

# Eletr deposição de Polipirrol em Liga de Alumínio 2024: Avaliação da Influência da Corrente de Deposição

Diogo M. L. Santos, Ivone R. Oliveira & Liu Y. Cho

Um dos principais fatores que tornam as ligas de alumínio 2024 atrativas para a indústria aeroespacial é sua resistência mecânica, o que a torna adequada para suportar exigências significativas de carga, como componentes estruturais de aeronaves. Além de sua resistência mecânica, mesmo sendo categorizada como de alta resistência, a Liga 2024 possui uma notável leveza em comparação com outros metais, o que intensifica sua utilização nas indústrias automobilísticas e aeroespaciais. Por outro lado, para utilizar essa liga, é necessário passar por um processo de cromatização, um tratamento de superfície que envolve o uso de compostos químicos contendo cromo na forma de íons hexavalentes ( $\text{Cr}6^+$ ). Embora esse processo seja eficaz em melhorar a resistência à corrosão e a aderência de revestimentos em metais, incluindo ligas de alumínio, ele apresenta riscos à saúde e ao meio ambiente, como toxicidade, impacto ambiental, além de regulamentações e restrições sobre sua utilização. Portanto, se percebeu a importância de estudar a eletr deposição de polímeros intrinsecamente condutores, como o polipirrol, como uma alternativa à proteção contra corrosão, tendo como evidência os resultados das análises de curva de Tafel. A caracterização morfológica dos discos revestidos foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

**Palavras-chave:** *eletr deposição; polímeros condutores; polipirrol; al 2024; corrosão.*

One of the main factors that make aluminum 2024 alloys attractive to the aerospace industry is their mechanical strength, which makes them suitable for withstanding significant load demands, such as aircraft structural components. In addition to its mechanical strength, despite being categorized as high-strength, Alloy 2024 is remarkably lightweight compared to other metals, which enhances its use in the automotive and aerospace industries. On the other hand, to utilize this alloy, it is necessary to undergo a chromate process, a surface treatment involving the use of chemical compounds containing chromium in the form of hexavalent ions ( $\text{Cr}6^+$ ). While this process effectively improves corrosion resistance and the adherence of coatings on metals, including aluminum alloys, it poses risks to health and the environment, such as toxicity, environmental impact, and regulations and restrictions on its use. Therefore, the importance of studying the electrodeposition of inherently conductive polymers, such as polypyrrole, as an alternative for corrosion protection has been recognized, supported by the results of Tafel curve analyses. The morphological characterization of the coated discs was obtained by Scanning Electron Microscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

**Keywords:** *electrodeposition; conductive polymer; polypyrrole; al 2024; corrosion.*

## Introdução

A liga de alumínio 2024 é utilizada em diversos segmentos industriais, sendo predominante no setor aeronáutico devido à sua boa resistência mecânica e baixa densidade em comparação com outros materiais.<sup>1</sup> Por ser um semimetal, o alumínio compartilha características semelhantes às dos metais em certas situações, como a corrosão, que é um processo químico espontâneo e indesejado.<sup>2</sup>

Especialmente no setor aeroespacial, a liga 2024 é amplamente empregada no trem de pouso, em boa parte da composição da asa da aeronave e na fuselagem. Sua aplicação baseia-se na alta resistência mecânica decorrente da presença de Cu-Mg em sua composição.<sup>3</sup> No entanto, quanto maior a resistência proporcionada pelas misturas em sua composição, maior é a suscetibilidade à corrosão devido ao ambiente e às mudanças térmicas.<sup>4</sup> O tipo de corrosão mais comum nesse tipo de liga é a corrosão por pites. A susceptibilidade do alumínio à corrosão por pites eletroquímica de suas fases intermetálicas,<sup>5</sup> bem como à diferença de potencial presente entre e outras formas de corrosão localizada está diretamente ligada à natureza a matriz e os compostos das ligas.

