparado em água mostrou morfologia mais desigual, com as maiores partículas e os maiores defeitos estruturais. Essa observação refletiu na melhor proteção contra corrosão nos filmes obtidos nos solventes orgânicos, quando comparados ao solvente aquoso (YAN *et al.*, 2019). A utilização de solvente orgânicos de caráter básico, tais como DMSO

(dimetilsulfoxido) e DMF (dimetilformamida), também não é recomendada por serem nucleofílicos (FERREIRA *et al.*, 1990). Por outro lado, uma vez que os processos de oxidação do metal e de oxidação do monômero ocorrem simultaneamente, a dissolução do metal será favorecida e a deposição do polipirrol será dificultada se o solvente utilizado tiver caráter ácido, tal como a acetonitrila. Isso ocorre preferencialmente em metais oxidáveis, como o ferro e aços carbono (FERREIRA *et al.*, 1990).

Apesar de não ser considerado um reagente, o solvente afeta a taxa de reação de polimerização por ser o meio pelo qual as espécies reativas transitam. Um estudo sugeriu que a taxa de reação se reduz com o aumento do momento dipolar e a constante dielétrica do solvente (OTERO; ALFARO, 2016).

2.5.2.5 Tipos de dopante

O tipo de dopante utilizado pode alterar significativamente as características e propriedades de um revestimento de polímero condutor (PANG; ARSAD; AHMADIPOUR, 2021). O dopante mais comumente utilizado para a síntese de revestimentos de PPy aplicados à proteção contra corrosão é o ácido oxálico (SU; IROH, 1999; IROH; SU, 2000; RAHMAN; BA-SHAMMAKH, 2004; RAHMAN *et al.*, 2006; YAGAN; PEKMEZ; YILDIZ, 2007; CHEN *et al.*, 2018; ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020). Além do ácido oxálico, outros dopantes são frequentemente utilizados, tais como o ácido sulfúrico (VERA *et al.*, 2014; NAUTIYAL *et al.*, 2018), dodecilbenzossulfonato de sódio (NAUTIYAL *et al.*, 2018), dodecilsulfonato de sódio (NAUTIYAL *et al.*, 2018; VERA *et al.*, 2014), benzossulfonato de sódio (VERA *et al.*, 2014), metanossulfonato (SOUZA; CHO; LIU, 2018), p-tolueno-sulfonato (VERA *et al.*, 2014; NAUTIYAL *et al.*, 2018) e canforsulfonato (NAUTIYAL *et al.*, 2018).

Filmes de PPy sem dopagem tem caráter hidrofílico, sendo que aço revestido com esse tipo de material é mais hidrofílico do que o aço sem revestimento. O uso de dopantes com caráter hidrofóbico pode reverter essa propriedade, o que é interessante para aplicação em proteção contra corrosão quando se deseja repelir as

moléculas de água da superfície do metal (ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020).

Revestimentos de PPy preparados por eletrodeposição na presença de dopantes inorgânicos são relativamente frágeis e tem resistência à degradação térmica geralmente superior à de filmes dopados com substâncias orgânicas (VERNITSKAYA; EFIMOVET, 1997).

O tamanho da molécula do dopante também influencia o desempenho do revestimento. Relata-se que dopantes com moléculas de grande tamanho alteram a permeseletividade dos revestimentos de polímeros condutores de aniônico para catiônico, o que tem aumentado a performance desses materiais aplicados à proteção contra corrosão de metais (VERA *et al.*, 2014). Há estudos que sugerem que o uso desse tipo de dopante leva a uma maior dificuldade de formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, aumentando a condutividade do polímero (SRAVANTHI; MANJUNATHA, 2021). Dentro dessa classe de dopantes, pode-se citar poliestirenosulfonato, fenilfosfinato, dodecilbenzeno sulfonato de sódio, metanossulfonato, dodecilsulfonato de sódio, p-tolueno-sulfonato, canforsulfonato, bis (2-etilhexil) sulfossucinato de sódio, 5-sulfossilicilato, fosfato de dioctilo, poli (metilmetacrilato-co-acrilato) e 4-dodecilfenato. Por outro lado, o uso dessa classe de dopantes é susceptível a uma menor proteção pelo efeito de barreira, principalmente no caso de presença de defeitos no revestimento. Nesse caso, um dopante capaz de atuar na passivação da superfície do metal na região do defeito do revestimento seria mais indicado. Esse mecanismo de atuação é possível somente se o dopante é de pequeno tamanho e pode facilmente migrar de acordo com as reações de oxirredução do polímero condutor. Dentro dessa classe de dopantes (pequeno tamanho), pode-se citar molibdato, fosfato, polivinilacetato, tungstato, oxalato, fosfotungstato, benzoato, vanadato e sulfonato (UMOREN; SOLOMON, 2019).

Na literatura estão disponíveis estudos (conforme apresentado a seguir) buscando otimizar o desempenho dos revestimentos através do uso de dois dopantes com funções distintas. Em um desses estudos (HIEN *et al.*, 2005), uma dupla camada de filmes de PPy foi sintetizada eletroquimicamente em uma superfície de ferro. A camada interna foi dopada com oxalato e a externa foi dopada com dodecilsulfato. Testes de proteção contra corrosão indicaram que o revestimento com dupla camada teve um desempenho significativamente melhor quando comparado com o

revestimento dopado somente com dodecilsulfato. Em outro estudo (HUNG *et al.*, 2019), foi verificado que o uso de dopagem conjunta de molibdato e canforsulfonato em filmes de PPy depositados em aço carbono resultou em um aumento da estabilidade térmica e propriedades redox do revestimento. De fato, as propriedades anticorrosivas desse revestimento foram superiores comparado com os revestimentos dopados somente com molibdato ou somente com canforsulfonato. De modo similar, uma pesquisa de uso de oxalato e dodecilbenzosulfonato como dopantes de filmes de PPy mostrou bom resultado para proteção contra corrosão de superfícies de cobre (MENKUER; OZKAZANC, 2019).

3 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, em superfície de aço carbono, o polímero condutor polipirrol (PPy) pelo método eletroquímico em solvente orgânico acetonitrila utilizando diferentes dopantes e avaliar seu comportamento anticorrosivo.

4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

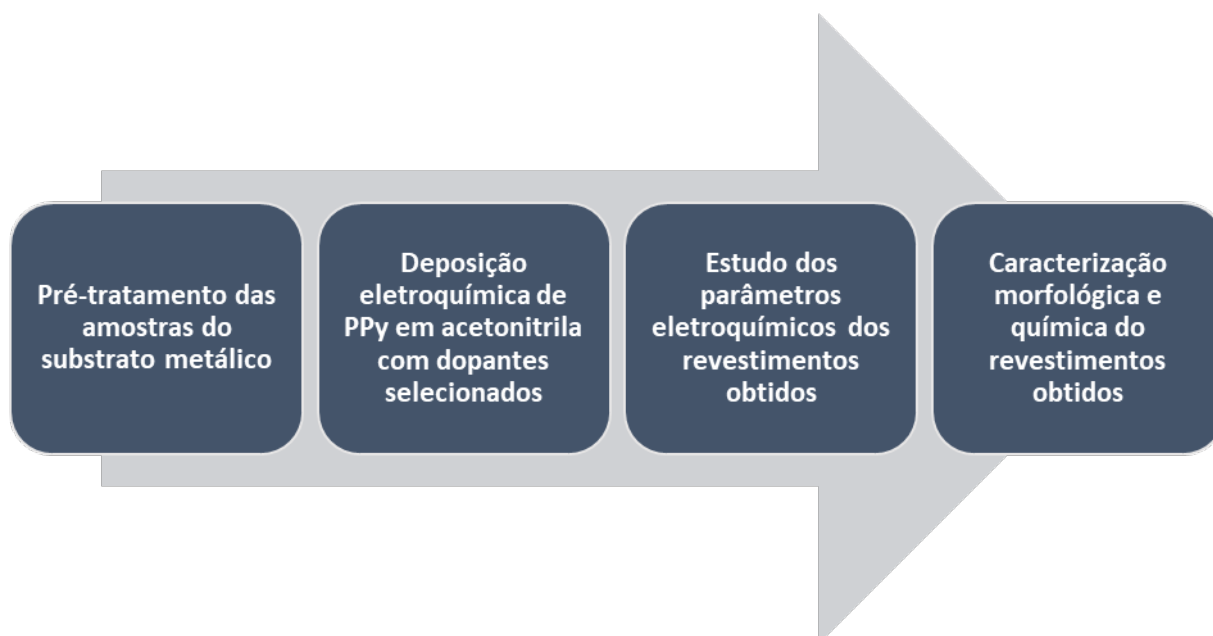
- ✓ Polimerizar eletroquimicamente, via técnica galvanostática, o monômero pirrol em solvente orgânico acetonitrila com variação de dopantes, depositando-o em superfície de aço carbono SAE 1020;
- ✓ Caracterizar morfológicamente os filmes obtidos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- ✓ Caracterizar quimicamente os filmes obtidos através de Espectroscopia por Espalhamento de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR);
- ✓ Obter os parâmetros eletroquímicos dos filmes depositados sobre o substrato metálico de aço carbono por meio de análises eletroquímicas (potencial de circuito aberto - OCP, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS);
- ✓ Estabelecer as melhores condições de síntese para que sejam obtidos revestimentos com possíveis aplicações como proteção contra corrosão;
- ✓ Comparar o desempenho de proteção contra corrosão do revestimento obtido com o uso de inibidores de corrosão comerciais utilizados na indústria de óleo e gás.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O laboratório de Eletroquímica Orgânica do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da UNIVAP tem um histórico consistente no que diz respeito ao desenvolvimento de metodologia de deposição de polímeros condutores, principalmente relacionado ao PPy (LIU; BEZERRA; CHO, 2009; DOMICIANO *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014; BEZERRA *et al.*, 2015; LIU; BEZERRA; CHO, 2017; SOUZA *et al.*, 2017; FERREIRA; LIU; CHO, 2018; SOUZA; CHO; LIU, 2018; PINHEIRO; CHO, 2019; LIU; SILVA; CHO, 2020).

A realização dos experimentos ocorreu em laboratório e seguiu procedimento padronizado de etapas (Figura 18): a) pré-tratamento das amostras de substrato metálico; b) deposição eletroquímica de PPy em solvente orgânico acetonitrila pela técnica galvanostática com variação do dopante; c) estudo dos parâmetros eletroquímicos dos revestimentos obtidos; d) caracterização dos revestimentos depositados. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. O detalhamento das etapas do procedimento é apresentado a seguir.

Figura 18: Procedimento padronizado para realização dos experimentos.



Fonte: O autor.

5.1 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SUBSTRATO METÁLICO

Os substratos metálicos utilizados nesse trabalho foram discos de aço carbono SAE 1020 de 2,0 cm de diâmetro e 0,2 cm de espessura obtidos a partir do corte de uma barra cilíndrica desse material. A especificação do aço carbono SAE 1020 é apresentada na Tabela 6 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000c).

Tabela 6: Especificação de composição química elementar para aço carbono SAE 1020

Composição Química			
Carbono (%)	Manganês (%)	Fósforo máximo (%)	Enxofre máximo (%)
0,18 - 0,23	0,30 - 0,60	0,04	0,05

Fonte: Associação Brasileira De Normas Técnicas (2000c)

A Figura 19 apresenta as etapas do pré-tratamento das amostras do substrato metálico. As amostras foram polidas com lixas granulométricas com *mesh* 80, 320, 800 e 1200, das marcas Norton, Alcar, Riken e 3M, respectivamente. Foi respeitada a ordem de granulometria do menor para o maior *mesh*. Após polimento, as amostras foram lavadas com água encanada e água destilada em abundância, nessa ordem, e, por fim, desengraxadas com acetona. Após esse procedimento, foram secas em condições ambiente por cerca de 1 hora, antes de serem utilizadas na etapa de deposição eletroquímica.

Figura 19: Etapas do pré-tratamento das amostras do substrato metálico.

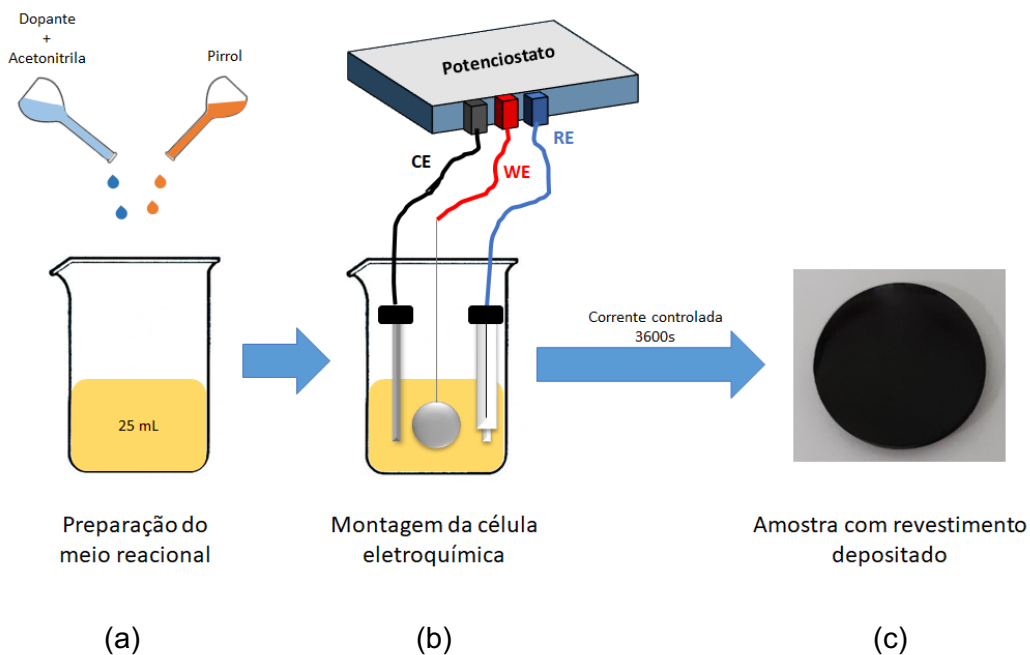


Fonte: O autor.

5.2 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA

A Figura 20 apresenta as etapas para a realização da síntese eletroquímica.

Figura 20: Etapas da síntese eletroquímica.


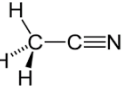
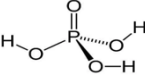
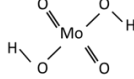
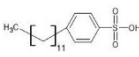
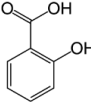
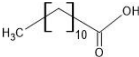
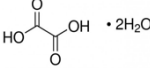
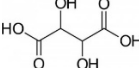


Fonte: O autor.

Para a preparação do meio reacional (Figura 20a), foi adicionado o monômero pirrol, seguido da mistura de acetonitrila com o dopante, totalizando o volume de 25 mL em uma célula. O monômero pirrol foi mantido em ambiente escuro e refrigerado até sua adição na célula. Para a pesagem do monômero e dos dopantes foi utilizado balança analítica da marca GEHAKA, modelo BG 400. As informações das substâncias químicas utilizadas estão apresentadas na Tabela 7.

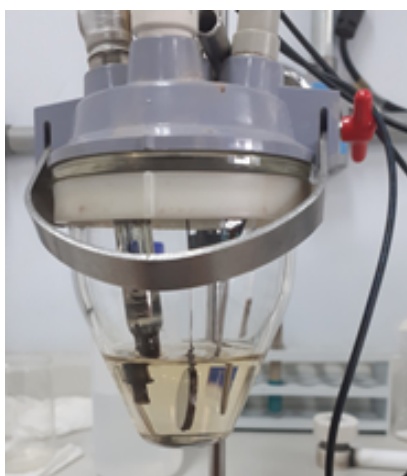
A deposição eletroquímica foi realizada em uma célula de três eletrodos a temperatura ambiente, conforme mostrado na Figura 20b e na Figura 21. A amostra do substrato metálico, após seu devido pré-tratamento, foi acoplada como eletrodo de trabalho (WE), o eletrodo auxiliar (CE) utilizado foi uma barra de platina e eletrodo de referência (RE) foi de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. A célula foi ligada a um potenciostato / galvanostato da marca Metrohm Autolab, modelo AUT95353, conectado a um microcomputador com o software Nova 2.1.3 pelo qual os dados foram adquiridos. Foi aplicado uma corrente controlada (método galvanostático) e o tempo de reação utilizado foi de 3600 segundos.

Tabela 7: Reagentes químicos utilizados no estudo de deposição eletroquímica de polipirrol em aço carbono.

Símbolo	Função	Nome	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Marca
Py	Monômero	Pirrol	C ₄ H ₅ N		67,09	Sigma-Aldrich
ACN	Solvente	Acetonitrila	C ₂ H ₃ N		41,05	Synth
PO	Dopante	Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄		97,994	Carlo Erba
Mo	Dopante	Ácido molíbdico	MoO ₃ ·H ₂ O		161,95	Neon
DBSA	Dopante	Ácido dodecilbenzo sulfônico	C ₁₈ H ₃₀ O ₃ S		355,480	Sigma-Aldrich
SA	Dopante	Ácido salicílico	C ₇ H ₆ O ₃		138,121	Sigma-Aldrich
LA	Dopante	Ácido láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂		200,3178	Eastman Kodak
OA	Dopante	Ácido oxálico dihidratado	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O		126,037	Fischer
TA	Dopante	Ácido tartárico	C ₄ H ₆ O ₆		150,087	Reagen

Fonte: O autor.

Figura 21: Célula de três eletrodos utilizada para a deposição eletroquímica de PPy.



Fonte: O autor.

Após o término do tempo da reação, a célula foi aberta e o substrato metálico, já com o revestimento depositado (Figura 20c), foi lavado com água destilada em abundância e mantido sob vácuo.

Os revestimentos foram obtidos em camada única e em camada dupla.

Para os revestimentos de camada única foi utilizado um único dopante por amostra. A Tabela 8 indica as condições de síntese utilizadas para os revestimentos de camada única.

Tabela 8: Condições de síntese eletroquímica dos revestimentos depositados em camada única.

Amostra	Parâmetros da Deposição Eletroquímica		
	Monômero	Dopante	Densidade de corrente aplicada (mA.cm ⁻²)
PPy	Pirrol (Py) 0,20 mol.L ⁻¹	Nenhum	0,67
PPy-PO	Pirrol (Py) 0,20 mol.L ⁻¹	Ácido fosfórico (PO) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67
PPy-Mo	Pirrol (Py) 0,20 mol.L ⁻¹	Ácido molíbdico (Mo) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67
PPy-DBSA	Pirrol (Py) 0,20 mol.L ⁻¹	Ácido dodecilbenzo sulfônico (DBSA) 0,05 mol.L ⁻¹	1,33
PPy-SA	Pirrol (Py) 0,20 mol.L ⁻¹	Ácido salicílico (SA) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67
PPy-LA	Pirrol (Py) 0,20 mol.L ⁻¹	Ácido láurico (LA) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67
PPy-OA	Pirrol (Py) 0,20 mol.L ⁻¹	Ácido oxálico (OA) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67
PPy-TA	Pirrol (Py) 0,20 mol.L ⁻¹	Ácido tartárico (TA) 0,05 mol.L ⁻¹	0,67

Fonte: O autor.

Para os revestimentos depositados em camada dupla foram utilizados dois dopantes por amostra, sendo um deles na camada interna e o outro na camada externa do revestimento. Para a síntese desses revestimentos foram utilizadas duas células eletroquímicas. Após a deposição da camada interna do revestimento na primeira célula, o eletrodo de trabalho foi transferido para a segunda célula para a deposição da camada externa. A Tabela 9 mostra as condições de síntese de cada camada desses revestimentos, sendo que a concentração do monômero pirrol foi de 0,20 mol.L⁻¹ para todas as amostras.

Tabela 9: Condições de síntese eletroquímica dos revestimentos depositados em camada dupla.

Amostra	Parâmetros da Deposição Eletroquímica			
	Camada interna		Camada externa	
	Dopante	Densidade de corrente aplicada (mA.cm ⁻²)	Dopante	Densidade de corrente aplicada (mA.cm ⁻²)
PPy-PO PPy-DBSA	Ácido fosfórico (PO) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67	Ácido dodecilbenzo sulfônico (DBSA) 0,05 mol.L ⁻¹	1,33
PPy-PO PPy-SA	Ácido fosfórico (PO) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67	Ácido salicílico (SA) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67
PPy-PO PPy-LA	Ácido fosfórico (PO) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67	Ácido láurico (LA) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67
PPy-PO PPy-OA	Ácido fosfórico (PO) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67	Ácido oxálico (OA) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67
PPy-PO PPy-TA	Ácido fosfórico (PO) 0,20 mol.L ⁻¹	0,67	Ácido tartárico (TA) 0,05 mol.L ⁻¹	0,67

Fonte: O autor.

5.3 ESTUDOS DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

A caracterização eletroquímica dos revestimentos formados foi realizada pelas técnicas de potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a temperatura ambiente. Para a realização desses ensaios foi utilizado um Potenciostato / Galvanostato da marca Metrohm Autolab, modelo AUT95353, conectado a um microcomputador com o software Nova 2.1.3 pelo qual os dados foram adquiridos, acoplado a uma célula de três eletrodos (Figura 22). A amostra foi acoplada no eletrodo de trabalho através de um dispositivo em politetrafluoretileno que permitia a exposição de uma área de 0,53 cm² do revestimento. O eletrodo auxiliar foi uma barra de platina e um eletrodo de Ag/AgCl_{sat} foi o eletrodo de referência.

O ensaio de OCP foi realizado até a estabilização do potencial que levou 2 horas. O ensaio de polarização foi realizado na janela de potencial de -1,0 a +1,0 V com uma velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} . A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada para os revestimentos obtidos em camada dupla. Para esse ensaio foi utilizada uma amplitude de 10 mV na faixa de frequência de 10^5 Hz a 2.10^{-3} Hz em tempos de imersão de 8, 24 e 48 horas.

Figura 22: Célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos



Fonte: O autor.

Para efeitos comparativos da proteção contra corrosão obtidos com os revestimentos de PPy, os ensaios eletroquímicos também foram realizados com o aço carbono sem revestimento em um meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com 100 mg.L^{-1} de um inibidor de corrosão comercial utilizado na indústria de refino de petróleo (informações confidenciais sobre composição e demais propriedades).

A partir dos dados da polarização potenciodinâmica, foram obtidas as curvas de Tafel, pelas quais foram determinados os parâmetros de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) conforme descrito no item 2.2. A partir da densidade de corrente de corrosão, foi calculada a taxa de corrosão e a eficiência de proteção contra corrosão, conforme Equações 12 e 17, respectivamente.

Os dados da espectroscopia de impedância eletroquímica foram analisados no software EC-LAB v10.40, no qual foram ajustados os parâmetros do circuito equivalente visando a avaliação das propriedades anticorrosivas dos revestimentos.

5.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA

Para a verificação da morfologia dos revestimentos obtidos, utilizou-se a técnica de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Foi utilizado um equipamento da marca Zeiss, modelo EVO MA 10, operando com feixe de elétrons a 20 keV e ampliações que variaram de 80 vezes a 2000 vezes do tamanho natural da amostra.

Para a verificação semi-quantitativa da composição química elementar dos revestimentos obtidos, utilizou-se da metodologia de EDX (Espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X) com um equipamento da INCA Oxford Instruments.

Além disso, os revestimentos obtidos em camada dupla foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) em um espectrofotômetro modelo Spectrum 400 da PERKIN ELMER, operando na faixa de 4000 a 450 cm^{-1} , com reflectância atenuada (ATR) tendo número de *scans* igual a 16.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO SUBSTRATO DE AÇO CARBONO

O substrato de aço carbono SAE 1020 foi o escolhido para o desenvolvimento desse trabalho por ser amplamente utilizado na fabricação de equipamentos e tubulações da indústria, principalmente no segmento de refino de petróleo da indústria de óleo e gás (TIU; ADVINCULA, 2015), sendo submetido a processos corrosivos agressivos, principalmente associados à presença de cloretos (NACE INTERNACIONAL, 2009). O desenvolvimento de soluções que mitiguem esses processos corrosivos tem um vasto campo de aplicação na indústria.

O substrato de aço carbono (AC) foi pré-tratado segundo a metodologia descrita no item 5.1 e foi caracterizado por MEV e EDX (conforme metodologia descrita no item 5.4). A Figura 23 apresenta uma imagem do substrato metálico antes e após seu pré-tratamento.

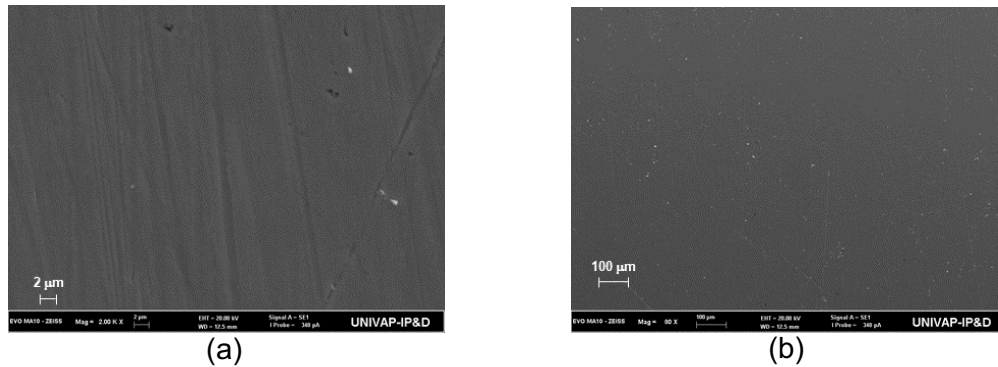
Figura 23: Imagem do substrato de aço carbono a) amostra bruta, b) amostra pré-tratada.



