

Universidade do Vale do Paraíba  
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – IP&D  
Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais

Diogo Monteiro Leite dos Santos

**ESTUDO DE COMPORTAMENTO DA LIGA DE ALUMÍNIO 2024 FRENTE A  
PRESENÇA DE DIFERENTES DOPANTES NA ELETRODEPOSIÇÃO DO  
POLIPYRROL**

**STUDY OF THE BEHAVIOR OF ALUMINUM ALLOY 2024 IN THE PRESENCE  
OF DIFFERENT DOPANTS IN THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF  
POLYPYRROLE**

São José dos Campos  
2024

Diogo Monteiro Leite dos Santos

**ESTUDO DE COMPORTAMENTO DA LIGA DE ALUMÍNIO 2024 FRENTE A  
PRESENÇA DE DIFERENTES DOPANTES NA ELETRODEPOSIÇÃO DO  
POLIPIRROL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais da Universidade do Vale do Paraíba para obtenção do título de Mestre em Processamento de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Liu Yao Cho

São José dos Campos  
2024

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Santos, Diogo Monteiro Leite dos

Estudo do comportamento da liga de alumínio 2024 frente a presença de diferentes dopantes na deposição eletroquímica do polipirrol / Diogo Monteiro Leite dos Santos; orientador, Liu Yao Cho. - São José dos Campos, SP, 2024.

1 CD-ROM, 76 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. Deposição eletroquímica. 3. Corrosão. 4. Polimerização. I. Cho, Liu Yao, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais. III. Título.

Eu, Diogo Monteiro Leite dos Santos, 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, 20 de Março de 2024.

  
\_\_\_\_\_  
Autor(a) da Obra

Data da defesa: 16 / 02 / 2024

---

**DIOGO MONTEIRO LEITE DOS SANTOS**

**“ESTUDO DE COMPORTAMENTO DE LIGA DE ALUMÍNIO 2024 FRENTE A  
PRESENÇA DE DIFERENTES DOPANTES NA ELETRODEPOSIÇÃO DO POLIPIRROL.”**

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 Erika Peterson Gonçalves	<i>Erika P. Gonçalves</i>
Prof. Dr. Liu Yao Cho	<i>Liu Yao Cho</i>
Prof.ª Dr.ª Ivone Regina de Oliveira	<i>Ivone R. de Oliveira</i>
Prof. Dr. Daniel de Almeida Pereira - Forza	<i>Daniel de A. Pereira</i>
Prof. Dr. Pedro Miranda Jr - IFSP	<i>Pedro Miranda Jr</i>

Prof.ª Dr.ª Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 16 de fevereiro de 2024.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha querida avó Neide, cujo amor e inspiração foram uma luz que guiou cada passo da minha jornada acadêmica. Também dedico aos meus amados pais Ana Cristina e Arlindo dos Santos, cujo apoio foi fundamental para o meu sucesso. Agradeço aos meus amigos, que sempre acreditaram em mim, e ao meu orientador, que esteve presente em todos os momentos de pesquisa. A todos vocês, o meu mais profundo agradecimento

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela dádiva de concluir um sonho tão importante, aos meus pais e em especial à minha mãe, que sempre demonstrou em casa garra e dedicação para conquistar seus sonhos.

Agradeço também ao corpo docente pelo apoio durante os anos de estudo, ao meu orientador, Dr. Liu Yao Cho, e à Dra. Ivone Regina de Oliveira pela oportunidade de me desenvolver profissionalmente e de continuar meus estudos rumo a me tornar pesquisador.

Agradeço aos amigos que sempre acreditaram no meu sonho e potencial para cumprir essa etapa, mesmo quando eu mesmo duvidei.

## RESUMO

Esta dissertação aborda os desafios intrínsecos relacionados à corrosão em ligas de alumínio 2024, destacando as severas implicações econômicas da degradação desses materiais, especialmente nos setores vitais da aeronáutica e automobilística. As perdas monetárias resultantes de falhas estruturais induzidas pela corrosão levantam preocupações. Diante desse problema, surge a necessidade de reexaminar processos industriais, estudos e pesquisas relacionados a proteção contra corrosão, especialmente aquelas envolvendo o cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ), um processo associado a riscos à saúde e ao meio ambiente. Como alternativa ao processo de cromatização foi estudado o desempenho de filme protetor formado por polipirrol (Ppy) um polímero semiconductor na presença de diferentes tipos de dopantes como: Oxalato de Níbio Amoniacal, Sulfato de Níquel, Acetato de Níquel, Ácido Molibdico. Para compreender a morfologia formada na superfície do material e sua composição química após o revestimento, são utilizadas microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentando estruturas de *cauliflower* o que é esperado para filmes de polipirrol, tendo a espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX) para caracterização da liga de alumínio onde as porcentagens de elementos estão de acordo com o descrito na literatura para a liga 2024. Os testes de comportamento eletroquímico dos filmes depositados são realizados por meio de potencial de circuito aberto (PCA) e polarização potenciodinâmica, e a análise de dopagem do filme é conduzida por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) onde as bandas de absorção comprovam a presença dos dopantes presentes na estrutura polimérica do filme. Os resultados da dissertação foram analisados e comparados com estudos anteriores sobre os conceitos teóricos de semicondutores realizando um paralelo sobre teoria de bandas eletrônicas, polimerização eletroquímica, taxa de corrosão e densidade de corrente de corrosão, contribuindo significativamente para a compreensão e aprimoramento das estratégias de proteção contra a corrosão em ligas de alumínio 2024.

**Palavras-chave:** Alumínio 2024; dopantes; polipirrol; deposição eletroquímica; corrosão; polimerização; potencial de circuito aberto; dopagem de filmes.

## ABSTRACT

*This dissertation addresses the intrinsic challenges related to corrosion in 2024 aluminum alloys, highlighting the severe economic implications of the degradation of these materials, especially in vital sectors such as aeronautics and automotive. The monetary losses resulting from structural failures induced by corrosion raise concerns. Faced with this problem, there is a need to reexamine industrial processes, studies, and research related to corrosion protection, especially those involving hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ), a process associated with health and environmental risks. As an alternative to the chromate process, the performance of a protective film formed by polypyrrole (Ppy), a semiconductor polymer, in the presence of different types of dopants such as Ammoniacal Niobium Oxalate, Nickel Sulfate, Nickel Acetate, Molybdic Acid was studied. To understand the morphology formed on the material surface and its chemical composition after coating, scanning electron microscopy (SEM) was used, showing cauliflower structures, which are expected for polypyrrole films, with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) used for the characterization of the aluminum alloy where the percentage of elements is in accordance with the literature for the 2024 alloy. The electrochemical behavior tests of the deposited films were carried out using open circuit potential (OCP) and potentiodynamic polarization, and the doping analysis of the film was conducted through Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) where the absorption bands confirm the presence of dopants in the polymeric structure of the film. The results and discussions of the dissertation were analyzed and compared with previous studies on the theoretical concepts of semiconductors, drawing a parallel on electronic band theory, electrochemical polymerization, corrosion rate, and corrosion current density, significantly contributing to the understanding and improvement of corrosion protection strategies in 2024 aluminum alloys.*

**Keywords:** aluminum 2024, dopants, polypyrrole, electrochemical deposition, corrosion, polymerization, open circuit potential, film doping.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades térmicas da Liga de Alumínio 2024 .....	17
Tabela 2- Identificação das Ligas de Alumínio.....	18
Tabela 3 - Composição química de ligas Al-Cu trabalhadas (% em massa).....	19
Tabela 4 - Composição de Materiais em Ligas de Al 2024.....	20
Tabela 5 - Concentrações de Reagentes e Nomeclaturas .....	42
Tabela 6 - Amostras e Concentrações em mol.L-1de deposição dos filmes de Polipirrol (Ppy) .....	43
Tabela 7 - Composição elementar química do substrato metálico (AC) obtido por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de Raios X (EDX).....	48
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos da amostra Al 2024.....	50
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos das amostras com diferentes materiais .....	54
Tabela 10- Bandas de Absorção do PPy – (c) .....	62
Tabela 11– Bandas de Absorção do Oxalato de Nióbio Amonaical (N <sub>1</sub> ) (a) .....	63
Tabela 12– Bandas de Absorção do Sulfato de Níquel (b).....	64
Tabela 13 – Bandas de Absorção do Ácido Molibdico (d) .....	64
Tabela 14 – Bandas de Absorção do Acetato de Níquel (e).....	65
Tabela 15 - Bandas de Absorção do Ácido Fosfórico (f).....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Bauxita .....	13
Figura 2- Processo de Beneficiamento do Alumínio .....	14
Figura 3 - Esquema de uma célula Hall-Heroult industrial utilizando anodos .....	16
Figura 4 - Corrosão por Pite em ligas de alumínio .....	23
Figura 5 - Determinação de Corrente de Corrosão ( $J_{\text{corr}}$ ) .....	28
Figura 6 - Estrutura química de Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC) .....	30
Figura 7- Representação das bandas de energia em condutores, semicondutores e isolantes. ....	31
Figura 8- Estrutura eletrônica do (a) PPy neutro, (b) formação do polaron na dopagem parcial do PPy e (c) formação do bipolaron no PPy completamente dopado .....	34
Figura 9 - Fluxograma de Ações .....	38
Figura 10 – Fluxograma de Testes .....	40
Figura 11 – Discos antes e depois do pré-tratamento com Lixas .....	41
Figura 12– Mecanismo de formação eletroquímica do Filme de PPy .....	44
Figura 13 – Síntese do Ppy para revestimento dos discos de Al 2024. ....	45
Figura 14 - Célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos. ....	46
Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura a liga de Alumínio 2024 (Al 2024) após preparação. Imagens com ampliação de magnitude 100x (a).....	47
Figura 16 - Ensaio PCA de Al 2024 em solução 0,1 mol.L <sup>-1</sup> NaCl.....	49
Figura 17- Curva de Tafel do Al 2024 em solução corrosiva de NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	49
Figura 18 - PCA de Al 2024 revestidos: (a) Al 2024 (b) N1; (c) MO;(d) AN; (e) SN (f) PPy+PA. ....	52
Figura 19 - Curva de Tafel dos discos Al 2024 revestidos: (a) Disco Puro (b) N1; (c) MO;(d) SN; (e) NA e PPy+PA (f) .....	53
Figura 20 - Deposição dos Filmes de PPy. ....	55
Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura dos filmes depositados. ....	56
Figura 22- Imagens das Amostras pós ensaio de PCA e Polarização. ....	59
Figura 23 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos Reagentes.....	61
Figura 24 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos Filmes por Amostras.....	66

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 Liga de Alumínio. ....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Obtenção do Alumínio Metálico.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Classificação das Ligas de Alumínio .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Liga de Alumínio 2024 .....</b>	<b>19</b>
<b>2.4 Corrosão .....</b>	<b>20</b>
<b>2.5 Corrosão por Pite em Ligas de Alumínio .....</b>	<b>22</b>
<b>2.6 Métodos de proteção contra corrosão.....</b>	<b>25</b>
<b>2.7 Curva de Tafel .....</b>	<b>26</b>
<b>2.8 Deposição eletroquímica como método de proteção a corrosão.....</b>	<b>28</b>
<b>2.9 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC).....</b>	<b>29</b>
<b>2.10 Polipirrol e formação de polaron/bipolaron .....</b>	<b>32</b>
<b>2.11 Dopagem .....</b>	<b>35</b>
<b>2.12 Proteção contra corrosão por PPy .....</b>	<b>36</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Objetivos Gerais .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>37</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1 Caracterização e morfologia da Liga de Alumínio 2024.....</b>	<b>39</b>
<b>4.2 Pré-tratamento dos discos.....</b>	<b>39</b>
<b>4.3 Parâmetros eletroquímicos para deposição do Polipirrol (PPy) .....</b>	<b>41</b>
<b>4.4 Ensaios Eletroquímicos .....</b>	<b>45</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 Resultados dos Ensaios de PCA .....</b>	<b>48</b>
<b>5.2 Parâmetros para escolha das sínteses do PPy .....</b>	<b>51</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIA.....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização da Liga 2024 é amplamente explorada no setor aeroespacial tendo sua utilização em trem de pouso, boa parte da composição da asa da aeronave e a fuselagem, sendo portadora de uma baixa densidade (Mrad; Amor; Montemor, 2018) e alta resistência mecânica proveniente da utilização de Cu-Mg na composição da liga quando comparada a outros materiais (Alexopoulos; Velonaki; Stergiou; Kourkoulis, 2016).

A resistência mecânica adquirida pela liga de alumínio pela composição de outros materiais em sua composição proporciona uma diminuição na proteção contra corrosão, isso está relacionado aos elementos de liga presentes em sua estrutura e as mudanças térmicas do ambiente em que podem se encontrar (Castro, 2002).

Um dos tipos de corrosão mais comum para esse tipo de liga, é a corrosão por pite, esse tipo de corrosão é susceptível à um fator diretamente proporcional a natureza eletroquímica de suas fases intermetálicas (Pereira, 2010) e com a diferença de potencial presente entre a matriz e os compostos das ligas.

Nos dias atuais, o processo mais utilizado para a proteção de ligas de alumínio é o da cromatização com cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ), esse processo possui como etapas a conversão química da camada de óxido de alumínio em uma camada fina de cromatos, essa camada traz como benefícios uma boa aderência à pintura de acabamento e resistência a corrosão (Zunino; Scienza, 2012).

O grande problema quanto ao manuseio e utilização do cromo hexavalente são os grandes riscos à saúde dos trabalhadores e ambientais, devido sua toxicidade e os custos para descarte correto dos resíduos gerados durante todo o processo (Zoldan; Oliver, 2008).

A cada instante, muitas são as empresas de diferentes seguimentos industriais estão à procura de uma alternativa para diminuir os impactos causados pela cromatização, buscando adequar seus processos e encontrar novas maneiras de conferir maior resistência à corrosão as Ligas de Alumínio de maneira menos nocivas e com um olhar paralelo a responsabilidade ambiental (Hu *et al.*, 2019).

Uma alternativa a ser estudada e possivelmente utilizada é a realização da proteção das ligas de Alumínio utilizando o processo de deposição eletroquímica de filmes poliméricos como por exemplo o Polipirrol (PPy), que desempenha um papel importante na proteção contra a corrosão, sendo depositados nas ligas como um filme polimérico em ação com ácidos orgânicos que são utilizados como eletrolitos no processo de deposição eletroquímica, esses ácidos agem

como dopantes, e afeta na condutividade, morfologia e a estabilidade do PPy, fazendo com que criem uma película protetora nas ligas, essa película têm o efeito barreira, similar as camadas de tintas inibindo por sua vez a ação de agentes agressivos às ligas (Nautiyal *et al.*, 2018).

Na área de pesquisa e setor acadêmico, existem artigos e estudos sobre a efetividade e comportamento corrosivo das ligas 2024, frente a dopantes orgânicos e a eficácia da proteção de PPy, como por exemplo o estudo de “PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DO ALUMÍNIO 2024-T3 POR FILMES DE POLIPIRROL ELETRODEPOSITADOS EM MEIO AQUOSO CONTENDO H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>” feito por Nestor Henrique, onde o filme de polipirrol foi eletrodepositado por voltametria cíclica em meio aquoso contendo ácido fosfórico e o estudo de “ELETRODEPOSIÇÃO DE POLIPIRROL EM LIGA DE ALUMÍNIO 2024: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CORRENTE DE DEPOSIÇÃO” onde o estudo de caso ocorreu pela deposição da camada polimérica por corrente controlada com o objetivo de identificar a melhor corrente para a realização da deposição de um filme protetor em curto espaço de tempo, ambos métodos de deposição eletroquímica com Potenciostato.

Entendendo os estudos realizados anteriores a essa dissertação, houve-se a necessidade do levantamento científico sobre quais possíveis comportamentos das ligas de alumínio 2024 frente aos dopantes, como: Oxalato de Nióbio Amoniacal (orgânico), Sulfato de Níquel, Acetato de Níquel, Ácido Molibdico (inorgânicos) e a efetividade da proteção da película polimérica de PPy.

## 2 LIGA DE ALUMÍNIO

### 2.1 Obtenção do Alumínio Metálico

O alumínio sé o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, porém não é encontrado naturalmente em estado metálico no ambiente, sendo necessária para sua obtenção uma sequência de processos iniciada pela mineração da bauxita (minério formado principalmente de óxidos de alumínio) seguidos do processamento nas operações da refinaria e redução (Santos; Silva, 2020).

A bauxita é encontrada com frequência nos grupos climáticos Tropicais, Mediterrâneo e Subtropicais. Para que seja aproveitada na produção, a bauxita deve ter o teor de no mínimo 30% de massa de Óxido de Alumínio. O Brasil, segundo a Associação Brasileira de Alumínio (ABAL) é um dos países com as maiores reservas de extração do mundo com qualidade (Alves, 2017)

Na Figura 1 podemos observar a bauxita, minério do qual se pode obter a alumina através do processo Bayer.

**Figura 1-Bauxita**



Fonte: (Lopes, 2021).

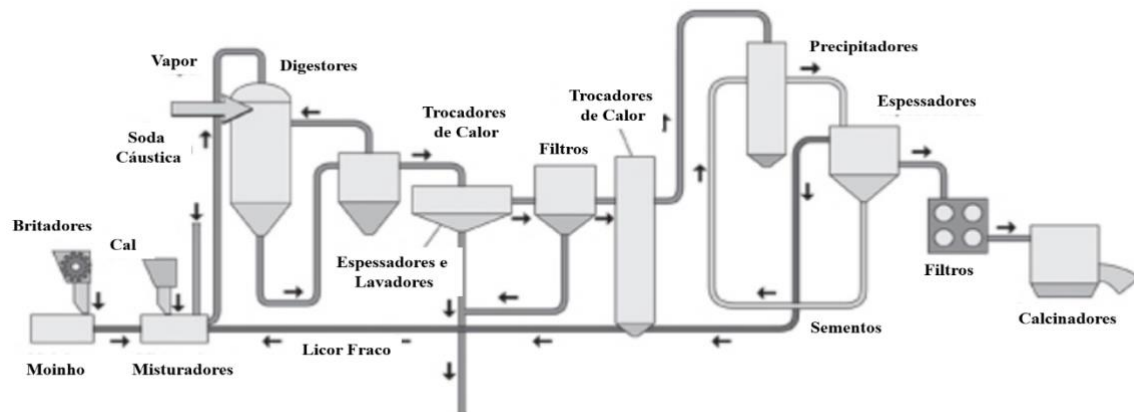
A mineração da bauxita possui etapas de: Remoção da vegetação do solo de maneira planejada, Retirada da Camada do solo (argilas e lateritas) e a etapa do Beneficiamento, onde se inicia a Britagem, lavagem do minério para reduzir o teor de sílica contida no minério, e a secagem (Lopes, 2021).

