



ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL EM AÇO 1020 EM MEIO ORGÂNICO CONTENDO ÁCIDO TARTÁRICO

Andrea S. Liu^{1*}, Luciano G. Guiotti² e Liu Y. Cho²

1 - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Rodovia Presidente Dutra, km 145, Jardim Diamante, cep.12223-201 São José dos Campos, SP. aliu@ifsp.edu.br

2 – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba (Univap), São José dos Campos, SP.

RESUMO

O Polipirrol (PPy) é um polímero condutor que têm sido investigado para inúmeras aplicações tecnológicas, dentre elas, a proteção de metais oxidáveis contra a corrosão. Os filmes de PPy podem ser sintetizados por métodos químicos e eletroquímicos, sendo suas propriedades mecânicas e morfológicas afetadas por vários fatores experimentais, tais como o eletrólito e a densidade de corrente aplicada durante a eletrodeposição. Este trabalho apresenta o estudo de filmes de polipirrol (PPy) eletrodepositados por cronopotenciometria em meio de acetonitrila, contendo 0,2 mol/L de pirrol e 0,2 mol/L do ácido tartárico, sobre a superfície de aço 1020. A deposição foi realizada aplicando-se 5,0 mA durante 60 minutos em discos de aço 1020 de 2,0 cm de diâmetro e 0,3 cm de espessura. A eficiência dos filmes poliméricos para proteger o metal contra corrosão foi investigada por ensaios de polarização potenciodinâmica e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução aquosa contendo 0,1 mol/L de cloreto de sódio. Através das curvas de Tafel, foi observado que a superfície de aço recoberta com o PPy apresentou deslocamento do potencial de corrosão para a direção positiva e que as densidades de correntes anódicas, associadas à oxidação do metal, foram menores para a superfície recoberta com o PPy, possibilitando inferir que o filme pode proteger o metal contra corrosão. Os ensaios de EIE também indicaram maior resistência à transferência de carga para as superfícies recobertas com o PPy. A morfologia do aço recoberto com o PPy foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura, sendo observada a formação de um filme polimérico homogêneo, que pode, por efeito barreira, dificultar a penetração de espécies corrosivas, corroborando para a proteção do metal contra corrosão.

Palavras-chave: Aço 1020, Polipirrol, Ácido Tartárico.

INTRODUÇÃO

Corrosão de metais em meio aquoso é um processo eletroquímico espontâneo, em que o metal perde elétrons para uma espécie oxidante na interface metal e meio corrosivo, resultando na deterioração do metal e perdas econômicas relevantes⁽¹⁾.

Dentre os materiais metálicos, o aço carbono é comumente usado no setor industrial e em estruturas de engenharia, devido a sua excelente propriedade mecânica e baixo custo. Entretanto, pode ser corroído facilmente em meios agressivos e por isso deve ser protegido contra corrosão^(2,3).

Polímeros condutores é uma classe de materiais que tem sido estudado para proteção de metais oxidáveis contra corrosão^(3,4). O mecanismo de proteção destes polímeros pode ser explicado pelo efeito barreira, similar a uma camada de tinta, que inibe a penetração de espécies agressivas e protege o metal contra corrosão. Por outro lado, se o polímero é obtido em sua forma oxidada, o mecanismo de proteção pode estar relacionado com a proteção anódica^(5,6). Além disso, tem sido reportado o efeito de proteção *self-healing* promovido pelo polímero condutor⁽⁷⁾. O polipirrol (PPy) é um polímero condutor que se destaca por suas propriedades, como estabilidade e facilidade de síntese em meio orgânica e aquoso por meios químicos e eletroquímicos. A eletrossíntese é o método mais amplamente utilizado para fins de desempenho contra corrosão, desde que a otimização das condições de eletropolimerização para obter filmes menos porosos e aderentes, podem ser controlados por parâmetros como densidade de corrente aplicada, concentração do eletrólito e do monômero, pH e temperatura⁽⁸⁾. Embora solventes orgânicos sejam pouco relatados na literatura se comparado com estudos abordando-se a eletrodeposição de PPy em meio aquoso, a utilização de solventes menos nucleofílicos do que a água afeta a condutividade elétrica e a resistência mecânica do polímero⁽⁹⁾. Filmes depositados em acetonitrila contendo ácido oxálico são mais estáveis e apresentaram estruturas menos porosas se comparado com os filmes obtidos em meio aquoso e desta forma, apresentaram melhor desempenho contra corrosão de superfícies de aço⁽¹⁰⁾.