Fonte: O autor.

A Figura 24 apresenta as imagens de MEV do material preparado. A Tabela 10 apresenta a análise química elementar semi-quantitativa do substrato metálico obtido por EDX. Comparando-se os dados obtidos na Tabela 10 com as informações apresentadas na Tabela 6, pode-se verificar que a composição química elementar semi-quantitativa do substrato metálico utilizado é semelhante com a especificação do aço carbono SAE 1020. Além disso, pelas imagens da Figura 24, é possível afirmar que o método de preparação do substrato metálico foi adequado para a obtenção de superfícies lisas e homogêneas do aço carbono.

Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura do substrato metálico (AC) após preparação. Imagens com ampliação de magnitude a) 2000x, b) 80x.



Fonte: O autor.

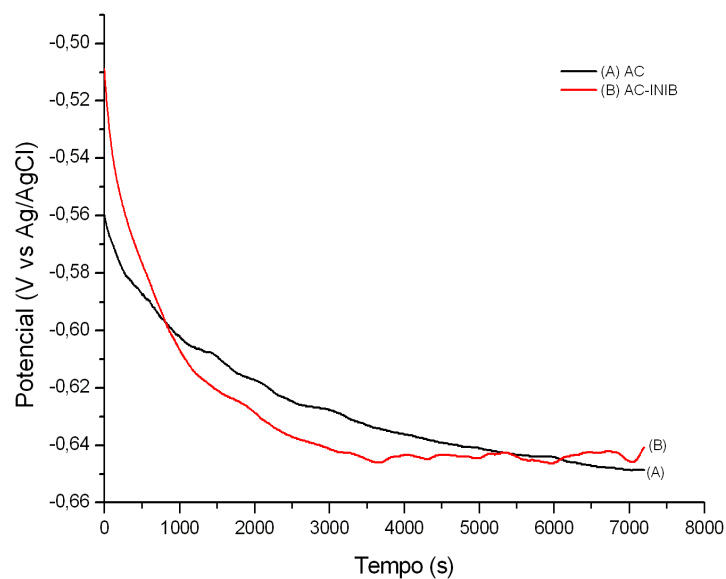
Tabela 10: Composição elementar química do substrato metálico (AC) obtido por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X.

Elemento Químico	C	Fe	Mn	P	S	Si	Al
%, base mássica	0,19	99,15	0,46	0,01	0,00	0,13	0,06

Fonte: O autor.

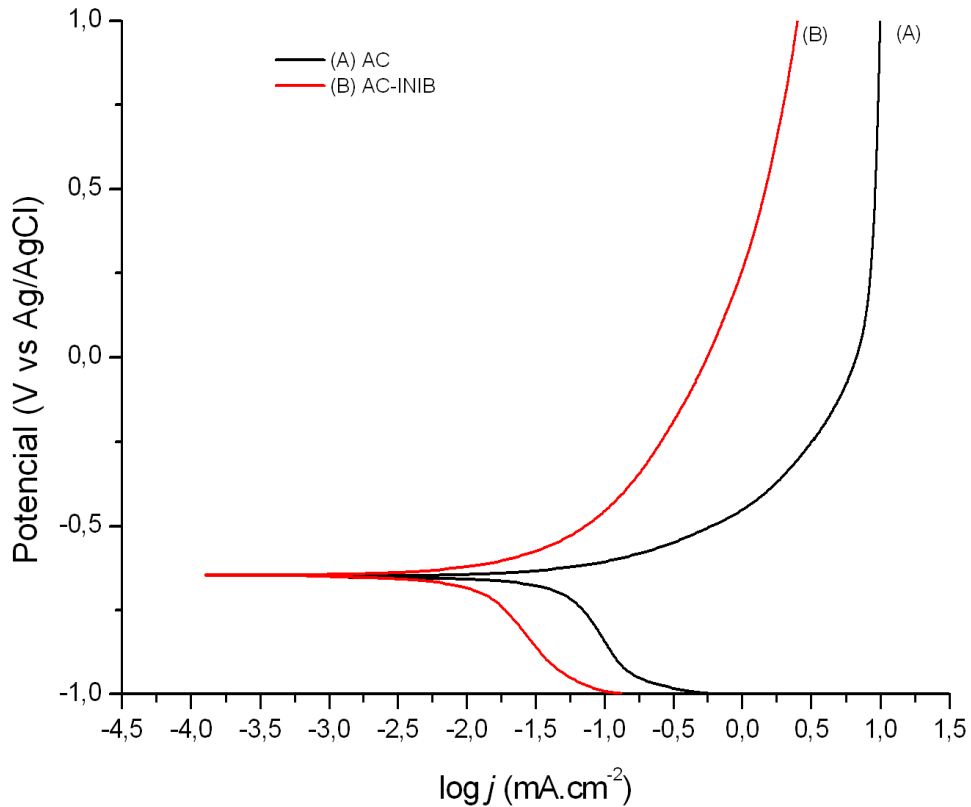
O substrato de aço carbono (AC) teve seus parâmetros eletroquímicos estudados conforme metodologia citada no item 5.3. As Figuras 25 e 26 apresentam os resultados do ensaio de OCP e a curva de Tafel, respectivamente, para o substrato metálico.

Figura 25: Ensaio OCP para substrato de aço carbono em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ (AC) e em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ com 100 mg.L^{-1} de inibidor de corrosão comercial (AC-INIB).



Fonte: O autor.

Figura 26: Curvas de Tafel para substrato de aço carbono em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl (AC) e em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl com 100 mg.L^{-1} de inibidor de corrosão comercial (AC-INIB).



Fonte: O autor.

Para efeitos comparativos da proteção contra corrosão obtidos com os revestimentos de PPy a serem apresentados, os ensaios eletroquímicos com o aço carbono também foram realizados em um meio de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com 100 mg.L^{-1} de um inibidor de corrosão comercial utilizado na indústria de refino de petróleo. Esses dados também são apresentados nas Figuras 25 e 26, referenciados pela amostra AC-INIB. O resumo desses parâmetros eletroquímicos é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos da amostra AC e AC-INIB.

Amostra	Potencial de corrosão, E_{corr} (V)	Densidade de corrente de corrosão, j_{corr} (mA.cm^{-2})	Taxa de corrosão, T_c (mm.ano^{-1})	Eficiência de proteção, P
AC	-0,651	0,0295	0,35	-
AC-INIB	-0,646	0,0069	0,08	77%

Fonte: O autor.

É possível inferir a efetividade do inibidor de corrosão comercial pelo fato do potencial de circuito aberto da amostra AC-INIB (-0,646 V) ter sido ligeiramente deslocado para o lado positivo quando comparada à amostra AC (-0,651 V), conforme mostrado pela Figura 25. Além disso, e de forma mais evidente, a curva de Tafel da amostra AC-INIB apresenta densidade de correntes anódicas menores em relação à curva de Tafel da amostra AC, para um mesmo potencial (Figura 26). Isso indica que, para um dado potencial aplicado, a corrente resultante é menor. Como a taxa de corrosão é proporcional à corrente, pode-se concluir que a corrosão também será menor. Em função da redução da densidade de corrente de corrosão, obteve-se uma proteção contra corrosão de 77% com o inibidor de corrosão comercial. A taxa de corrosão do material em estudo no ambiente de 0,1 mol.L⁻¹ NaCl com o uso do inibidor se enquadra no critério satisfatório, conforme classificação da literatura (REVIE; UHLIG, 2008).

6.2 SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DOS REVESTIMENTOS DE PPy

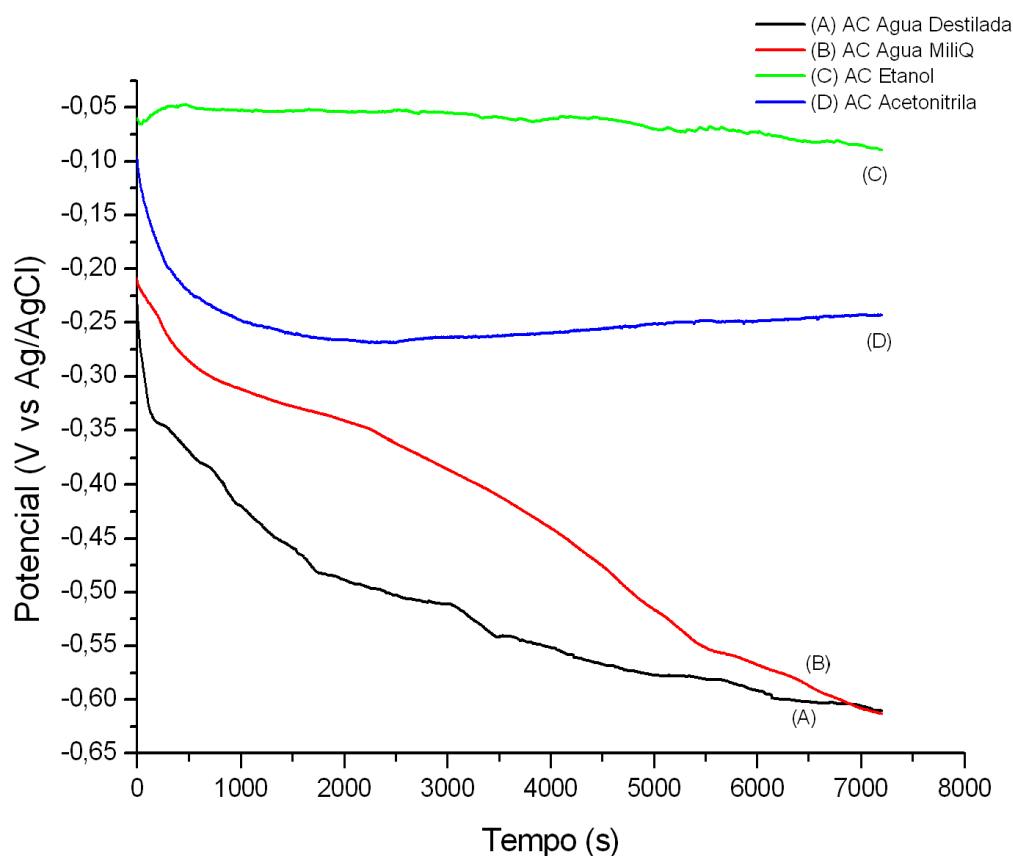
Em continuidade aos trabalhos prévios desenvolvidos no laboratório de Eletroquímica Orgânica do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da UNIVAP, foi proposto o estudo da eletrodeposição de PPy em substrato de aço carbono pela técnica galvanostática utilizando acetonitrila (ACN) como solvente e avaliando diversos dopantes e suas combinações, de forma a aperfeiçoar o comportamento eletroquímico dos revestimentos obtidos.

O método eletroquímico foi o escolhido por apresentar vantagens em relação à síntese química. Entre essas vantagens pode-se citar polimerização mais rápida, melhor adesão do filme polimérico ao substrato metálico, melhor controle da espessura e morfologia do filme pelos parâmetros eletroquímicos durante a síntese e menor probabilidade de contaminações. Além disso, é o método mais empregado nos estudos de revestimentos a base de polímeros condutores aplicados à proteção contra corrosão (DESHPANDE; SAZOU, 2016; UMOREN; SOLOMON, 2019).

A técnica galvanostática foi a escolhida por permitir um controle eficiente das propriedades dos revestimentos, incluindo massa molecular e espessura dos filmes (IROH *et al.*, 2003).

O solvente utilizado foi a acetonitrila (ACN). O uso de solventes orgânicos é mais raro na literatura (TUKEN, 2006), sendo mais comum a utilização de solventes aquosos. O uso de acetonitrila tem a vantagem de viabilizar o uso de uma gama de dopantes imiscíveis em água. Um fator a ser considerado na escolha do solvente a ser utilizado reside na corrosividade do substrato metálico no solvente. Tanto a polimerização do pirrol como a corrosão do substrato metálico envolvem reações de oxidação. Dessa forma, deve-se buscar solventes nos quais o substrato metálico tenha baixa corrosividade, de forma que a reação de oxidação do metal seja minimizada, favorecendo a reação de polimerização. A Figura 27 demonstra os resultados dos ensaios de potencial de circuito aberto (OCP) do substrato de aço carbono submetido a diferentes solventes.

Figura 27: Ensaio OCP para substrato de aço carbono em diferentes solventes: (A) água destilada, (B) água Milli-Q, (C) Etanol 95%, (D) Acetonitrila.

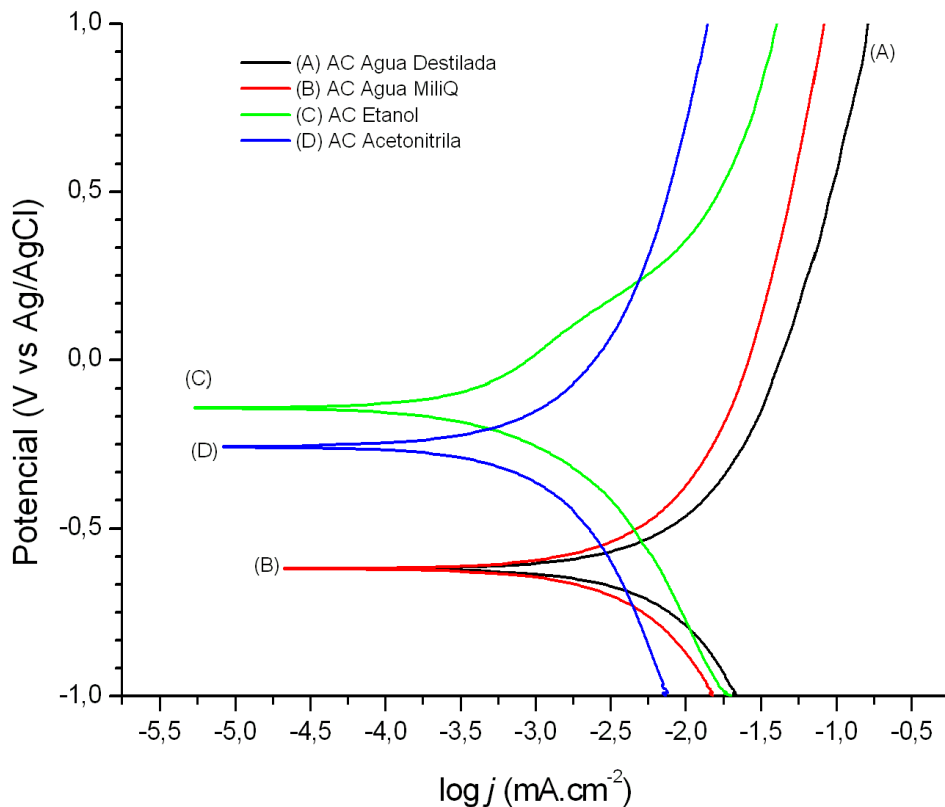


Fonte: O autor.

Pode-se verificar que o potencial de circuito aberto do aço carbono em etanol ou acetonitrila são superiores ao potencial obtido em água como solvente, o que é um

indicativo de menor corrosividade nesses meios orgânicos quando comparados à água. A Figura 28, por sua vez, mostra as curvas de Tafel obtidas pelo ensaio de polarização potenciodinâmica do aço carbono em diferentes solventes, sendo que os parâmetros eletroquímicos obtidos estão descritos na Tabela 12.

Figura 28: Curvas de Tafel para substrato de aço carbono em diferentes solventes: (A) água destilada, (B) água Milli-Q, (C) Etanol 95%, (D) Acetonitrila.



Fonte: O autor.

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos do aço carbono em diferentes solventes.

Solvente	Potencial de corrosão, E_{corr} (V)	Densidade de corrente de corrosão, j_{corr} (mA.cm ⁻²)	Taxa de corrosão, T_c (mm.ano ⁻¹)
Água Destilada	-0,619	0,0012	0,014
Água MilliQ	-0,619	0,0008	0,009
Etanol	-0,141	0,0002	0,002
Acetonitrila	-0,255	0,0001	0,002

Fonte: O autor.

Verifica-se que o potencial de corrosão em solvente etanol ou acetonitrila é deslocado para o lado positivo se comparado com o potencial de corrosão em água como solvente. Além disso, pode-se observar que a densidade de corrente de

corrosão nos ramos anódicos em etanol ou acetonitrila é menor do que a obtida com água como solvente. Essas observações também são indicativos de menor corrosividade do aço carbono nesses meios orgânicos quando comparados à água.

A acetonitrila tem uma vantagem adicional em relação ao etanol e também à água: é uma substância menos nucleofílica. Quanto menos nucleofílico for o solvente, menor será a sua interação com os compostos intermediários da reação de polimerização do pirrol, permitindo a obtenção de revestimentos com melhores características morfológicas e eletroquímicas, resultando em aumento do desempenho de proteção contra corrosão (FERREIRA *et al.*, 1990; YAN *et al.*, 2019). Por esses motivos, a acetonitrila (ACN) foi o solvente escolhido para o desenvolvimento desse estudo.

Os dopantes avaliados foram selecionados para abranger uma variedade de estruturas químicas que podem ter respostas distintas para a proteção contra corrosão (UMOREN; SOLOMON, 2019). Foram avaliados ácidos inorgânicos (ácido fosfórico e ácido molíbdico), ácido aromático de cadeia longa (ácido dodecilbenzeno sulfônico), ácido aromático de cadeia curta (ácido salicílico), ácido alifático de cadeia longa (ácido láurico), ácido dicarboxílico de cadeia curta (ácido oxálico) e ácido dicarboxílico de cadeia curta com grupo funcional hidroxila (ácido tartárico).

Foram conduzidos testes prévios de deposição eletroquímica de filmes de PPy sem dopagem visando determinar a densidade de corrente aplicada, a concentração do monômero e o tempo de reação a ser utilizado nesse trabalho. A condição que apresentou revestimentos mais uniformemente formados na superfície do metal foi de densidade de corrente de $0,67 \text{ mA.cm}^{-2}$, concentração de monômero de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e tempo de reação de 3600 segundos. Uma vez que esses parâmetros foram coerentes com a revisão da literatura realizada, foram adotados como fixos para todos os ensaios desse trabalho, exceto quando mencionado diferentemente.

6.3 REVESTIMENTOS DE PPY DEPOSITADOS EM CAMADA ÚNICA

6.3.1 Síntese Eletroquímica

Revestimentos a base de PPY foram depositados em camada única na superfície preparada do substrato metálico conforme metodologia descrita no item 5.2. As condições de síntese eletroquímica dos revestimentos depositados em camada única foram apresentadas na Tabela 8.

Para o revestimento obtido com a dopagem com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), utilizou-se uma concentração de dopante de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, valor inferior aos demais experimentos, e aplicou-se uma densidade de corrente de $1,33 \text{ mA.cm}^{-2}$, valor superior aos demais experimentos, visando-se alcançar o potencial de polimerização do pirrol. Em estudo prévio, através de voltametria cíclica conduzida a uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e com potenciais de eletrodo variando de $-1,8$ a $+1,8 \text{ V vs Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ em solução de DBSA em água e etanol, verificou-se que não houve sinais de redução e de oxidação, indicando que o DBSA era inerte eletroquimicamente nessas condições (SILVA, 2018).

Para o revestimento obtido com a dopagem com ácido tartárico (TA), utilizou-se uma concentração de dopante de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, valor inferior aos demais experimentos, devido ao limite de solubilidade do ácido tartárico em acetonitrila. Para concentrações superiores à utilizada, havia a formação de uma fase sólida.

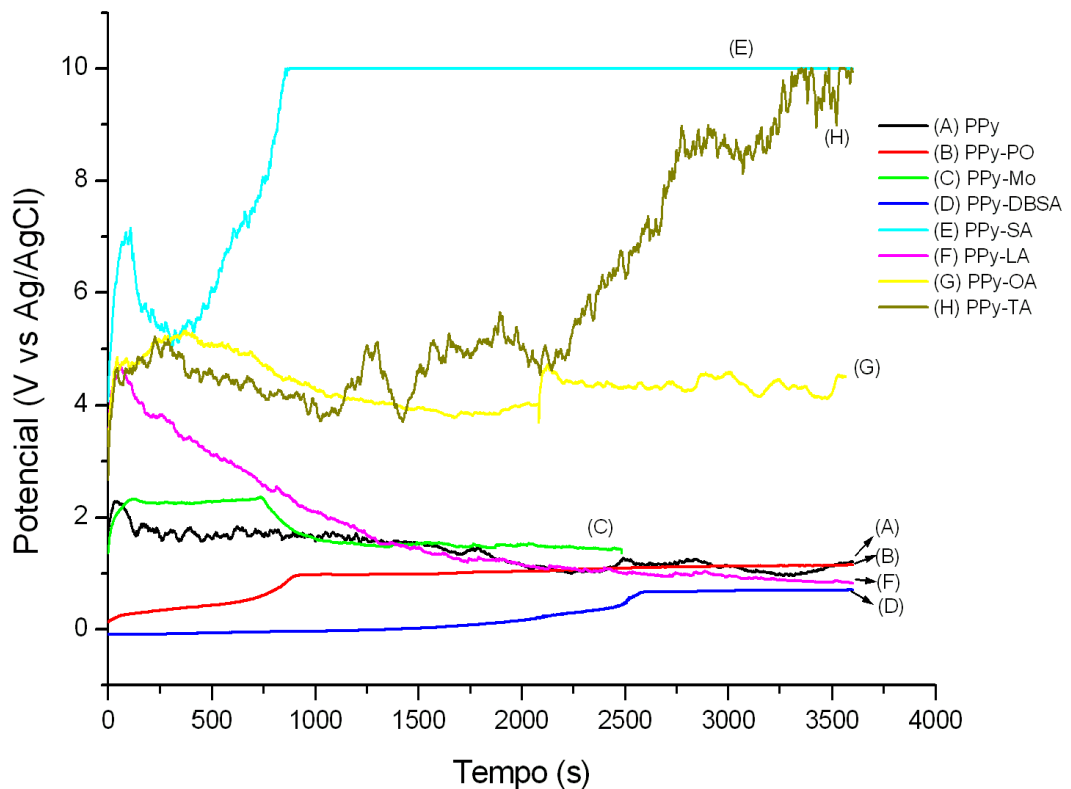
A Figura 29 apresenta as curvas de potencial vs tempo obtidas para a síntese dos revestimentos obtidos em camada única.

Para o revestimento com dopagem com ácido molíbdico (Mo), houve a formação de fase sólida durante a síntese devido à baixa solubilidade do dopante no solvente, levando à interrupção da reação com cerca de 2500 segundos.

Para o revestimento com dopagem com ácido salicílico (SA), notou-se uma elevação significativa do potencial, atingindo-se o limite de registro do equipamento utilizado (10 V). Estudo prévio já havia indicado que esse dopante possui grande descarga anódica (SILVA, 2018), o que pode justificar esse comportamento.

Os revestimentos com dopagem com ácido tartárico (TA) e ácido oxálico (OA) também atingiram potenciais elevados, 10 V e 4,5 V, respectivamente. Potenciais elevados podem sobreoxidar os revestimentos, afetando suas propriedades. Os demais revestimentos tiveram potencial entre 0,7 e 1,4 V.

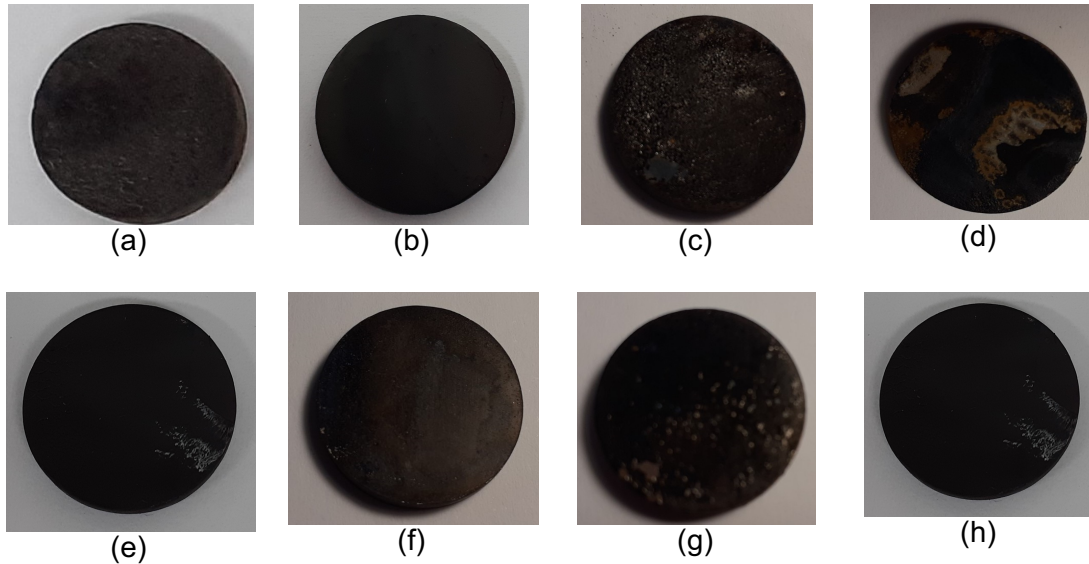
Figura 29: Curvas de potencial vs tempo para a síntese galvanostática dos revestimentos depositados em camada única.