O rejeito da primeira parte do processo de lavagem do minério é a argila que não contém aditivo químico, o rejeito é reintegrado para o meio ambiente (Alves, 2017).

No processo de Refinaria temos a Alumina que além de insumo para a fabricação do Alumínio e suas diversas ligas, também possui diversas aplicabilidades como tratamento de água, polimento, retardante de chamas, velas de ignição, materiais abrasivos entre outros.

Na Figura 02 – Processo de Beneficiamento do Alumínio podemos exemplificar a moagem e dissolução da Alumina em Soda Cáustica, seguindo para o processo de filtração da Alumina para separar o material sólido sendo o filtrado da mistura concentrado para a cristalização da Alumina, após a cristalização o mesmo segue para os secadores onde são secados e calcinados para a eliminação da água no cristal, o pó branco no final do processo é a Alumina pura, esse material é enviado para o processo de redução eletrolítica (Alves, 2017).

**Figura 2- Processo de Beneficiamento do Alumínio**



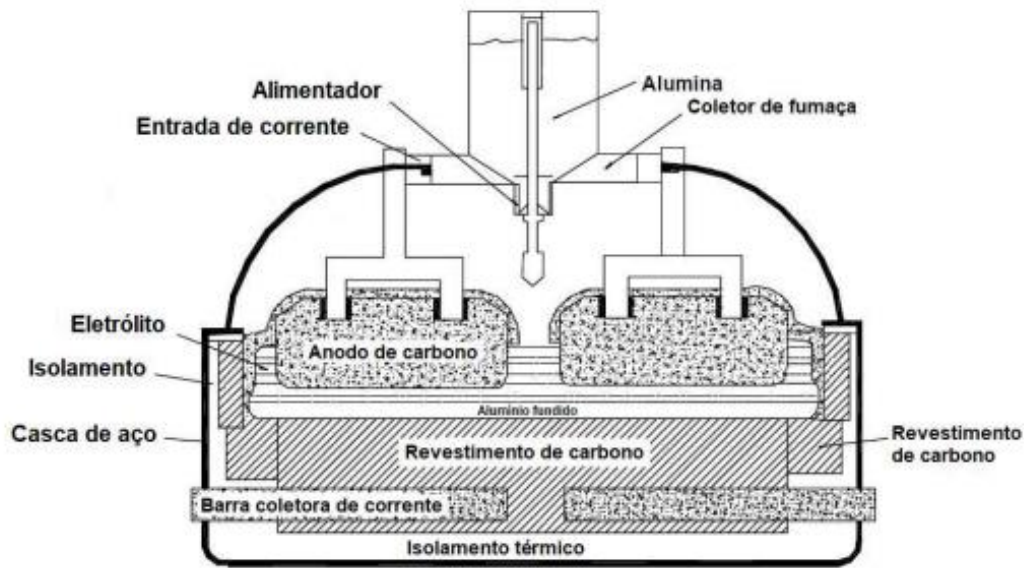
Fonte: (Silva, 2010)

O processo de Redução Eletrolítica do óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) para o alumínio considerado puro, sem presença de outros compostos é conhecido como o processo de redução Hal-Héroult, onde uma célula de redução constituída na maior parte das vezes por uma casca retangular de aço revestida por uma camada de carbono e outra de isolante térmico refratário (Dantas, 2019).

O processo para a redução ocorre com a utilização de anodos onde a corrente elétrica entra na célula pelos anodos e flui pelo eletrólito composto geralmente por criolita. A região do anodo onde fica carregada positivamente, acontece a redução dos íons com oxigênio, consumindo o carbono e formando o  $CO_2$  em forma de gás, já no catodo (simultaneamente) é a região carregada negativamente, onde os íons de alumínio são neutralizados e formam o alumínio metálico, que é depositado na fase líquida em uma piscina do metal sobre o revestimento de carbono, esse processo ocorre uma vez que o alumínio é mais denso que o

eletrólito utilizado (Miotto, 2007). Na figura 3 pode-se observar a cuba eletrolítica onde ocorre a redução do  $Al_3O_2$

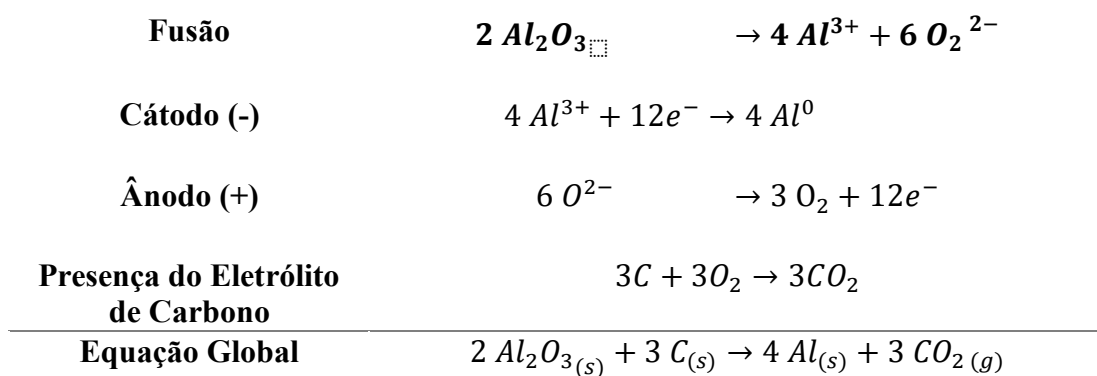
Figura 3 - Esquema de uma célula Hall-Heroult industrial utilizando anodos



Fonte: (Dantas, 2019).

Na equação 1 pode-se notar quimicamente o processo de redução do óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) contendo as reações anódicas e catódicas durante o processo, a utilização da corrente elétrica contínua para decantação do alumínio metálico e formação de  $CO_2$  na forma de gás (Moura, 2001).

### Redução da Alumina para obtenção do Alumínio



(Eq.1)

As propriedades físico-químicas da liga de alumínio 2024 é o que fazem desse metal o mais versátil para aplicação em diversos setores, suas propriedades mais visadas são (Mascagni, 2009).

**Tabela 1- Propriedades térmicas da Liga de Alumínio 2024**

<b>Liga de Alumínio 2024</b>	
<b>Composição química</b>	93,5% Al, 4,5% Cu, 1,5% Mg, 0,6% Mn, pode conter outros elementos de liga na ordem de 0,05%, como vanádio, silício, ferro, titânio e zinco.
<b>Densidade</b>	2,77 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C
<b>Propriedades térmicas</b>	Temperatura de fusão: 502 °C Temperatura de evaporação: 638 °C Calor específico: 875 J/kg.K a 20 °C

Fonte: (Mascagni, 2009).

A versatilidade da aplicação industrial da liga é decorrente de suas características físico-químicas, como destaque a resistência a corrosão, alta condutibilidade térmica e elétrica, sendo um material que pode ser 100% reciclável (Abal, 2005, Calixto *et al.*, 2019).

## 2.2 Classificação das Ligas de Alumínio

A classificação das ligas de alumínio tem origem com a associação norte americana de produtores de alumínio possuindo aceitação mundial, as Ligas podem ser divididas em dois grupos específicos onde suas aplicabilidades depende do objetivo de fabricação, sendo o grupo de ligas tratáveis termicamente e o grupo de ligas de fundição para a fabricação de componentes fundidos (Costa, 2023).

As numerações das Ligas servem para identificação do material sendo no total de quatro dígitos, onde o primeiro dígito identifica o elemento de liga do alumínio possui com outro material, sendo o dígito 1 designado ao próprio alumínio referindo que o mesmo possui 99% de pureza, os dois próximos dígitos da série indicam aproximadamente a porcentagem de alumínio que está acima de 99%, o último número da série se refere ao alumínio fundido. (Codaro, 2006)

Na Tabela 2 – Identificação das Ligas de Alumínio, encontramos as variações das ligas de alumínio segundo a Associação Americana de Alumínio.

**Tabela 2- Identificação das Ligas de Alumínio.**

<b>Série</b>	<b>Principais Elementos de Liga, ou, Teor de Alumínio</b>
<b>1xxx</b>	99% Alumínio
<b>2xxx</b>	Cobre
<b>3xxx</b>	Silício, Cobre e Magnésio
<b>4xxx</b>	Silício
<b>5xxx</b>	Magnésio
<b>6xxx</b>	Magnésio e Silício
<b>7xxx</b>	Zinco
<b>8xxx</b>	Estanho
<b>9xxx</b>	Outros

Fonte (Rocha, 2023)

Baseando-se no Guia técnico do Alumínio da ABAL e seus tratamentos térmicos, sabe-se que a liga 2024, faz parte do grupo de ligas trabalháveis para conformação mecânica, tendo o cobre como seu elemento principal, o segundo dígito da designação indica as modificações realizadas, sendo o dígito 0 um fator que indica alumínio não-ligado contendo impurezas em seus limites naturais, sendo os dois últimos dígitos responsáveis para a identificação de diferentes ligas do grupo pertencente, esses conceitos são estabelecidos pela Associação Brasileira do Alumínio (ABAL, 2006).

Os dois dígitos referentes a liga de alumínio 2024, estão dispostos na Tabela 3 – Composição química das ligas de Alumínio Al-Cu trabalhadas (% em massa), mostrando as variedades das ligas Al-Cu (INFOMET, 2023).

**Tabela 3 - Composição química de ligas Al-Cu trabalhadas (% em massa)**

<b>Liga</b>	<b>Cobre</b>	<b>Magnésio</b>	<b>Silício</b>	<b>Manganês</b>	<b>Outros</b>	<b>Alumínio</b>
<b>2011</b>	5,5	-	-	-	0,40: Bi, Pb e Fe	Restante
<b>2014</b>	4,4	0,5	0,8	0,8	-	Restante
<b>2017</b>	4,0	0,6	0,5	0,7	-	Restante
<b>2117</b>	2,6	0,35	-	-	-	Restante
<b>2218</b>	4,0	1,5	-	-	2,0 Ni	Restante
<b>2618</b>	2,3	1,6	0,18	-	1,1 Fe; 1,0 Ni; 0,07 Ti	Restante
<b>2219</b>	6,3	-	-	0,30	0,10 V; 0,18 Zr; 0,06 Ti	Restante
<b>2024</b>	4,4	1,5	-	0,6	-	Restante
<b>2025</b>	4,4	-	0,8	0,8	-	Restante
<b>2036</b>	2,6	0,45	-	0,25	-	Restante

Fonte: (INFOMET, 2023).

### **2.3 Liga de Alumínio 2024**

Tendo uma grande participação no setor de aeronáutica e automobilística, cabe compreender as propriedades das ligas de alumínio 2024 (Al 2024) e seus mecanismo de corrosão (Codaro, 2006). A composição média dos materiais presentes na Liga de Al 2024, estão descritos na Tabela 2 – Composição de Materiais em Ligas de Al 2024:

**Tabela 4 - Composição de Materiais em Ligas de Al 2024**

Composição	Material
<b>3,8-4,9 %</b>	Cu
<b>1,2-1,5 %</b>	Mg
<b>0,3-0,9 %</b>	Mn
<b>0,5 %</b>	Si e Fe
<b>0,1 %</b>	Cr, Zn e T

Fonte: (Codaro, 2006).

A adição desses materiais na composição do Alumínio garante propriedades mecânicas, aumentando assim sua resistência, porém alguns destes elementos precipitam sob a forma de intermetálicos maiores que possuem atividade eletroquímica diferente da matriz, sendo suscetíveis à corrosão localizada (Codaro, 2006). Os principais intermetálicos presentes na microestrutura da liga Al 2024 são: Al-Cu, Al-Cu-Mg, e Al-Cu-Fe-Mn- (Si), sendo que Al-Cu-Mg, e Al-Cu-Fe-Mn são os mais abundantes possuindo uma influência direta sobre a resistência à corrosão da matriz (Codaro, 2006).

As ligas de alumínio estão sujeitas a grandes esforços constantes quando utilizadas nos componentes automobilísticos e de aeronaves, pela intensidade dos serviços realizados e direção durante o voo (Wolyneec, 2003). Além da corrosão por pite já levantada por estudos eletroquímicos (Pereira, 2010), temos a corrosão sob tensão (CST) sendo um modo de fratura que ocorre pelas condições macroestruturais oriundas dos tratamentos termomecânicos não eficazes, o que é a causa de mais de 90% das falhas em serviços (Rutter, 2023).

## **2.4 Corrosão**

Um das definições mais comum para a corrosão é o conceito de deterioração de um material geralmente metálico, por ação físico-química, ou eletroquímica onde há diferença de potencial entre o material e o meio ambiente sendo aliada ou não a esforços mecânicos. Em geral o processo de corrosão é considerado um processo natural, por ser uma reação química espontânea, porém tal reação acaba por prejudicar o desempenho do material de modo que a

durabilidade e resistência deixam de satisfazer os fins a que foram destinadas (Wang; Yang; Frankel, 2007).

Atualmente existe um grande interesse prático no estudo da corrosão pesquisadores/profissionais de Universidades, Institutos de Pesquisa e Indústrias, uma vez que seus prejuízos podem chegar em torno de 1,5 a 3,5% do PIB nos países industrializados segundo estimativas (Rutter, 2023).

O processo de corrosão eletroquímica sucede pelo fluxo de elétrons que se deslocam de uma área da superfície metálica para a outra, tal movimentação eletrônica é gerada pela diferença de potencial e da natureza eletroquímica estabelecida entre o ambiente e o metal (Rutter, 2023).

As reações de corrosão podem ser compreendidas de melhor maneira associando à reações de equilíbrio químico, onde as taxas de reação anódica se iguala as taxas de reação catódica, desse modo, pode-se entender que o metal atinge o potencial estável de equilíbrio onde a variação de energia livre de Gibbs é nula. A relação de potencial estável é conhecida pela equação de Nernst (Equação 2).

#### Nernst

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln a_{m^{n+}}$$

(Eq.2)

Temos:

$E^{\circ}$  = Potencial do eletrodo padrão

$R$  = Constante dos gases (8,3145 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$T$  = Temperatura em Kelvin

$a_{m^{n+}}$  = Atividade de íon metálico

$n$  = número de elétrons transferidos por íon

$F$  = Constante de Faraday (96.453,329 C.mol<sup>-1</sup>)

A Equação 2 determina que o potencial de equilíbrio depende do potencial padrão, temperatura e atividade iônica, essa relação mostra que a tendência de se formar íons metálicos em solução está diretamente ligada ao potencial do eletrodo padrão utilizado, ou seja, quanto

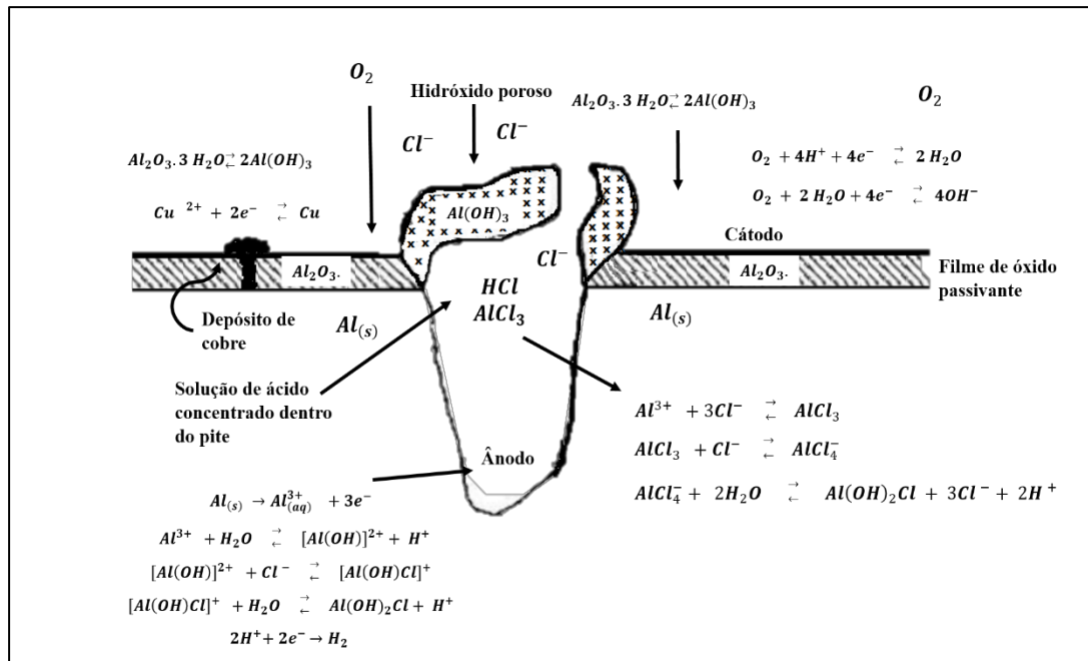
mais negativo o potencial do eletrodo padrão maior a possibilidade de se formar íons metálicos na solução e assim a tendência do metal corroer. Tal estudo está ligado à termodinâmica das reações, ou seja, a tendência de se corroer o metal, e não na velocidade das reações (cinética química) (Codaro, 2006).

## **2.5 Corrosão por Pite em Ligas de Alumínio**

Com os avanços nos estudos de processos oxidativos das ligas de alumínio, chegou-se ao entendimento considerável sobre a corrosão por pites nas ligas de alumínio onde se têm entendimento sobre as características do filme passivo, as etapas iniciais de ruptura da passividade do filme, o início de formação dos pites metaestáveis o crescimento posterior (Guiotti, 2022).

A Figura 03 é uma adaptação que exemplifica o estudo sobre as fases de ruptura do filme passivado da liga de alumínio, a figura se baseia nos estudos de SHREIR, 1978; FOLEY, 1986; e deve-se considerar que o processo do corrosão por pites é resultado da interação do eletrólito com uma superfície coberta por óxidos e hidróxidos (Rutter, 2023).