Um das definições mais comuns 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.<sup>6</sup>

Atualmente existe um grande interesse prático no estudo da corrosão por institutos e meio industrial por grupos de pesquisas e desenvolvimento, uma vez que seus prejuízos podem chegar em torno de 1,5 a 3,5% do PIB nos países industrializados.<sup>7</sup>

Um dos métodos para realização de revestimento de ligas metálicas para a proteção contra corrosão, é o método de revestimento por eletrodeposição química, sendo capaz de promover filmes de qualidades satisfatórias em comparação a outros métodos como a cromatização que além de riscos ambientais, possuem problemas relacionados a toxicidade e degradação da saúde humana.<sup>8</sup>

Neste contexto, este trabalho avaliou o processo de eletrodeposição de polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como o Polipirrol (Ppy), como uma alternativa à cromatização variando a corrente de deposição do filme de PPy variando sua corrente de deposição e tendo como resultados revestimentos com menor densidade de corrente de corrosão e deslocamento do potencial de corrosão para regiões mais positivas.

## Materiais e Métodos

O procedimento experimental desse estudo consistiu no pré-tratamento das amostras de liga de Alumínio 2024, eletrodeposição química do pirrol na presença de eletrólito (dopante), variação da corrente para deposição e caracterização do filme depositado.<sup>9</sup>

O pré-tratamento das amostras das ligas para a realização dos testes de eletrodeposição, seguiram as etapas de cortes de um cilindro de tamanho de 25 cm de comprimento, com diâmetro de 2,0 cm e espessura de 0,5 cm. Posteriormente, as amostras passaram 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.<sup>9</sup>

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 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de ácido fosfórico e de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de Ppy. A corrente de deposição foi variada e medido o tempo de deposição. Para a verificação da morfologia dos 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. Para evidenciar a composição

química e a dopagem do PPy foi utilizado as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

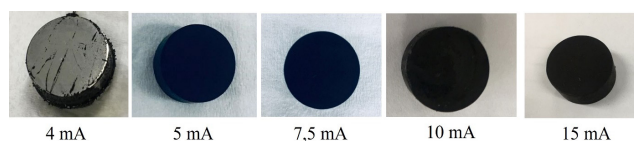
Para a obtenção da curva de Tafel foi utilizado o potenciostato citado anteriormente, acoplado a uma célula contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho revestido com teflon e uma área exposta de 0,53 cm<sup>2</sup>, o eletrodo auxiliar foi composto por uma barra de platina e o eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl em meio corrosivo de NaCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> a temperatura ambiente. 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 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.<sup>10</sup>

## Resultados e Discussão

Inicialmente foi avaliado o tempo de deposição para diferentes valores das correntes de deposição como apresentado na Tabela 1. O tempo de deposição foi estimado até o completo recobrimento da superfície dos discos. Todos os discos apresentaram uma cobertura completa pelo polímero (coloração preta característica de Ppy), com exceção da amostra de 4 mA, que não se observou um recobrimento completo, como apresentado na Figura 1.

**Tabela 1.** Resultados de tempo de deposição com variação da corrente controlada.

Corrente de deposição (mA)	Tempo (s)
4	4200
5	4200
7,5	2400
10	1200
15	1200



**Figura 1.** Discos da liga de alumínio 2024 revestidos por Ppy variando-se a corrente de deposição.

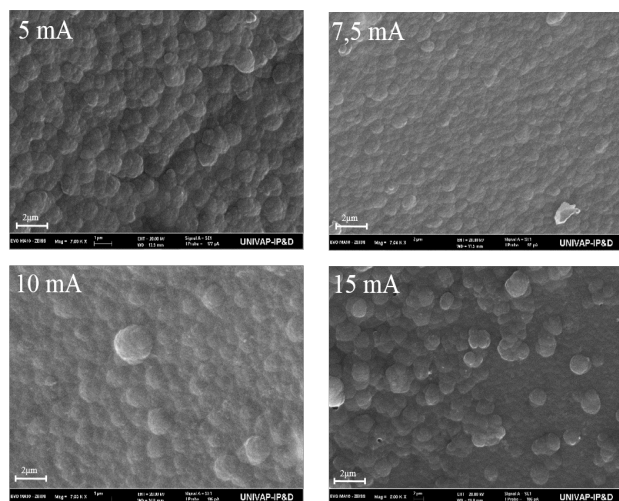
Uma das características do Ppy por ser um PIC são as cadeias orgânicas conjugadas alternadas ao longo da cadeia com ligações duplas (C=C) e simples (C-C), cuja presença dos elétrons  $\pi$  faz com que os materiais tenham baixo potencial de oxidação, permitindo uma redução ou oxidação com facilidade, sendo isso de forma reversível usualmente a partir de agentes de transferência de cargas.<sup>11</sup>