Fonte: O autor.

Todos os revestimentos foram facilmente depositados e foi possível notar sua formação durante a síntese através do aparecimento de um filme de cor preta, conforme mostrado na Figura 30. A morfologia desses revestimentos será discutida no item 6.3.2.

Figura 30: Amostras de aço carbono depositadas com revestimentos em camada única de a) PPy, b) PPy-PO, c) PPy-Mo, d) PPy-DBSA, e) PPy-SA, f) PPy-LA, g) PPy-OA, h) PPy-TA.



Fonte: O autor.

6.3.2 Caracterização Morfológica e Química

A morfologia dos revestimentos obtidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, de acordo com a metodologia descrita no item 5.4. A Figura 31 mostra as imagens obtidas. Todos os revestimentos mostraram superfícies compactas e sem trincas.

Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada única. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy, b) PPy-PO, c) PPy-Mo, d) PPy-DBSA, e) PPy-SA, f) PPy-LA, g) PPy-OA, h) PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy, b') PPy-PO, c') PPy-Mo, d') PPy-DBSA, e') PPy-SA, f') PPy-LA, g') PPy-OA, h') PPy-TA.

(continua)

PPy

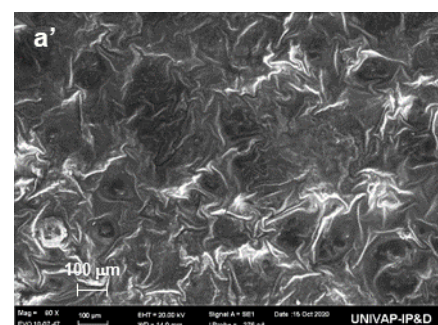
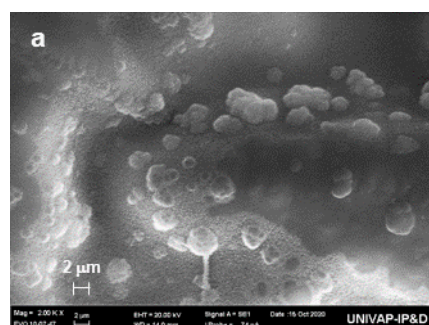
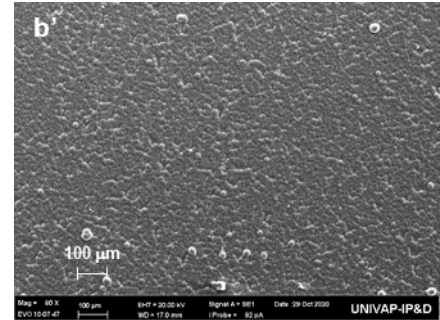
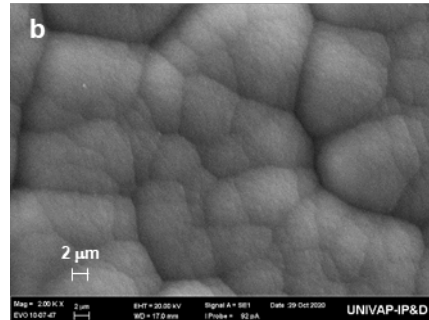


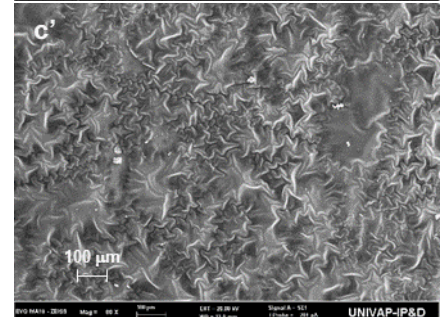
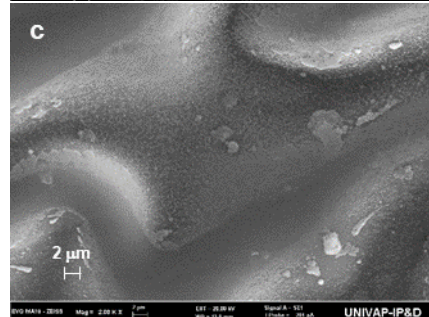
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada única. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy, b) PPy-PO, c) PPy-Mo, d) PPy-DBSA, e) PPy-SA, f) PPy-LA, g) PPy-OA, h) PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy, b') PPy-PO, c') PPy-Mo, d') PPy-DBSA, e') PPy-SA, f') PPy-LA, g') PPy-OA, h') PPy-TA.

(continua)

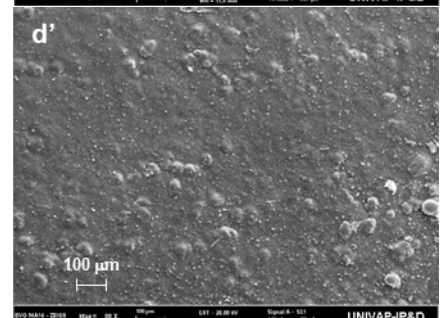
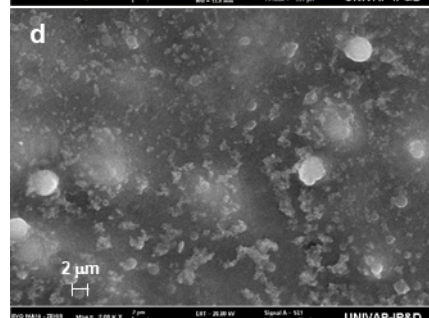
PPy-PO



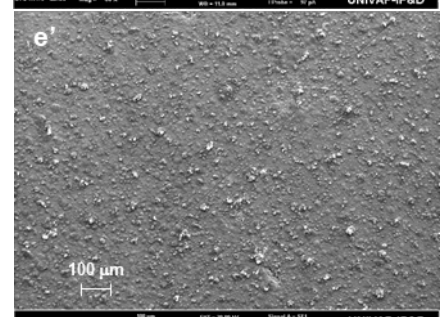
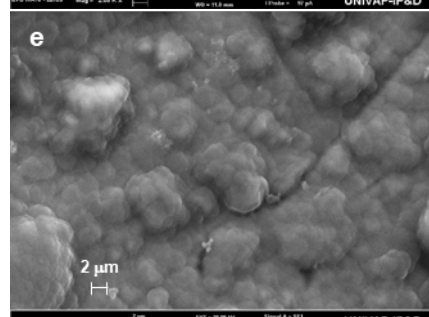
PPy-Mo



PPy-DBSA



PPy-SA



PPy-LA

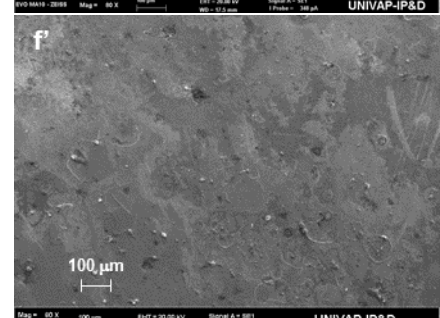
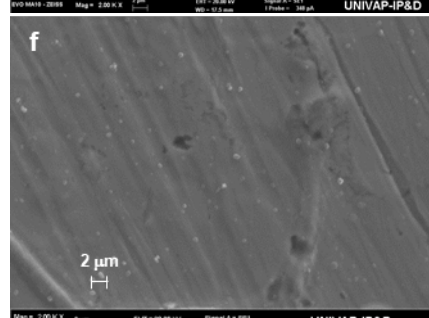
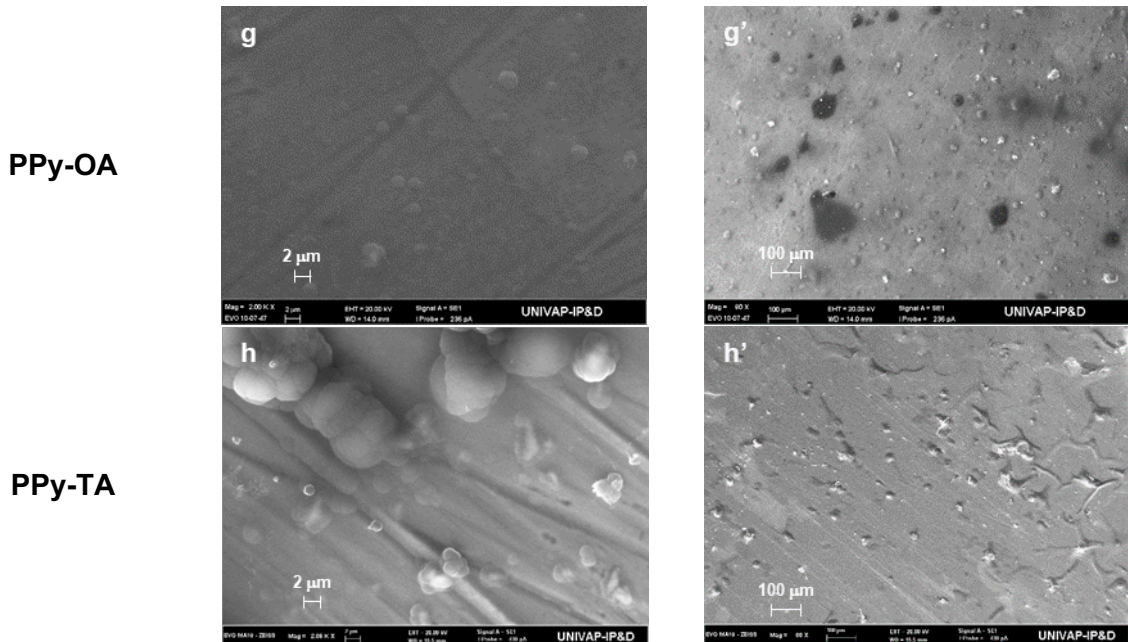


Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada única. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy, b) PPy-PO, c) PPy-Mo, d) PPy-DBSA, e) PPy-SA, f) PPy-LA, g) PPy-OA, h) PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy, b') PPy-PO, c') PPy-Mo, d') PPy-DBSA, e') PPy-SA, f') PPy-LA, g') PPy-OA, h') PPy-TA.

(conclusão)



Fonte: O autor.

As morfologias do revestimento sem dopante (PPy) (Figura 31a/a') e do revestimento dopado com ácido molíbdico (PPy-Mo) (Figura 31c/c') se apresentaram semelhantes, indicando possível baixa dopagem do segundo revestimento, corroborando a observação que a síntese foi interrompida precocemente devido à formação de fase sólida em consequência da baixa solubilidade do dopante no solvente. A morfologia desses revestimentos mostrou característica enrugada, não uniforme e compacta.

Os revestimentos dopados com ácido fosfórico (PPy-PO), ácido dodecilbenzo sulfônico (PPy-DBSA) e ácido salicílico (PPy-SA) diferem dos dopados com ácido láurico (PPy-LA), ácido oxálico (PPy-OA) e ácido tartárico (PPy-TA) por apresentarem superfícies aparentemente mais espessas (Figura 31b'/d'/e'). Os revestimentos PPy-LA, PPy-OA e PPy-TA mostraram aparência de serem finos e lisos, sendo possível visualizar as marcações do polimento do substrato metálico (Figura 31f/g/h).

Para o revestimento dopado com ácido fosfórico (PPy-PO), a estrutura obtida apresentou morfologia semelhante de “couve-flor” com grãos micro esféricos formando uma superfície homogênea e compacta (Figura 31b). Para o revestimento

dopado com ácido salicílico (PPy-SA), a estrutura obtida apresentou aparência similar à do PPy-PO, porém com as micro esferas com um tamanho menor (cerca de 2 μm) (Figura 31e). O revestimento dopado com ácido dodecilbenzo sulfônico (PPy-DBSA) apresentou a formação de esferas esparsas (Figura 31d).

A composição elementar química semi-quantitativa dos revestimentos foi obtida por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X, de acordo com a metodologia descrita no item 5.4. A Tabela 13 mostra os resultados obtidos.

Tabela 13: Composição elementar química, obtida por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X, dos revestimentos depositados em camada única (valores em percentual mássico).

Amostra	C	N	O	Fe	Mn	P	S	Mo	Co
PPy	58,50	0,91	19,44	21,16	-	-	-	-	-
PPy-PO	35,68	12,76	34,96	2,77	-	12,76	-	-	-
PPy-Mo	60,56	-	6,67	32,24	-	-	-	0,25	0,13
PPy-DBSA	54,53	-	26,07	11,77	-	-	7,64	-	-
PPy-SA	39,06	-	13,91	46,68	0,35	-	-	-	-
PPy-LA	11,27	-	10,19	78,17	0,37	-	-	-	-
PPy-OA	27,97	-	10,05	61,61	0,36	-	-	-	-
PPy-TA	20,82	-	12,87	65,83	0,48	-	-	-	-

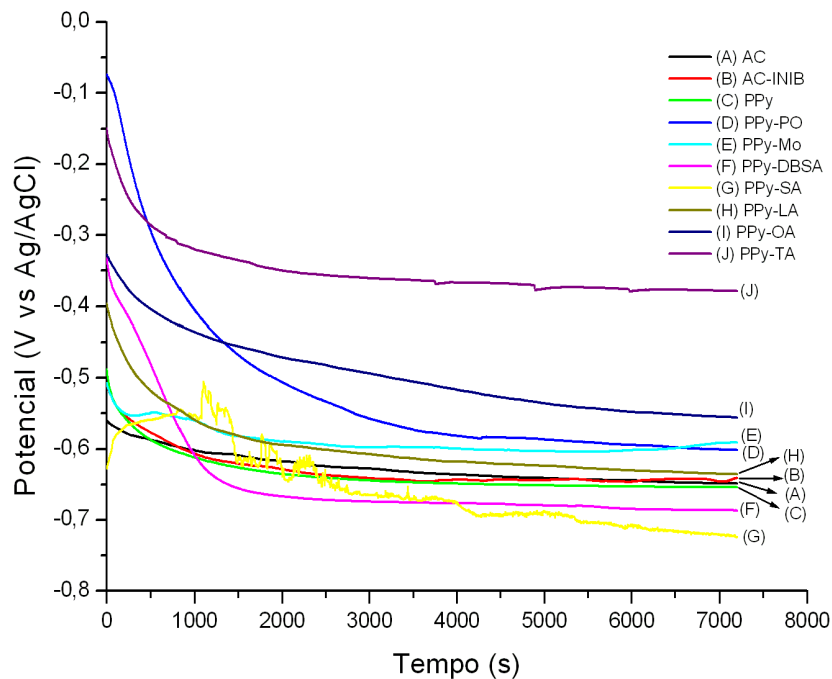
Fonte: O autor.

A composição elementar química apresentou elevado teor de ferro nas amostras, exceto para o caso da amostra PPy-PO. O teor elevado de ferro pode ser consequência do processo corrosivo do substrato metálico de aço carbono ao ser submetido às condições da deposição eletroquímica (inclusão de produtos de corrosão do aço carbono no filme polimérico). Além disso, pode haver também a interferência da composição química do substrato metálico (a base de ferro) no resultado obtido pela técnica aplicada, principalmente para filmes poliméricos finos. A segunda hipótese é reforçada pelo fato de que as amostras PPy-LA, PPy-OA e PPy-TA terem apresentado os maiores valores de ferro, coerente com os filmes mais finos observados pela microscopia eletrônica de varredura. Da mesma forma, o revestimento PPy-PO, que apresentou a estrutura com superfície mais homogênea e compacta, foi o que apresentou menor teor de ferro.

6.3.3 Parâmetros Eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos dos revestimentos obtidos foram conduzidos conforme metodologia descrita no item 5.3. A Figura 32 apresenta os resultados dos ensaios de OCP pra esses revestimentos.

Figura 32: Ensaio OCP em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl para substratos de aço carbono com revestimentos depositados em camada única.

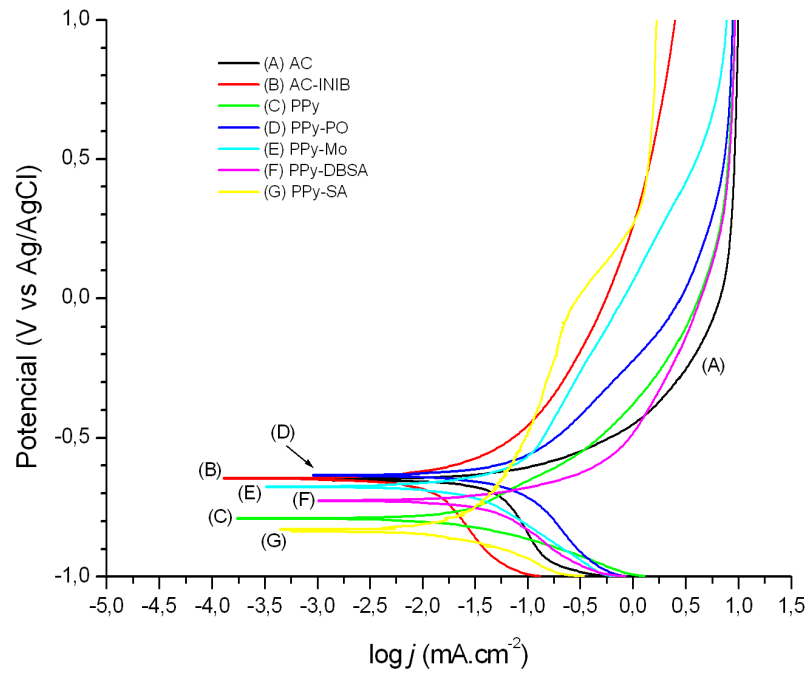


Fonte: O autor.

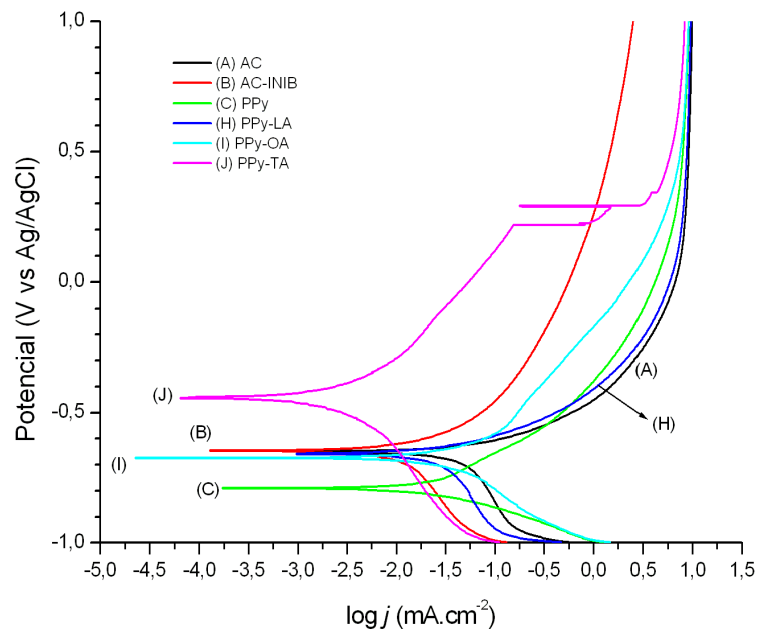
As curvas de potencial vs tempo dos ensaios de OCP indicaram estabilidade dos valores de potencial após duas horas de monitoramento. A ordem crescente desse potencial de circuito aberto para os revestimentos obtidos foi PPy-SA < PPy-DBSA < PPy < PPy-LA < PPy-PO < PPy-Mo < PPy-OA < PPy-TA. Os revestimentos PPy-LA, PPy-PO, PPy-Mo, PPy-OA e PPy-TA apresentaram potencial de circuito aberto deslocado para o lado positivo em relação ao aço carbono sem revestimento (AC), o que é um indicativo de proteção contra corrosão. O revestimento PPy-PO foi o que apresentou maior potencial inicial no ensaio de OCP.

A Figura 33 mostra as curvas de Tafel obtidas a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Os parâmetros eletroquímicos foram consolidados na Tabela 14.

Figura 33: Curvas de Tafel para substratos de aço carbono com revestimentos depositados em camada única.



(a)



(b)

Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos das amostras depositadas em camada única.

Amostra	Potencial de corrosão, E_{corr} (V)	Densidade de corrente de corrosão, j_{corr} (mA.cm ⁻²)	Taxa de corrosão, T_c (mm.ano ⁻¹)	Eficiência de proteção, P
AC	-0,651	0,0295	0,35	-
AC-INIB	-0,646	0,0069	0,08	77%
PPy	-0,790	0,0183	0,21	38%
PPy-PO	-0,634	0,0284	0,33	4%
PPy-Mo	-0,675	0,0155	0,18	48%
PPy-DBSA	-0,727	0,0250	0,29	15%
PPy-SA	-0,834	0,0100	0,12	66%
PPy-LA	-0,658	0,0160	0,19	46%
PPy-OA	-0,673	0,0163	0,19	45%
PPy-TA	-0,443	0,0009	0,01	97%

Fonte: O autor.

Pela análise das curvas de Tafel, pode-se verificar que todos os revestimentos, exceto o PPy-TA, apresentaram curvas estáveis na região de potencial da varredura. Para o caso do PPy-TA, foi percebido um aumento abrupto da densidade de corrente em um potencial de cerca de 0,25 a 0,35 V, sugerindo formação de pite e perda de proteção.

A ordem crescente de potencial de corrosão para os revestimentos obtidos foi PPy-SA < PPy < PPy-DBSA < PPy-Mo < PPy-OA < PPy-LA < PPy-PO < PPy-TA. Os revestimentos PPy-PO e PPy-TA apresentaram potencial de corrosão deslocado para o lado positivo quando comparados ao potencial de corrosão do aço carbono sem revestimento (AC), o que é um indicativo de proteção contra corrosão.

A ordem decrescente de densidade de corrente de corrosão para os revestimentos obtidos foi PPy-PO > PPy-DBSA > PPy > PPy-OA > PPy-LA > PPy-Mo > PPy-SA > PPy-TA. Todos os revestimentos apresentaram densidade de corrente de corrosão menor do que a do aço carbono sem revestimento (AC), o que é um indicativo de proteção contra corrosão. Todos os revestimentos, exceto PPy-TA, tiveram densidade de corrente de corrosão maior do que a amostra AC-INIB.

Os revestimentos PPy-TA, PPy-PO e PPy-LA apresentaram densidades de corrente anódica menores que a do aço carbono para um dado potencial dentro da varredura realizada.

A Figura 34 mostra a microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos após o ensaio de polarização.

Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada única após ensaio de polarização. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy, b) PPy-PO, c) PPy-Mo, d) PPy-DBSA, e) PPy-SA, f) PPy-LA, g) PPy-OA, h) PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy, b') PPy-PO, c') PPy-Mo, d') PPy-DBSA, e') PPy-SA, f') PPy-LA, g') PPy-OA, h') PPy-TA

(continua)

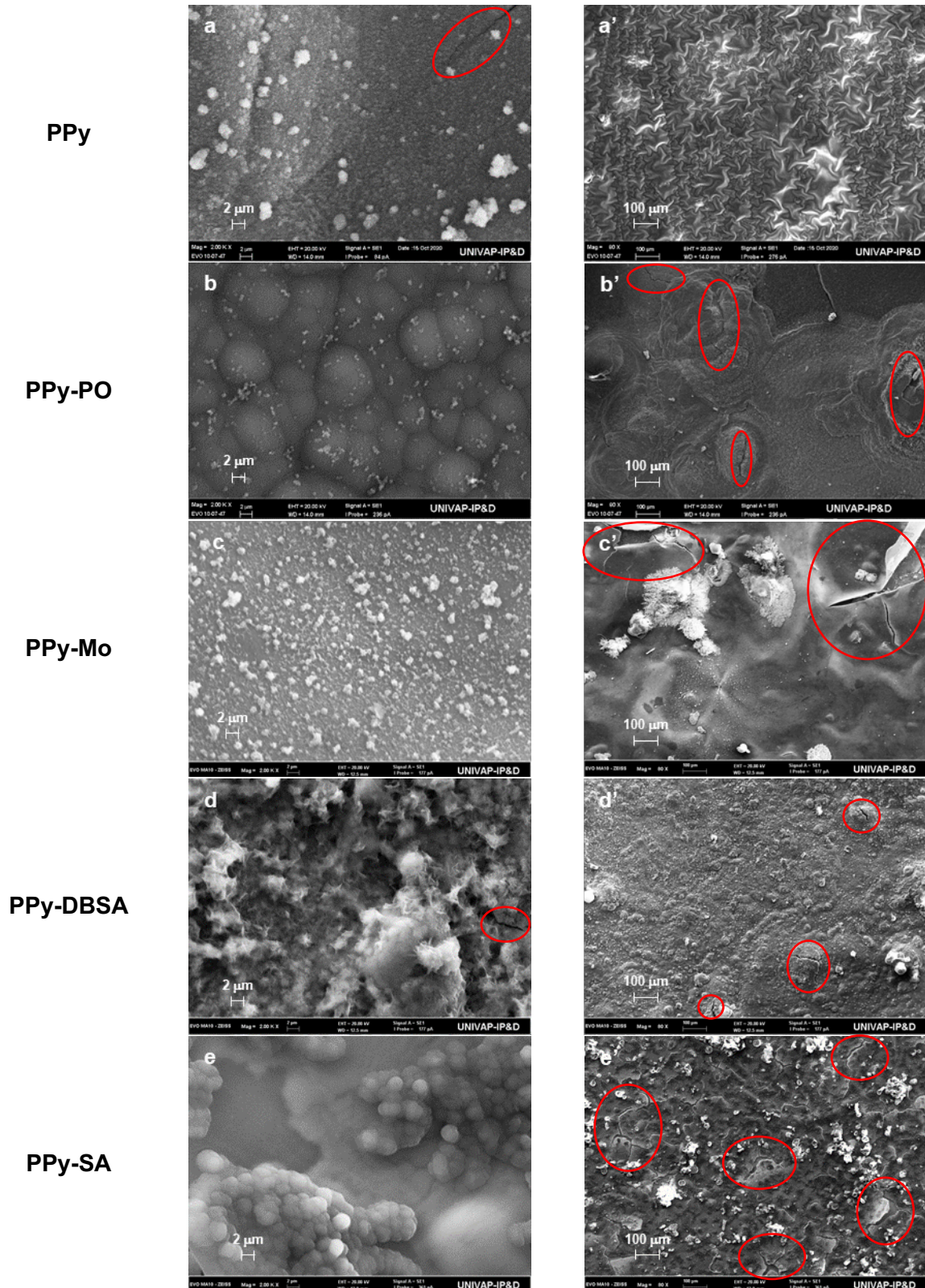
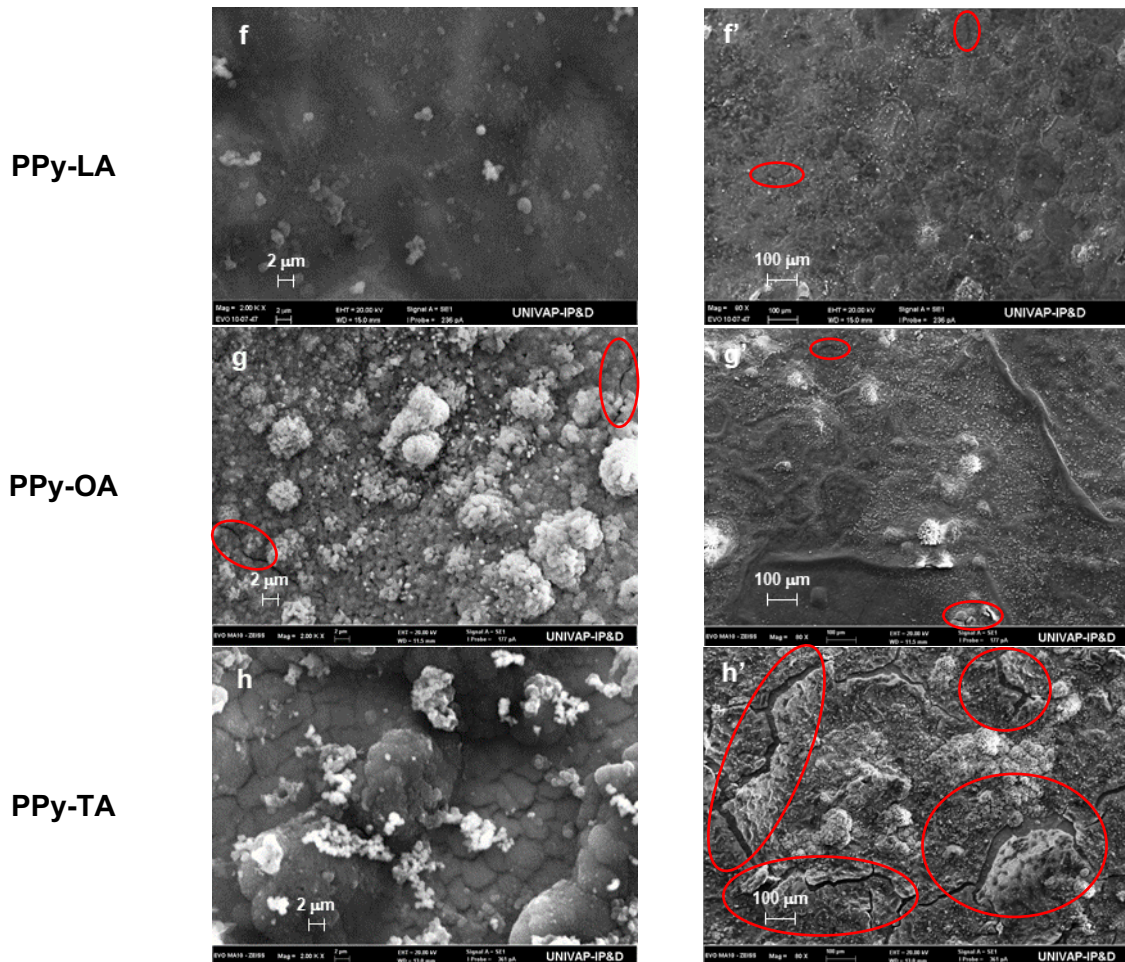


Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada única após ensaio de polarização. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy, b) PPy-PO, c) PPy-Mo, d) PPy-DBSA, e) PPy-SA, f) PPy-LA, g) PPy-OA, h) PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy, b') PPy-PO, c') PPy-Mo, d') PPy-DBSA, e') PPy-SA, f') PPy-LA, g') PPy-OA, h') PPy-TA.

(conclusão)



Fonte: O autor.

Nessas imagens, conforme destacado nas áreas em vermelho, foram evidenciadas trincas nos revestimentos após as amostras terem sido submetidas ao processo corrosivo, o que afeta seu desempenho na proteção contra corrosão do substrato metálico. As trincas se mostraram maiores e mais abertas para os revestimentos PPy-Mo e PPy-TA (Figura 34c'/h', respectivamente), de tamanho intermediário e numerosas para os revestimentos PPy-PO e PPy-SA (Figura 34b'/e', respectivamente) e menores e em menor quantidade para os revestimentos PPy-DBSA (Figura 34d/d'), PPy-OA (Figura 34g/g') e sobretudo para o revestimento PPy-LA (Figura 34f').

6.4 REVESTIMENTOS DE PPy DEPOSITADOS EM CAMADA DUPLA

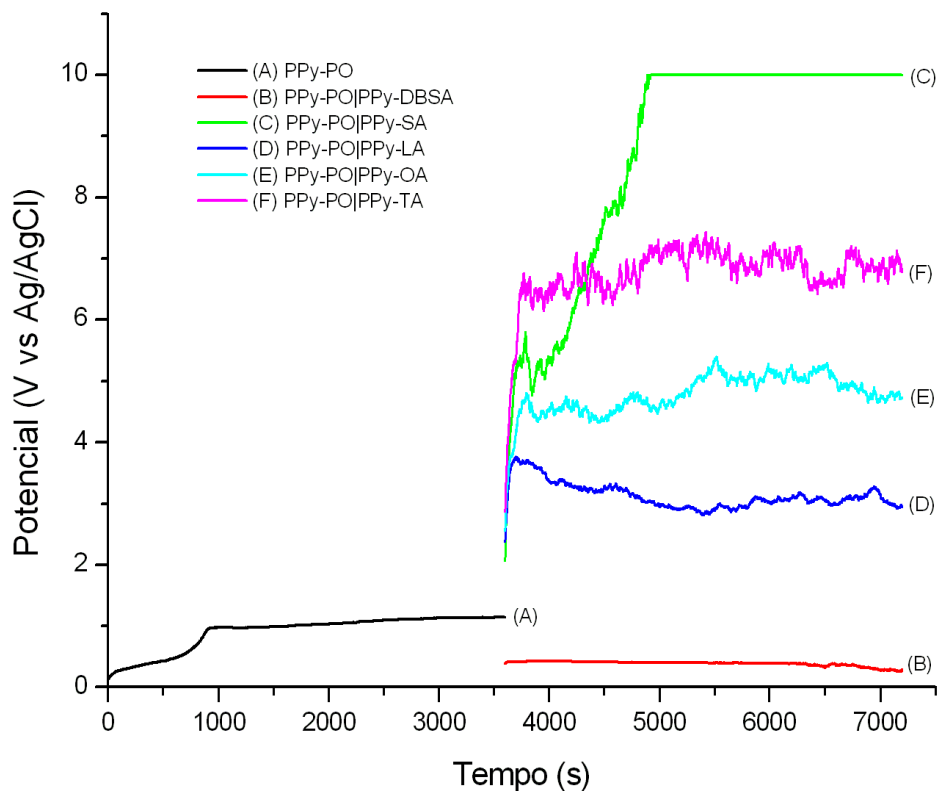
6.4.1 Síntese Eletroquímica

Com base nessa literatura apresentada no item 2.5.2.5 (Tipos de dopante) e visando melhorar os resultados obtidos com os revestimentos em camada única (item 6.3), foi proposta, conforme metodologia descrita no item 5.2, a síntese de revestimentos a base de PPy em camada dupla na superfície preparada do substrato metálico através da combinação de dois dopantes.

A camada interna foi dopada com ácido fosfórico (PO) em todos os casos. O objetivo dessa camada é favorecer a passivação da superfície do metal e gerar um efeito barreira. Esse dopante foi escolhido por ter sido o que gerou o revestimento que apresentou potencial inicial de circuito aberto mais elevado e o único que apresentou potencial de corrosão deslocado para o lado positivo quando comparado ao potencial de corrosão do aço carbono sem revestimento (revestimento obtido com ácido tartárico também apresentou esse comportamento, porém a curva de polarização para esse caso não foi estável no ramo anódico). Uma vantagem dos dopantes inorgânicos, tais como o ácido fosfórico, é que usualmente as propriedades mecânicas dos revestimentos são superiores às dos obtidos com dopantes orgânicos (VERNITSKAYA; EFIMOVET, 1997). A camada externa foi dopada com ácido dodecilbenzo sulfônico (DBSA), ácido salicílico (SA), ácido láurico (LA), ácido oxálico (OA) e ácido tartárico (TA) de forma a comparar seu desempenho de proteção contra corrosão com os revestimentos obtidos em camada única. O dopante ácido molíbdico (Mo) não foi utilizado nessa etapa devido às observações relatadas na etapa de síntese em camada única: síntese interrompida precocemente devido à formação de fase sólida em função da baixa solubilidade do dopante no solvente, morfologia do revestimento com característica enrugada, não uniforme e compacta.

A Figura 35 apresenta as curvas de potencial vs tempo obtidas para a síntese dos revestimentos obtidos em camada dupla.

Figura 35: Curvas de potencial vs tempo para a síntese galvanostática dos revestimentos depositados em camada dupla.



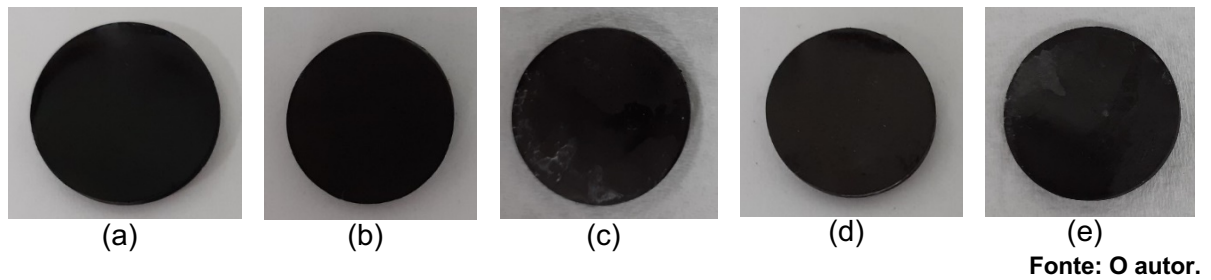
Fonte: O autor.

Para o revestimento com dopagem com ácido salicílico (SA), notou-se uma elevação significativa do potencial, atingindo-se o limite de registro do equipamento utilizado (10 V), similar ao observado no revestimento obtido em camada única com esse dopante.

Os revestimentos com dopagem com ácido tartárico (TA) e ácido oxálico (OA) também atingiram potenciais elevados, 6,8 V e 4,7 V, respectivamente, similares ao obtido na síntese em camada única. O revestimento dopado com ácido láurico (LA) atingiu potencial de 3,0 V, superior ao obtido na síntese em camada única. O revestimento dopado com DBSA atingiu potencial de 0,3 V, inferior ao obtido em camada única.

Todos os revestimentos foram facilmente depositados e tiveram aspecto visual uniforme conforme mostrado na Figura 36. A morfologia desses revestimentos será discutida no item 6.4.2.

Figura 36: Amostras de aço carbono depositadas com revestimentos em camada dupla: a) PPy-PO|PPy-DBSA, b) PPy-PO|PPy-SA, c) PPy-PO|PPy-LA, d) PPy-PO|PPy-OA, e) PPy-PO|PPy-TA.



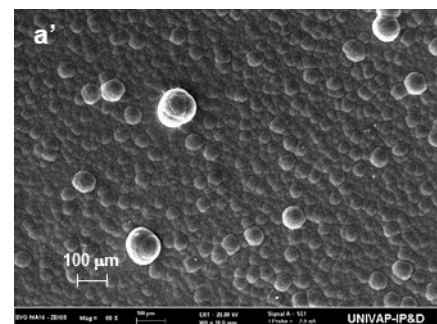
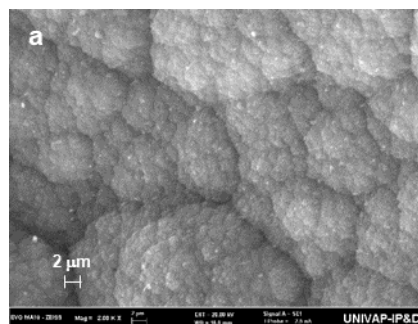
6.4.2 Caracterização Morfológica e Química

A morfologia dos revestimentos obtidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, de acordo com a metodologia descrita no item 5.4. A Figura 37 mostra as imagens obtidas. Todos os revestimentos mostraram morfologia semelhante a “couve-flor” com grãos micro esféricos formando uma superfície homogênea e sem trincas. Essa morfologia tem sido atribuída à intercalação do dopante na cadeia polimérica (BAZZAOUI *et al.*, 2002).

Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada dupla. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy-PO|PPy-DBSA, b) PPy-PO|PPy-SA, c) PPy-PO|PPy-LA, d) PPy-PO|PPy-OA, e) PPy-PO|PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy-PO|PPy-DBSA, b') PPy-PO|PPy-SA, c') PPy-PO|PPy-LA, d') PPy-PO|PPy-OA, e') PPy-PO|PPy-TA

(continua)

PPy-PO|PPy-DBSA



PPy-PO|PPy-SA

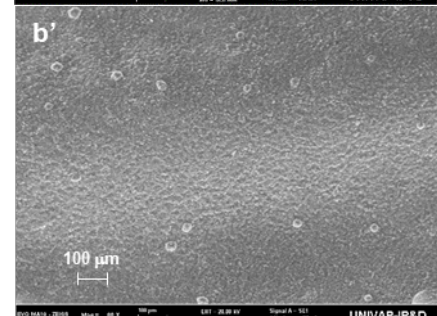
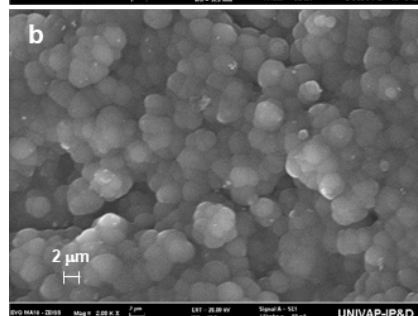
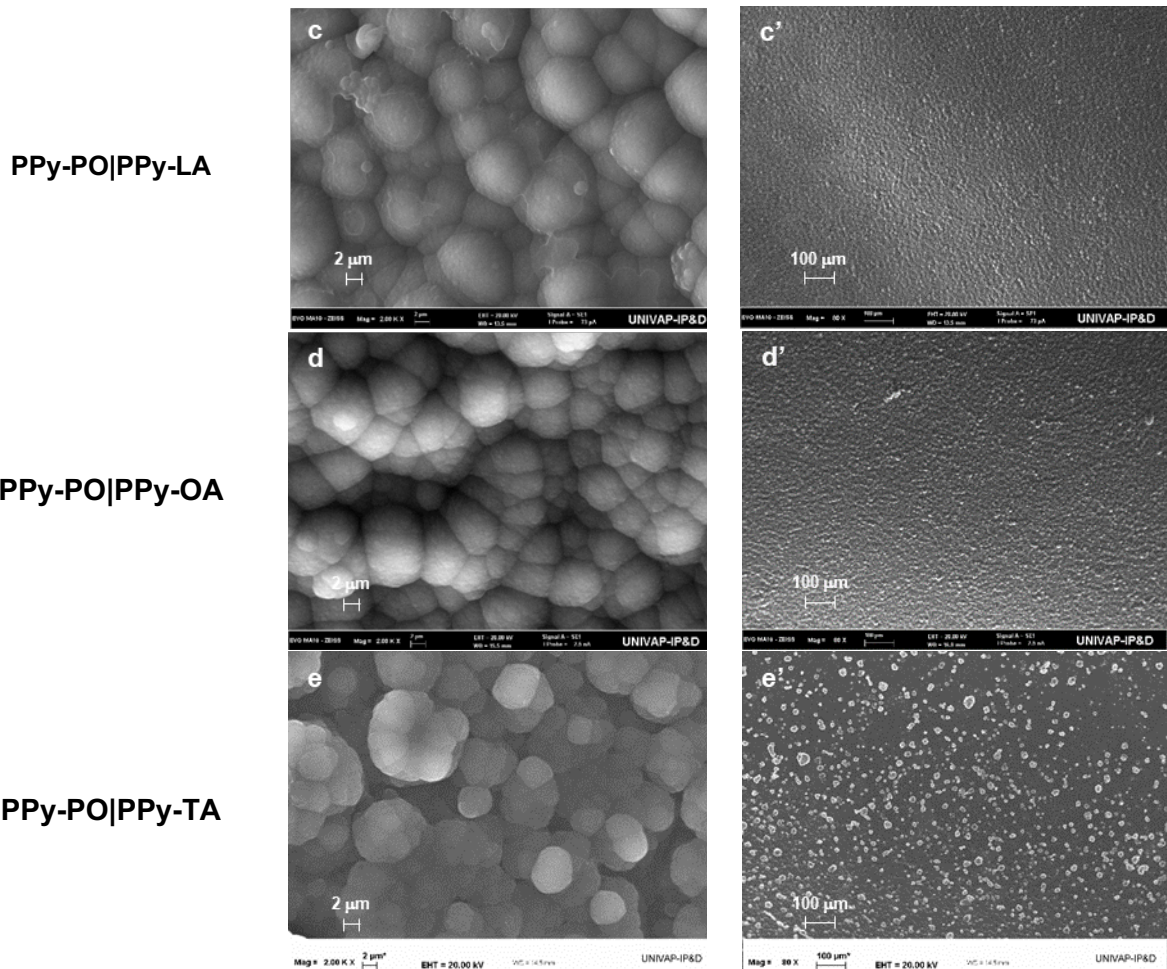


Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada dupla. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy-PO|PPy-DBSA, b) PPy-PO|PPy-SA, c) PPy-PO|PPy-LA, d) PPy-PO|PPy-OA, e) PPy-PO|PPy-TA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy-PO|PPy-DBSA, b') PPy-PO|PPy-SA, c') PPy-PO|PPy-LA, d') PPy-PO|PPy-OA, e') PPy-PO|PPy-TA

(conclusão)



Fonte: O autor.

O revestimento com a camada externa dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (PPy-PO|PPy-DBSA) apresentou superfície compacta, destacando-se a presença de micro esferas (Figura 37a) agrupadas em estruturas de até 100 μm (Figura 37a'). O revestimento com a camada externa dopada com ácido salicílico (PPy-PO|PPy-SA) destacou-se por apresentar esferas de pequeno diâmetro (cerca de 3 μm) (Figura 37b) quando comparado com os outros revestimentos, sendo possível identificar pequenos espaços vazios entre essas esferas. O revestimento com a camada externa dopada com ácido láurico (PPy-PO|PPy-LA) apresentou esferas de tamanho intermediário (cerca de 6 μm), formando uma superfície bem compacta (Figura 37c). O revestimento com a camada externa dopada com ácido oxálico (PPy-PO|PPy-OA) também apresentou esferas de tamanho intermediário (cerca de 6 μm),

porém formando camadas sobrepostas (Figura 37d). Por fim, o revestimento com a camada externa dopada com ácido tartárico (PPy-PO|PPy-TA) apresentou esferas de cerca de 4 μm , com espaços vazios entre elas (Figura 37e).

A composição elementar química semi-quantitativa dos revestimentos foi obtida por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X, de acordo com a metodologia descrita no item 5.4. A Tabela 15 mostra os resultados obtidos.

Tabela 15: Composição elementar química, obtida por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X, dos revestimentos depositados em camada dupla (valores em percentual mássico).

Amostra	C	N	O	Fe	Mn	P	S
PPy-PO PPy-DBSA	70,90		18,93	1,48		0,64	8,06
PPy-PO PPy-SA	68,70		22,93	0,51		5,88	0,39
PPy-PO PPy-LA	53,99	6,73	26,98	2,96		9,34	
PPy-PO PPy-OA	67,50	3,32	22,49	1,47		5,22	
PPy-PO PPy-TA	69,07		21,03	1,85		8,05	

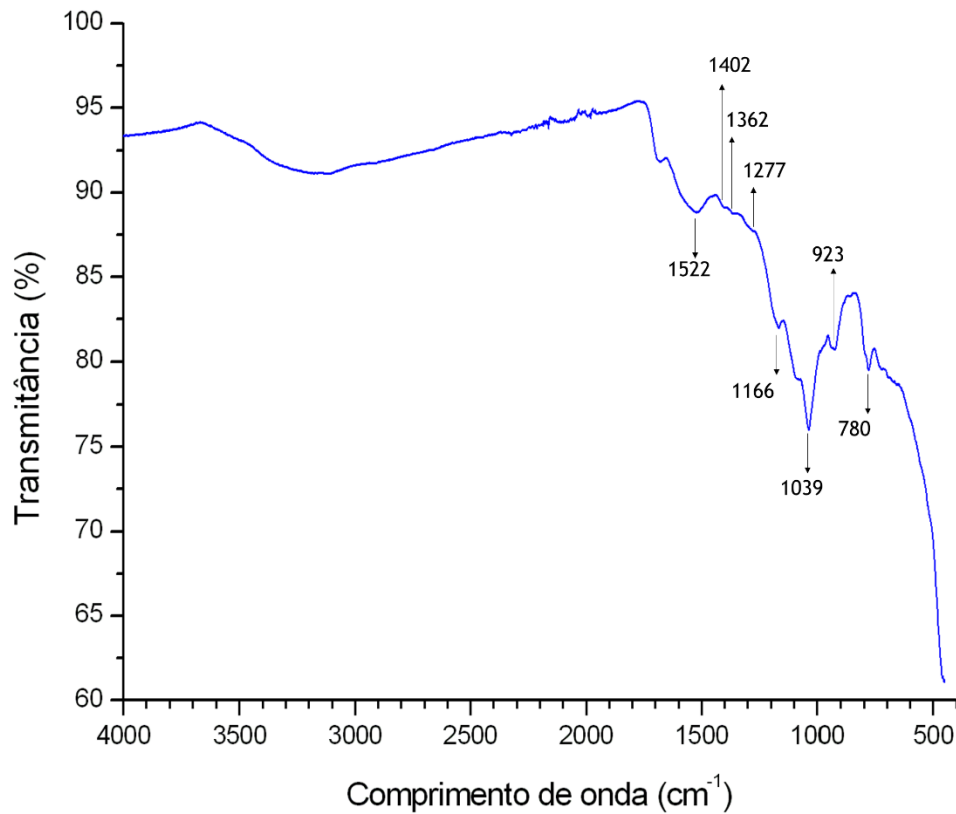
Fonte: O autor.

A composição elementar química de todos os revestimentos apresentou baixo teor de ferro nas amostras, coerente com o revestimento PPy-PO obtido em camada única. Foi identificado a presença do elemento fósforo para todos os revestimentos, atribuído à dopagem com ácido fosfórico. Para o caso do PPy-PO|PPy-DBSA, foi identificado a presença de enxofre, atribuído à dopagem com DBSA.

A identificação das ligações química e grupos funcionais presentes nesses revestimentos foi obtida a partir de espectroscopia no infravermelho, de acordo com a metodologia descrita no item 5.4.

A Figura 38 mostra o espectro obtido para o revestimento de polipirrol sem dopagem (PPy), enquanto que a Tabela 16 descreve as atribuições das principais bandas do espectro, coerente com a literatura (FERREIRA *et al.*, 1990; VASQUES *et al.*, 2010).

Figura 38: Espectro de FTIR para o revestimento de polipirrol sem dopagem (PPy).



Fonte: O autor.

Tabela 16: Atribuições no espectro de FTIR para o revestimento de polipirrol sem dopagem (PPy).

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
1522 (forte)	Estiramento C=C anel pirrólico	(FERREIRA <i>et al.</i> , 1990; VASQUES <i>et al.</i> , 2010)
1400-1250 (fraca)	Vibração de estiramento anel pirrólico	(FERREIRA <i>et al.</i> , 1990)
1166 (forte)	Vibração C-H (PPy oxidado)	(FERREIRA <i>et al.</i> , 1990)
1039 (forte e estreita)	Deformação N-H no plano	(FERREIRA <i>et al.</i> , 1990; VASQUES <i>et al.</i> , 2010)
923 (forte) e 780 (médio)	Deformação C-H fora do plano	(FERREIRA <i>et al.</i> , 1990)

Fonte: O autor.