Figura 4 - Corrosão por Pite em ligas de alumínio



Fonte: Adaptação do estudo de corrosão realizado por Pereira (2010)

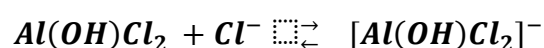
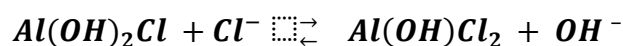
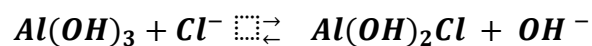
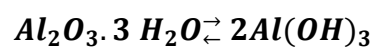
Pode-se identificar as reações múltiplas que ocorrem na liga de alumínio, levando em consideração que a liga de alumínio está inserida numa solução de HCl, pode-se notar o mecanismo de oxidação onde o oxigênio descarrega preferencialmente sobre as partículas que atuam como cátodo, sendo a atuação do cloreto as mais diversas possíveis no mecanismo de corrosão (Rutter, 2023).

A reação acontece tanto pela superfície do substrato quanto na parte interna sobre as células oclusas. Na superfície coberta temos as hidroxilas, e outros pelos sítios ativos, onde acontece a reação e o filme se dissolve até a solução atingir o substrato, essa reação faz com que nesse local seja absorvido dificultando a repassivação do substrato (Codaro, 2006).

#### Reações na Superfície da Liga de Alumínio.

Nas áreas cobertas:

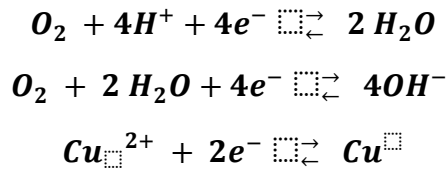
#### Reações na Superfície da Liga de Alumínio



(Eq.4)

Nas áreas catódicas:

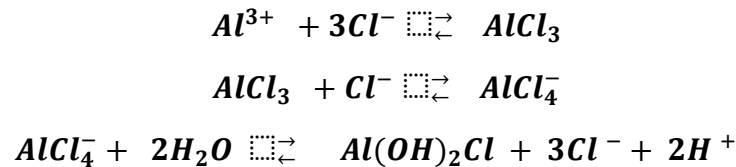
**Reações Químicas nas áreas catódicas:**



(Eq.5)

Nas áreas anódicas sobre o substrato:

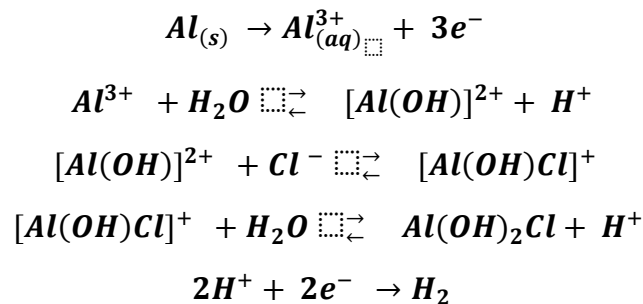
**Reações anódicas sobre o substrato:**



(Eq.6)

No interior da célula oclusa reações anódicas, onde são formados íons complexos e a dissolução é favorecida:

**Reações anódicas no interior da célula**



(Eq.7)

Através das análises das equações e os estudos aplicados sobre a formação de corrosão do tipo pite nas ligas, GALVALE, (1970) encontrou a relação entre o crescimento dos pites e o

estado ativo dentro da célula oclusa, que favorece a dissolução devido a consumação do próton que desloca o equilíbrio de hidrólise.

Dessa maneira sugere-se que a formação do filme salino está associada a taxa de dissolução dentro do pite, sendo considerado uma reação de natureza autocatalítica (Guiotti, 2022).

## **2.6 Métodos de proteção contra corrosão**

Entendendo como ocorre as corrosões nos metais, é de suma importância listar os possíveis métodos de proteção que se pode aderir para retardar, ou eliminar esse fenômeno. Os métodos de proteção segundo Schmitzhaus (2020), podem ser divididos em:

- **Interação na Interface Metálica em meio corrosivo**

Revestimentos com agentes inorgânicos, como esmaltes, cimentos, ou, revestimentos metálicos, proteção catódica, ou, revestimentos orgânicos como polímeros, tintas e resinas.

- **Alteração do Ambiente**

Adição de inibidores de corrosão, desaeração do fluido, ou, remoção de umidade

- **Modificação nas Ligas Metálicas**

Aumento da pureza da liga, ou, adição de elementos que aumentem a resistência e retardem as reações de oxidação.

A avaliação da proteção contra a corrosão de cada método se dá pela equação de eficiência a corrosão determinada por Skotheim, Elsenbaumer e Reynolds (1998), onde temos:

### Eficiência de Proteção do Método contra Corrosão

$$P = \frac{T_{c.b} - T_{c.i}}{T_{c.b}} \cdot 100\%$$

(Eq.8)

Onde:

$P$  = Eficiência de Proteção do Método contra Corrosão.

$T_{c.i}$  = Taxa de corrosão do metal após aplicação do método de proteção.

$T_{c.b}$  = Taxa de corrosão do metal puro (sem aplicação do método)

Pode-se encontrar a taxa de corrosão do metal pela Equação 3 e entender quão eficaz é o método tomado pela Equação 8.

### 2.7 Curva de Tafel

Para se calcular a densidade da corrente de corrosão, e determinar sua velocidade realizam a extrapolação de Tafel, um cálculo que usa como base teórica o potencial misto, que é o conceito que afirma que a reação de Oxidação e Redução acontecem simultaneamente, de modo que a densidade da corrente total é a diferença das densidades das correntes de reações anódica e catódica. A expressão matemática para esse cálculo é descrito como: (Guiotti, 2022).

## Densidade da Corrente

$$i = i_c - i_a$$

(Eq.9)

Onde:

$i$  = densidade total de corrente

$i_c$  = densidade da corrente catódica

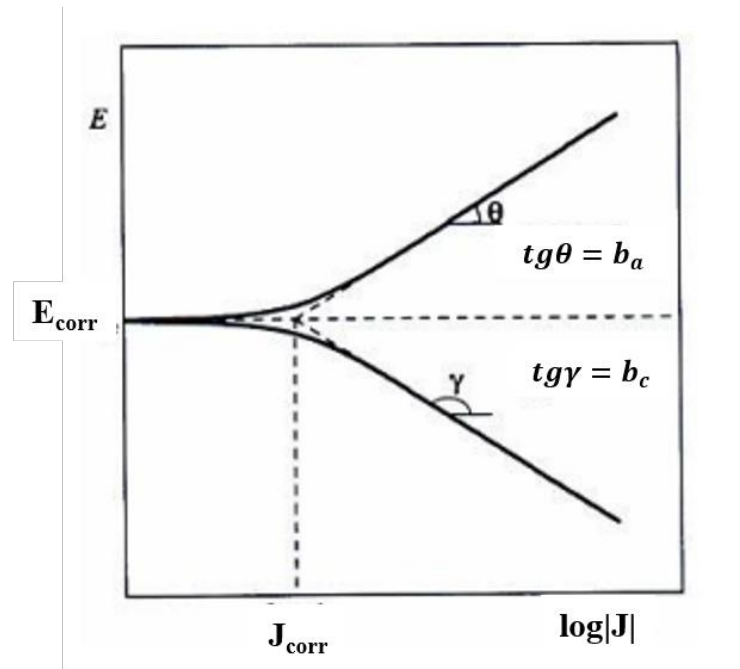
$i_a$  = densidade da corrente anódica

Dessa maneira pode-se dizer que o ensaio de polarização é considerado uma varredura de tensão por corrente aplicada em um metal, em ambientes corrosivos, como por exemplo imerso à uma solução de NaCl, ou qualquer outra solução onde possa haver diferença de potencial entre a solução, metal e eletrodo de referência (Codaro, 2006).

Outra maneira de se encontrar a corrente da corrosão de um metal é traçando uma linha reta ao longo da porção linear da curva anódica ou catódica até interceptar o eixo Y Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).

Na curva catódica, a reta linear ocorre entre -50mV e -250mV vs  $E_{corr}$  e para a curva anódica, isto ocorre entre +50 mV e +250 mV vs  $E_{corr}$ . Encontrando o ponto de intersecção em  $E_{corr}$  com as retas das curvas anódicas e catódicas temos o valor da corrente de corrosão. As retas tangenciais as curvas, podem ser chamadas de inclinação de Tafel, onde as inclinações podem ser ajustadas, quando se ajusta a região linear de cada curva, sendo nomeadas como inclinação de tafel anódica ( $b_a$ ) e inclinação de tafel catódica ( $b_c$ ) na Figura 04 - Determinação de Corrente de Corrosão ( $J_{corr}$ ), demonstra essas relações

**Figura 5 - Determinação de Corrente de Corrosão ( $J_{\text{corr}}$ )**



Fonte: Adaptação de Medeiros *et al.* (2012a).

## 2.8 Deposição eletroquímica como método de proteção a corrosão.

Um dos métodos para realização de revestimento de ligas metálicas, é o método de revestimento por deposição eletroquímica, sendo capaz de promover filmes de qualidades satisfatórias em comparação a outros métodos para aplicabilidade diversas, tendo a possibilidade de controlar a corrente de deposição e o potencial a ser aplicado, garantindo assim condições diversas de deposição, como por exemplo a espessura da camada (Deshpande *et al.*, 2014; Zadeh *et al.*, 2021).

Tornando uma saída contra os métodos de cromatização das ligas de Alumínio, que possuem grandes riscos inerentes ao seu processo, riscos esses referentes à saúde e ao meio ambiente (Bhadra *et al.*, 2009).

Os revestimentos por deposição eletroquímica tendo o PPy como filme protetor evidencia nos testes de polarização que os potenciais de corrosão são deslocados para valores mais positivos no gráfico de Tafel onde temos as curvas anódica e catódica, tendo a densidade de corrente anódica diminuída (Paoli; Menescal, 1986).

## 2.9 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC).

Os polímeros com o decorrer dos anos e avanços tecnológicos, ocupa cada vez mais espaços nos campos de pesquisa e desenvolvimento de materiais, suas aplicações são as mais variáveis possíveis, tendo seu papel representado no campo de sensores químicos com: blindagem eletromagnética, tintas anticorrosivas, membranas de separação de gases, no setor biológico com a constituição de músculos artificiais, células neuronais, engenharia de tecidos, na área de supercapacitores além de materiais térmicos e eletromecânicos, dispositivos electrocrômicos, baterias recarregáveis, células fotovoltaicas, entre outras (Ahmed *et al.*, 2016).

Os primeiros trabalhos desenvolvidos com polímeros orgânicos foram no setor de isolamento elétrico, porém ao se verificar que o tratamento do poli (acetileno) com ácido, ou, base de Lewis aumentava sua condutividade elétrica (Cho; Guiotti; Liu, 2023), surgiu então o despertar dos pesquisadores sobre as possibilidades de pesquisa e desenvolvimento dessa nova característica associada ao polímero.

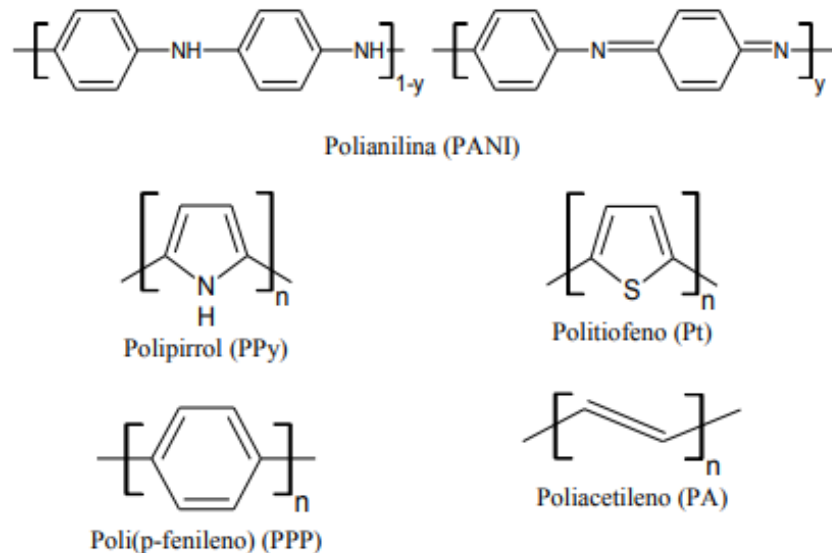
Criou-se assim o grupo de polímeros condutores, ou, comumente chamado de polímeros eletrônicos, (Luciano, 2023). Esses polímeros por possuírem uma sequência de ligações duplas em sua cadeia polimérica conjugada, consegue fazer a transição de isolante para condutor e através do processo de oxirredução, comumente citado como processo de “dopagem” (Askeland; Wright, 2023).

Os polímeros condutores podem ser classificados em duas categorias: intrínsecos e extrínsecos. Os polímeros extrínsecos são aqueles nos quais a condutividade é alcançada pela inserção de cargas condutivas em suas cadeias, como exemplificado pelo negro de fumo ou pela incorporação de fibras metálicas na matriz polimérica. Por outro lado, os polímeros intrínsecos tornam-se condutores por meio de processos específicos, como a polimerização química ou eletroquímica (Lima *et al.*, 2018).

Uma das características dos PIC, possuem propriedade elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores, o que em alguns estudos, são comumente chamados de “metais sintéticos”, (Askeland; Wright, 2023) porém sua cadeia principal orgânica conjugada é formada por ligações duplas (C=C) e simples (C–C), cuja presença dos elétrons  $\pi$  faz com que os materiais tenham baixo potencial de oxidação, permitindo que os elétrons possam ser mais facilmente deslocalizados e se mover de maneira livre entre os átomos, além de proporcionar a redução, ou, oxidação de forma reversível usualmente a partir de agentes de transferência de cargas (Faustino *et al.*, 2021).

As estruturas dos PIC estão especificadas na Figura 6 - Estrutura química de Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC), exemplificando as cadeias conjugadas formadas de ligações duplas e simples (Luciano, 2023).

**Figura 6 - Estrutura química de Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC)**



Fonte: (Faustino *et al.*, 2021).

Tal estrutura alternada de ligações ao longo de sua cadeia foi considerada responsável pela condutividade elétrica do material. Entretanto a possibilidade de se introduzir diferentes dopantes na cadeia polimérica, ocasiona o processo de “deslocalização  $\pi$ ” aumentando assim a condutividade do material, evidenciando que a não dopagem do polímero o mantém como isolante (Luciano *et al.*, 2023).

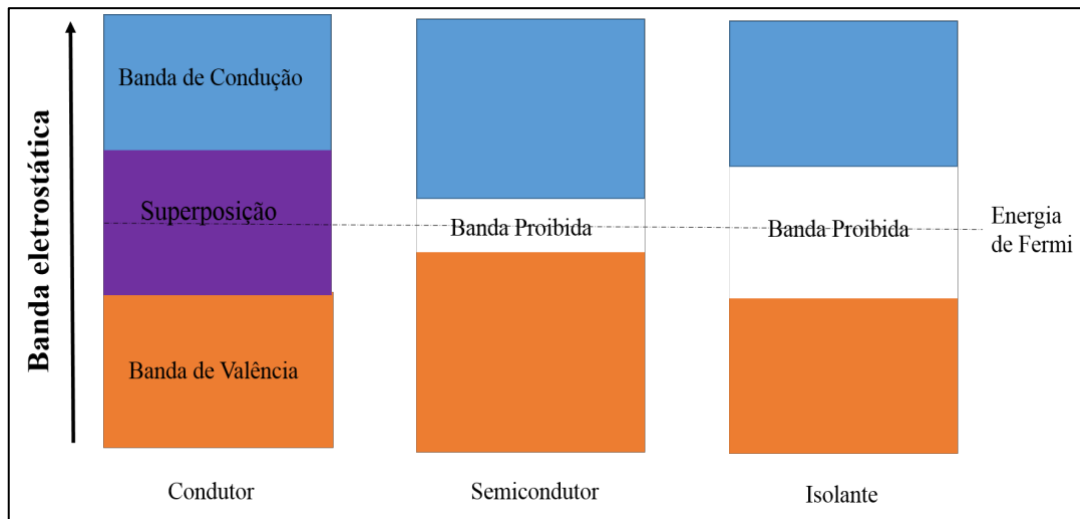
Para compreender a condutividade dos polímeros, é essencial fundamentar-se nos conceitos da teoria de bandas, proporcionando uma explicação abrangente desse fenômeno. Essa teoria consiste em determinar a condutividade elétrica do material, de acordo como seus elétrons preenchem as bandas eletrônicas.

A banda de valência (BV) contém a maior energia pelos elétrons que ali orbitam, sendo a próxima banda a de menor energia que é a banda de condução, que em alguns casos não é ocupado por elétrons (Faustino *et al.*, 2021). O processo de dopagem faz com que os elétrons removidos da banda de valência (BV) passem a orbitar a banda de condução (BC) (Correia; Dantas; Andrade, 2017). As bandas de valência e de condução por sua vez são separadas por uma lacuna de energia proibida conhecida como ‘band gap’ (Medeiros, 2012a), essa lacuna

dependendo de sua magnitude em relação aos demais materiais faz com que apresente um comportamento de condutor (menor lacuna) ou isolante (maior lacuna) (Cho; Song; Lee, 2007) Essa magnitude possui unidade de medida de elétron Volts (eV) que consiste na energia necessária para se mover um elétron através de uma diferença de potencial de 1 volt. (Medeiros, 2012b).

Na Figura 7 é representado a diferença entre as bandas de condução dos materiais condutores, semicondutores e isolantes, evidenciando de forma ilustrativa a diferença das bandas proibidas de cada material (Correia; Dantas; Andrade, 2017).

**Figura 7– Representação das bandas de energia em condutores, semicondutores e isolantes.**



Fonte: (Correia; Dantas; Andrade, 2017).

Nos materiais condutores as bandas de valência e de condução se superpõem (retângulo violeta), de modo que sempre vão existir elétrons na banda de condução, tornando-os bons condutores de eletricidade.

O nível Fermi representa o nível mais alto ocupado por elétrons da banda de energia permitida na temperatura de zero absoluto ( $T=0$ ), sendo a energia correspondente a esse nível chamada de energia de Fermi (Halliday; Resnick; Walker, 2012). Nos casos de materiais isolantes a banda de valência está completa, não havendo espaços para mais elétrons, isso impossibilita que o elétron venha a incorporar um nível energético mais alto que esteja preenchido, apresentando ainda uma banda proibida com maior intensidade em comparação aos materiais semicondutores, sendo necessário uma fonte de energia muito alta para que o elétron “salte” da banda de valência para a de condução, esse energia provocaria uma quebra da rigidez

dielétrica, para que haja uma corrente elétrica a energia dos eletros deve ser muito grande, o que não ocorre naturalmente (Correia; Dantas; Andrade, 2017).