A dopagem do polímero ocorre pelas ações de oxirredução durante o processo de deposição onde a cadeia polimérica ao ser excitada com a corrente se dispõe de um radical livre chamado polaron e bipolaron que acontece logo em seguida do primeiro radical livre. Esse processo permite que seja incorporado de maneira intencional impurezas nos polímeros semicondutores, atribuindo propriedades específicas a esses materiais, podendo ser: elétricas, ópticas e estruturais.<sup>12</sup>

Para que haja a formação do estado eletrônico, a cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas necessita sofrer um processo de oxidação, esse processo induzirá a formação de carga energética na região proibida (gap), esse processo energético ionizado pode ser parcialmente estabilizado por uma distorção geométrica local e pela presença de contraíons que realizam o balanceamento das cargas na cadeia polimérica, tendo assim o deslocamento energético acima da Banda de Valência e abaixo da Banda de Condução.<sup>13</sup>

Os conceitos de polimerização estão ligados as teorias de Bandas Energéticas, nessa teoria a banda de valência contém a maior energia pelos elétrons que ali orbitam, sendo a próxima banda a de maior energia que é a banda de condução, que em alguns casos não é ocupado por elétrons.<sup>11</sup> O processo de dopagem faz com que os elétrons removidos da banda de valência (BV) passem a orbitar a banda de condução (BC), alterando assim a condutividade do material.

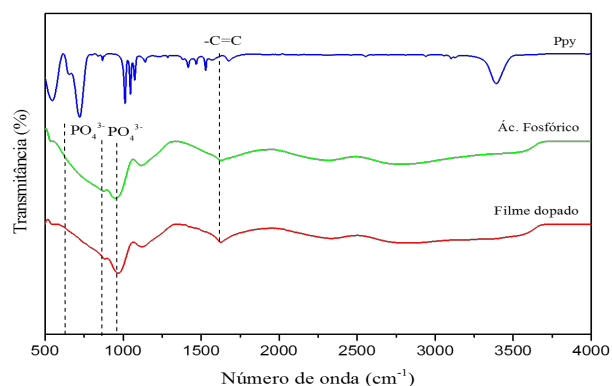
A caracterização morfológica e química dos filmes depositados foi realizada por meio de MEV (Figura 2) e FTIR (Figura 3) para a identificação das bandas de absorção e entender o processo de polimerização do Ppy e se certificar da dopagem do polímero pelo eletrólito.



**Figura 2.** Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos discos da liga de alumínio 2024 revestidos por Ppy variando-se a corrente de deposição.

Observa-se que com o aumento da corrente de deposição houve um aumento do tamanho dos grãos de polímeros depositados nos substratos de alumínio, tendo como uma possível resposta efetiva contra corrosão. Entende-se que quanto maiores os grãos, menores espaços superficiais existem, de modo que dificulta o contato do meio corrosivo com a superfície do alumínio não possibilitando a troca iônica do substrato, que caracteriza a corrosão.

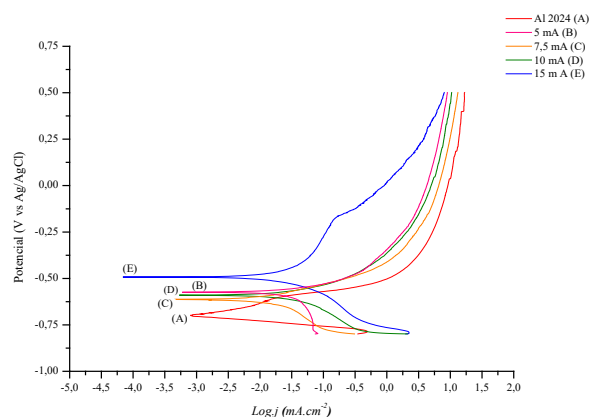
Para analisar a polimerização do Ppy e incorporação do dopante inorgânico (ácido fosfórico) na estrutura, foi realizada a análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro obtido para a amostra preparada com corrente de 5 mA é apresentada na Figura 3. As demais amostras apresentaram as mesmas características, o que se subentende que houve a deposição e dopagem do polímero pelo dopante (ácido fosfórico).