A verificação da dopagem dos revestimentos em camada dupla foi realizada a partir de espectroscopia no infravermelho. Comparando-se os espectros de FTIR dos revestimentos obtidos em camada dupla com o espectro de FTIR do polipirrol sem dopagem, pode-se identificar bandas atribuídas à presença dos dopantes utilizados.

As Figuras 39 a 43 mostram o comparativo entre os espectros de FTIR do polipirrol sem dopagem, do revestimento de camada dupla e dos dopantes utilizados para os revestimentos PPy-PO|PPy-DBSA, PPy-PO|PPy-SA, PPy-PO|PPy-LA, PPy-PO|PPy-OA e PPy-PO|PPy-TA, respectivamente.

A Tabela 17 descreve as atribuições das principais bandas dos espectros das Figuras 39 a 43.

Tabela 17: Atribuições no espectro de FTIR para os revestimentos de dupla camada.

Revestimento	Dopante	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
PPy-PO PPy-DBSA	DBSA	3000-2840	Estiramento C-H sp ³	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
		1600-1450	Estiramento C=C anel aromático	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
		1350	Estiramento assimétrico S=O	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
		1150	Estiramento simétrico S=O	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
	PO	960	Vibração P-O	(CHEN <i>et al.</i> , 2019)
PPy-PO PPy-SA	SA	1600-1450	Estiramento C=C anel aromático	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
	PO	960	Vibração P-O	(CHEN <i>et al.</i> , 2019)
PPy-PO PPy-LA	LA	3000-2840	Estiramento C-H sp ³	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
	PO	960	Vibração P-O	(CHEN <i>et al.</i> , 2019)
PPy-PO PPy-OA	OA	1607	Estiramento C=O	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
	PO	960	Vibração P-O	(CHEN <i>et al.</i> , 2019)
PPy-PO PPy-TA	TA	3400-2400	Estiramento O-H	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
	PO	960	Vibração P-O	(CHEN <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: O autor.

Figura 39: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO|PPy-DBSA.

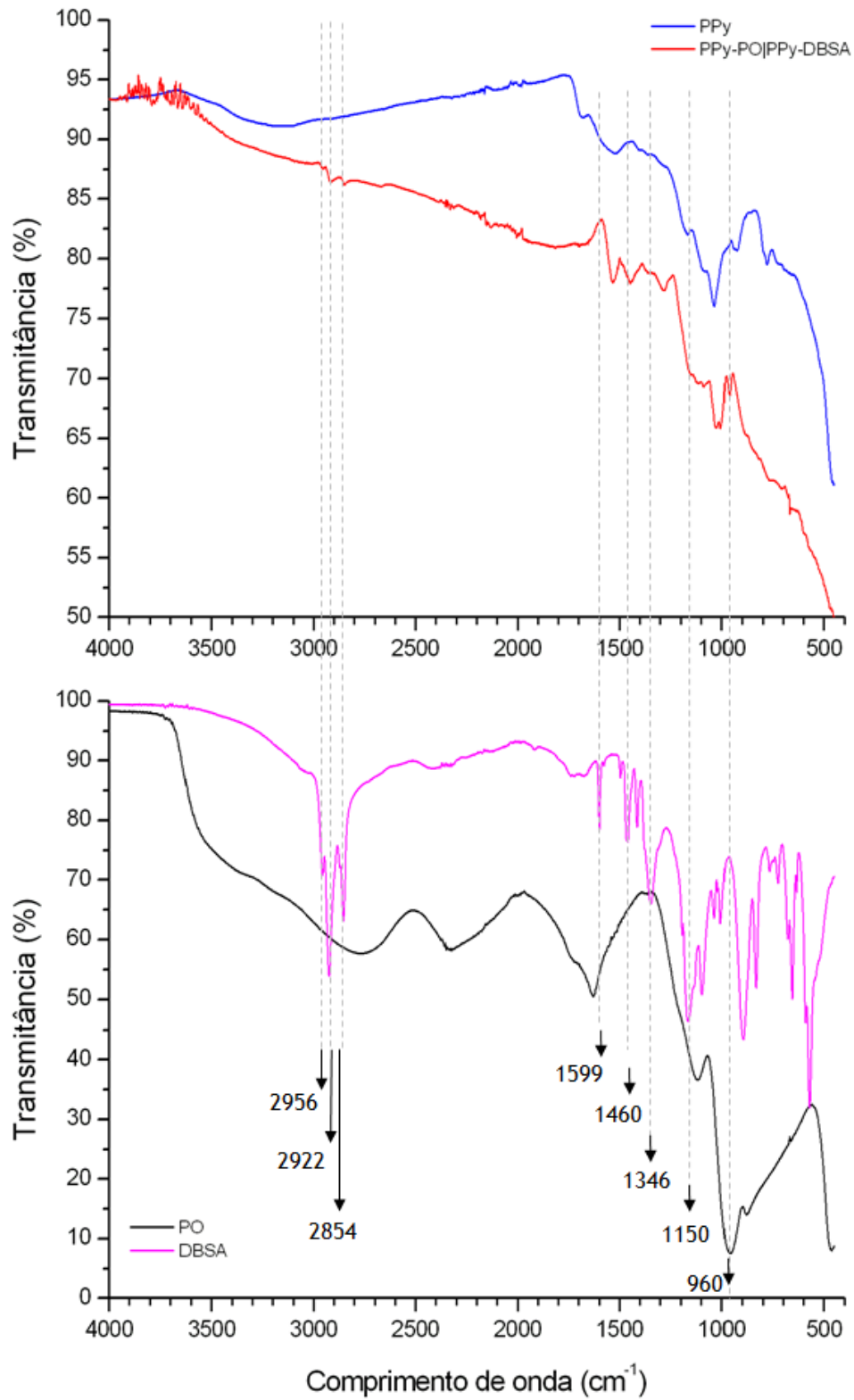


Figura 40: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO|PPy-SA.

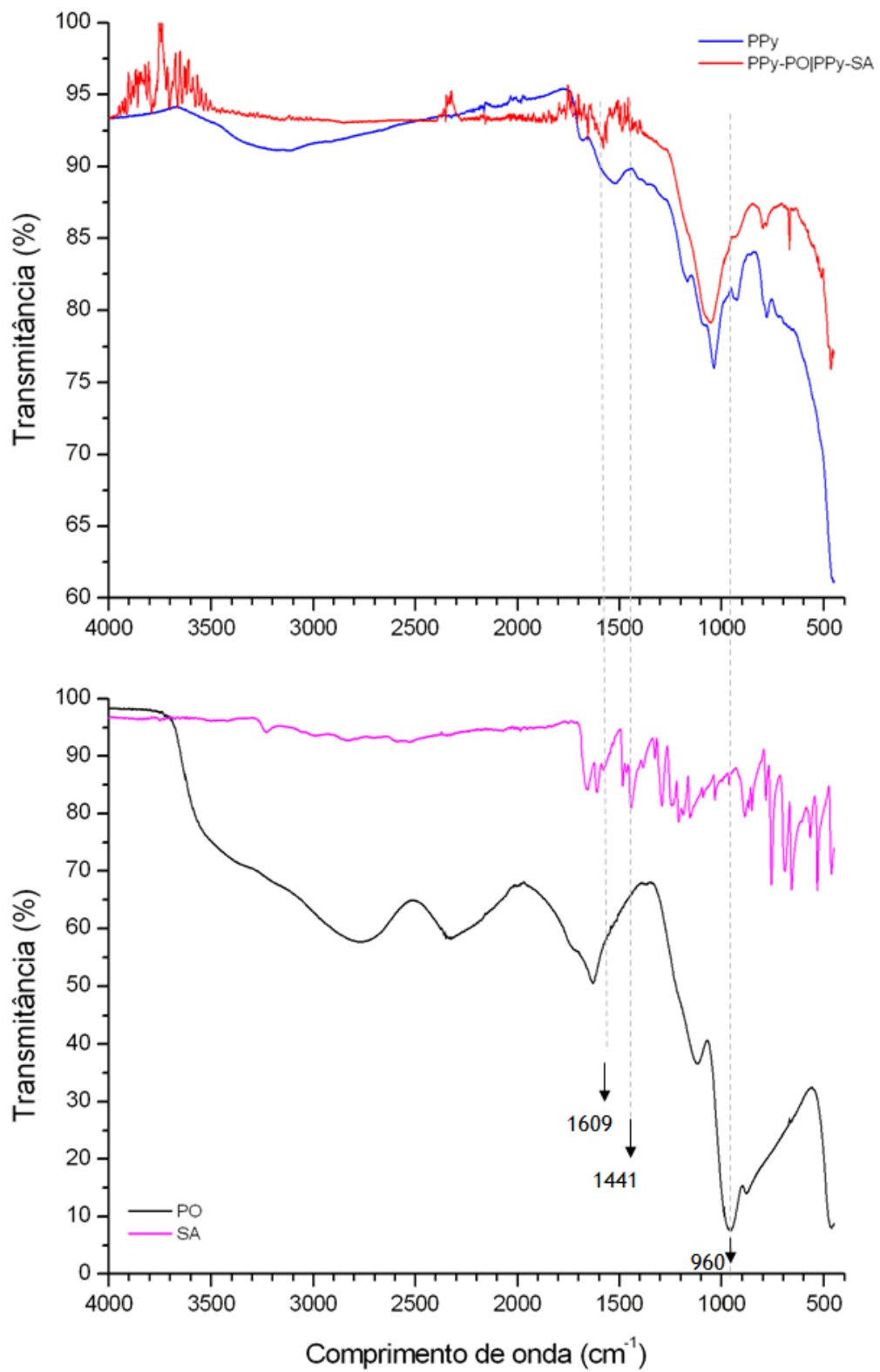


Figura 41: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO|PPy-LA.

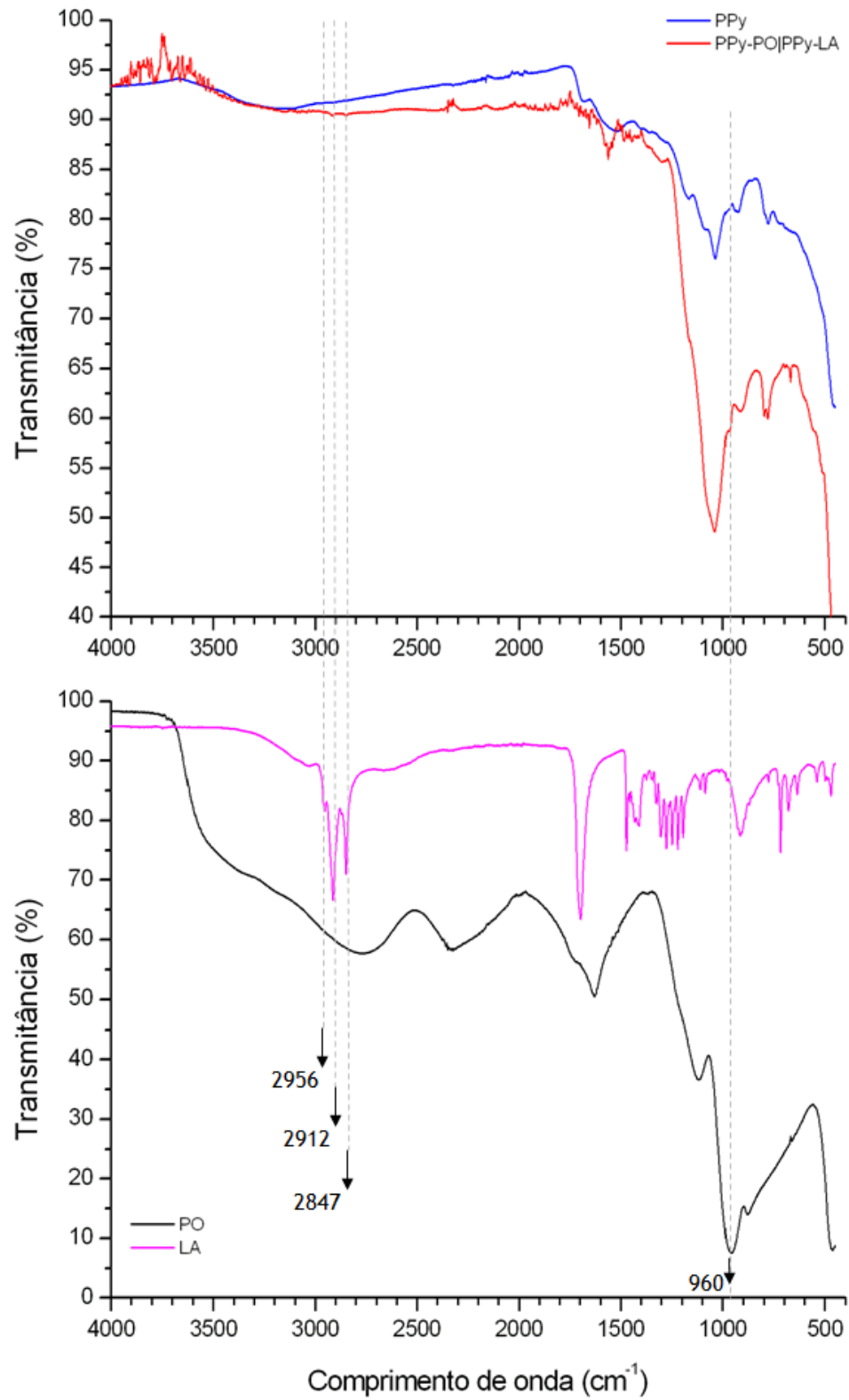


Figura 42: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO|PPy-OA.

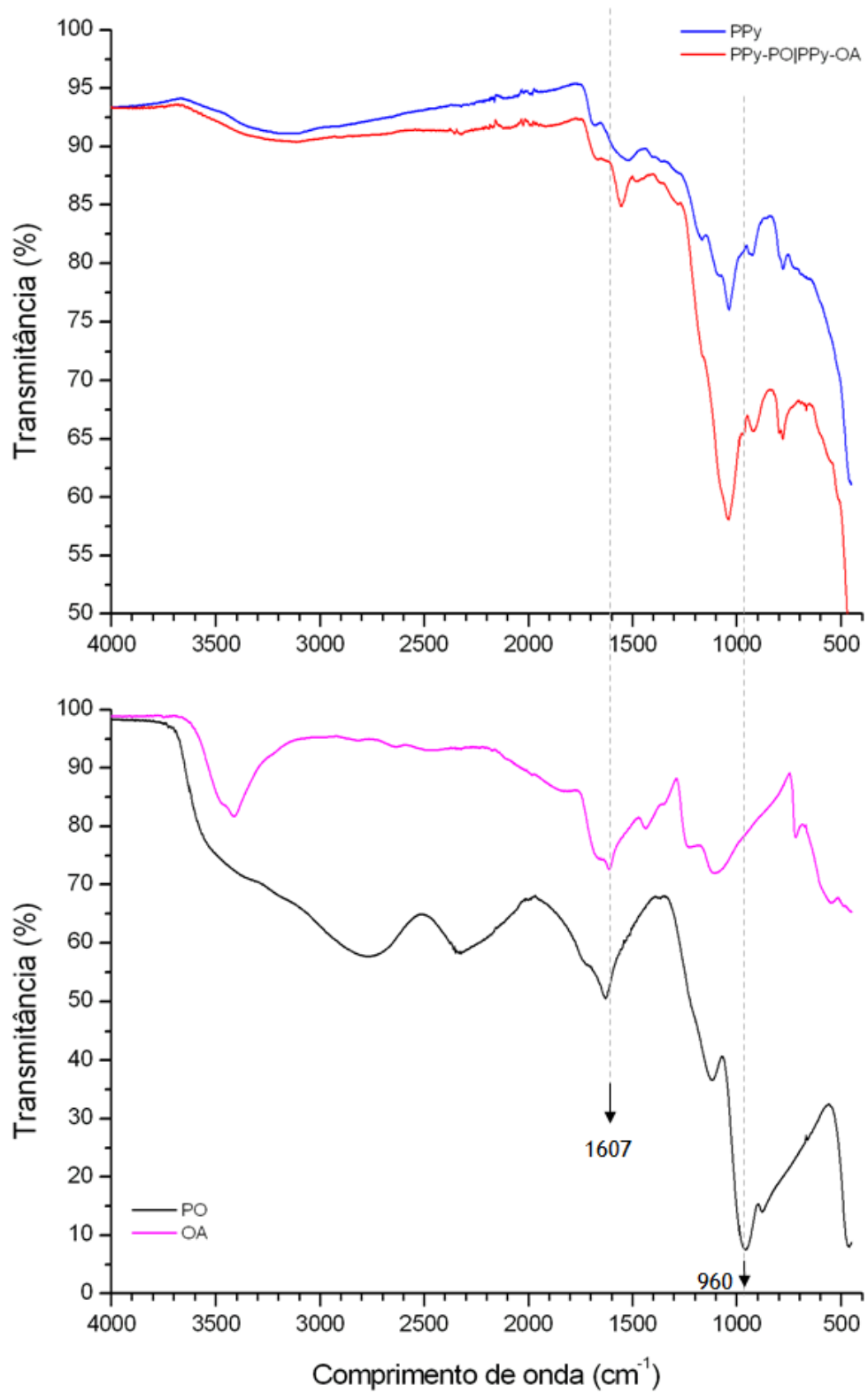
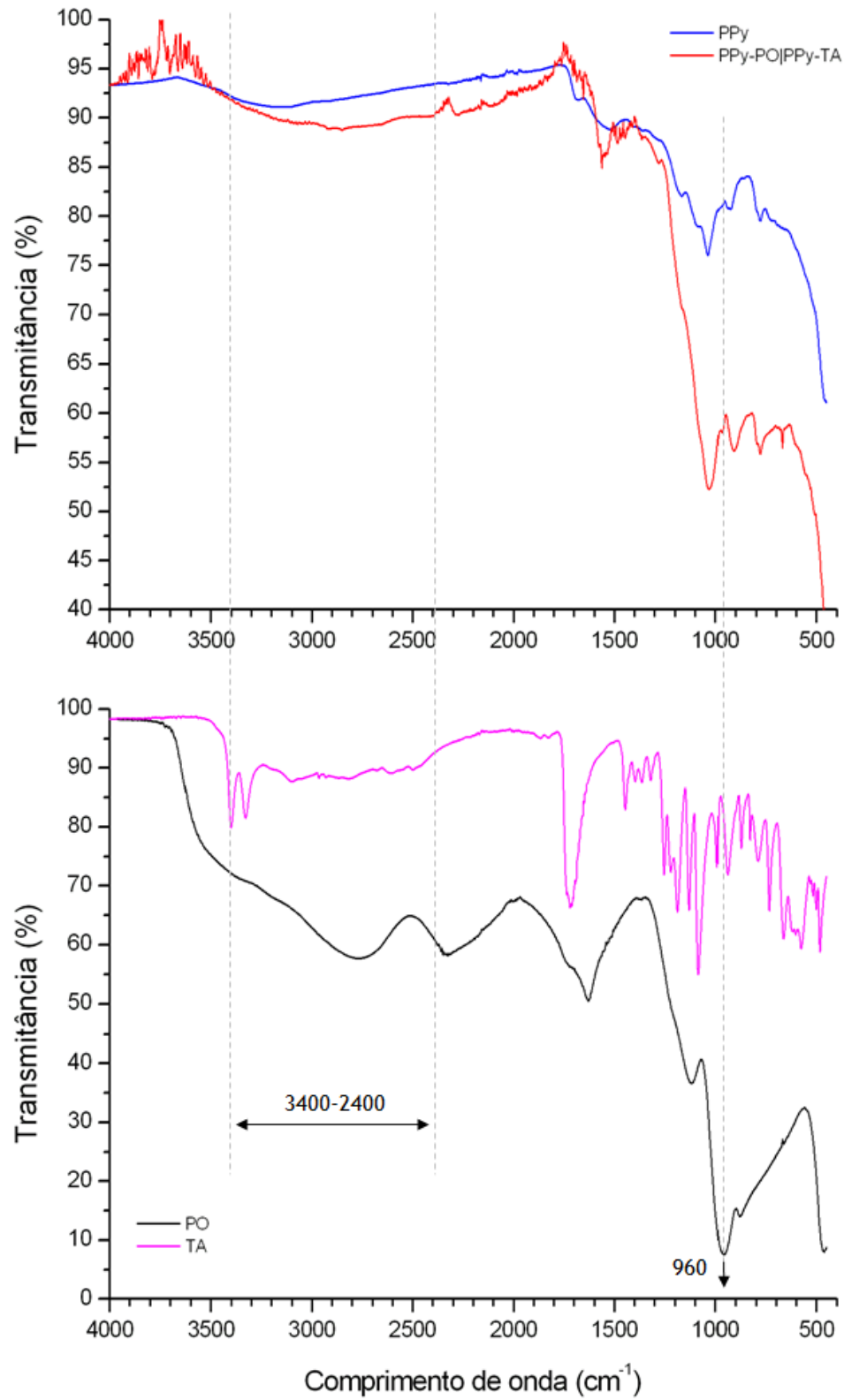


Figura 43: Espectro de FTIR para o revestimento de dupla camada PPy-PO|PPy-TA.



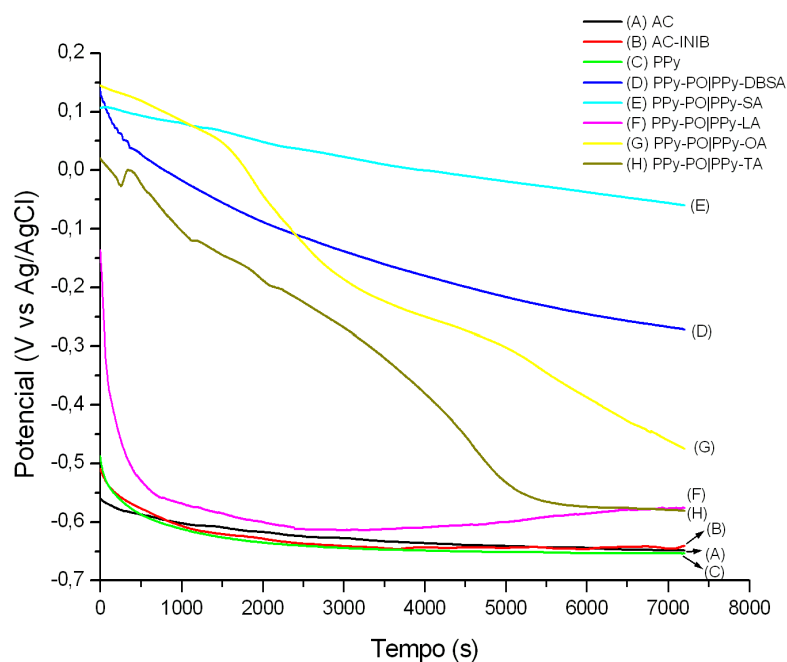
Todos os revestimentos de camada dupla apresentaram bandas em 960 cm^{-1} , característica da vibração da ligação P-O. Os revestimentos PPy-PO|PPy-DBSA e PPy-PO|PPy-LA se diferenciaram dos demais por apresentar bandas na faixa de 3000 a 2840 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento das ligações C-H sp^3 da cadeia longa linear presente nos dopantes DBSA e LA. PPy-PO|PPy-DBSA se distinguiu dos demais por apresentar bandas em 1350 e 1150 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação S=O, respectivamente. As bandas na região de 1600 a 1450 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento C=C em anel aromático para os revestimentos PPy-PO|PPy-DBSA e PPy-PO|PPy-SA. O estiramento da ligação O-H foi atribuído a uma banda larga entre 3400 e 2400 cm^{-1} para o caso do PPy-PO|PPy-TA. Por fim, a banda de 1607 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O, foi identificada para PPy-PO|PPy-OA.

6.4.3 Parâmetros Eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos dos revestimentos obtidos foram conduzidos conforme metodologia descrita no item 5.3.

A Figura 44 apresenta os resultados dos ensaios de OCP pra esses revestimentos.

Figura 44: Ensaio OCP em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl para substratos de aço carbono com revestimentos depositados em camada dupla.