Nos materiais semicondutores pode-se identificar uma banda proibida que se assemelha a dos materiais isolantes, porém com uma intensidade relativamente menor (distância entre as Bandas de Valência e Condução). Um exemplo típico dessas diferenças de intensidades entre as bandas de valência e de condução, são o diamante e o silício, no silício a energia de gap é de cerca de 1,1 eV (semicondutor) quanto o diamante possui a energia de gap de 5,5eV (isolante), essa diferença de energia de gap do silício faz com que haja uma probabilidade significativa de que uma agitação térmica faça um elétron saltar da banda de valência para a banda de condução, o que o caracteriza como semicondutor (Halliday; Resnick; Walker, 2012).

A teoria de bandas ilustra a transição do polímero de um estado isolante para um semicondutor. Contudo, esse conceito, por si só, não proporciona uma compreensão completa do mecanismo de condução em polímeros condutores. Para que o polímero adquira características condutoras, é imperativo o processo de dopagem (Guiotti, 2022).

Aprofundando nos conceitos dos modelos de bandas energéticas, uma das vertentes mais amplamente empregadas em pesquisas para justificar a dopagem e condutividade elétrica dos polímeros orgânicos é o modelo Polaron e Bipolaron (Luciano, 2023). Para que ocorra a formação do estado eletrônico, a cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas precisam passar por um processo de oxidação. Esse processo induz a criação de carga energética na região proibida, a qual pode ser parcialmente estabilizada por uma distorção geométrica local e pela presença de contra-íons, que realizam o balanceamento das cargas na cadeia polimérica. Dessa forma, ocorre o deslocamento energético acima da BV (Banda de Valência) e abaixo da BC (Banda de Condução) (Santim, 2011).

O polaron e bipolaron são os conceitos de radical, que quando formados produzem a perda da conjugação das ligações (C=C), quando um elétron é retirado da sua cadeia polimérica (polaron), quando há a perda de um segundo elétron temos o bipolaron que assume a formação de múltiplos estados di-iônicos termodinamicamente estáveis durante todo o processo de ionização associada a mudança geométrica da cadeia (Tuken, 1991)

## **2.10 Polipirrol e formação de polaron/bipolaron**

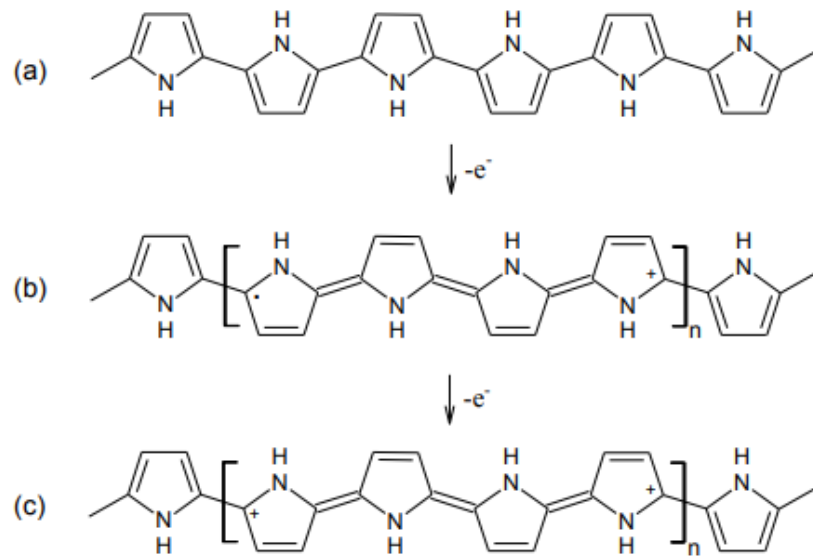
O Polipirrol é um dos PIC, que apresenta um campo amplo de pesquisas promissoras nas aplicações tecnológicas, o polímero pode ser sintetizado por polimerização química ou

eletroquímica do monômero de Pirrol (Gonçalves, 2010). Alguns processos de dopagem por injeção de cargas são utilizados, entretanto a mais utilizada é a polimerização oxidativa química. Por possuir uma síntese considerada simples por pesquisadores faz com que seja um polímero atrativo (Souza; Liu; Cho, 2019).

A polimerização consiste na inserção controlada de materiais na cadeia polimérica, resultando em um excesso de elétrons livres, caracterizando "buracos eletrônicos". Nesse processo, o monômero de pirrol sofre oxidação direta por um oxidante químico adequado, incorporando o composto em sua cadeia polimérica, a oxidação do monômero faz com que o composto forme um cátion radical. Essa substituição mantém o mesmo número de ligações que o elemento substituído, permitindo que o elétron excedente permaneça ligado ao átomo e seja ionizado por uma energia relativamente baixa em comparação aos demais elétrons da cadeia principal (Souza; Liu; Cho, 2019).

Na Figura 8 pode-se visualizar o processo de formação do polaron e bipolaron que são os radicais livres decorrentes do processo de polimerização (Luciano, 2023).

**Figura 8- Estrutura eletrônica do (a) PPy neutro, (b) formação do polaron na dopagem parcial do PPy e (c) formação do bipolaron no PPy completamente dopado**



Fonte: (Luciano, 2023).

A transformação do polipirrol (PPy) do estado neutro (Figura 08 (a)), caracterizado por sua estrutura isolante e gap de energia de 3,16 eV, para o estágio de polimerização oxidativa é um processo de notável relevância. Durante essa transição, contra-íons são incorporados na cadeia do PPy, levando à extração de carga negativa e à deformação da estrutura, resultando na formação de um cátion radical chamado polaron (Figura 08 (b)). Essa formação induz a criação de dois novos estados intermediários, denominados ligante e anti-ligante, dentro da zona proibida. A sequência oxidativa contínua do polímero possibilita a remoção de outro elétron da cadeia, originando o bipolaron, que exibe maior estabilidade em comparação com a formação de dois polarons (Faustino *et al.*, 2021).

Quanto à polimerização por adição ou reação em cadeia, ela envolve reações nas quais o transportador de corrente pode ser um íon ou uma substância reativa com um elétron não emparelhado, conhecido como radical livre. Esse radical livre é gerado predominantemente pela decomposição de um material relativamente instável denominado iniciador, estabelecendo uma conexão essencial entre os processos de polimerização e a geração de radicais livres (Luciano, 2023).

## 2.11 Dopagem

O conceito de dopagem na literatura é comumente utilizado para se descrever o processo no qual é incorporado de maneira intencional impurezas nos semicondutores (Ppy), com a finalidade de atribuir propriedades específicas a esses materiais, sendo: elétricas, ópticas e estruturais (Silva, 2018).

Baseando-se nos estudos anteriores sobre propriedades dos polímeros, em específico o Polipirrol (PPy), houveram diversas evidências nas quais se certificam o uso de ácidos orgânicos como os mais adequados para a realização de dopagem do PPy, onde há incorporação do eletrólito na cadeia polimérica do PPy (Souza; Liu; Cho, 2019)

A utilização desses ácidos como agentes dopantes se tornam essenciais para o processo, de modo que sua incorporação no polímero para a formação do filme protetor, desempenha o papel chave na alteração da condutividade, estabilidade e morfologia do polímero, esse desempenho pode ser comprovado durante testes de PCA, onde a proteção do alumínio frente a ambientes corrosivos se torna efetiva (Silva, 2018).

Para se realizar de sintetização do PPy como filme protetor, são selecionados alguns métodos para viabilizar o processo de polimerização, como por exemplo, a utilização de um solvente aquoso ou orgânico, sendo o aquoso de fácil manipulação e uma geração de efluentes com baixos impactos ambientais (Traiano, 2023). A utilização dos solventes orgânicos como dopantes acaba sendo um divisor de conceitos, viabilizando o uso de solventes imiscíveis em água, permitindo a seleção de solventes menos nucleofílicos que a água (Ahmed *et al.*, 2016).

A estratégia de se escolher um dopante menos nucleofílico se baseia nas interações que podem ocorrer durante o processo, quanto menos nucleofílico, menor será sua interação com os demais compostos na reação de polimerização do PPy, tendo como um resultado um filme com melhores características morfológicas e revestimento completo do material (Dalmora *et al.*, 2016).

É de suma importância ressaltar que o processo de dopagem em polímeros pode ocorrer de acordo com os métodos disponíveis, no entanto o solvente não irá fazer parte da estrutura do material, porém incorporado no decorrer da cadeia polimérica durante a reação, a vantagem dessa reação é que com um potencial elétrico a dopagem pode ser revertida, fazendo com que seja um processo reversível (Dalmora *et al.*, 2016).

A homogeneidade dos filmes após a realização de dopagem do PPy irá determinar quais métodos e solventes são mais eficientes frente ao ambiente corrosivo. O estudos e pesquisas de

Hu *et al.* (2019) mostram que anéis aromáticos provocam impedimento estérico durante a polimerização. No caso de cadeia alifáticas longas apresentam uma uniformidade satisfatória de no revestimento de ligas metálicas, sendo homogênea e de maior regularidade de microsferas, tendo um resultado eficiente em testes de proteção contra a corrosão, essas características permite que esse tipo de filme seja aplicado em diversos campos, como dispositivos supercondutores, músculos artificiais e tecidos condutores (Dalmora *et al.*, 2016).

## **2.12 Proteção contra corrosão por PPy**

Estudos recentes sobre a utilização de PPy como filme protetor de ligas metálicas tem crescido com o passar dos anos, isso ocorre pelas propriedades do polímero que apresenta baixa toxicidade, além de ser uma síntese de fácil realização e de inúmeras possibilidades de polimerização ao incorporar em sua cadeia outros materiais (Liu; Hilário; Liu, 2016).

A deposição eletroquímica de filmes de PPy desempenha um papel crucial para a proteção contra a corrosão, por apresentar uma camada tipo barreira entre o substrato e o agente corrosivo, inibindo assim os processos corrosivos, esse mecanismo de inibição são complexos e podem oferecer baixa densidade de poros, e ou, causar reações químicas em sua superfície capaz de evitar a oxidação do substrato (Santos, 2009).

A utilização dos polímeros condutores oferece um campo de estudo sobre as propriedades adicionais ao revestimento, isso baseando em suas características de resistência elétrica e morfológica (Liu; Hilário; Liu, 2016).

A deposição eletroquímica de filmes de polipirrol apresenta resultados satisfatórios quando pela sua homogeneização e caráter compacto sobre o substrato, essa característica explica a inibição de formação de pites sobre a liga de alumínio (Santos, 2009).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivos Gerais

Sintetizar o polipirrol (PPy) por meio do método eletroquímico em solvente aquoso, empregando ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) como eletrólito e utilizando agentes orgânicos e inorgânicos como dopantes.

#### 3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos dessa dissertação:

- Polimerizar eletroquimicamente na superfície do alumínio 2024 (Al 2024), via técnica galvanostática, o monômero pirrol em solvente aquoso com o dopante inorgânico Ácido Fosfórico a  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- Incorporar na polimerização eletroquímica do PPy outros dopantes, tais como: Sulfato de Níquel, Acetato de Níquel, Oxalato de Nióbio Amoniacal, Ácido Molibdico, mantendo a concentração em  $0,01 \text{ mol/L}^{-1}$ ;
- Caracterizar morfologicamente os filmes obtidos através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Espalhamento de Energia Dispersiva de Raios X (EDX);
- Identificar a incorporação dos dopantes na estrutura polimérica do filme de PPy através de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Extrair os parâmetros eletroquímicos dos filmes depositados sobre o substrato de alumínio por meio de estudos eletroquímicos (PCA, polarização, impedância);
- Encontrar as condições favoráveis para realização da polimerização do PPy de modo que sejam obtidos revestimentos com possíveis aplicações na proteção contra corrosão;

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes para deposição eletroquímica foram realizados no laboratório de Eletroquímica no localizado no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) na cidade de São José dos Campos, sendo divididos em: polimento dos discos de Liga de Alumínio 2024, deposição eletroquímica do polipirrol na ausência e presença de dopantes, estudo dos parâmetros de deposição eletroquímica para realização de deposição e comparação com os dados das literaturas, e por fim caracterização do filme depositado.

Na Figura 9 pode-se entender as sequências de ações realizadas desde a Revisão bibliográfica à realização de testes de Potencial de Circuito Aberto.

**Figura 9 - Fluxograma de Ações**



Fonte: O autor

#### **4.1 Caracterização e morfologia da Liga de Alumínio 2024.**

Para a verificação da morfologia dos discos de Liga de Alumínio 2024 e os revestimentos obtidos, utilizou-se o MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Foi utilizado o 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 evidenciar a composição química elementar dos discos de Alumínio e os revestimentos obtidos, utilizou-se da metodologia de EDX (Espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X) com um equipamento da INCA Oxford Instruments.

Para que se identificasse a dopagem do polímero pelos compostos orgânicos e inorgânicos foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Para entender os parâmetros eletroquímicos da deposição do PPy, realizou-se os testes de potencial de circuito aberto (PCA) e polarização onde foi possível obter a curva de Tafel e a densidade de corrosão.

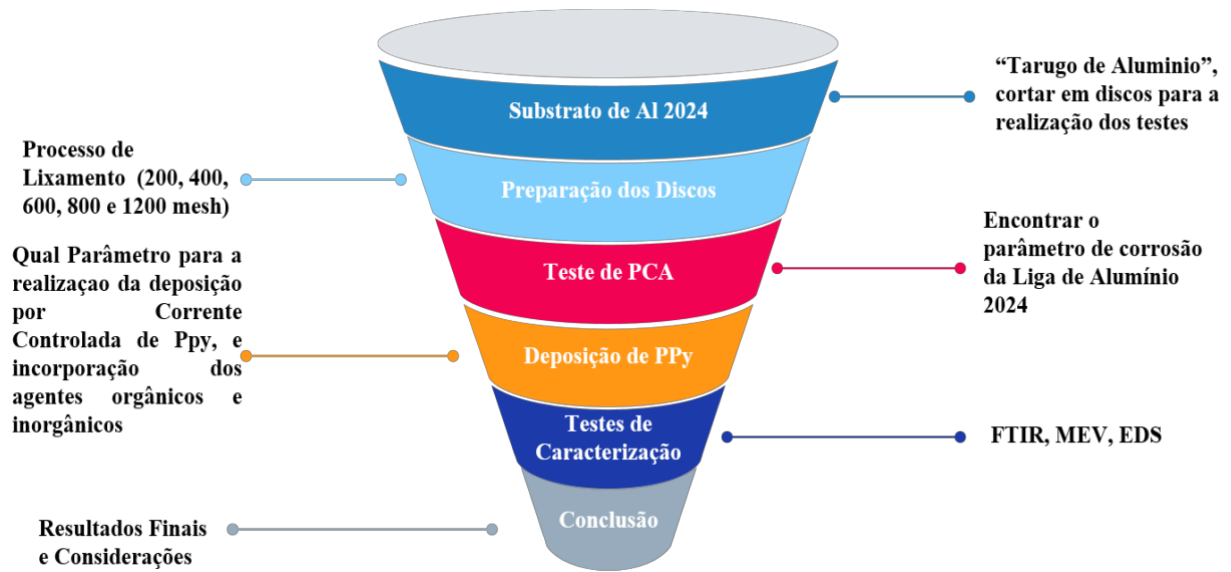
#### **4.2 Pré-tratamento dos discos**

O pré-tratamento das ligas para realização dos testes de deposição eletroquímica, seguiram as etapas de cortes de um cilindro de tamanho de 25 cm de comprimento, com diâmetro de 2,0 cm e espessura de 0,5cm, os cortes foram realizados na Oficina da universidade pelos profissionais do local (Faculdade de Engenharia Arquitetura e Urbanismo - FEAU).

Para a realização dos testes o discos foram previamente tratados por lixamento em lixas com gramatura de 200, 400, 600, 800 e 1200 mesh, para que houvesse o nivelamento e uniformidade da superfície a ser estudada.

Os processos de tratamento dos discos e sequência de testes estão descritos no Fluxograma da Figura 10 – Fluxograma de Testes

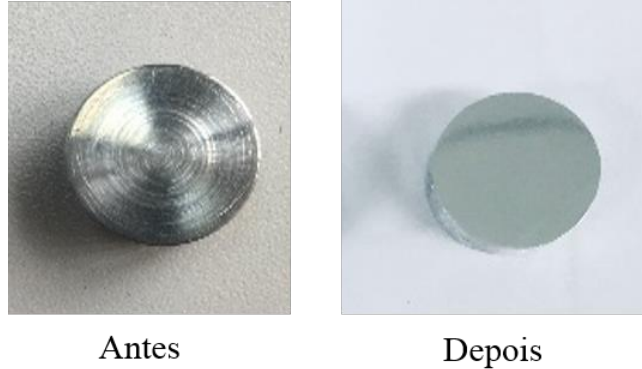
**Figura 10 – Fluxograma de Testes**



Fonte: O autor.

Pode-se notar a diferença dos discos antes e pós tratamento pelas lixas na Figura 11.

**Figura 11 – Discos antes e depois do pré-tratamento com Lixas**



Fonte: O Autor.

### **4.3 Parâmetros eletroquímicos para deposição do Polipirrol (PPy)**

O procedimento experimental para se encontrar o parâmetro eletroquímico para a deposição do Polipirrol consistiu no pré-tratamento das amostras de liga de Alumínio 2024 e eletrodeposição química do pirrol na presença de eletrólito (dopante), houve a necessidade de se variar a corrente para deposição, de modo a encontrar o menor tempo pela corrente.

Os testes seguiram os dispostos no Artigo **“Eletrodeposição de Polipirrol em Liga de Alumínio 2024: Avaliação da Influência da Corrente de Deposição”**, onde inicialmente a avaliação do tempo de deposição para diferentes valores de correntes.

Tendo como partida a corrente controlada de 15mA onde foi apresentado o melhor resultado na curva de Tafel para o filme de PPy com o eletrólito (dopante de Ácido Fosfórico), tomou-se como referência a mesma corrente para os demais dopantes presentes nesse trabalho.

Os experimentos foram realizados no Potenciostato / galvanostato da marca Metrohm Autolab, modelo 302N, conectado a um microcomputador com o software Nova 2.1.3, mantendo a concentração de  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido fosfórico e de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de Ppy, sendo para os demais dopantes a concentração de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

As concentrações dos reagentes (dopantes) utilizados estão descritas na Tabela 5 de Concentrações de Reagentes e Nomeclaturas.