**Figura 3.** Espectros no Infravermelho (FTIR) obtidos para o polímero (Ppy), dopante inorgânico (ácido fosfórico) e do filme incorporado no substrato usando uma corrente de deposição de 5 mA.

Os picos em  $450-650\text{ cm}^{-1}$ ,  $800-970\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao modo vibracional  $\text{PO}_4^{3-}$  presente no filme dopado, o que comprova a dopagem da amostra com o eletrólito utilizado,<sup>14</sup> além das frequências de  $1450-1500\text{ cm}^{-1}$  de vibração da banda de N-C,  $-\text{C}=\text{C}-$  em aromáticos  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ .<sup>11</sup>

Os parâmetros eletroquímicos sobre a taxa de corrosão dos filmes depositados variando-se a corrente foram extraídos da curva de tafel. Os resultados são apresentados na Figura 4.



**Figura 4.** Curvas de Tafel dos discos da liga de alumínio 2024, sem recobrimento (A) e revestidos por Ppy variando-se a corrente de deposição, 5mA (B), 7,5mA (C), 10mA (D), 15mA (E).

Pela Figura 4, pode-se verificar o comportamento das curvas de Tafel para cada disco revestido, mostrando que, com exceção de B (5 mA), conforme a corrente de deposição aumenta, mais se deslocado o potencial de corrosão, seguindo a seguinte ordem crescente: alumínio sem revestimento < 7,5mA < 10mA < 5mA < 15mA.

Os potenciais de corrosão são ligeiramente deslocados para valores mais positivos, o mostra maior resistência a processos corrosivos. O comportamento diferente de B mostrou que o filme depositado em menor corrente, apresentou uma superfície compacta e uniforme, o que também contribui para impedir o ataque de espécies corrosivas. Nas demais correntes aplicadas, sabe-se que quanto maior a corrente de deposição, maior é o grão no filme, observado durante a polimerização, reduzindo os espaços vazios do filme de polipirrol, o que contribui para a proteção da superfície do metal.

As análises das curvas de Tafel permitiram extrair os parâmetros eletroquímicos, como apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros eletroquímicos dos discos da liga de alumínio 2024 revestidos por Ppy variando-se a corrente de deposição.

Corrente de deposição (mA)	Potencial de corrosão $E_{corr}$ (V)	Densidade da corrente $J_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	Taxa de corrosão $T_c$ (mm.ano <sup>-1</sup> )
sem deposição	-0,6657	0,04606	0,49
5	-0,5739	0,01358	0,14
7,5	-0,6178	0,01619	0,17
10	-0,5923	0,01429	0,15
15	-0,4914	0,01154	0,12

A densidade da corrente é encontrada nas curvas de Tafel entre o ponto de intersecção de semirretas da tangente das curvas anódicas e catódicas (Figura 4). Conforme se aumenta a corrente de deposição do Ppy, observa-se que a taxa de corrosão sofre uma leve

redução nos valores. Na Tabela 2, através dos valores da coluna da taxa de corrosão podemos calcular as porcentagens da redução dos processos corrosivos, relativo à superfície sem revestimento em: 71% para 5mA, 65% para 7,5mA, 69% para 10mA e 76% para 15mA. Desta forma, a de taxa de corrosão evidencia a relação entre a corrente de deposição e a eficiência de proteção do filme polimérico na superfície do metal.

## Conclusão

As micrografias por MEV mostram que o aumento da corrente de deposição resulta em depósitos de Ppy com grãos maiores e por consequência menor espaços entre eles, dificultando assim o contato da superfície do alumínio com o ambiente corrosivo. As amostras apresentaram um aumento de resistência a corrosão conforme a variação da corrente de deposição seguindo a ordem de taxa de corrosão: alumínio sem revestimento < 7,5mA < 10mA < 5mA < 15mA.