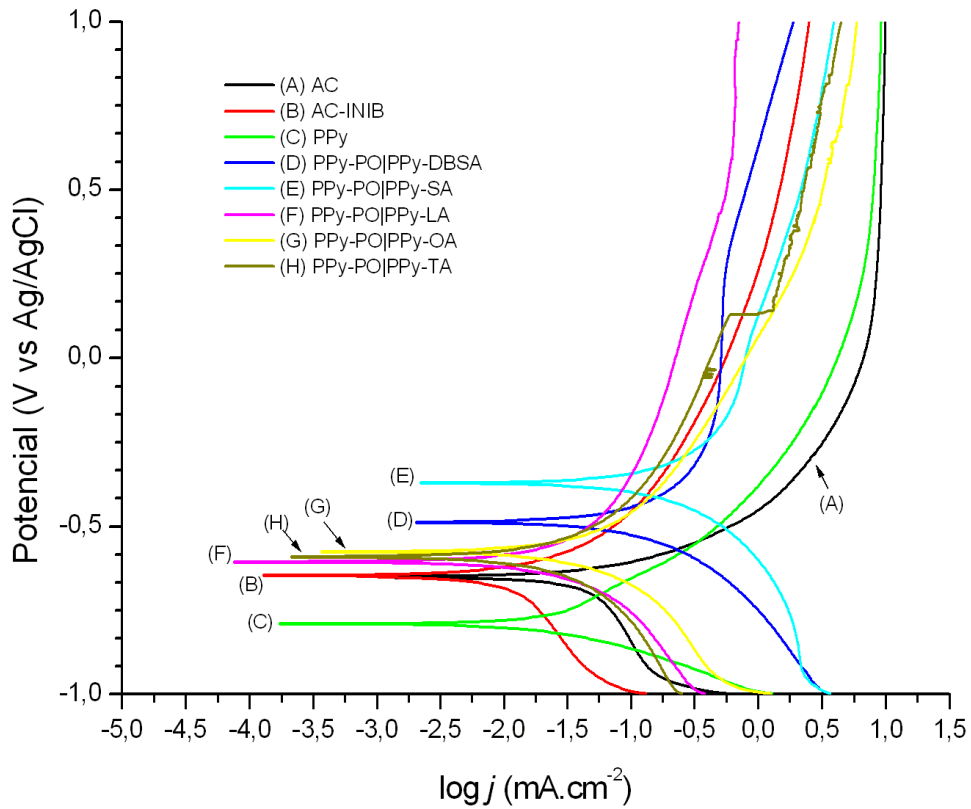


Fonte: O autor.

A ordem crescente de potencial de circuito aberto (OCP) para os revestimentos obtidos foi PPy-PO|PPy-TA < PPy-PO|PPy-LA < PPy-PO|PPy-OA < PPy-PO|PPy-DBSA < PPy-PO|PPy-SA. Todas as amostras tiveram potencial de circuito aberto deslocado para o lado positivo em relação ao aço carbono sem revestimento (AC), o que é um indicativo de proteção contra corrosão. Além disso, todas as amostras tiveram potencial de circuito aberto deslocado para o lado positivo em relação à amostra AC-INIB. Adicionalmente, todos os revestimentos, exceto para o caso do ácido tartárico (TA), apresentaram o potencial de circuito aberto deslocado para o lado positivo em relação às amostras obtidas com os mesmos dopantes em camada única.

A Figura 45 mostra as curvas de Tafel obtidas a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Os parâmetros eletroquímicos foram consolidados na Tabela 18.

Figura 45: Curvas de Tafel para substrato de aço carbono com revestimentos depositados em camada dupla.



Fonte: O autor.

Tabela 18: Parâmetros eletroquímicos das amostras depositadas em camada dupla.

Amostra	Potencial de corrosão, E_{corr} (V)	Densidade de corrente de corrosão, j_{corr} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Taxa de corrosão, T_c ($\text{mm}\cdot\text{ano}^{-1}$)	Eficiência de proteção, P
AC	-0,651	0,0295	0,35	-
AC-INIB	-0,646	0,0069	0,08	77%
PPyPO PPy-DBSA	-0,487	0,0447	0,52	-
PPyPO PPy-SA	-0,370	0,0696	0,81	-
PPyPO PPy-LA	-0,605	0,0100	0,12	66%
PPyPO PPy-OA	-0,575	0,0166	0,19	44%
PPyPO PPy-TA	-0,590	0,0102	0,12	65%

Fonte: O autor.

Pela análise das curvas de Tafel, pode-se verificar que, para um dado potencial no ramo anódico, todos os revestimentos apresentaram densidades de correntes anódicas menores que a do aço carbono sem revestimento, sugerindo proteção contra

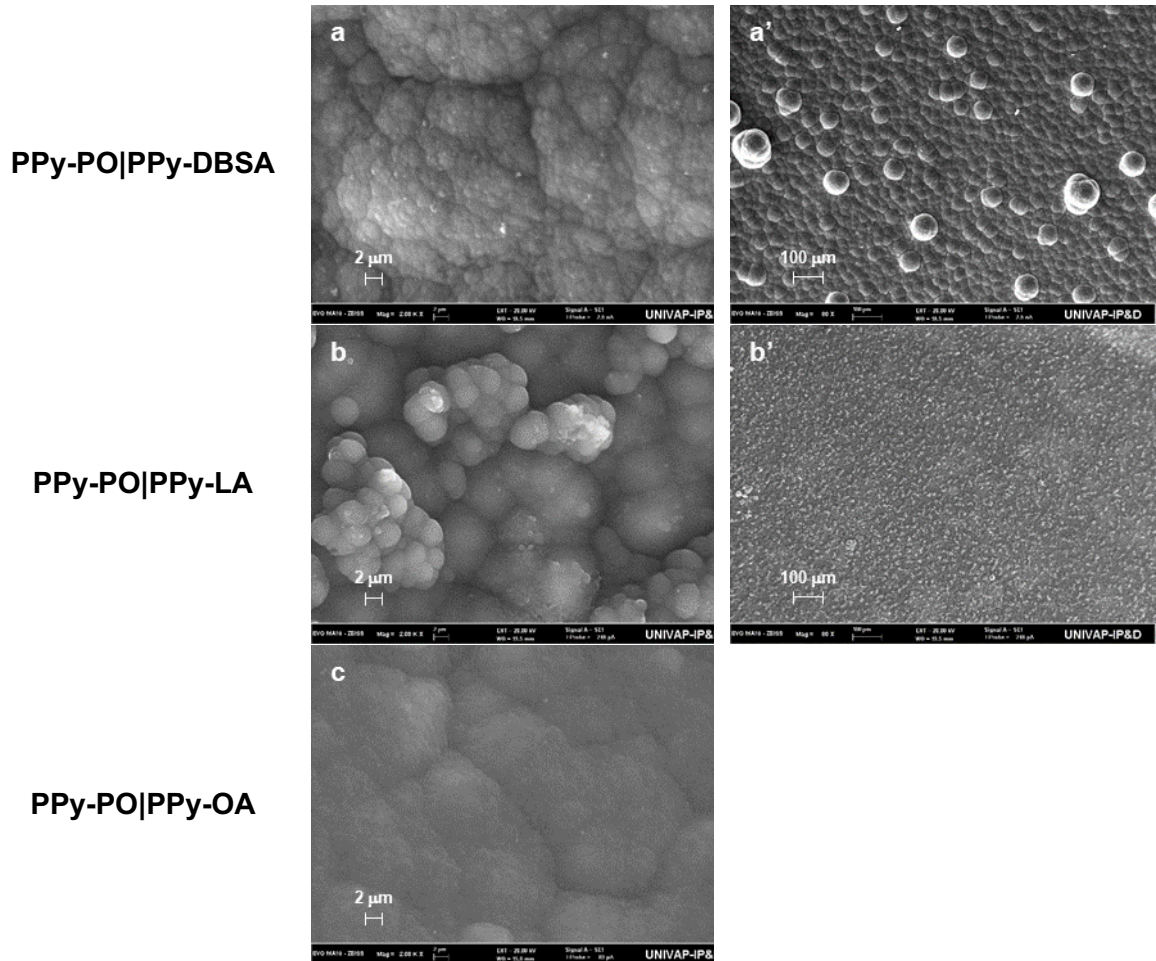
corrosão do substrato metálico. Todos revestimentos, exceto o PPy-PO|PPy-TA, apresentaram curvas estáveis na região de varredura de potencial. Para o caso do PPy-PO|PPy-TA, foi percebido um aumento abrupto da densidade de corrente em um potencial de cerca de 0,13 V, sugerindo formação de pite e perda de proteção, similar ao observado para o revestimento PPy-TA.

A ordem crescente de potencial de corrosão para os revestimentos obtidos foi PPy-PO|PPy-LA < PPy-PO|PPy-TA < PPy-PO|PPy-OA < PPy-PO|PPy-DBSA < PPy-PO|PPy-SA. Todos os revestimentos apresentaram potencial de corrosão deslocado para o lado positivo quando comparados ao potencial de corrosão do aço carbono sem revestimento (AC), o que é um indicativo de proteção contra corrosão. Além disso, todas as amostras tiveram potencial de corrosão deslocado para o lado positivo em relação à amostra AC-INIB.

A ordem decrescente de densidade de corrente de corrosão para os revestimentos obtidos foi PPy-PO|PPy-SA > PPy-PO|PPy-DBSA > PPy-PO|PPy-OA > PPy-PO|PPy-TA > PPy-PO|PPy-LA. Os revestimentos PPy-PO|PPy-OA, PPy-PO|PPy-TA e PPy-PO|PPy-LA apresentaram densidade de corrente de corrosão menor do que a do aço carbono sem revestimento (AC), o que é um indicativo de proteção contra corrosão. Todos os revestimentos tiveram corrente de corrosão maior do que a amostra AC-INIB.

A Figura 46 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos após o ensaio de polarização. Não foram apresentadas as imagens das amostras PPy-PO|PPy-OA (ampliação de 80x), PPy-PO|PPy-SA e PPy-PO|PPy-TA, pois esses filmes poliméricos se desprenderam parcialmente do substrato metálico ao ser submetido ao vácuo durante a microscopia. Os revestimentos de camada dupla se mostram íntegros após serem submetidos ao processo corrosivo do ensaio de polarização, sendo que não foram observadas trincas.

Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados em camada dupla após ensaio de polarização. Imagens com ampliação de magnitude 2000x para a) PPy-PO|PPy-DBSA, b) PPy-PO|PPy-LA, c) PPy-PO|PPy-OA. Imagens com ampliação de magnitude 80x para a') PPy-PO|PPy-DBSA, b') PPy-PO|PPy-LA.

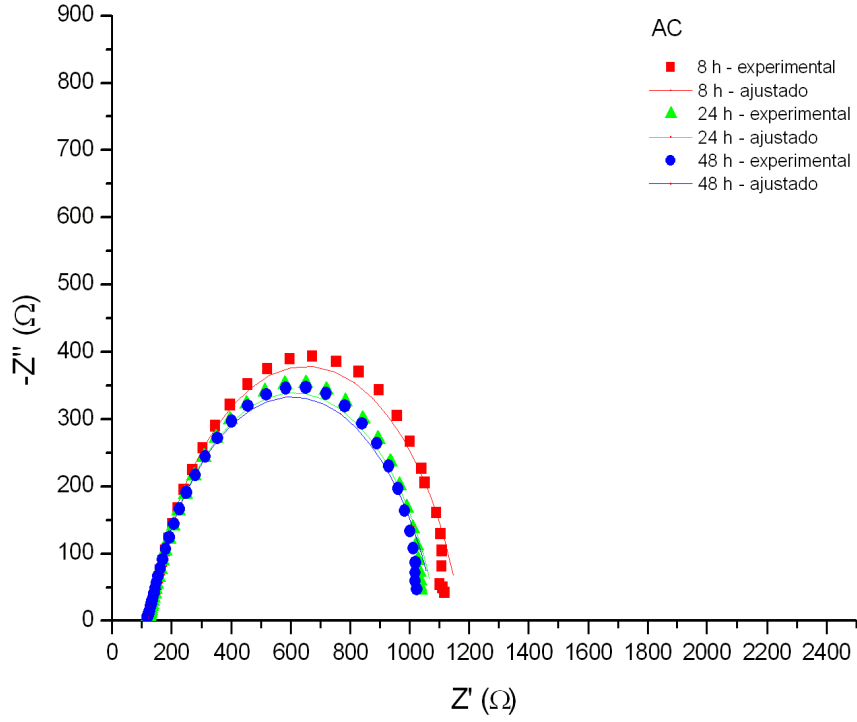


Fonte: O autor.

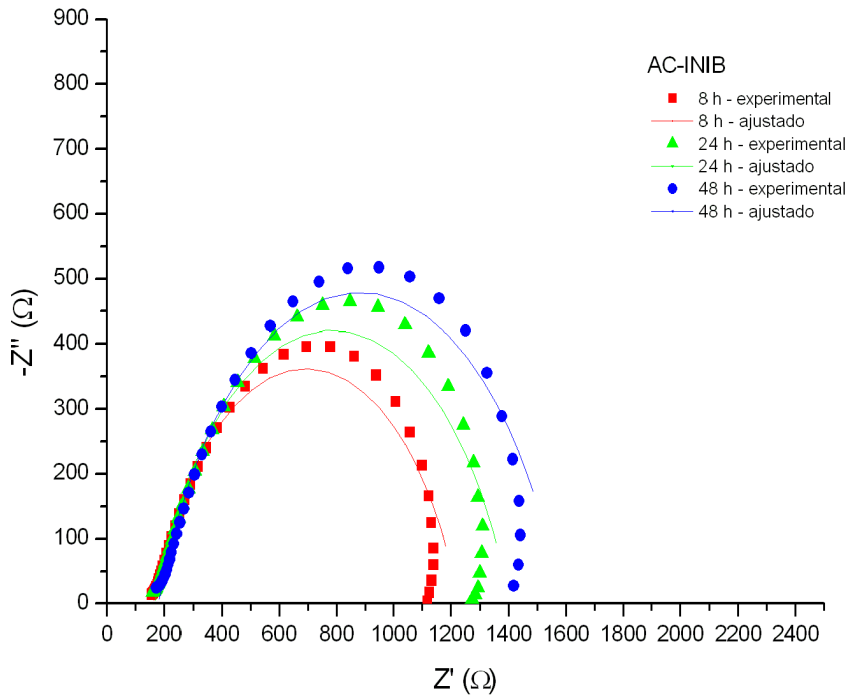
A Figura 47 apresenta as curvas de Nyquist para revestimentos de camada dupla em diferentes tempos de imersão em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica conforme metodologia descrita no item 5.3. Para comparação, também são apresentadas as curvas de Nyquist para o aço carbono sem revestimento e para aço carbono submetido a uma solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl com 100 mg.L^{-1} de inibidor de corrosão comercial.

Figura 47: Curvas de Nyquist para a) AC, b) AC-INIB, c) PPy-PO|PPy-DBSA, d) PPy-PO|PPy-SA, e) PPy-PO|PPy-LA, f) PPy-PO|PPy-OA, g) PPy-PO|PPy-TA.

(continua)



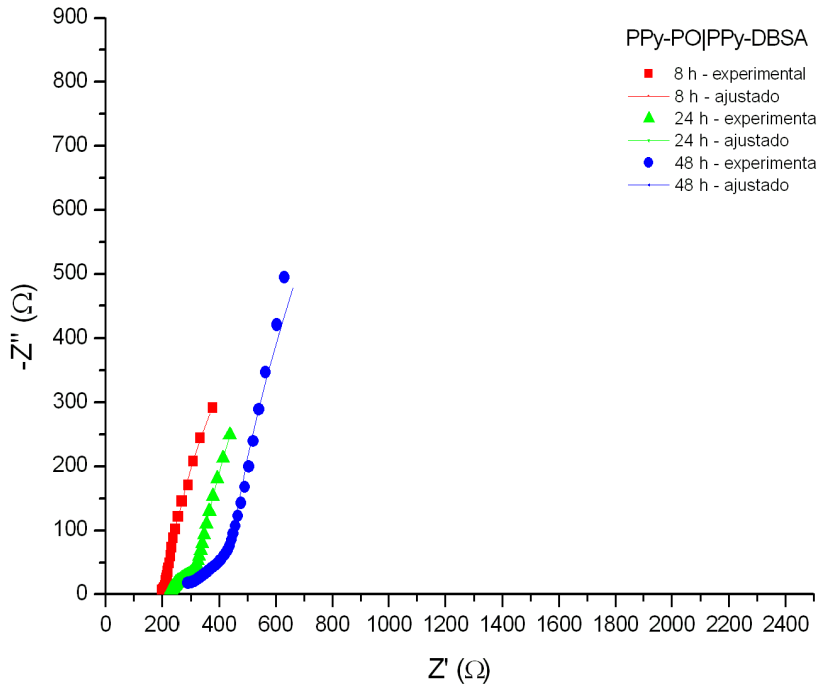
(a)



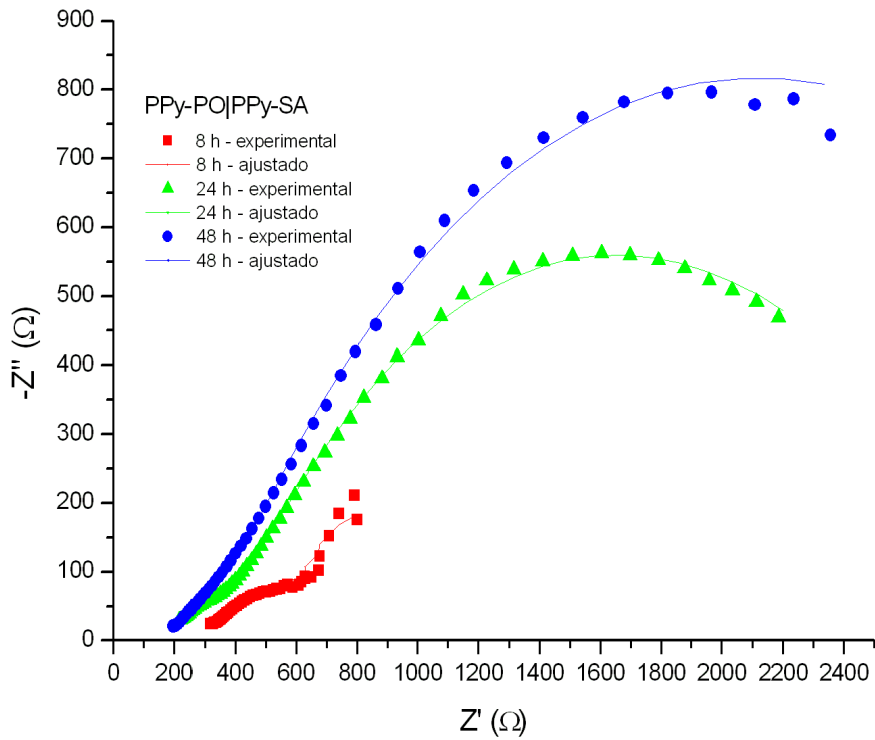
(b)

Figura 47: Curvas de Nyquist para a) AC, b) AC-INIB, c) PPy-PO|PPy-DBSA, d) PPy-PO|PPy-SA, e) PPy-PO|PPy-LA, f) PPy-PO|PPy-OA, g) PPy-PO|PPy-TA.

(continua)



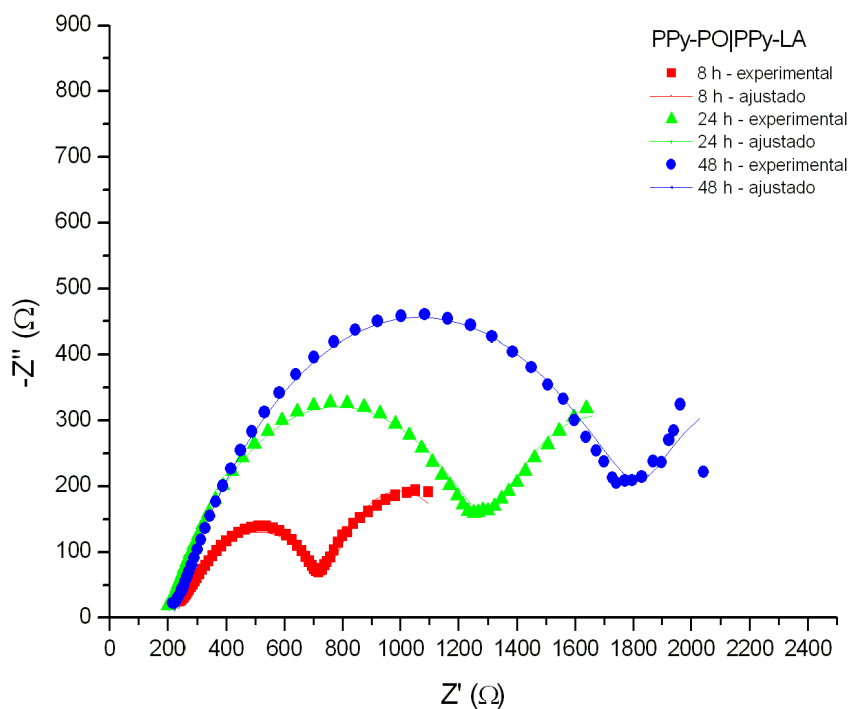
(c)



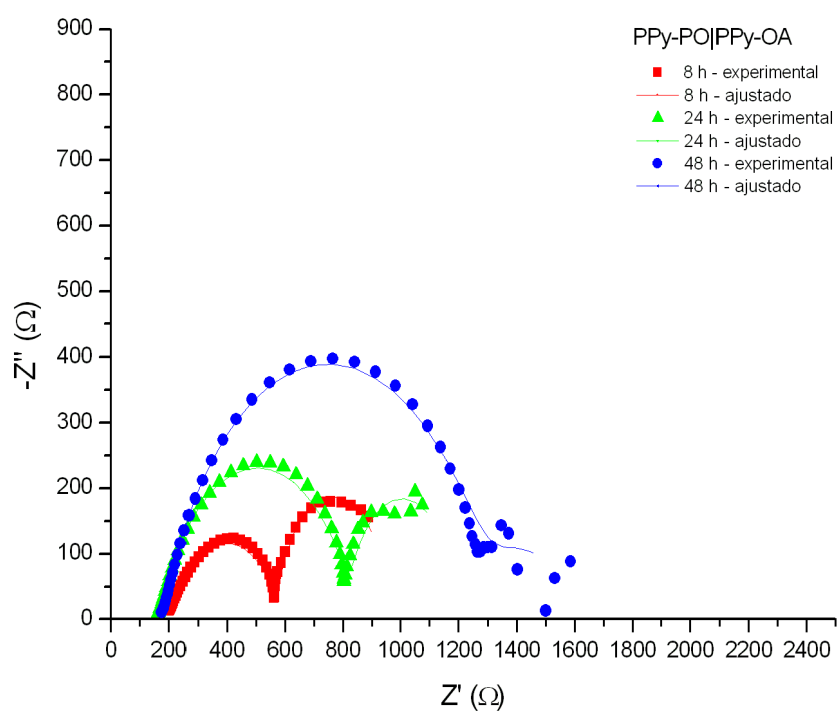
(d)

Figura 47: Curvas de Nyquist para a) AC, b) AC-INIB, c) PPy-PO|PPy-DBSA, d) PPy-PO|PPy-SA, e) PPy-PO|PPy-LA, f) PPy-PO|PPy-OA, g) PPy-PO|PPy-TA.

(continua)



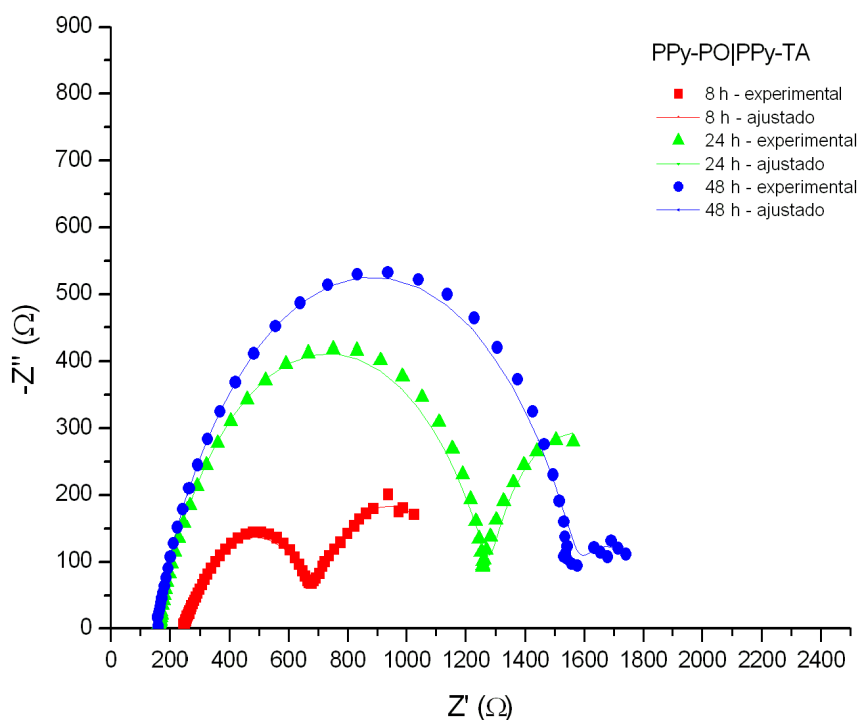
(e)



(f)

Figura 47: Curvas de Nyquist para a) AC, b) AC-INIB, c) PPy-PO|PPy-DBSA, d) PPy-PO|PPy-SA, e) PPy-PO|PPy-LA, f) PPy-PO|PPy-OA, g) PPy-PO|PPy-TA.