**Tabela 5 - Concentrações de Reagentes e Nomeclaturas**

<b>Reagentes</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Concentração (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
Polipirrol	PPy	0,20
Ácido Fosfórico	PA	0,20
Sulfato de Níquel	SN	0,01
Acetato de Níquel	NA	0,01
Oxalato de Nióbio	N <sub>1</sub>	0,01
Amoniacal		
Ácido Molibdico.	MO	0,01

Fonte: O Autor.

Os experimentos foram realizados no Potenciostato / galvanostato da marca Metrohm Autolab, modelo 302N, conectado a um microcomputador com o software Nova 2.1.3, com corrente controlada em 15mA, mantendo as concentrações conforme a tabela.

Foi verificado em testes preliminares, que o uso apenas do pirrol, na superfície da liga Al 2024 não ocorre a deposição eletroquímica do PPy, sendo necessário a presença de dopantes para que o filme seja formado.

A Tabela 6, estão dispostos as concentrações utilizadas para cada amostra diferente de dopante, sendo o Ácido Fosfórico presente em todas as soluções por realizar a função de eletrólito e polimerizando o filme para que os compostos possam ser inseridos em sua cadeia polimérica.

Para cada reagente Orgânico e Inorgânico foi realizado a concentração de 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, sendo preparado em um balão volumétrico de 25 ml, é de suma importância que as soluções estejam homogênea para que a deposição seja uniforme e aconteça no tempo estipulado de 40 minutos.

**Tabela 6 - Amostras e Concentrações em mol.L-1de deposição dos filmes de Polipirrol (Ppy)**

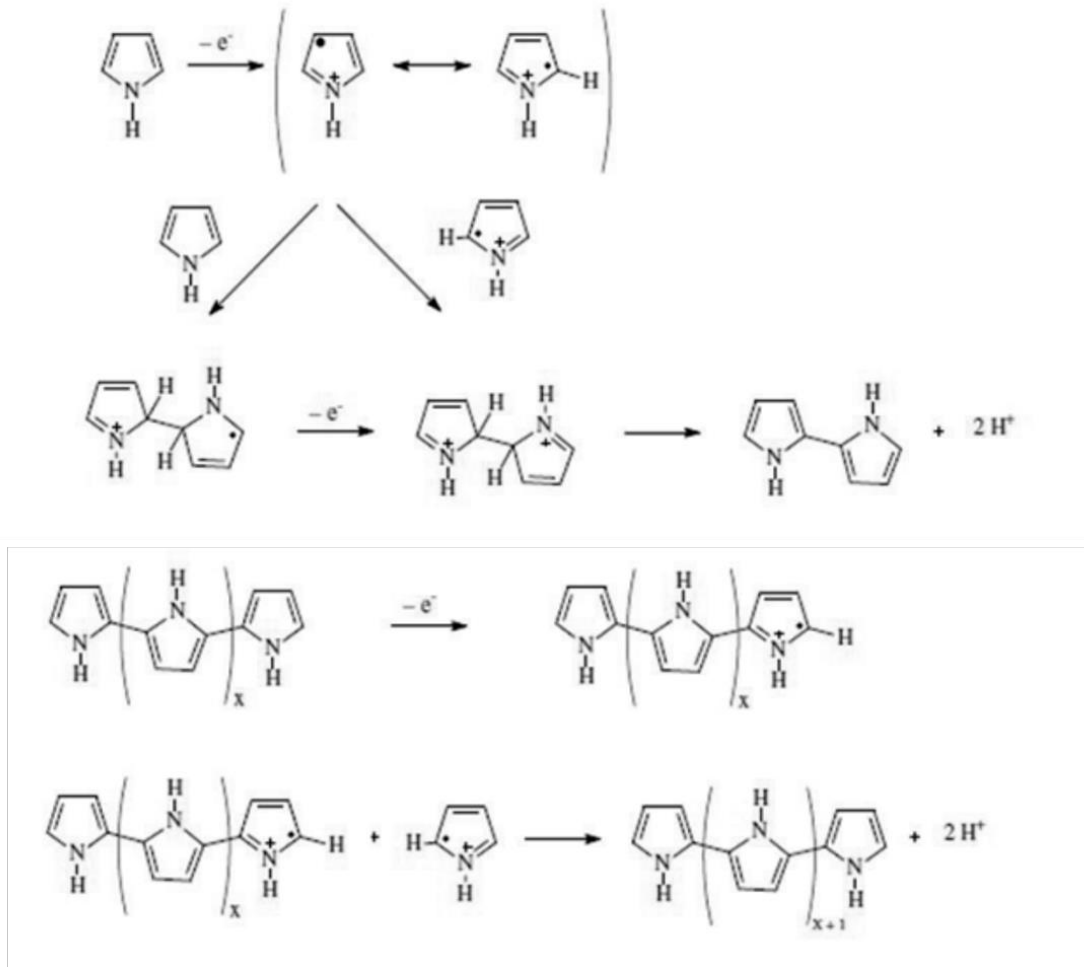
<b>Amostra</b>	<b>Concentrações (mol. L<sup>-1</sup>)</b>
<b>A</b>	Al 2024
<b>B</b>	0,01 de Oxalato de Níbio, 0,2 Polipirrol e 0,2 de Ácido Fosfórico
<b>C</b>	0,01 de Ácido Molibdico, 0,2 Polipirrol e 0,2 de Ácido Fosfórico
<b>D</b>	0,01 de Sulfato de Níquel 0,2 Polipirrol e 0,2 de Ácido Fosfórico
<b>E</b>	0,01 de Acetato de Níquel,0,2 Polipirrol e 0,2 de Ácido Fosfórico
<b>F</b>	0,2 Polipirrol e 0,2 de Ácido Fosfórico
<b>G</b>	0,2 de Polipirrol

Fonte: O Autor.

A Tabela 6 evidencia as concentrações de cada elemento a ser combinado com o ácido Fosfórico e Polipirrol, a amostra A é aquela formada apenas pela liga Al 2024 sem nenhuma camada de filme protetor para parâmetros de comparação de resultados.

Na figura 12, pode se observar o mecanismo para a formação eletroquímica do filme de PPy, de acordo com o descrito no Artigo de “ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL EM SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO 2024: INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO” escrito pela Dra Andrea Santos Liu.

Figura 12– Mecanismo de formação eletroquímica do Filme de PPy

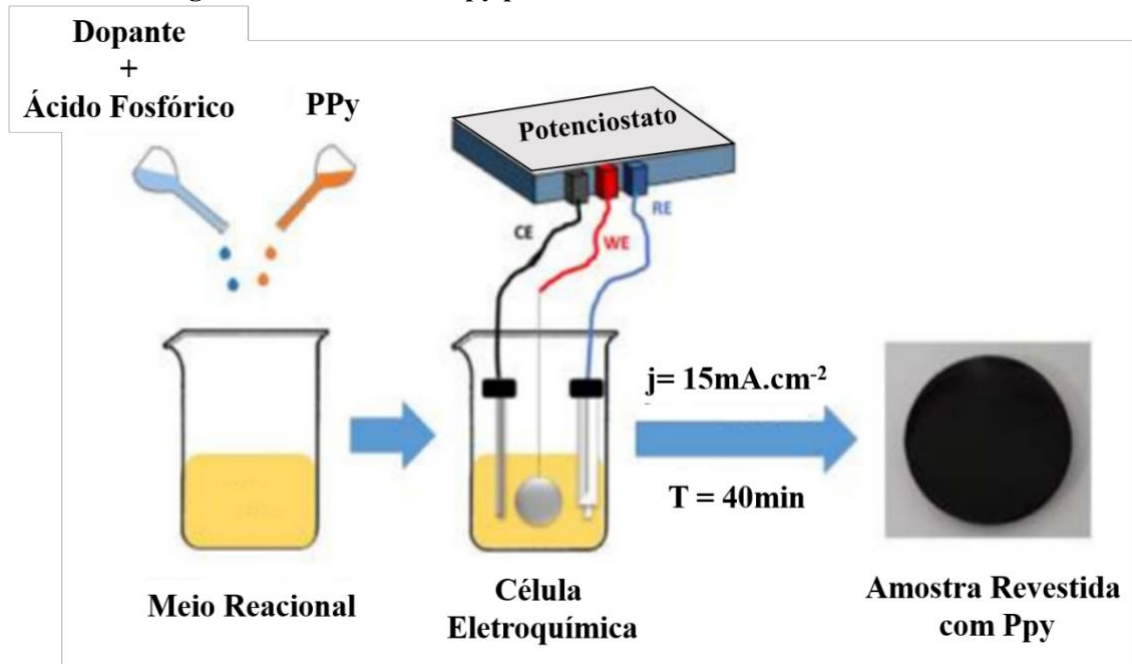


Fonte: (Souza; Liu; Cho, 2019).

O polímero na sua forma condutora possibilita a eletrodeposição de outros revestimentos em sua cadeia polimérica, apresentando estabilidade e um método de síntese facilitado. Tais propriedades intrínsecas do Ppy são dependentes das condições em que a polimerização ocorre. Desse modo, se torna de suma importância a compreensão das diferentes etapas do mecanismo de eletrodeposição do polímero (Rajesh *et al.*, 2016).

A Figura 13, apresenta um fluxograma com etapas envolvidas na síntese eletroquímica dos filmes de polipirrol (Guiotti, 2022).

Figura 13 – Síntese do Ppy para revestimento dos discos de Al 2024.



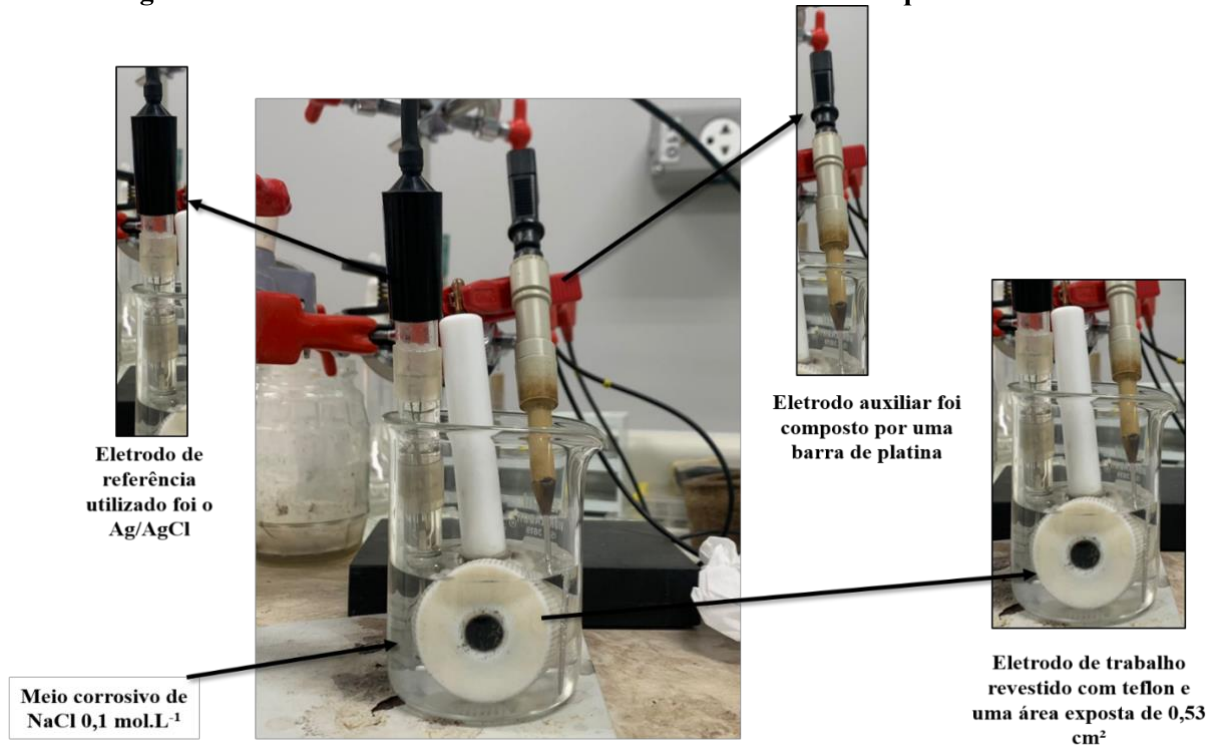
Fonte: O Autor.

Após a deposição eletroquímica das amostras, foram realizados testes para caracterização da superfície formada pelos métodos de FTIR, MEV e EDX.

#### 4.4 Ensaios Eletroquímicos

O ensaio eletroquímico para a caracterização dos revestimentos formados foi realizado pelas técnicas de potencial de circuito aberto (PCA) e a polarização potenciodinâmica (curvas de Tafel) em meio corrosivo de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a temperatura ambiente. Para a realização desses ensaios foi utilizado um potenciostato citado no item 10.3, acoplado a uma célula contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho revestido com teflon e uma área exposta de  $0,53 \text{ cm}^2$ , o eletrodo auxiliar foi composto por uma barra de platina e o eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl, os eletrodos estão identificados na Figura 14 - Célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos.

**Figura 14 - Célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos.**



Fonte: O Autor

O ensaio de PCA foi realizado até a estabilização do potencial. O ensaio de polarização foi realizado na janela de potencial de -1,0 V a +1,0 V com uma velocidade de varredura de 1,0 mV.s<sup>-1</sup>.

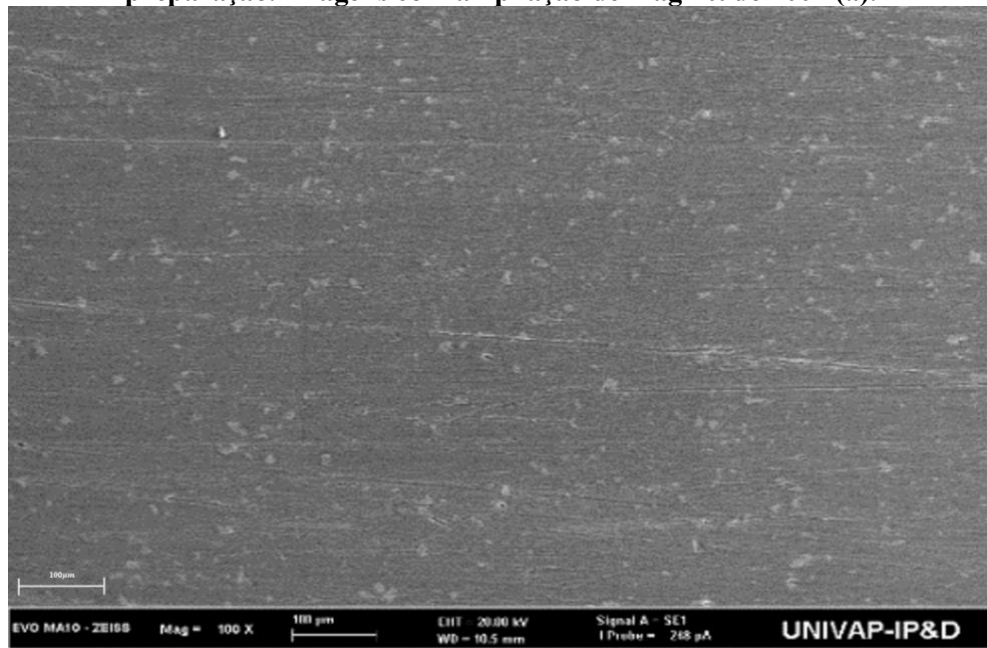
Os dados obtidos da curva de Tafel pelo ensaio de PCA, serviram para extrair o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $J_{\text{corr}}$ ), os parâmetros obtidos foram utilizados para calcular a taxa de corrosão da liga Al 2024 de acordo com a equação 3.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados nos discos de Al 2024, antes do revestimento e após a deposição eletroquímica do PPy, para que os dados obtidos servissem de referência.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 15 e tabela 07 são apresentados as caracterizações e morfologia da liga de Al 2024, após a preparação dos discos.

**Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura a liga de Alumínio 2024 (Al 2024) após preparação. Imagens com ampliação de magnitude 100x (a).**



(a)

Fonte: O Autor

Pode se verificar na Figura 15 que método utilizado para a preparação do substrato do Al 2024 foi adequado para a obtenção de superfícies lisas e homogêneas, o que facilita a deposição do polímero com os dopantes selecionados.

**Tabela 7 - Composição elementar química do substrato metálico (AC) obtido por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de Raios X (EDX)**

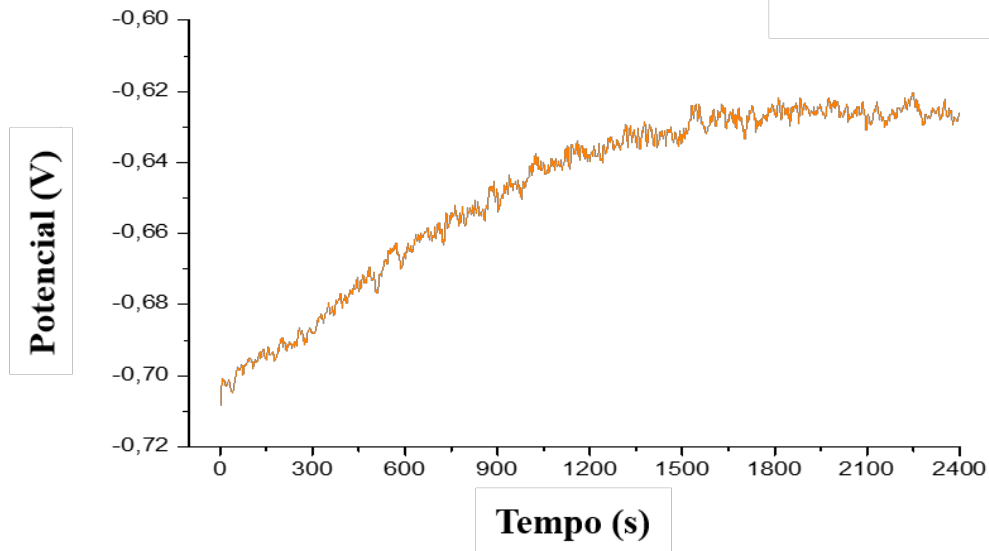
<b>Elemento Químico</b>	<b>Cu</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Si e Fe</b>	<b>Cr, Zn e T</b>
<b>% base mássica</b>	3,8 - 4,9 %	1,2 - 1,5 %	0,3 - 0,9 %	0,5 %	0,1 %

Fonte: O Autor

A composição dos elementos identificados pelo espalhamento de energia dispersiva de Raio X (EDX), estão de acordo com os encontrados em artigos científicos e pelos parâmetros da Associação Brasileira de Alumínio (ABAL) para a liga de Alumínio 2024.