De fato, as amostras apresentam um aumento de resistência a corrosão conforme o aumento da corrente de deposição obtendo-se para a amostra de 15 mA uma proteção de 76% nos ensaios de polarização. Por outro lado, a amostra obtida com corrente de 5 mA também apresenta alta resistência a corrosão (71%), o que pode ser atribuído a longo prazo de deposição, porém o período mostra-se muito superior (70 minutos), comparado as amostras depositadas com maior corrente (20 minutos), o que não viabiliza o processo, em termos de custos para corrente de deposição menores.

## Referências

- MRAD, M.; AMOR, Y.B.; MONTEMOR, D.M.F. Corrosion prevention of AA2024-T3 aluminum alloy with a polyaniline/poly ( $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane) bi-layer coating: Comparative study with polyaniline mono-layer feature. *Surface and Coatings Technology*, v. 337, p. 1-11, (2018) DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.12.053.
- SOUZA, A. F.; LIU, A. S.; CHO, Liu Yao. Proteção contra a corrosão do aço 1020 por Filmes de Condutores Eletrodepositados em Ácido Metanosulfônico. *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*, v. 1, n. 1, (2018).

3. ALEXOPOULOS, N. D., VELONAKI, Z., STERGIU, C. I., & KOURKOULIS, S. K. (2016). The effect of artificial ageing heat treatments on the corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 (Al–Cu) aluminium alloy. *Corrosion Science*, 102, 413-424.
4. 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 Paulo, (2002).
5. MARINALDA CLAUDETE PEREIRA, Estudo Morfológico e Cinético da Corrosão por Pites em Liga de Alumínio 1050, Tese (Doutorado em m Engenharia Mecânica na área de Materiais.) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, (2010).
6. Claudia Merlini, Desenvolvimento De Membranas Eletrofiadas de Poli (Fluoreto De Vinilideno) com Polipirrol para Aplicação em Sensores de Compressão - Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. (2009).
7. Verli Chagas, Julio Cesar; Liu, Andrea Santos. Proteção da liga de alumínio 2024 contra corrosão por filmes de polipirrol eletrodepositados em meio de líquido iônico, *As Ciências Exatas e da Terra e a Interface com vários Saberes 2*, Capítulo 17, (2019).
8. VERNITSKAYA, T. Y. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, v. 66, n. 5, p. 443-457, 1997.
9. CHO, L. Y.; GUIOTTI, L. G. ; LIU, A. S. Corrosion performance of polypyrrole-bilayer coating on carbon steel. *Journal of Materials Science*, v. 1, p. 1-16 (2023).
10. Oliveira, H.C.N. eletrocatalisadores nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono para evolução de oxigênio, Universidade Federal de Uberlândia Instituto de Química, Uberlândia – MG (2023).
11. Scarlet Farias Alves, Caracterização Estrutural e Morfológica do Polipirrol por XDR, FTIR e SEM. Universidade Federal Do Amazonas. Pró-Reitoria De Pesquisa e Pós-Graduação Departamento de Apoio a Pesquisa Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica, MANAUS (2014).
12. TUKEN, T. Polypyrrole films on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 4713-4719, 2006. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.04.011.
13. FERREIRA, C. A. et al. Electropolymerization of pyrrole on iron electrodes: Influence of solvent and electrolyte on the nature of the deposits. *J. Electroanal. Chem.*, v. 284, p. 351-369, (1990).
14. Espectroscopia de Infravermelho. Disponível em: <https://www.doraci.com.br/downloads/engenharia/espectroscopia-infravermelho.pdf> - Livro Acessado em 22 de maio de 2023.

---

## Diogo M.L. Santos<sup>1\*</sup>, Ivone R. Oliveira<sup>2</sup> & Liu Y. Cho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Eletroquímica, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Av. Shishima Hifumi, 2911 - Urbanova, São José dos Campos - SP, 12244-000

<sup>2</sup>Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi, 2911 - Urbanova, São José dos Campos - SP, 12244-000.

\*E-mail: [diogo.monteiro.santos@gmail.com](mailto:diogo.monteiro.santos@gmail.com)