(conclusão)

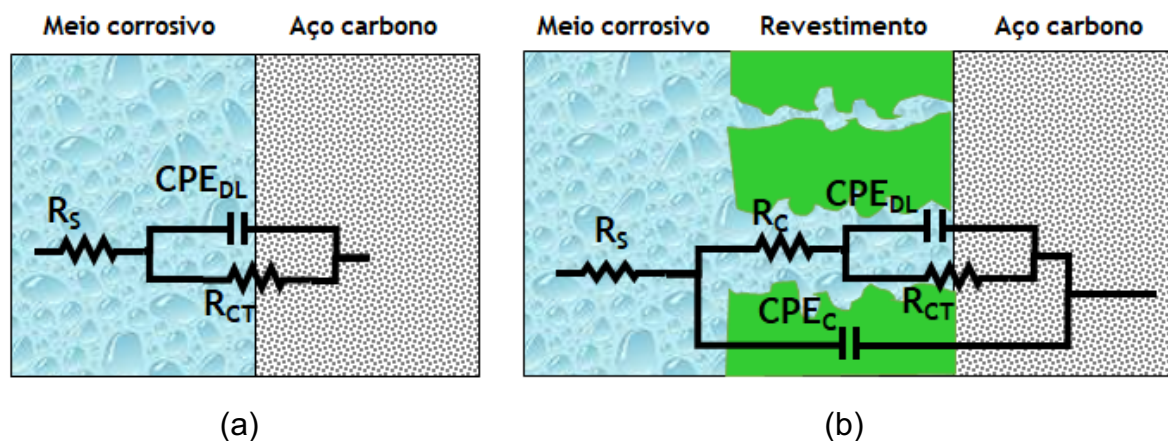


(g)

Fonte: O autor.

As curvas foram ajustadas com um circuito de Randles para os casos do aço carbono sem revestimento e do uso do inibidor de corrosão comercial (Figura 48a). Para os casos das amostras com revestimento, foi utilizado um circuito equivalente conforme indicado na Figura 48b.

Figura 48: Circuitos equivalentes para análise dos dados da espectroscopia de impedância eletroquímica.



Fonte: O autor.

Nesses circuitos, R_S representa a resistência da solução, R_C corresponde a resistência de poro do revestimento, R_{CT} indica a resistência de transferência de carga, CPE_{DL} representa a capacitância de dupla camada e CPE_C corresponde à capacitância do revestimento. Foram utilizados elementos de fase constante (CPE) para descrever as capacitâncias envolvidas de forma a representar a não idealidade do sistema corrosivo. A impedância de um CPE (Z_{CPE}) pode ser calculada pela Equação 18.

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \quad (\text{Equação 18})$$

Sendo Y_0 um fator proporcional, j o número imaginário, ω a frequência angular e α uma constante com significado de deslocamento de fase. Para $\alpha = 1$, o elemento de fase constante representa um capacitor ideal e para $\alpha = 0$ corresponde a um resistor ideal.

A Tabela 19 apresenta os parâmetros eletroquímicos ajustados de acordo com os circuitos equivalentes propostos.

Tabela 19: Parâmetros eletroquímicos ajustados a partir dos circuitos equivalentes propostos.

Amostra	Tempo de imersão	R _C (Ω)	CPE _C		R _{CT} (Ω)	CPE _{DL}		R _P (Ω)	ε
			Y ₀ (F.s ⁿ⁻¹)	α		Y ₀ (F.s ⁿ⁻¹)	α		
AC	8 h	-	-	-	1046	6,26.10 ⁻⁴	0,80	1046	-
	24 h	-	-	-	970	6,49.10 ⁻⁴	0,78	970	-
	48 h	-	-	-	969	7,69.10 ⁻⁴	0,77	969	-
AC-INIB	8 h	-	-	-	1062	3,66.10 ⁻⁴	0,76	1062	2%
	24 h	-	-	-	1234	3,36.10 ⁻⁴	0,76	1234	21%
	48 h	-	-	-	1400	3,01.10 ⁻⁴	0,76	1400	31%
PPy-PO PPy-DBSA	8 h	27	7,84.10 ⁻³	0,62	1578	4,81.10 ⁻²	0,86	1605	35%
	24 h	147	5,67.10 ⁻³	0,46	3529	5,10.10 ⁻²	0,85	3676	74%
	48 h	225	4,17.10 ⁻³	0,45	5284	5,52.10 ⁻²	0,88	5509	82%
PPy-PO PPy-SA	8 h	598	2,95.10 ⁻³	0,33	446	1,78.10 ⁻¹	1,00	1044	-
	24 h	336	4,16.10 ⁻⁴	0,40	2511	1,40.10 ⁻³	0,56	2847	66%
	48 h	402	9,26.10 ⁻⁴	0,45	3459	1,65.10 ⁻³	0,62	3861	75%
PPy-PO PPy-LA	8 h	563	3,61.10 ⁻⁴	0,55	467	4,98.10 ⁻²	0,84	1030	-
	24 h	1164	3,12.10 ⁻⁴	0,64	693	6,87.10 ⁻²	0,87	1857	48%
	48 h	1690	3,60.10 ⁻⁴	0,63	685	1,35.10 ⁻¹	0,90	2375	59%
PPy-PO PPy-OA	8 h	392	3,38.10 ⁻⁴	0,68	370	8,34.10 ⁻²	0,99	762	-
	24 h	674	3,39.10 ⁻⁴	0,77	351	1,39.10 ⁻¹	1,00	1025	5%
	48 h	1128	3,29.10 ⁻⁴	0,77	298	5,51.10 ⁻²	0,66	1426	32%
PPy-PO PPy-TA	8 h	469	3,71.10 ⁻⁴	0,67	470	4,38.10 ⁻²	0,82	939	-
	24 h	1141	2,62.10 ⁻⁴	0,80	563	1,48.10 ⁻¹	1,00	1704	43%
	48 h	1452	2,82.10 ⁻⁴	0,80	187	1,48.10 ⁻¹	1,00	1639	41%

Fonte: O autor.

A resistência de polarização (R_P) é a soma dos parâmetros R_C e R_{CT} e representa a resistência contra corrosão obtida a partir dos revestimentos. A eficiência de proteção do revestimento (ε) pode ser obtida conforme Equação 19 (CHEN *et al.*, 2018).

$$\varepsilon = \frac{R_{P(C)} - R_P}{R_{P(C)}} 100 \quad (\text{Equação 19})$$

Sendo R_{P(C)} e R_P a resistência de polarização com e sem revestimento, respectivamente.

O parâmetro R_S depende da solução utilizada como meio corrosivo e da montagem da célula eletroquímica, sendo, portanto, relativamente constante para todos os ensaios. O valor médio obtido foi de 0,2 kΩ.

As curvas de Nyquist para o aço carbono sem revestimento (Figura 47a) e meio com presença de inibidor de corrosão (Figura 47b) apresentaram somente um semicírculo.

Para o caso do aço carbono sem revestimento, observou-se uma redução do diâmetro do semicírculo com o aumento do tempo de imersão, o que corresponde à redução da proteção contra corrosão do aço. Como mostrado na Tabela 19, o parâmetro R_{CT} diminuiu de 1046 Ω em 8 horas de imersão para 969 Ω em 48 horas de imersão. Essa redução no R_{CT} para o aço carbono sem revestimento é relatada em outros estudos na literatura (YAGAN; PEKMEZ; YILDIZ, 2007; CHEN *et al.*, 2018; SHAHRYARI *et al.*, 2021) e pode ser atribuída à formação de um filme instável e não denso na superfície do aço associado à perda gradual dos produtos de corrosão. A redução dos valores do parâmetro α com o tempo de imersão (0,80 para 8 horas e 0,77 para 48 horas) também sugere a formação de um filme heterogêneo na superfície (SHAHRYARI *et al.*, 2021).

Para o caso do aço carbono em meio corrosivo com presença de inibidor, verificou-se que houve um aumento do diâmetro do semicírculo com o aumento do tempo de imersão, mostrando um aumento da proteção contra corrosão. Como mostrado na Tabela 19, o parâmetro R_{CT} aumentou de 1062 Ω em 8 horas de imersão para 1400 Ω em 48 horas de imersão.

Analisando-se a Figura 47, é possível observar a existência de dois semicírculos para os casos do aço carbono com revestimento. Esses semicírculos representam dois processos eletroquímicos: o semicírculo na região de alta frequência descreve o processo na interface revestimento / eletrólito enquanto que o semicírculo na região de baixa frequência corresponde ao processo na região metal / revestimento.

Observando-se com mais detalhe a região de alta frequência e os dados da Tabela 19, é possível verificar que para todos os revestimentos, exceto o PPy-PO|PPy-SA, o parâmetro R_C aumentou com o tempo de imersão. Esse parâmetro está relacionado à penetração de espécies do meio corrosivo nos microporos do revestimento e aos processos de oxirredução entre o revestimento e o eletrólito.

O aumento do parâmetro R_C com o tempo de imersão pode estar relacionado com a obstrução gradual dos poros do revestimento com os produtos do processo

corrosivo e com o avanço do processo de redução do filme polimérico (CHEN *et al.*, 2018). O não aumento do parâmetro R_C para o revestimento PPy-PO|PPy-SA pode estar relacionado ao fato de que, durante a síntese desse filme, foram atingidos elevados potenciais, provavelmente submetendo-o ao processo de sobreoxidação e diminuindo suas propriedades redox.

Detalhando a região de baixa frequência com os dados da Tabela 19, verifica-se que os revestimentos PPy-PO|PPy-DBSA e PPy-PO|PPy-SA apresentaram o parâmetro R_{CT} crescente com o aumento do tempo de imersão, o que é um indicativo de proteção contra corrosão (CHEN *et al.*, 2018). De forma geral, os parâmetros R_{CT} desses revestimentos foram superiores aos obtidos para os demais filmes.

Particularmente para o revestimento PPy-PO|PPy-DBSA, a curva de Nyquist (Figura 47c) mostrou um comportamento capacitivo devido à deformação ou ausência do semicírculo em altas frequências e à presença de uma reta crescente em baixas frequências. Na literatura, esse comportamento tem sido explicado pelo fato de que, quando o polímero é dopado com um ânion volumoso, como o dodecilbenzossulfonato, ocorre que esse ânion fica preso dentro do filme polimérico de tal forma que não consegue ser trocado com o meio corrosivo (VERA *et al.*, 2014). Como resultado, os íons que são trocados correspondem aos cátions presente no eletrólito, alterando a permeseletividade dos revestimentos de aniônico (Equação 20) para catiônico (Equação 21).



Nesse caso, o processo corrosivo passa a ser processo controlado por difusão (VERA *et al.*, 2014), uma vez que ocorre repulsão eletrostática dos íons cloreto do ambiente corrosivo pelos ânions dodecilbenzenossulfonato presos dentro do filme polimérico, retardando o alcance das espécies corrosivas até a superfície do metal (MENKUER; OZKAZANC, 2019).

Para os revestimentos PPy-PO|PPy-LA, PPy-PO|PPy-OA e PPy-PO|PPy-TA, observa-se que houve uma redução do parâmetro R_{CT} para tempos de imersão mais elevados. Para o PPy-PO|PPy-LA essa redução foi sutil e notada a partir de 48 horas de imersão. Para o PPy-PO|PPy-OA, o parâmetro R_{CT} foi decrescendo gradualmente

com o aumento do tempo de imersão. Já para o PPy-PO|PPy-TA, a decréscimo de R_{CT} foi observado com 48 horas de imersão e de forma acentuada. A redução do R_{CT} com o aumento do tempo de imersão é um indicativo de perda de proteção anticorrosiva pelos revestimentos, sugerindo que os mesmos foram saturados com água e íons corrosivos do meio, permitindo sua penetração até atingir a superfície metálica (CHEN *et al.*, 2018).

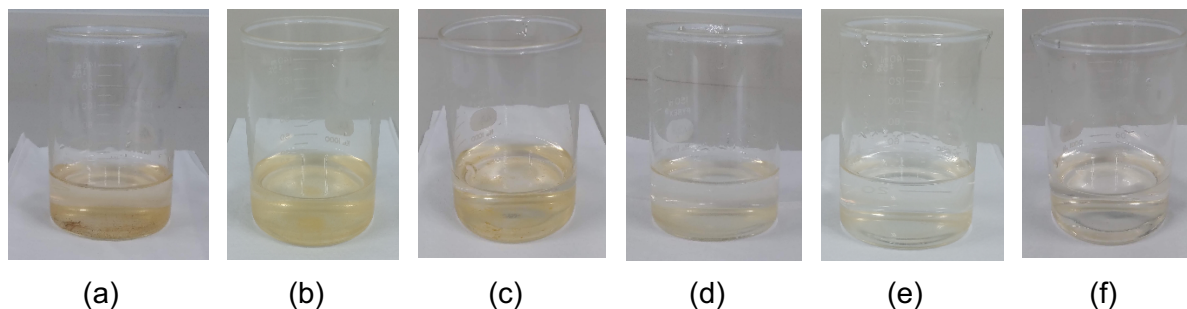
Ao se analisar o parâmetro R_P , que representa a soma dos parâmetros R_C e R_{CT} , verifica-se que para todos os revestimentos, exceto o PPy-PO|PPy-TA, ocorreu elevação da resistência com o aumento do tempo de imersão, o que é um indicativo de proteção contra corrosão do substrato metálico (CHEN *et al.*, 2018).

O revestimento PPy-PO|PPy-TA apresentou redução do R_P devido à queda acentuada do parâmetro R_{CT} . Esse comportamento é, de certa forma, coerente a perda de proteção identificada nos ensaios de polarização potenciodinâmica para esse revestimento conforme mostrado na Figura 45.

A ordem de proteção contra corrosão dos revestimentos de camada dupla, obtida a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica após 48 horas de imersão, foi PPy-PO|PPy-DBSA > PPy-PO|PPy-SA > PPy-PO|PPy-LA > PPy-PO|PPy-TA > PPy-PO|PPy-OA, conforme mostrado na Tabela 19. Todos os revestimentos mostraram eficiência de proteção superior ao inibidor de corrosão comercial. Os revestimentos PPy-PO|PPy-TA e PPy-PO|PPy-OA apresentaram proteção superior, porém próxima a obtida pelo inibidor comercial. Já os revestimentos PPy-PO|PPy-DBSA, PPy-PO|PPy-SA e PPy-PO|PPy-LA apresentaram proteção significativamente superior ao inibidor de corrosão comercial.

De forma qualitativa, também foi possível verificar a proteção contra corrosão do aço carbono observando-se o aspecto visual da solução salina após o tempo de imersão de 48 horas (Figura 49). As amostras com menor proteção apresentaram coloração amarelo-alaranjado (Figura 49a/b/c), características dos produtos de corrosão do aço carbono, enquanto que as amostras com maior proteção apresentaram coloração mais clara (Figura 49d/e/f).

Figura 49: Aspecto visual da solução salina após 48 horas de imersão das amostras. a) AC; b) AC-INIB; c) PPy-PO|PPy-OA; d) PPy-PO|PPy-LA; e) PPy-PO|PPy-SA; f) PPy-PO|PPy-DBSA.



Fonte: O autor.

6.5 COMPARAÇÃO ENTRE DEPOSIÇÕES EM CAMADA ÚNICA COM DEPOSIÇÕES EM DUPLA CAMADA

Nesse item, é abordada uma comparação entre os resultados apresentados nos itens 6.3 (revestimentos de camada única) e 6.4 (revestimentos de camada dupla) desse relatório.

Todos os revestimentos, independente de camada única ou dupla, foram facilmente depositados. Os revestimentos obtidos com deposição em camada dupla (Figura 36) apresentaram aspecto visual mais uniforme e homogêneo do que os sintetizados em camada única (Figura 30).

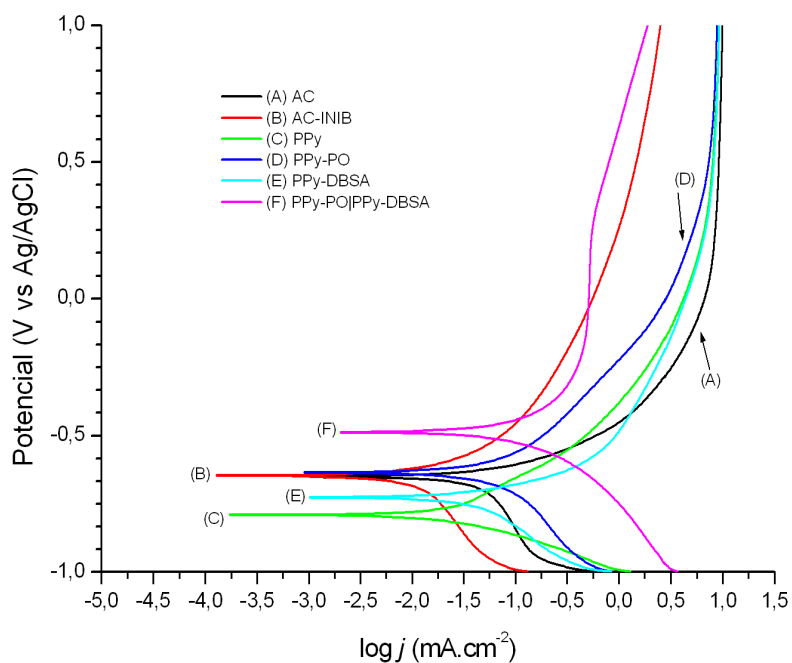
Enquanto que a morfologia dos revestimentos obtidos em camada única variou de superfícies lisas a aparentemente mais espessas (Figura 31), a morfologia de todos revestimentos de camada dupla mostrou morfologia semelhante a “couve-flor” com grãos micro esféricos formando uma superfície homogênea (Figura 37).

A morfologia dos revestimentos após o ensaio de polarização potenciodinâmica (processo corrosivo) também é distinta ao se comparar camada única com dupla. Para os revestimentos de camada única, foram evidenciadas trincas em todos os revestimentos, em maior ou menor grau (Figura 34). Já para o caso dos revestimentos de camada dupla, não foram evidenciadas trincas nas amostras PPy-PO|PPy-DBSA, PPy-PO|PPy-LA e PPy-PO|PPy-OA (Figura 46). Para o caso das amostras PPy-PO|PPy-SA e PPy-PO|PPy-TA, não foi possível analisar pois os revestimentos se

desprenderam da superfície metálica ao serem submetidos ao vácuo da microscopia eletrônica de varredura.

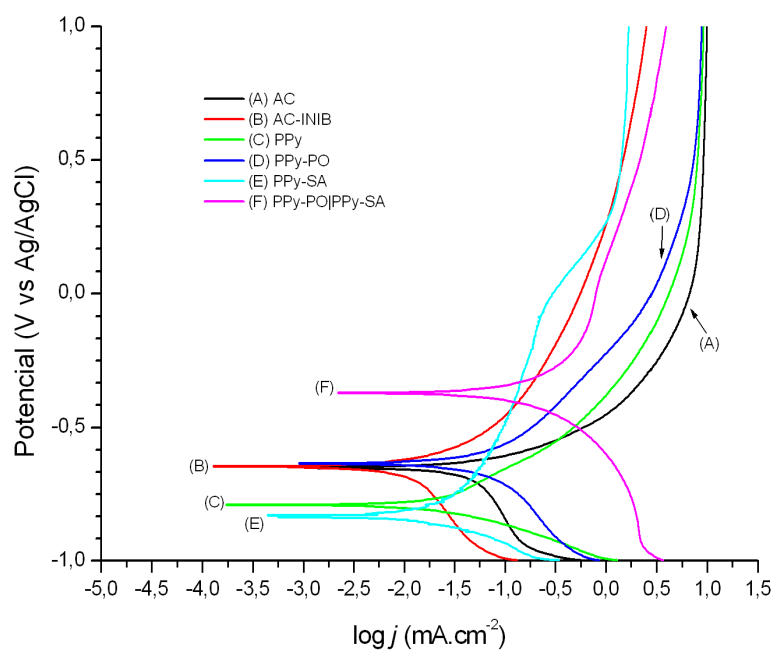
Para os revestimentos dopados com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) ou ácido salicílico (SA), verificou-se, conforme Figuras 50 e 51, que as amostras de camada dupla (PPy-PO|PPy-DBSA e PPy-PO|PPY-SA) apresentaram potencial de corrosão deslocado para o lado positivo em relação às amostras de camada única (PPy-DBSA e PPy-SA), porém a densidade de corrente de corrosão foi mais elevada nas amostras de camada dupla. Os valores de densidade de corrente de corrosão para esses casos foram inclusive maiores do que o do aço carbono sem revestimento (AC). Apesar disso, para um mesmo potencial, as correntes anódicas para esses revestimentos foram menores do que as observadas para aço carbono sem revestimento, o que é um indicativo de proteção contra corrosão. Os ensaios de impedância também revelaram elevadas resistências de polarização para esses revestimentos de camada dupla, o que também sugere boa proteção contra corrosão, resultando nas maiores proteções contra corrosão dentre os revestimentos obtidos (maior do que 75%).

Figura 50: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-DBSA, PPy-PO|PPy-DBSA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl.



Fonte: O autor.

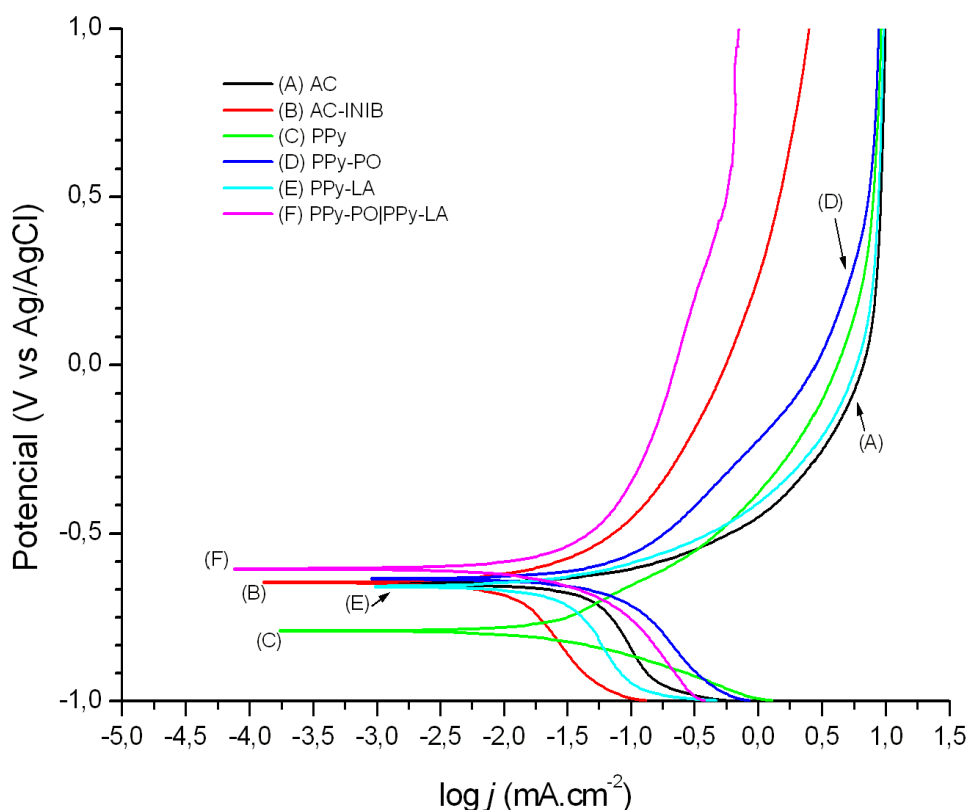
Figura 51: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-SA, PPy-PO|PPy-SA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl.



Fonte: O autor.

Para os revestimentos eletrosintetizados em meio com ácido láurico (LA), verificou-se, conforme Figura 52, que a amostra de camada dupla (PPy-PO|PPy-LA) teve potencial de corrosão deslocado para o lado positivo em relação à amostra de camada única (PPy-LA). Além disso, a curva de Tafel da amostra de camada dupla (PPy-PO|PPy-LA) mostrou, para um mesmo potencial, menores correntes anódicas em relação às curvas das amostras de camada única (PPy-LA) e do aço carbono sem revestimento (AC). Esse comportamento resultou no aumento de eficiência de proteção contra corrosão do substrato metálico de 46% para 66%, considerando o revestimento em camada única (PPy-LA) para o revestimento de camada dupla (PPy-PO|PPy-LA). O ensaio de impedância indicou resistência de polarização intermediária para o PPy-PO|PPy-LA, resultando em uma eficiência de proteção de 59%.

Figura 52: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-LA, PPy-PO|PPy-LA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl.

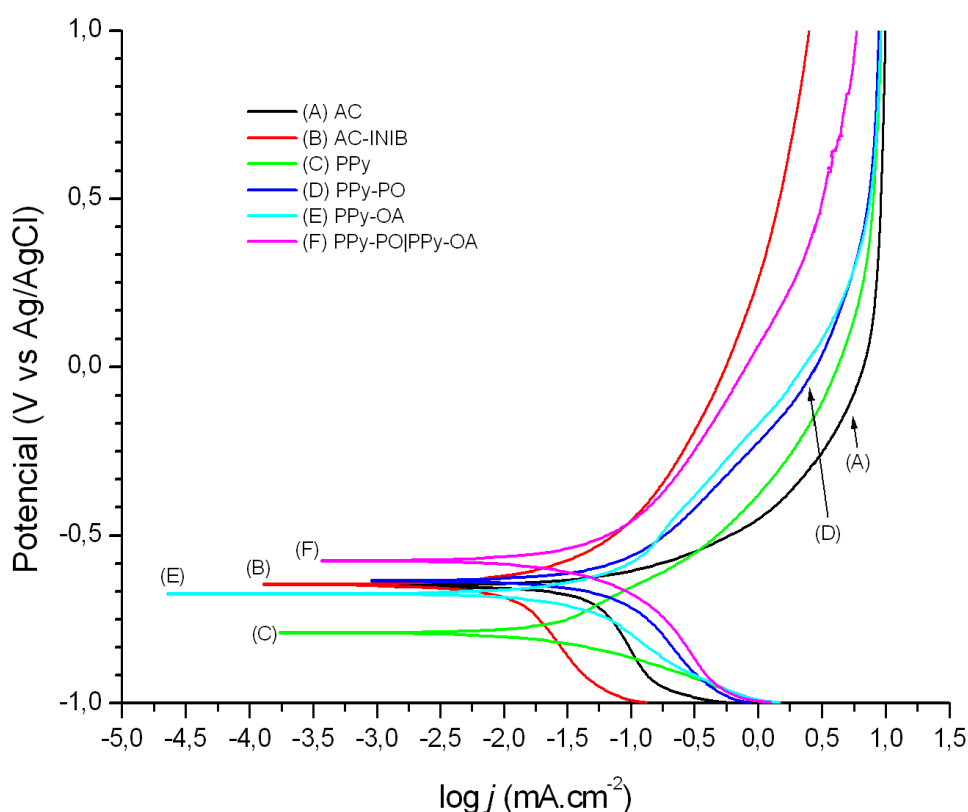


Fonte: O autor.