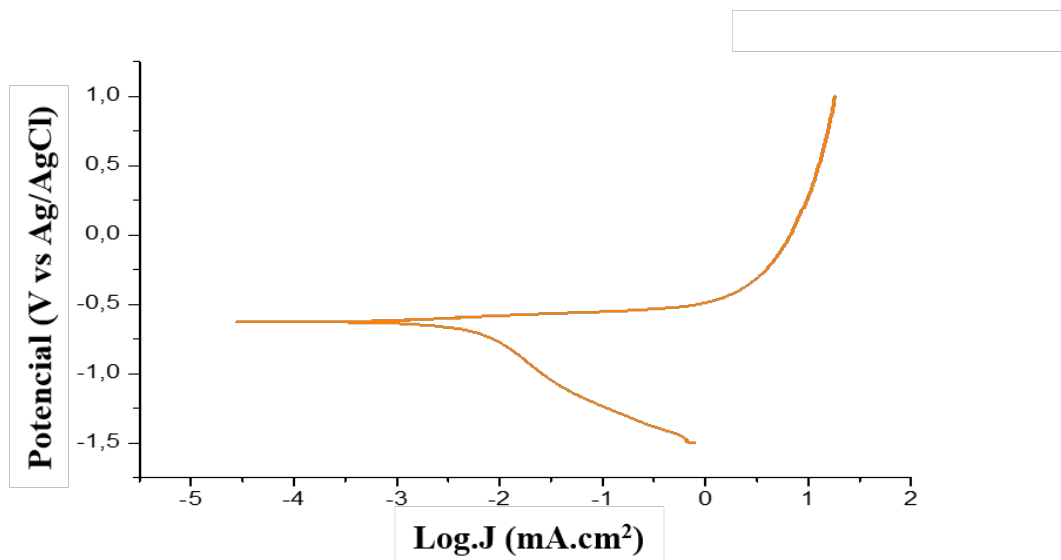
### **5.1 Resultados dos Ensaios de PCA**

A análise por PCA e polarização da liga Al 2024 forneceu os parâmetros eletroquímicos padrões sobre a taxa de corrosão do material e possibilita um estudo comparativo com os resultados antes e após o revestimento, os experimentos e seus respectivos dados foram compilados a seguir.

**Figura 16 - Ensaio PCA de Al 2024 em solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl**

Fonte: O Autor

Durante o experimento de potencial de circuito aberto foi possível observar que o potencial de corrente do Al 2024 atingiu a estabilidade aos 1500 segundos (25 minutos) numa corrente de - 0,629 Volts.

**Figura 17- Curva de Tafel do Al 2024 em solução corrosiva de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>**

Fonte: O Autor

O teste de polarização da liga 2024 forneceu informações necessárias para que se compilasse a curva de Tafel e obtivesse os resultados necessários como Potencial de Corrosão, Densidade de Corrente e Taxa de Corrosão, esses dados foram reunidos na Tabela 4, evidenciando os parâmetros do substrato de alumínio.

**Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos da amostra Al 2024**

<b>Amostra A</b>	<b>Potencial de Corrosão</b> $E_{corr}$ (V)	<b>Densidade da Corrente</b> $J_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	<b>Taxa de Corrosão</b> $T_c$ (mm.ano <sup>-1</sup> )
Al 2024	-0,6300	3,960 x10 <sup>-2</sup>	0,042

Fonte: O Autor.

Entender a tendência que o material possui de corroer determina a importância de se conhecer os ambientes em que os metais estão expostos de maneira a escolher o melhor material para cada ambiente, Gentil 1996 determina um cálculo através de experimentos sobre a taxa de corrosão de um material tendo como necessidade a determinação da corrente de corrosão, essa equação têm seu valor, pois quando se determina uma taxa de corrosão temos como determinar a vida útil de um material (Lima, 2022).

### **Equação de Taxa de Corrosão**

$$T_c = 3,268 \cdot \frac{(J \cdot A)}{(n \cdot \rho)}$$

(Eq.3)

Temos a seguinte grandezas correlacionadas:

$T_c$ =Taxa de corrosão determinada em milímetro por ano

$J$ = densidade da corrente de corrosão em mA.cm<sup>-2</sup>

$A$ = massa atômica do metal

$n$ = número de mols de elétrons transferidos

$\rho$ = massa específica do metal em g.cm<sup>-3</sup>

Os dados de Densidade da Corrente e Potencial de Corrosão foram retirados do gráfico de Tafel gerado pelo Potenciostato durante a Polarização que estão dispostos na Figura 19.

## 5.2 Parâmetros para escolha das sínteses do PPy

A deposição eletroquímica de PPy foi estudada e o comportamento do polímero analisado frente aos dopantes inorgânicos. O intuito da pesquisa se baseia em aperfeiçoar os conhecimentos sobre o comportamento do polímero nas polimerizações e identificar a melhor adesão do filme polimérico sobre a superfície ao disco de Al 2024, evidenciando a melhor espessura, morfologia e proteção contra corrosão.

A escolha do dopante inorgânico para a realização dos ensaios se baseou em pesquisas anteriores realizadas sobre o assunto, e o desempenho satisfatório do Ácido Fosfórico na reação de polimerização do polímero, onde além de servir como eletrólito, teve incorporação no filme contribuindo para proteção contra a corrosão.

Com o intuito de estabelecer um padrão de deposição eletroquímica, adotando os mesmos valores de concentrações dos dopantes e polímero, conduziram-se testes considerando a mínima corrente de aplicação por tempo de deposição. O objetivo era assegurar que as deposições ocorressem em intervalos de tempo uniformes. Após uma série de experimentos, nos quais o tempo e a corrente de deposição foram ajustados para identificar um teste coerente e eficaz, determinou-se que a deposição seria realizada a 15mA ao longo de 2400 segundos (40 minutos).

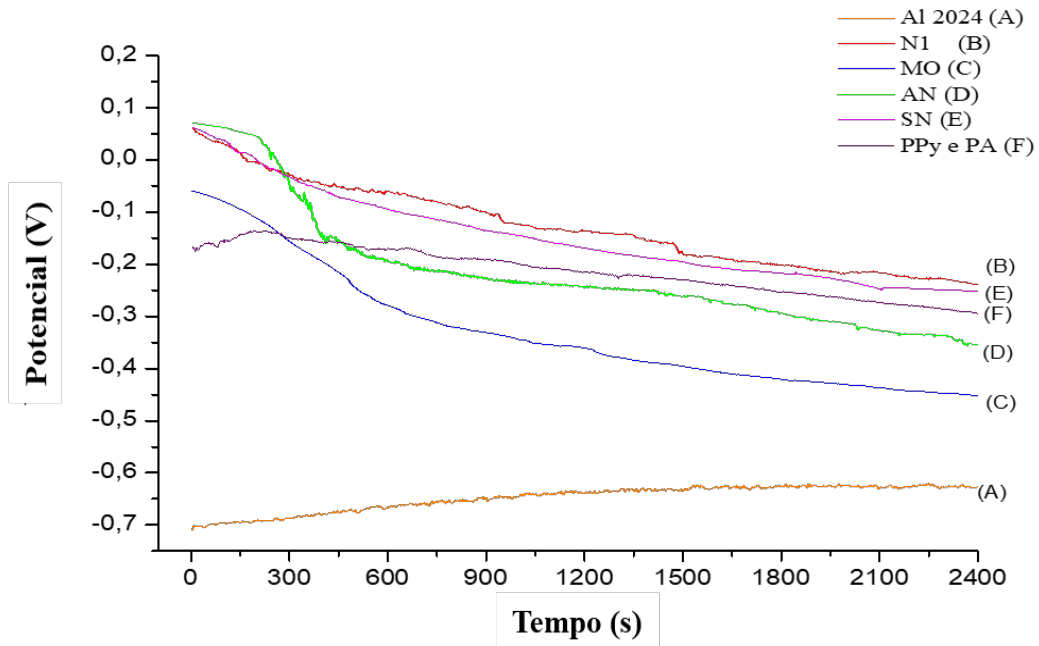
Foi realizado 2 amostras por dopante diferente, para que se observasse os resultados do MEV antes e pós Polarização e PCA, isso auxilia na obtenção dos dados e tempo de testes.

A Figura 18 apresenta os resultados de PCA das amostras, observa-se que quase todas as curvas do PCA contendo os diferentes dopantes no PPy tendem a se estabilizar. Os valores dos potenciais se deslocaram para a direção mais positiva na seguinte ordem:

Al 2024 (a) < MO (c) < SN (d) < PPy+PA (f) < AN (e) < N1 (b)

Mostrando que a amostra de N<sub>1</sub> é a superfície que sofre menos tendência a processo corrosivo de acordo com a Figura 18, onde para cada dopante diferente foi realizado o teste de PCA e Polarização, mantendo os mesmo parâmetros de uma janela de potencial de -1,0 V a +1,0 V com uma velocidade de varredura de 1,0 mV.s<sup>-1</sup>

Figura 18 - PCA de Al 2024 revestidos: (a) Al 2024 (b) N1; (c) MO; (d) AN; (e) SN (f) PPy+PA

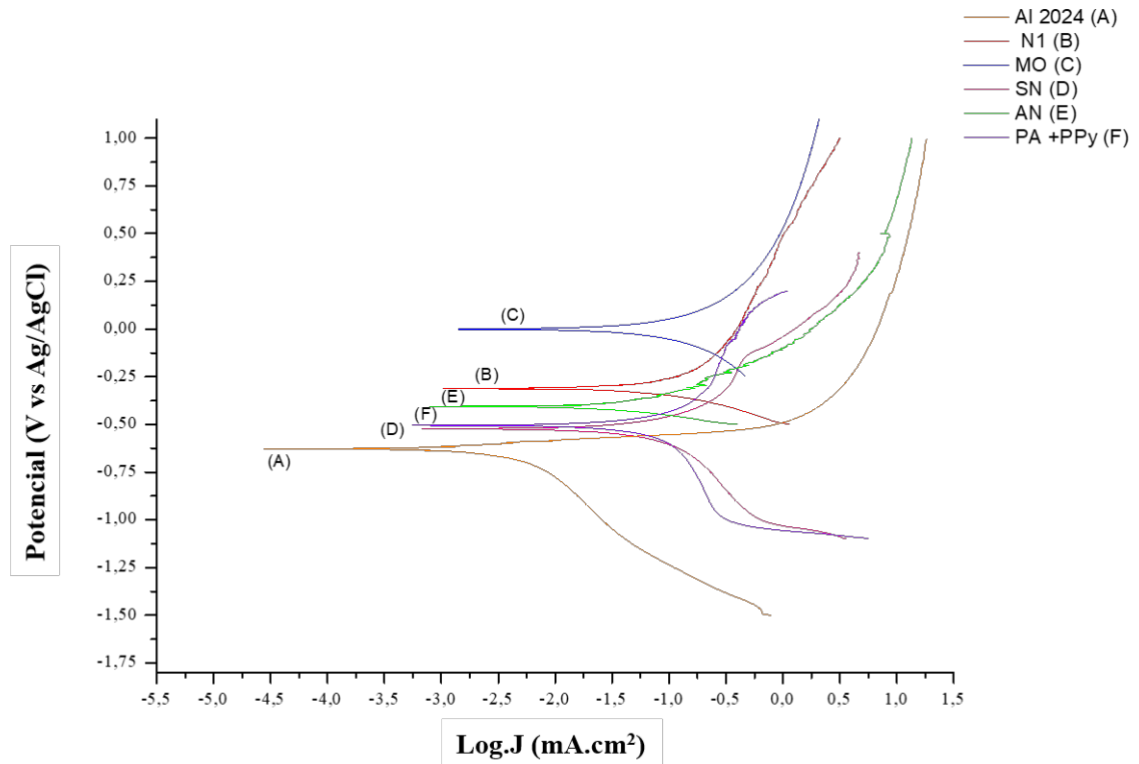


Fonte: O Autor

A Figura 12 apresenta os resultados de PCA das amostras.

Após a Polimerização do Ppy para cada reagente diferente, realizou-se o tratamento dos dados obtidos em planilhas para a obtenção das curvas de Tafel, conforme a Figura 19

Figura 19 - Curva de Tafel dos discos Al 2024 revestidos: (a) Disco Puro (b) N1; (c) MO; (d) SN; (e) NA e PPy+PA (f)



Fonte: O Autor

As análises das curvas de Tafel permitiram extrair os parâmetros eletroquímicos listados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos das amostras com diferentes materiais

Amostra	Reagentes	Potencial de Corrosão. $E_{corr}$ (V)	Densidade da Corrente Anódica a 0,20v $J_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	Taxa de Corrosão. $T_c$ (mm.ano <sup>-1</sup> )
A	Al 2024	-0,60	8,7417	92,4
B	Oxalato de Nióbio Amonaical – N <sub>1</sub>	-0,40	0,5748	6,1
C	Ácido Molibdico. -MO	0,15	0,3741	4,0
D	Sulfato de Níquel - SN	-0,58	3,057	32,3
E	Acetado de Níquel -AN	-0,45	4,271	45,2
F	Polipirrol e Ácido Fosfórico - PPY + PA	-0,52	1,0196	10,8
G	Polipirrol - PPy	<b>*Não ocorre deposição sem a presença de agente eletrolítico</b>		

Fonte: O Autor

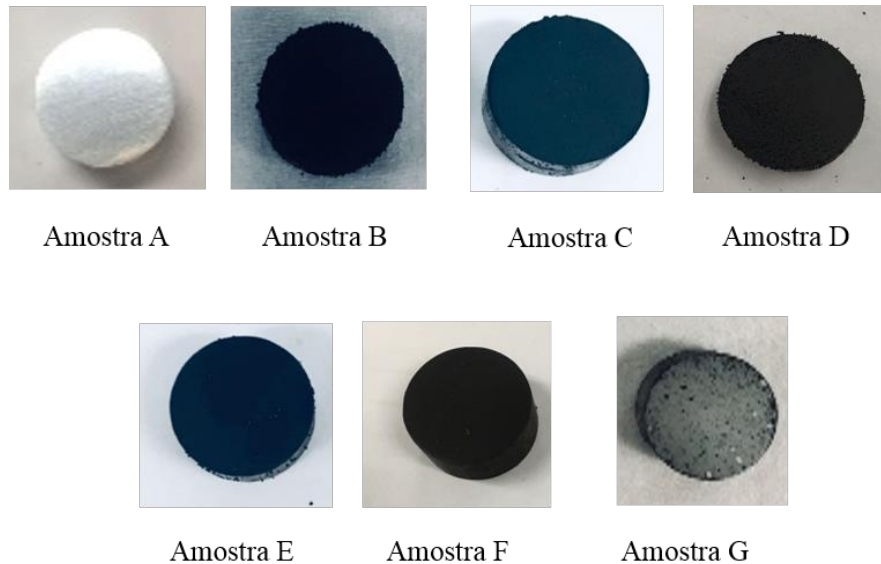
Conforme os dados extraídos da Figura 13 e Tabela 5, pode-se observar que o Potencial de Corrosão ( $E_{corr}$ ), foi menor para a Amostra A e segue nas ordens crescente  $A < D < F < E < B < C$ .

A análise de taxa de corrente de corrosão e densidade de corrente de corrosão a 0,20 V mostra a seguinte ordem crescente  $C < B < F < D < E < A$ . As melhores camadas obtidas contra a corrosão foram nas amostras C e B.

Observa-se que quanto mais positivo for o Potencial de Corrosão ( $E_{corr}$  (V)) em relação as demais amostras e quanto menor for a Densidade de Corrente Anódica ( $J_{corr}$  (mA.cm<sup>-2</sup>)) e Taxa de Corrosão ( $T_c$  (mm.ano<sup>-1</sup>)) melhor desempenho do filme protetor de Ppy.

A Figura 20 apresenta as imagens das amostras dos filmes depositados conforme concentrações.

**Figura 20 - Deposição dos Filmes de PPy.**



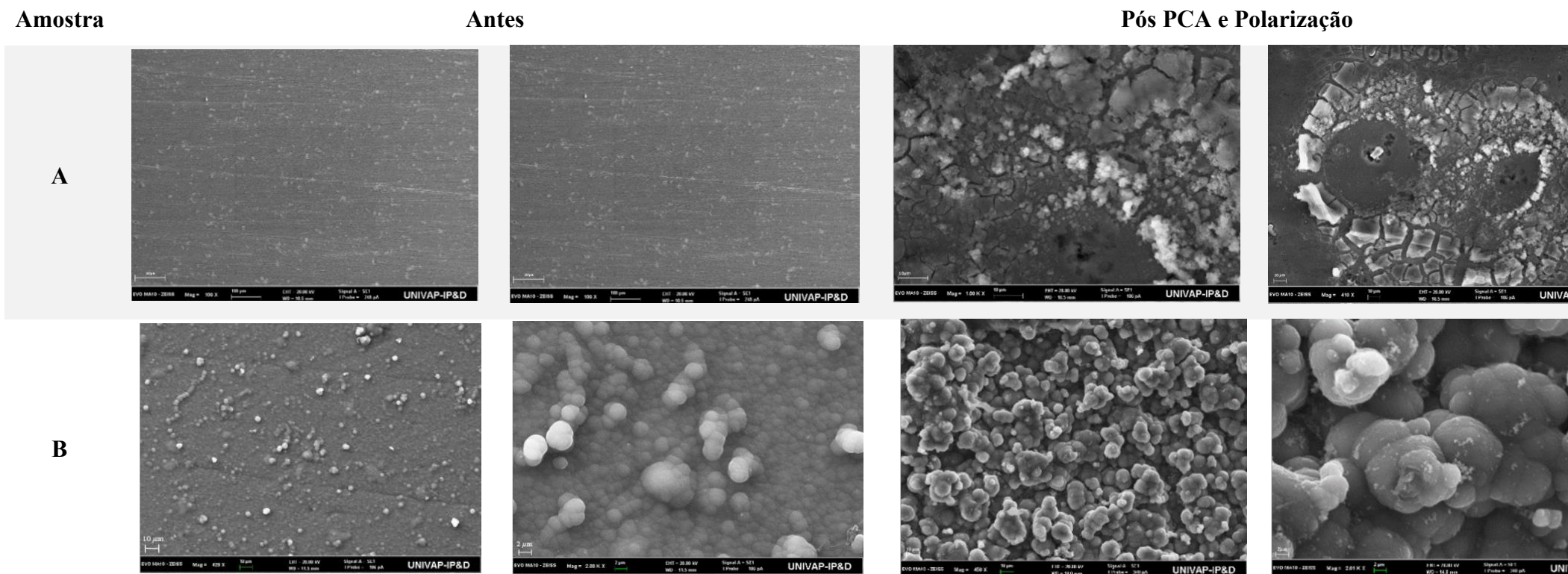
Fonte: O Autor.

A Amostra A se trata apenas do disco polido, sem deposição para que os resultados de PCA fossem utilizados como parâmetro de taxa de corrosão, o que justifica a não deposição da amostra. No caso da Amostra G pode-se notar que quando realizamos os testes de deposição para apenas o Ppy sem a adição do ácido fosfórico, não há deposição do disco.

Nessa etapa dos experimentos fica evidenciado que o ácido fosfórico atua como eletrólito no processo de polimerização do Ppy. É esperado que o ácido fosfórico atue como dopante do polímero sendo inserido em sua cadeia polimérica, evidência que só pode ser confirmada através de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

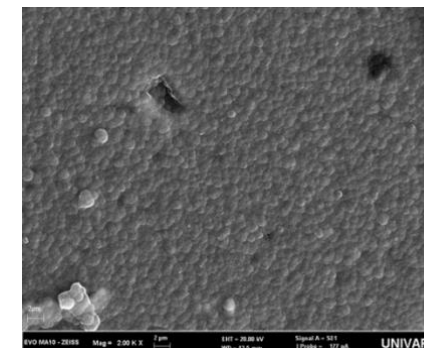
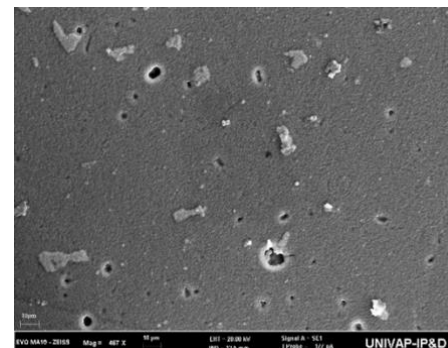
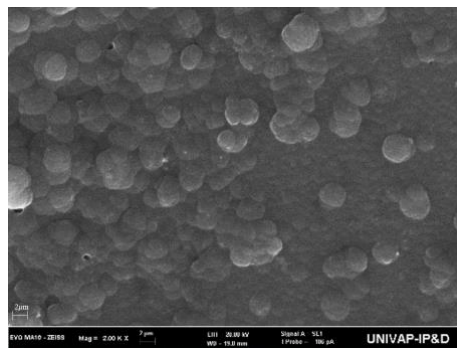
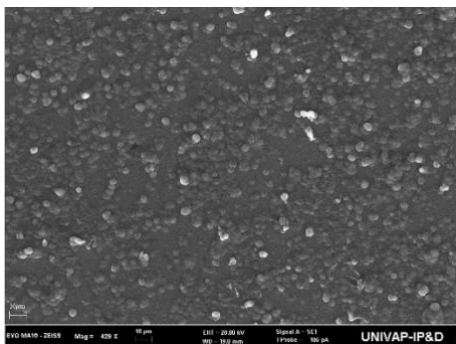
A Figura 21 apresenta a morfologia dos filmes depositados por MEV antes e pós dos ensaios de PCA e Polarização.

Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura dos filmes depositados.





F



G

Não ocorre deposição

Não ocorre deposição

Fonte: O Autor

De acordo com as deposições realizadas na Figura 15 pode-se observar que em todas as amostras apresentaram uniformidade e compacidade característica tal que pertence a dopagem do ácido fosfórico já comprovada em outras deposições (Hosseini; Sabouri; Shahrabi, 2006).

A morfologia dos filmes depositados nas amostras B, C e F possuem semelhanças com as citadas em estudos de deposição de polipirrol onde, onde a característica principal é a estrutura de *cauliflower*, tendo sua constituição por grãos micro esféricos (Liu *et al.*, 2015).

As amostras D e E apresentam uma morfologia com similaridades em relação a tamanhos dos grãos formados e a cobertura sobre a camada da liga, tendo como característica uma superfície compacta e uniforme, o que pode estar associada ao Níquel presente nos reagentes da dopagem do PPy.



Fonte: O Autor

A Figura 22 apresenta as imagens das amostras após o ensaio de PCA e polarização, observa-se que a amostra B teve seu filme comprometido durante o ensaio, seguidos das amostras D e E com rachaduras aparentes em sua superfície, sendo as F e C as que permaneceram com uma superfície aparentemente uniforme, o que só é possível comprovação após o MEV.

A Figura 21 apresenta a morfologia dos filmes das amostras após o ensaio de PCA e Polarização. Observa-se que Amostra G que não houve deposição, não sendo necessária a realização dos testes.

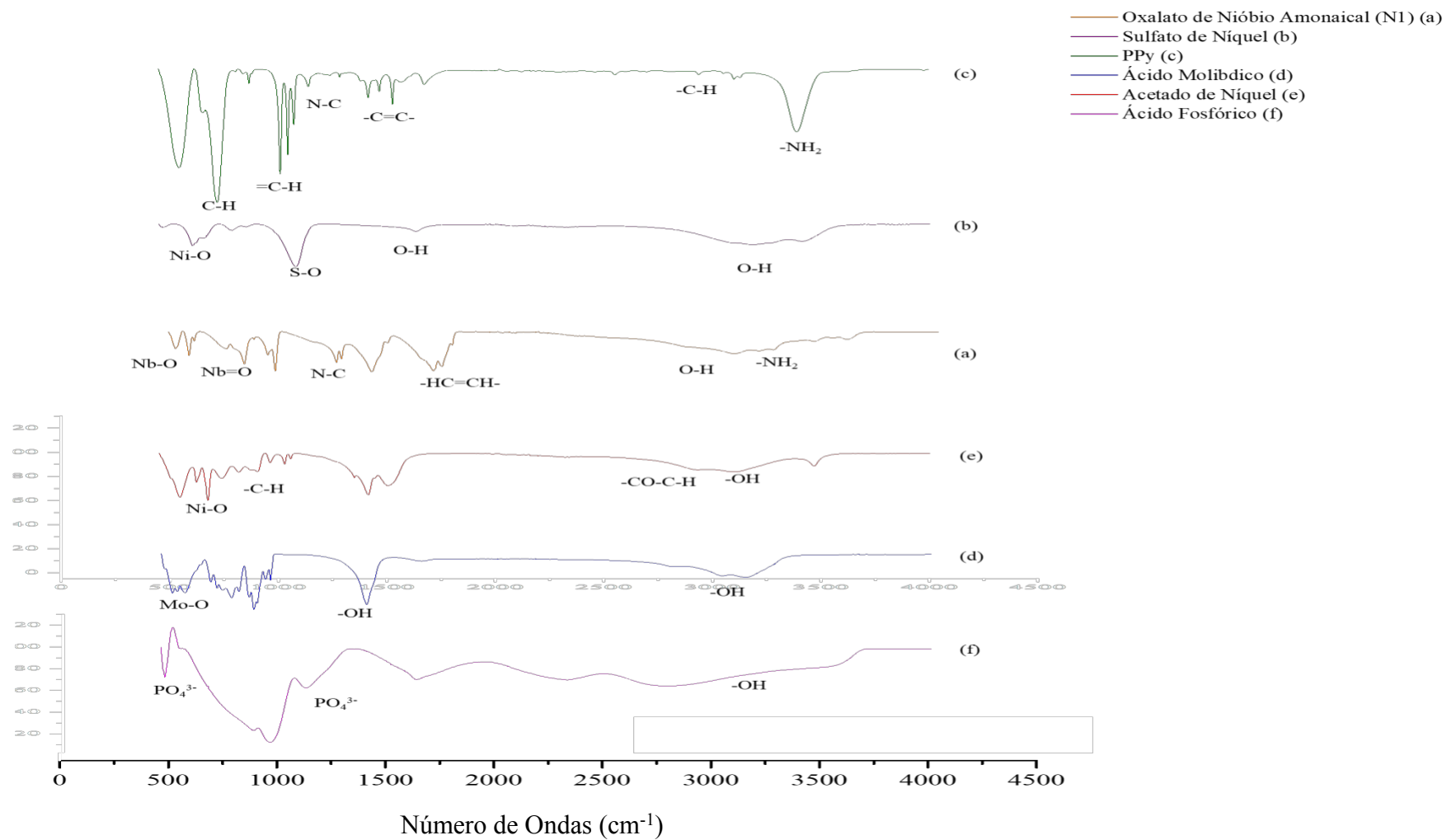
Após a realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras subsequentes ao ensaio de polarização e PCA, constatou-se uma correlação consistente com as observações retratadas na Figura 15. Amostra A sem filme protetor, exhibe imagens que indicam a deterioração da camada da liga de Alumínio, tendo pontos mais escuros caracterizados como corrosão por pites (Liu *et al.*, 2015). Esses elementos também foram registrados na Amostra F, na qual os grãos apresentaram redução em comparação com as amostras B e C. Nestas últimas, observou-se um aumento significativo no tamanho dos grãos, revelando uma estrutura associada à morfologia de cauliflower, indicando desordem na formação dos grãos (Bazzaoui *et al.*, 2002).

Quanto às amostras D e E, é possível observar as rachaduras presentes no filme, evidenciando, ainda, a presença de microesferas em sua superfície.

Para analisar a polimerização do polipirrol e incorporação dos dopantes inorgânicos na estrutura, foi realizada a análise por de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 23 apresenta os espectros de FTIR das amostras contendo Sulfato de Níquel, Ácido Molibdico, Acetado de Níquel, Oxalato de Níbio Amoniacal, Polipirrol e Ácido Fosfórico estudadas nas mesmas condições.

Figura 23 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos Reagentes.



Fonte: O autor

Percebe-se bandas de absorção referente aos planos de C-H, N-H e no anel pirrol que vão de  $740\text{cm}^{-1}$  à  $1080\text{cm}^{-1}$  (Alves, 2014), além de vibrações de grupo de Aminas secundárias  $-\text{R}_2\text{NH}$  nas faixas de  $3140\text{ cm}^{-1}$  à  $3400\text{ cm}^{-1}$ (Araujo, 2012), conforme tabela 10.

**Tabela 10- Bandas de Absorção do PPy – (c)**

<b>Bandas (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição</b>
	Deformação C-H fora do plano do anel.
749-1013	Deformação C-H fora do plano. Deformação no plano =C-H. (Araujo, 2012)
1046-1076	Deformação no plano N-H. (Alves, 2014),
1146	Vibração do anel pirrol e combinação de estiramento C=C e C-C. 1146. (Stuart, 2021)
1246 – 1471	Vibração da banda de N-C. Estiramento C-N e vibração do anel. (Alves, 2014),
1528 – 1669	$-\text{C}=\text{C}-$ Em aromáticos 1600 – 1650, 1450 – 1500 (Araujo, 2012)
2945 – 3098	$-\text{C}-\text{H}$ Em alcanos 2962 – 2853, forte $-\text{C}-\text{H}$ Em alcenos 3095 – 3010 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , $\text{C}\equiv\text{N}$ Alcinos e nitrilas 2500 – 2000 (Alves, 2014),
3383	$-\text{NH}_2$ Amina primarias. 2 bandas 3400 – 3350, media. (Alves, 2014),

Fonte: O Autor.

Na Tabela 11 estão as atribuições de bandas de absorção do Oxalato de Nióbio Amoniacal e estão de acordo com a literatura.

**Tabela 11– Bandas de Absorção do Oxalato de Nióbio Amonaical (N<sub>1</sub>) (a)**

<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
479 – 900	Estiramentos de Nb-OH, Nb=O, Nb-O-Nb e deformações angulares de Nb-OH, Nb-O-Nb. (Silva, 2016)
943	Deformação N-H (Alves, 2014),
1229	As vibrações de estiramento axial da ligação –C – O em álcoois e fenóis se encontram na região de 1260-1000 cm <sup>-1</sup> (Alves, 2014),
1241-1714	São bandas atribuídas ao Oxalato (Silva, 2016)
1392 – 1458	Vibração da banda de N-C. Estiramento C-N e vibração do anel. (Alves, 2014),
1682 – 1761	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> - Em alcenos 1680 – 1650Se um álcool ou fenol está presente como uma solução muito diluída em um solvente que não pode contribuir para a ligação de hidrogênio (Araujo, 2012)
2831 – 3043	–C–H Em alcanos 2962 – 2853, forte –C–H Em alcenos 3095 –3010
3165 – 3248	–R <sub>2</sub> NH Aminas secundarias, 1 banda 3400 – 3140, media. (Araujo, 2007)
3417 – 3596	O – H ocorre como um pico muito pronunciado na região 3590 – 3650 cm <sup>-1</sup> . (Alves, 2014),

Fonte: O Autor.

Na Tabela 12 estão as atribuições de bandas de absorção do Sulfato de Níquel e estão de acordo com a literatura.

**Tabela 12– Bandas de Absorção do Sulfato de Níquel (b)**

<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
472 – 790	Nota-se a presença de uma banda intensa a 430 cm <sup>-1</sup> referente à vibração da ligação Ni-O. (Bassani, 2022)
1076	Vibração de banda referente a ligações de S-O, S-O <sub>2</sub> (Bassani, 2022)
1638 – 3408	Bandas correspondentes às vibrações de estiramento e de deformação dos grupos (Alves, 2014), O-H, a 3400 e 1630 cm <sup>-1</sup> , respectivamente. (Araujo, 2012)

Fonte: O Autor

Na Tabela 13 estão as atribuições de bandas de absorção do Ácido Molibídico e estão de acordo com a literatura.

**Tabela 13 – Bandas de Absorção do Ácido Molibídico (d)**

<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
500 – 739	Identificação de Ligação metálica entre as bandas de absorção de 500cm <sup>-1</sup> à 739cm <sup>-1</sup> , bandas atribuídas à Mo-O. (Araujo <i>et al.</i> , 2020)
1393 – 1653	A vibração angular no plano da ligação –O – H aparece na região de 1420 – 1330 cm <sup>-1</sup> (Alves, 2014),
3142	Região de estiramento axial, 3600–3200 cm <sup>-1</sup> . Bandas fortes nesta região indicam a presença do grupo –OH, –NH– e Carbono-Hidrogênio. (Alves, 2014),

Fonte: O Autor

Na Tabela 14 estão as atribuições de bandas de absorção do Acetato de Níquel, e estão de acordo com a literatura.

**Tabela 14 – Bandas de Absorção do Acetato de Níquel (e)**

<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
500 – 724	Nota-se a presença de uma banda intensa a 430 cm <sup>-1</sup> referente à vibração da ligação Ni-O (Bassani, 2022). Hidróxido de níquel seria identificada através de uma banda estreita e declarada das bandas em 510–553 cm <sup>-1</sup> . $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> , e em 625–670 cm <sup>-1</sup> [43]. Caracterização de uma banda mais alargada e menos pronunciada, referente ao $\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub> . (Bassani, 2022).
874 – 1033	Deformação C-H fora do plano do anel. Deformação C-H fora do plano. Deformação no plano =C-H.
1409 – 1510	C=H (Alves, 2014),
2897	CO–C–H Em aldeídos 2900 – 2800, 2700 – 2775 (Araujo, 2012)
3124 – 3473	Região de estiramento axial, 3600–3200 cm <sup>-1</sup> . Bandas fortes nesta região indicam a presença do grupo –OH, –NH– e Carbono-Hidrogênio. (Alves, 2014),

Fonte: O Autor

Na Tabela 15 estão as atribuições de bandas de absorção do Ácido Fosfórico, e estão de acordo com a literatura.

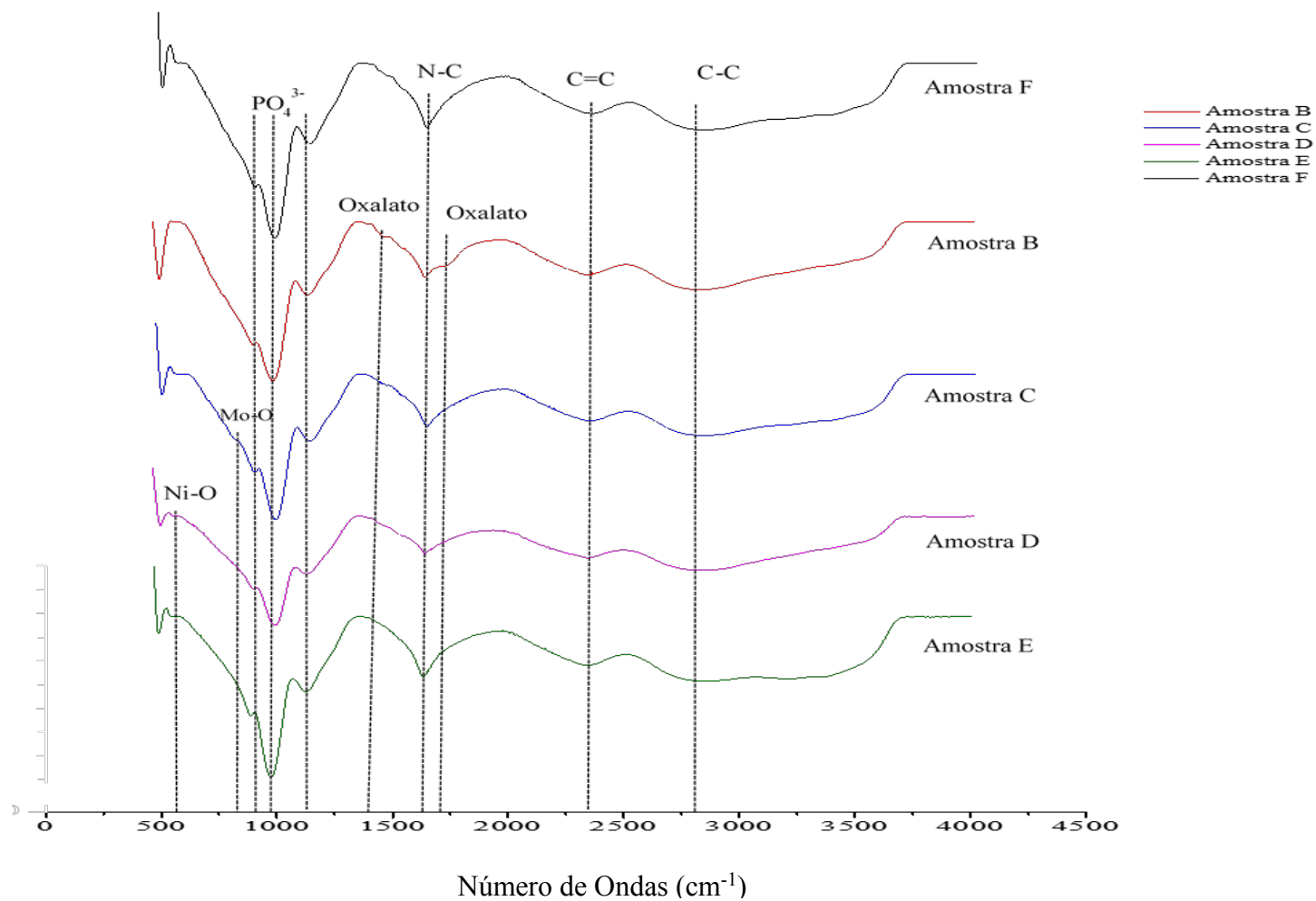
**Tabela 15 - Bandas de Absorção do Ácido Fosfórico (f)**

<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
470 - 1131	Os picos em 450- 650 cm <sup>-1</sup> , 800 - 970 cm <sup>-1</sup> , 1000 e 1150 cm <sup>-1</sup> referem-se ao modo vibracional PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (Liu <i>et al.</i> , 2002)
3538	Região de estiramento axial, 3600–3200 cm <sup>-1</sup> . Bandas fortes nesta região indicam a presença do grupo –OH, –NH– e Carbono-Hidrogênio. (Alves, 2014),

Fonte: O Autor

A Figura 24 mostra as bandas de absorção do infravermelho dos filmes contendo os dopantes.