Para os revestimentos dopados com ácido oxálico (OA), verificou-se, conforme Figura 53, que a amostra de camada dupla (PPy-PO|PPy-OA) teve potencial de

corrosão deslocado para o lado positivo em relação à amostra de camada única (PPy-OA). A curva de Tafel da amostra de camada dupla (PPy-PO|PPy-OA) mostrou que, para um dado potencial, a corrente anódica para esse revestimento foi menor em relação à curva das amostras de camada única (PPy-OA). Apesar disso, a corrente de corrosão praticamente não se alterou comparando-se o revestimento de camada única com o de camada dupla. Esse comportamento resultou na variação de eficiência de proteção contra corrosão do substrato metálico de 45% para 44%, considerando o revestimento em camada única (PPy-OA) para o revestimento de camada dupla (PPy-PO|PPy-OA). O ensaio de impedância indicou uma eficiência de proteção contra corrosão de 32% para o revestimento PPy-PO|PPy-OA, sendo o pior desempenho dentre os revestimentos de camada dupla.

Figura 53: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-OA, PPy-PO|PPy-OA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl.

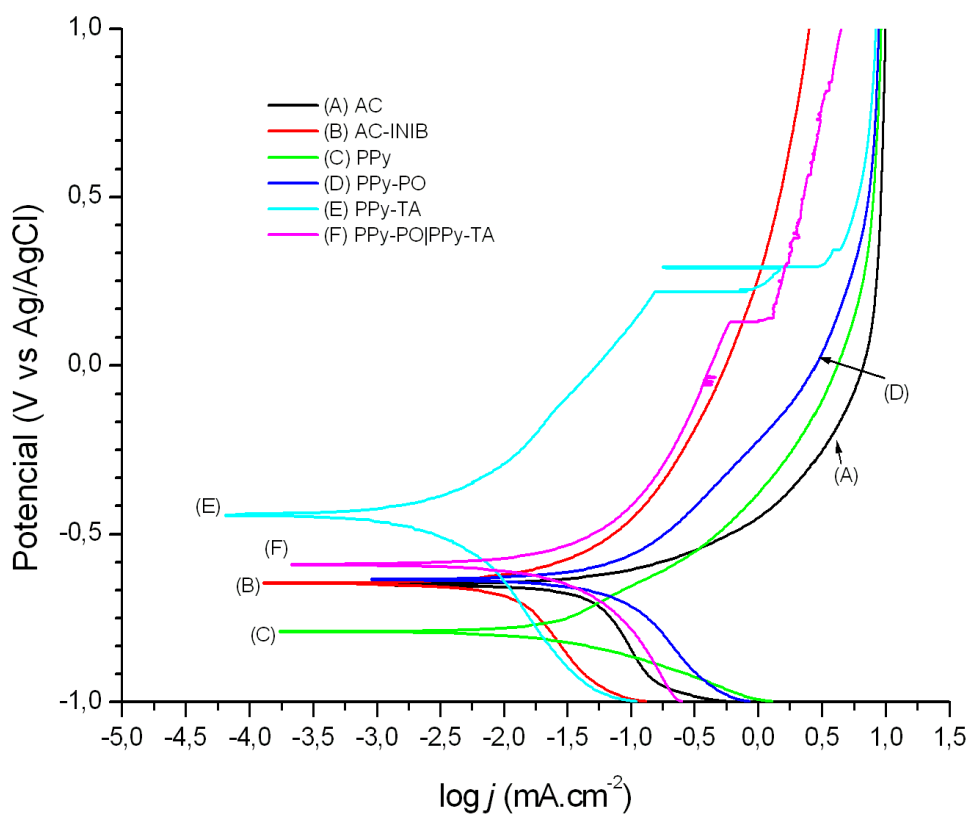


Fonte: O autor.

Para os revestimentos dopados com ácido tartárico (TA), verificou-se, conforme Figura 54, que tanto a amostra de camada dupla (PPy-PO|PPy-TA) como a amostra de simples camada (PPy-TA) apresentaram um aumento abrupto da densidade de

corrente em uma faixa de potencial de 0,13 V a 0,35 V, indicando perda de proteção. Esse aumento de densidade de corrente de corrosão foi mais intenso para a amostra de camada simples (PPy-TA). O ensaio de impedância indicou redução da resistência de polarização com o aumento do tempo de imersão salina para o PPy-PO|PPy-TA, sendo o único revestimento em camada dupla que apresentou esse comportamento.

Figura 54: Curvas de Tafel das amostras AC, AC-INIB, PPy, PPy-PO, PPy-TA, PPy-PO|PPy-TA obtidas a partir de ensaio de polarização em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl.



Fonte: O autor.

7 CONCLUSÕES

Os revestimentos a base de PPy foram facilmente depositados na superfície do substrato metálico de aço carbono em solvente orgânico acetonitrila, segundo a metodologia aplicada. O uso de acetonitrila como solvente se mostrou interessante por ter apresentado menor corrosividade ao aço carbono quando comparada à água. Outra vantagem da acetonitrila frente à água, e também ao etanol, é ser menos nucleofílica, o que favorece a formação de revestimentos mais homogêneos. Os revestimentos foram sintetizados com diferentes dopantes, com estruturas químicas distintas, visando avaliar suas respostas à proteção contra corrosão do aço carbono.

Para o revestimento dopado com ácido molíbdico (PPy-Mo), a síntese foi interrompida precocemente devido à formação de fase sólida na célula reacional, em função da baixa solubilidade do dopante no solvente. A morfologia desse revestimento permitiu inferir que houve baixa dopagem, visto que era similar à morfologia observada no revestimento sem dopagem (PPy). Tais observações inviabilizaram a continuidade do estudo desse dopante com os parâmetros de deposição eletroquímica propostos para esse estudo.

A morfologia dos revestimentos obtidos em camada única e dopados com ácido fosfórico (PPy-PO), ácido dodecilbenzo sulfônico (PPy-DBSA) e ácido salicílico (PPy-SA) diferiram dos dopados com ácido láurico (PPy-LA), ácido oxálico (PPy-OA) e ácido tartárico (PPy-TA) por apresentarem superfície aparentemente mais espessa. As amostras PPy-LA, PPy-OA e PPy-TA apresentaram a aparência de serem finos e lisos, sendo possível visualizar as marcações do polimento do substrato metálico. O revestimento obtido com dopagem com ácido fosfórico (PPy-PO) apresentou a superfície mais homogênea e compacta dentre os revestimentos de camada única, com estrutura com morfologia semelhante a “couve-flor” com grãos micro esféricos. Além disso, foi o revestimento que apresentou potencial inicial de circuito aberto mais elevado e o único que apresentou potencial de corrosão deslocado para o lado positivo quando comparado ao potencial de corrosão do aço carbono sem revestimento (revestimento obtido com ácido tartárico também apresentou esse comportamento, porém a curva de polarização para esse caso não foi estável para potenciais elevados). Apesar disso, a proteção contra corrosão obtida a partir desse revestimento foi de apenas 4%. Todos os revestimentos obtidos em camada única apresentaram

trincas na sua morfologia após serem submetidos ao processo corrosivo do ensaio de polarização potenciodinâmica. As trincas se mostraram maiores e mais abertas para o revestimento PPy-TA, de tamanho intermediário e numerosas para os revestimentos PPy-PO e PPy-SA e menores e em menor quantidade para os revestimentos PPy-DBSA, PPy-OA e sobretudo para o revestimento PPy-LA.

Visando otimizar o desempenho de proteção contra corrosão, foram realizadas deposições em camada dupla. A deposição eletroquímica de PPy em aço carbono é desafiadora porque tanto a reação de polimerização como a corrosão do metal são processos oxidativos e, portanto, os produtos da oxidação do metal podem interferir na proteção contra corrosão obtida pelo revestimento formado. Nesse sentido, os revestimentos depositados em camada dupla tem papel otimizado: a camada interna, que nesse estudo foi dopada com ácido fosfórico (PO), atua favorecendo a passivação da superfície do metal enquanto que a camada externa, por sua vez, atua na permeseletividade das espécies do ambiente corrosivo.

Os revestimentos de camada dupla apresentaram, de forma geral, características morfológicas e eletroquímica superiores aos revestimentos de camada única. Todos os revestimentos mostraram morfologia semelhante a “couve-flor” com grãos micro esféricos formando uma superfície homogênea e sem trincas. A dopagem desses filmes pode ser verificada a partir das análises de EDX e FTIR. Além disso, todos os revestimentos obtidos em camada dupla apresentaram potencial de corrosão deslocado para valores positivos quando comparados ao aço carbono sem revestimento e também ao aço carbono na presença de inibidor de corrosão comercial.

Para os revestimentos dopados com ácido tartárico (PPy-TA e PPy-PO|PPy-TA), foi observado um aumento abrupto da densidade de corrente em um potencial entre 0,13 a 0,35 V durante os ensaios de polarização potenciodinâmica, sugerindo formação de pite e perda de proteção. A morfologia desses revestimentos também revelou a existência de espaços vazios, possivelmente decorrentes da baixa concentração do dopante. Essa condição de baixa concentração do dopante foi necessária para se evitar a formação de uma fase sólida por decantação durante a deposição eletroquímica. O ensaio de impedância para o PPy-PO|PPy-TA mostrou uma redução da resistência de polarização com o aumento do tempo de imersão em solução salina, o que é um indicativo de perda de proteção contra corrosão.

Para os revestimentos dopados com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), ácido salicílico (SA), ácido láurico (LA) ou ácido oxálico (OA), verificou-se que as amostras de camada dupla (PPy-PO|PPy-DBSA, PPy-PO|PPy-SA, PPy-PO|PPy-LA e PPy-PO|PPy-OA) apresentaram potencial de corrosão deslocado para o lado positivo em relação às amostras de camada única (PPy-DBSA, PPy-SA, PPy-LA e PPy-OA). Além disso, as curvas de Tafel revelaram que as amostras de camada dupla obtidas a partir de eletrossíntese em meio de ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), ácido láurico (LA) ou ácido oxálico (OA) possuíram menores correntes anódicas para um mesmo potencial, quando comparadas com as amostras obtidas de camada única.

Para os revestimentos de camada dupla, obtidos nas condições de síntese descritas nesse trabalho, os ensaios de impedância eletroquímica permitiram definir a ordem de proteção contra corrosão sendo PPy-PO|PPy-OA < PPy-PO|PPy-TA < PPy-PO|PPy-LA < PPy-PO|PPy-SA < PPy-PO|PPy-DBSA após 48 horas de imersão em solução salina, sendo que todos revestimentos mostraram eficiência de proteção superior ao inibidor de corrosão comercial. Os revestimentos PPy-PO|PPy-OA e PPy-PO|PPy-TA apresentaram proteção contra corrosão (32% e 41%, respectivamente) ligeiramente superior à obtida pelo inibidor comercial (31%) após 48 horas de imersão em solução salina. Já os revestimentos PPy-PO|PPy-DBSA, PPy-PO|PPy-SA e PPy-PO|PPy-LA apresentaram proteção contra corrosão (82%, 75% e 59%, respectivamente) significativamente superior ao inibidor de corrosão.

Esses resultados sugerem que a camada interna dos revestimentos, dopada com ácido fosfórico, atua na manutenção de uma camada passivadora na superfície do metal, uma vez que o ânion fosfato pode ser facilmente liberado do polímero condutor durante as reações de oxidação-redução. A camada externa, por sua vez, atua como uma barreira iônica, sendo que seu desempenho depende do dopante utilizado. Dopantes mais volumosos na camada externa, como ácido dodecilbenzeno sulfônico, ácido salicílico e ácido láurico, apresentaram melhor desempenho. Dopantes mais volumosos tem maior tendência a permanecer presos na matriz polimérica, gerando repulsão eletrostática dos ânions do ambiente corrosivo, retardando o alcance dessas espécies corrosivas até a superfície do metal. Em função da proteção contra corrosão obtida e da facilidade de síntese, revestimentos obtidos nessas condições tem possibilidade de serem avaliados para aplicação como anticorrosivos de peças de maior escala em aço carbono.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M. C. C. *et al.* Aplicações de enzimas na síntese e na modificação de polímeros. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 699-708, 2014. Doi: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140113>
- AOUZAL, Z. *et al.* Improvement of the anticorrosion resistance of nickel by polypyrrole coating electrosynthesized in salicylate medium. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. S89–S95, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.237>
- ASHASSI-SORKHABI, H.; KAZEMPOUR, A. Incorporation of organic/inorganic materials into polypyrrole matrix to reinforce its anticorrosive properties for the protection of steel alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 309, p. 113447, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113447>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM-ISO 4948-1**: Aços - Classificação dos aços não ligados e ligados. Parte 1: Classificação dos aços não ligados e ligados com base na sua composição química. Rio de Janeiro: ABNT, 2000a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 172**: Critérios de classificação dos aços. Rio de Janeiro: ABNT, 2000b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 87**: Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química. Rio de Janeiro: ABNT, 2000c.
- AWUZIE, C. I. Conducting Polymers. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, p. 5721-5726, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.036>
- BACH-TOLEDO, L. *et al.* Conducting polymers and composites nanowires for energy devices: a brief review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 78-90, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.09.006>.
- BAZZAOUI, M. *et al.* New single-step electrosynthesis process of homogeneous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2953-2962, 2002. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00188-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00188-3)
- BEZERRA, K. M. *et al.* Proteção do alumínio 2024 por filmes de polipirrol depositados em ácido p-tolueno sulfônico. **Revista UniVap**, v. 20, p. 111–121, 2015. Doi: <https://doi.org/10.18066/revunivap.v20i36.258>
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: uma Introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CHEN, K. *et al.* Characterization of the interaction of rare earth elements with P507 in a microfluidic extraction system using spectroscopic analysis. **Chemical**

Engineering Journal, v. 356, p. 453–460, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.039>

CHEN, Z. *et al.* Corrosion behaviors and physical properties of polypyrrole-molybdate coating electropolymerized on carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 122, p. 159-169, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.022>

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo: ABM, 1988.

DEBERRY, D. W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 132, p. 1022-1026, 1985. Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2114008>

DEBIEMME-CHOUVY, C.; TRAN, T. T. M. An insight into the overoxidation of polypyrrole materials. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 947–950, 2008. Doi: [10.1016/j.elecom.2008.04.024](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.024)

DEICHMANN, V. A. F. **Síntese e caracterização de polímeros conjugados contendo grupamentos 2,2'-bipiridina na cadeia principal**. 214 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DESHPANDE, P. P. *et al.* Conducting polymers for corrosion protection: a review. **J. Coat. Technol. Res.**, v. 11, n. 4, p. 473-494, 2014. Doi: [10.1007/s11998-014-9586-7](https://doi.org/10.1007/s11998-014-9586-7)

DESHPANDE, P. P.; SAZOU, D. **Corrosion Protection of Metals by Intrinsically Conducting Polymers**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.

DOMICIANO, L. B. *et al.* **Electropolymerization of Pyrrole Using Controlled Current on 7075 Aluminum Alloy**. Brazilian MRS Meeting. Campos de Jordão, 2013.

FERREIRA, B. R.; LIU, A. S.; CHO, L. Y. Behavior of Polypyrrole Film Chemically Polymerized with Lauric Acid on Copper Surface. **Materials Science Forum**, v. 930, p. 434-439, 2018. Doi: [10.4028/www.scientific.net/MSF.930.434](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.434)

FERREIRA, C. A. *et al.* Electropolymerization of pyrrole on iron electrodes: Influence of solvent and electrolyte on the nature of the deposits. **J. Electroanal. Chem.**, v. 284, p. 351-369, 1990. Doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85044-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85044-6)

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GHOSH, S.; DAS, S.; MOSQUERA, M. E. G. Conducting polymer-based nanohybrids for fuel cell application. **Polymers**, v. 12, p. 2993, 2020. Doi: [10.3390/polym12122993](https://doi.org/10.3390/polym12122993)

HAN, J. W. *et al.* Transparent conductive hybrid thin-films based on copper-mesh/conductive polymer for ITO-free organic light-emitting diodes. **Organic Electronics**, v. 73, p. 13-17, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.018>

HARREUS, A. L. Pyrrole. In: HARREUS, A. L. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

HERRASTI, P. *et al.* Electrochemical and mechanical properties of polypyrrole coatings on steel. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3693–3699, 2004. Doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.074

HIEN, N. T. L. *et al.* Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 1747-1755, 2005. Doi: 10.1016/j.electacta.2004.10.072

HUNG, H. M. *et al.* Improvement of the corrosion protection of polypyrrole coating for CT3 mild steel with 10-camphorsulfonic acid and molybdate as inhibitor dopants. **Progress in Organic Coatings**, v. 131, p. 407-416, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.006>

IROH, J. O. *et al.* Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 365-375, 2003. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2003.07.006

IROH, J. O.; SU, W. Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 15-24, 2000. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00519-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00519-3)

LIU, A. S. *et al.* Electrodeposition of Polypyrrole Films on 2024 Aluminum Alloy in Phosphoric Acid Solution. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 225-229, 2014. Doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.225

LIU, A. S.; BEZERRA, K. M.; CHO, L. Y. Electrodeposition of polypyrrole on aluminum alloy 2024-T3 from dodecylbenzenesulfonic acid medium. **International Journal of Recent Scientific Research**, v. 8, p. 21449-21454, 2017. Doi: 10.24327/IJRSR

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**, v. 12, p. 503-507, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400021>

LIU, A. S.; SILVA, E. M. F.; CHO, L. Y. The Chemical Deposition of Polypyrrole at a Copper Surface Varying Concentrations of Salicylic Acid in the Reactive Medium. **Materials Science Forum**, v. 1012, p. 447–452, 2020. Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1012.447>

LUNN, B. A. *et al.* Determination of the thermal conductivity of polypyrrole over the temperature range 280-335 K. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 5092-5098, 1994. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00361185>

MACHIDA, S.; MIYATAM, S.; TECHAGUMPUGH, A. Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 31, p. 311-318, 1989. Doi: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90798-4](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90798-4)

- MARUTHI, N.; FAISAL, M.; RAGHAVENDRA, N. Conducting polymer based composites as efficient EMI shielding materials: a comprehensive review and future prospects. **Synthetic Metals**, v. 272, p. 116664, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116664>
- MENKUER, M.; OZKAZANC, H. Electrodeposition of polypyrrole on copper surfaces in OXA-DBSA mix electrolyte and their corrosion behaviour. **Progress in Organic Coating**, v. 130, p. 149-157, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.058>
- MIRVAKILI, S. M.; HUNTER, I. W. Artificial muscles: mechanisms, applications, and challenges. **Advanced Materials**, v. 30, p. 1704407, 2018. Doi: [10.1002/adma.201704407](https://doi.org/10.1002/adma.201704407)
- MORAVKOVA, Z. *et al.* The evolution of the molecular structure of polypyrrole during chemical polymerization. **Synthetic Metals**, v. 271, p. 116608, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116608>
- NACE INTERNACIONAL. **Publication 34109: Crude distillation unit – Distillation tower overhead system corrosion**. 85f. Houston, TX, 2009.
- NAUTIYAL, A. *et al.* High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 922–930, 2018. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.093>
- OTERO, T. F.; ALFARO, M. Oxidation kinetics of polypyrrole films: Solvent influence. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 777, p. 108–116, 2016. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.07.043>
- PANG, A. L.; ARSAD, A.; AHMADIPOUR, M. Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. **Polym Adv Technol.**, v. 32, p. 1428–1454, 2021. Doi: [10.1002/pat.5201](https://doi.org/10.1002/pat.5201)
- PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- PINHEIRO, I. M. V.; CHO, L. Y. The Influence of Oxidizing Agent in the Chemical Deposition of Polypyrrole on Lead Alloy Surface. **Journal of Materials Science Research**, v. 9, p. 1-9, 2019. Doi: [10.5539/jmsr.v9n1p1](https://doi.org/10.5539/jmsr.v9n1p1)
- PUIGGALI-JOU, A.; VALLE, L. J.; ALEMAN, C. Drug delivery systems based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, v. 309, p. 244-264, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.07.035>
- RAHMAN, S. U. *et al.* Eletrochemically synthesized polypyrrole films as primer for protective coatings on carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2948-2954, 2006. Doi: [10.1016/j.surfcoat.2005.04.012](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.04.012)

- RAHMAN, S. U.; BA-SHAMMAKH, M. S. Thermal effects on the process of eletropolymerization of pyrrole on mild steel. **Synthetic Metals**, v. 104, p. 207-223, 2004. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00369-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00369-2)
- RASMUSSEN, S. C. Early history of polypyrrole: the first conducting organic polymer. **Bulletin for the History of Chemistry**, v. 40, p. 45-55, 2015.
- REHMAN, A.; ZENG, X. Interfacial composition, structure, and properties of ionic liquids and conductive polymers for the construction of chemical sensors and biosensors: a perspective. **Current Opinion in Eletrochemistry**, v. 23, p. 47-56, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.010>
- REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control**: an introduction to corrosion science and engineering. 4. ed. Hoboken, New Jersey: Willey, 2008.
- SANTIN, R. H. **Síntese e Caracterização de Polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão**. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual de São Paulo, Ilha Solteira, 2011.
- SHAHRYARI, Z. *et al.* Corrosion mitigation ability of differently synthesized polypyrrole (PPy-FeCl₃ & PPy-APS) conductive polymers modified with Na₂MoO₄ on mild steel in 3.5% NaCl solution: Comparative study and optimization. **Corrosion Science**, v. 193, p. 109894, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109894>
- SHIRAKAWA, H. *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 16, p. 578-580, 1977. Doi: <https://doi.org/10.1039/C39770000578>
- SILVA, E. M. F. **Influência da concentração de dopantes na deposição química do polipirrol sobre superfícies de cobre**. 111 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2018.
- SKOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting polymers**. New York: Marcel Dekker, 1998.
- SOUZA, A. F. *et al.* Proteção contra corrosão da liga de alumínio 2024-T3 por filme de polipirrol eletrodepositado em ácido p-tolueno sulfônico. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 36, p. 34-38, 2017. Doi: <https://doi.org/10.17563/rbav.v36i1.1059>
- SOUZA, A.; CHO, L.; LIU, A. Proteção contra corrosão da superfície do aço 1020 contendo polipirrol depositado por cronoamperometria em meio de ácido metanossulfônico. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 37, p. 34-37, 2018. Doi: [10.17563/rbav.v37i1.1090](https://doi.org/10.17563/rbav.v37i1.1090)
- SRAVANTHI, M.; MANJUNATHA, K. G. Synthesis and characterization of conducting polypyrrole with various dopants. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 5964-5968, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.762>

SU, W.; IROH, J. O. Formation of polypyrrole coatings on stainless steel in aqueous benzene sulfonate solution. **Electrochimica Acta.**, v. 42, p. 1685-2694, 1997. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00012-1)

SU, W.; IROH, J. O. Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines. **Electrochimica Acta.**, v. 44, p. 2173-2184, 1999. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00343-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00343-0)

TAGHIZADEH, A. *et al.* Conductive polymers in water treatment: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, p. 113447, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113447>

TIU, B. D. B.; ADVINCULA, R. C. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. **Reactive and Functional Polymers**, v. 95, p. 25-45, 2015. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.08.006>

TUKEN, T. Polypyrrole films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4713-4719, 2006. Doi: [10.1016/j.surfcoat.2005.04.011](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.04.011)

UMOREN, S. A.; SOLOMON, M. M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 104, p. 380-450, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.002>

VASQUES, C. T. *et al.* Polypyrrole-modified starch films: structural, thermal, morphological and electrical characterization. **E-Polymer**, v. 26, p. 1-17, 2010. Doi: <https://doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.253>

VERA, R. *et al.* 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, p. 853-858, 2014. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.015>

VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOVET, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, p. 443-457, 1997. Doi: <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n05ABEH000261>

YAGAN, A.; PEKMEZ, N. O.; YILDIZ, A. Inhibition of corrosion of mild steel by homopolymer and bilayer coatings of polyaniline and polypyrrole. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 297-303, 2007. Doi: [10.1016/j.porgcoat.2007.04.006](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.04.006)

YAN, Q. *et al.* Effect of solvents on the preparation and corrosion protection of polypyrrole. **Progress in Organic Coatings**, v. 132, p. 298-304, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.014>

ZADEH, M. K. *et al.* Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: A review of perspectives and recent advances. **Synthetic Metals**, v. 274, p. 116723, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116723>

ZHANG, W. *et al.* Conducting polymer/silver nanowires stacking composite films for high-performance electrochromic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 200, p. 109919, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109919>.