Figura 24 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos Filmes por Amostras.



Fonte: O Autor.

Na Figura 24 estão apresentados os picos de absorção no espectro de infravermelho e suas respectivas atribuições de bandas conforme estão na literatura, podendo identificar estiramentos de Nb-OH, Nb=O, Nb-O-Nb e deformações angulares de Nb-OH, Nb-O-Nb nas frequências de  $482\text{cm}^{-1}$  e  $879\text{cm}^{-1}$ , sendo as bandas de  $1241\text{ cm}^{-1}$  a  $1714\text{cm}^{-1}$  são bandas atribuídas ao oxalato, o que se torna presente na Amostra B.

Identificação das bandas de absorção de  $500\text{cm}^{-1}$  à  $739\text{cm}^{-1}$  sendo atribuídas à Mo-O na Amostra C.

Presença de uma banda intensa a  $430\text{ cm}^{-1}$  e  $485\text{cm}^{-1}$  na Amostra D, que refere-se à vibração da ligação Ni-O, sendo o hidróxido de níquel identificado através de uma banda estreita e declarada das bandas em  $510\text{--}553\text{ cm}^{-1}$   $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ , e em  $625\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ , apresentado na Amostra E.

Os picos em  $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao modo vibracional  $\text{PO}_4^{3-}$  presente em todas as amostras sendo facilmente identificada na Amostra F comprovando a dopagem das amostras com os reagentes utilizados, além das frequências de  $1600\text{--}1650$ ,  $1450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  de vibração da banda de N-C e vibração do anéis aromáticos, as bandas na frequências  $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  referem-se a  $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  (Alcinos), destacando a vibração do anel pirrol e combinação de estiramento C=C e C-C comprovando a presença do pirrol em todas as amostras.

Os testes de FTIR, serviram para comprovar a presença dos dopantes no filme protetor depositado sobre a liga de alumínio.

## 6 CONCLUSÃO

A análise por MEV mostra que as amostras de Al 2024 foram todas recobertas no meio reacional estudado. O estudo também mostra que o PPy só deposita na superfície do Al 2024 na presença do ácido fosfórico ou outros dopantes. Os filmes de PPy formados se mostraram aderentes, uniformes e compactos. A dopagem foi conferida por FTIR dos filmes eletrodepositados.

A resistência a corrosão foi verificada por PCA nos substratos contendo os filmes eletrodepositados, e os valores de  $E_{corr}$  seguiram a ordem crescente **Amostra C < Amostra B < Amostra F < Amostra D < Amostra E < Amostra A** (apenas a liga sem proteção por filme polimérico), os potenciais de corrosão foram deslocados para a região mais nobre, quando comparados com os discos de Al 2024 sem revestimento de PPy, o que indica uma proteção anódica mais efetiva nos filmes dopados com  $0,01\text{mol.L}^{-1}$  de Oxalato de Nióbio Amonaical ( $\text{Ni}_1$ ),  $0,2\text{mol.L}^{-1}$  ácido fosfórico e  $0,01\text{mol.L}^{-1}$  de PPy sendo a Amostra B e Amostra C tendo as concentrações de  $0,01\text{mol.L}^{-1}$  de Ácido Molibdico.(MO),  $0,2\text{mol.L}^{-1}$  ácido fosfórico e  $0,01\text{mol.L}^{-1}$  de PPy com os maiores valores de  $E_{corr}$  indicam superfícies menos propensas a sofrerem oxidação, conforme a literatura sobre o comportamento dos potenciais de corrosão.

A polarização mostrou que dentre os filmes estudados com diferentes dopantes para a formação dos polímeros, o que melhor apresentou resistência à corrosão, em relação as demais superfícies foi o que continha o ácido molibdico, incorporado a cadeia de PPy. As curvas de Tafel mostraram a seguinte ordem de proteção crescente **Amostra C < Amostra B < Amostra F < Amostra D < Amostra E < Amostra A**

As correntes de corrosão não foram retiradas por extrapolação das curvas de Tafel, visto que existe a possibilidade de ocorrer outras interações no sistema eletroquímico, e a leitura da corrente de corrosão não refletiria somente o processo corrosivo e sim a soma de outras interações eletroquímicas com o polímero/dopante/solvente. Desta forma, a corrente foi extraída quando o potencial apresentado nas curvas de Tafel foi de  $0,20\text{V}$ . As correntes neste potencial mostraram a seguinte ordem  $0,3741\text{ mA.cm}^{-2}$  referente a Amostra C <  $0,5748\text{ mA.cm}^{-2}$  (Amostra B) <  $1,0196\text{ mA.cm}^{-2}$  (Amostra F) <  $3,057\text{ mA.cm}^{-2}$  (Amostra D) <  $4,271\text{ mA.cm}^{-2}$  (Amostra E) <  $8,7417\text{ mA.cm}^{-2}$  (Amostra A, sem adição de filme protetor). Estes resultados mostraram que a amostra com o filme de PPy dopado com ácido molibdico apresentou a menor corrente e está coerente com os demais dados, quanto a eficiência de proteção.

Os polímeros depositados com os diferentes dopantes mostraram que tiveram alterações em suas estruturas, corroboradas pelas morfologias das imagens do MEV, e interação de maneira distinta com a espécie corrosiva da solução estudada, reduzindo o processo corrosivo. Os elementos Mo e Nb dos respectivos compostos, ácido molibdico e oxalato de nióbio possuem raios iônicos e raios atômicos semelhantes. Ambos possuem raios iônicos maiores do que o níquel. A interação dos íons metálicos e seus ânions, quando interagem com o polipirrol, podem estar bloqueando de forma mais efetiva, na matriz polimérica, o ataque do cloreto do meio corrosivo.

As interações químicas destes dopantes no polímero, ainda não está bem elucidado, mas estudos apresentados na literatura, mostram que espécies volumosas de íons orgânicos são mais protetivas do que cadeias curtas, ou menos volumosas estericamente. O oxalato de nióbio pode ser um destes exemplos, já o molibdato formado em solução aquosa/filme pode estar interagindo de forma mais efetiva com o PPy.

Para estudos posteriores fica a oportunidade de correlacionar os resultados de proteção da cromatização hexavalente com os do filme polimérico, de modo a evidenciar a eficiência no método de proteção, além de realização de testes de rugosidade, cobertura e aderência do filme protetor.

## REFERÊNCIA

ABAL, **Guia técnico do alumínio: extrusão**. 3.ed. v. 3. 2005. Disponível em: <http://www.abal.org.br/aluminio/temperas.asp>. Acesso em: 12 de maio 2023.

ABAL. **Guia técnico do alumínio: características físico-químicas**. v. 10. São Paulo: ABAL, 2006. Disponível em: <https://abal.org.br/>. Acesso em 15 de julho de 2023.

AHMED, F. *et al.* Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review. **Desalination**, v.391, p. 1–15, 2016.

ALEXOPOULOS, N. D.; VELONAKI, Z.; STERGIYOU, C. I.; KOURKOULIS, S. K. The effect of artificial ageing heat treatments on the corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 (Al–Cu) aluminium alloy. **Corrosion Science**, n. 102, p. 413-424, 2016.

ALVES, SCARLAT F. **Caracterização Estrutural e Morfológica do Polipirrol por XDR, FTIR e SEM**. Manaus: Universidade Federal Do Amazonas, 2014.

ALVES, Á. A. M. **Extração de Alumina: uma avaliação dos parâmetros influentes**. 2017. 54f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2017

ARAUJO, C. P. B. *et al.* Avaliação de duas rotas de processamento para produção de óxido de molibdênio com adição de cobalto. **Cerâmica**, v. 66, n. 377, p. 21-29, 2020.

ARAUJO, J. R. **Preparação de biomicrofibras vegetais condutoras e aplicação como agente antiestático em poliamida-6**. 2012. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

ASKELAND, D.R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2023.

BASSANI, J. C. **Síntese e caracterização de hidróxido de níquel suportado em nanotubos de carbono**. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.

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, n. 18, p. 2953-2962, 2002.

BHADRA, S. *et al.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 8, p. 783-810, 2009.

CALIXTO, I.M.B. *et al.* Verificação experimental de parâmetros térmicos em diferentes materiais. **Perspectivas Online: Exatas & Engenharias**, v. 09, n. 24, p. 57–67, 2019

CASTRO, M. R. S. **Desempenho de um filme livre de cromo na proteção contra a corrosão de ligas de Alumínio 2024**. 2002. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Aeronáutica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

CHO, L. Y.; GUIOTTI, L. G.; LIU, A. S. Corrosion performance of polypyrrole-bilayer coating on carbon steel. **Journal Materials Science**, v. 58, p. 1436-1451, 2023.

CODARO, E. N. **Estudo da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica**. 2006. 200 f. Tese (livre-docência) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

CORREIA, E. DE S.; DANTAS, J. DE M.; ANDRADE, J. E. Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. **Scientia Plena**, v. 13, n. 1, 2017.

COSTA, M. E. L. **Estudo da Recristalização da Liga de Alumínio AA 8011 na Condição H18**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

DANTAS, I. F. **Análise da capacidade de dessulfuração de gusa líquido de misturas contendo resíduos do sistema de despoejamento proveniente da produção de alumínio primário (processo Hall-Heroult)**. 2019. 51f. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais) – Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2019.

DALMORA, V. *et al.* Eletrodeposição de Polipirrol Dopado com Ânions Dodecilbenzenosulfonato e Vanadato sobre a Liga AA 1100. *In: INTERCORR*, 2016, Búzios. **Anais...**, Búzios: ABRACO, 2016.

DESHPANDE, P. P. *et al.* Conducting polymers for corrosion protection: a review, **J. Coat. Technol. Res.** v. 11, n. 4, p. 473-494, 2014.

FAUSTINO, I. R. C. *et al.* Experimentação com materiais alternativos no ensino de química orgânica: relato de experiência desenvolvido durante o ensino remoto com licenciandos de química da UEPB. *In: CONGRESSO NACIONAL DE EDUCAÇÃO*, 7., 2021. **Anais...**, [s.l.]: Realize, 2021. Disponível em: [https://editorarealize.com.br/editora/anais/conedu/2021/TRABALHO\\_EV150\\_MD1\\_SA119\\_ID2743\\_28072021124124.pdf](https://editorarealize.com.br/editora/anais/conedu/2021/TRABALHO_EV150_MD1_SA119_ID2743_28072021124124.pdf). Acesso em: 9 mar. 2023.

GONÇALVES, VANESSA CRISTINA. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores**. 2010. 160f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GUIOTTI, L. G. **Síntese eletroquímica de polipirrol em solvente orgânico sobre superfície de aço carbono e seu desempenho anticorrosivo**. São José dos Campos, 2022. 124 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2022

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: óptica e física moderna**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HOSSEINI, M.G.; SABOURI, M.; SHAHRABI, T. Comparison Between Polyaniline-Phosphate and Polypyrrole-Phosphate Composite Coatings for Mild Steel Corrosion Protection. **Materials and Corrosion**, v. 57, n. 5, p. 407-410, 2006

HU, T. *et al.* A localized approach to study corrosion inhibition of intermetallic phases of AA 2024-T3 by cerium malate. **Applied Surface Science**, v. 467, p. 1011-1032, 2019.

INFOMET. **Metais e Ligas**: alumínio – Informações técnicas. Disponível em: <https://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudo-ler.php?codAssunto=50>. Acesso em: 9 mar. 2023.

LIMA, P. H. C. *et al.* Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocromicas: Uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 1, p. 1-17, 2018.

LIMA, A. B. **Efeitos da deposição de revestimentos de nióbio na taxa de corrosão do aço DOMEX 700**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2022.

LIU, D. M. *et al.* Structural evolution of sol–gel-derived hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 23, n. 7, p. 1679-1687, 2002.

LIU, A. S. *et al.* Proteção Do Alumínio 2024 Por Filmes De Polipirrol Depositados Em Ácido P-Tolueno Sulfônico. **Revista Univap**, v. 20, n. 36, p. 111–121, 2015.

LOPES, A. B. Q.A. **Processo produtivo do alumínio primário: principais impactos ambientais associados e medidas de mitigação adotadas pelas empresas que atuam no Brasil**. 2021. 43 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

LUCIANO, R. M. **Dispersões aquosas de poli (acrilato de butila-co estireno) a base de polianilina para obtenção de recobrimentos condutores**. 2023. 146f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2023.

MASCAGNI, D. B. T. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024**. 2009. 140 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2009

MEDEIROS, E. S. *et al.* Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: aplicações em sensores. **Rev Eletrônica Mater e Process.**, v. 7.3, p. 144-158, 2012a.

MEDEIROS, E. S. *et al.* Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 62 – 77, 2012b.

MIOOTTO, P. A. **Estudo da influência do ciclo de cozimento sobre a distribuição de temperaturas em ânodos de carbono**. 2007. Tese de Doutorado. Tese (doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007/

MOURA, F. E. **Avaliação do sistema de alimentação de alumina no processo hall-hérout na alumar**. 2001. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2001.

- MRAD, M.; AMOR, Y.B.; MONTEMOR, D.M.F. Corrosion prevention of AA2024-T3 aluminum alloy with a polyaniline/poly ( $\gamma$ -glycidoxypopyltrimethoxysilane) bi-layer coating: Comparative study with polyaniline mono-layer feature. **Surface and Coatings Technology**, v. 337, p. 1-11, 2018.
- NAUTIYAL, A. *et al.* High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. **Applied Surface Science**, v.427, p. 922-930, 2018.
- PAOLI, M.-A.; MENESCAL, R. K.; Síntese, análise e caracterização do filme polimérico da eletrorredução do furfural sobre platina em acetonitrila **Quím. Nova**, n. 9, 1986.
- PEREIRA, M. C. **Estudo morfológico e cinético da corrosão por pites em liga de alumínio 1050**. 2010. 166 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010
- RAJESH, M.*et al.* Supercapacitive studies on electropolymerized natural organic phosphate doped polypyrrole thin films. **Electrochimica Acta**, v. 220, p. 373-383, 2016.
- ROCHA, RODRIGO DONATO GREGORIO. **Análise e caracterização das propriedades superficiais utilizadas em em mancais de alumínio**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2022
- RUTTER, G. A. **Estudo da evolução da precipitação da fase beta Mg<sub>5</sub>Al<sub>8</sub> na matriz de alumínio em função da temperatura de exposição da liga AA5083 e seu efeito na resistência à corrosão por esfoliação e intergranular**. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2023.
- SANTIM, R. H. **Síntese e caracterização de polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão**. 2011. 79 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.
- SANTOS, M. J. L. **Caracterização do Estado Polaron do Polipirrol Através de Raman e Propriedades Fotoluminescentes do Polipirrol/Oxazina 720**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- SANTOS, J. P. dos; SILVA, J. J. da. Improving the productive capacity in the Manufacture of aluminum billets - Alcoa case study. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 9, n. 8, , 2020. DOI: 10.33448/rsd-v9i8.5638.
- SCHMITZHAUS, T. E. **Líquidos iônicos como inibidores de corrosão: desempenho e mecanismos de atuação**. 2020. 173 f. Tese (doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.
- SILVA, D. C. da C. e. **Estudo sobre a vulnerabilidade sócio-ambiental no município de Alumínio, São Paulo, a partir da poluição do ar**. 2010. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.
- SILVA, E. M. F. da. **Influência da concentração de dopantes na deposição química do polipirrol sobre superfícies de cobre**. São José dos Campos, 2018. 102 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Processamento de Materiais e Catálise) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2018.

SILVA, R. R. *et al.* Avaliação do desempenho do complexo oxalato de nióbio na obtenção de biodiesel sob via metálica. *In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL*, 2., 2016. Natal. **Anais...**, Natal: Ed. Realize, 2016.

SKOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. (Eds.). **Handbook of Conducting Polymers**. 2nd. ed. New York: Macel Dekker , 1998

SOUZA, A. F.; LIU, A. S.; CHO, L. Y. Eletrodeposição de filmes de polipirrol em superfícies de alumínio 2024: influência do eletrólito. **Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica**, v. 1, n. 1, p. 113-127, 2019.

STUART, B. Infrared spectroscopy. **Analytical techniques in forensic science**, p. 145-160, 2021.

TRAIANO, Denner. **Modificação superficial por fricção e agitação nas ligas de alumínio Al12Si e Al14Si**. 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2023.

TUKEN, T. Polypyrrole films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4713-4719, 2006.

WANG, S. S.; YANG, V.; FRANKEL, G. S. Effect of Altered Surface Layer on Localized Corrosion of Aluminum Alloy 2024. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 164, n. 6, p. 317-323, 2017.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. v. 49. São Paulo: Edusp, 2003.

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.

ZOLDAN, G; OLIVIER, F. Diretrizes ambientais e suas implicações na indústria automobilística. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, v. 27, n. 151, p. 54-56, set/out 2008

ZUNINO, M. O. H.; SCIENZA, L. C. Avaliação de um processo de cromatização trivalente para a liga de alumínio 5052 H34. *In: INTERCORR*, 2012, Salvador. **Anais...**, Salvador, 2012.