Neste trabalho, foi investigada a eletrodeposição em meio de acetonitrila de filmes de PPy, na presença de ácido tartárico como dopante. O desempenho destes filmes para proteger superfícies de aço carbono contra corrosão foi investigada por curvas de potencial de circuito aberto, de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi aço carbono (disco de 2,0 cm de diâmetro e 0,2 cm de espessura) e composição (% m) apresentada na Tabela 1; o eletrodo de referência foi Ag/AgCl e o eletrodo auxiliar foi um fio de platina.

Tabela 1: Composição elementar química do substrato metálico obtido por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X.

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

Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato/ galvanostato da Autolab, modelo AUT95353. Antes de cada experimento eletroquímico, as superfícies de aço foram polidas com lixas de granulometria de 320, 800 e 1200, enxaguadas com água destilada e acetona. A eletrodeposição do filme de PPy foi realizada pela técnica galvanostática, utilizando-se solução de acetonitrila, contendo 0,20 mol L⁻¹ de pirrol e 0,20 mol L⁻¹ de ácido tartárico. A corrente aplicada 5,0 mA.cm⁻¹ durante 3600 s.

A morfologia do eletrodo de aço recoberto com o filme de polipirrol foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias foram obtidas em um equipamento ZEISS, modelo EVO MA 10.

O desempenho dos filmes de PPy para proteção do aço carbono contra corrosão foi avaliada em meio agressivo de NaCl, por meio de ensaios de potencial de circuito aberto (OCP), de curvas de polarização potenciodinâmica e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As curvas de polarização foram obtidas variando-se o potencial de - 1,0 V a + 0,1 V vs.

Ag/AgCl a $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, após imersão por 2 h no meio de cloreto. O potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão foram obtidos das curvas de Tafel. As medidas de EIE foram realizadas na faixa de frequência de 100 kHz a 2 mHz com amplitude de 10 mV, depois de 24 h de imersão na solução eletrolítica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eletrodeposição do filme de PPy em meio orgânico de acetonitrila na presença e ausência de ácido tartárico foi realizada pela técnica galvanostática, aplicando-se $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ por 3600 s ($1,8 \cdot 10^5 \text{ C m}^{-2}$). Os filmes de PPy depositados sobre o eletrodo de aço foram homogêneos e aderentes.

A Figura 1 apresenta as micrografias (MEV) da superfície metálica recoberta pelo PPy, formado na presença e na ausência do dopante.

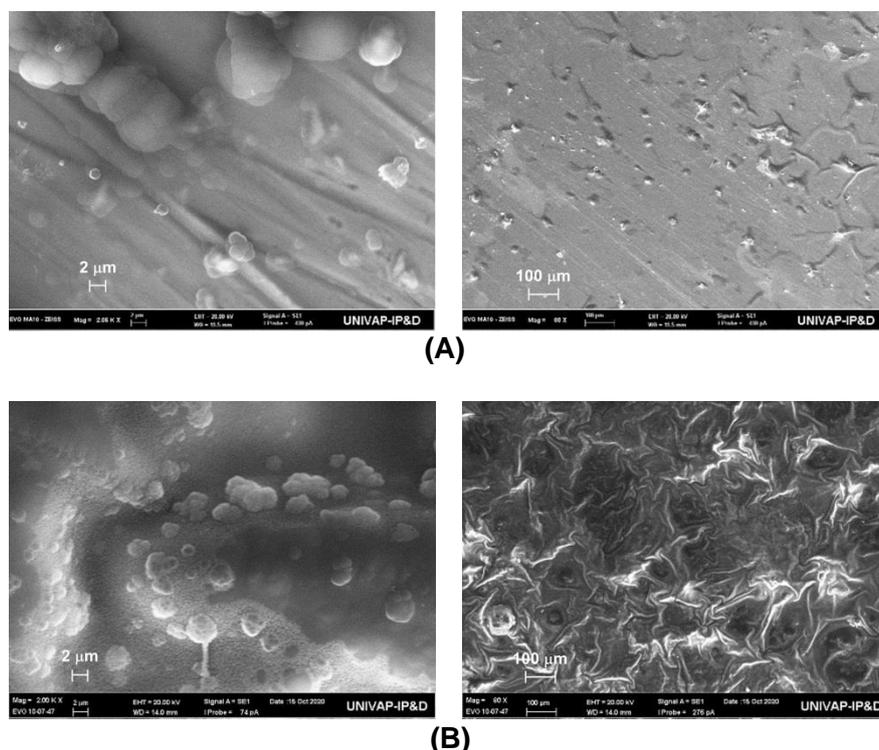
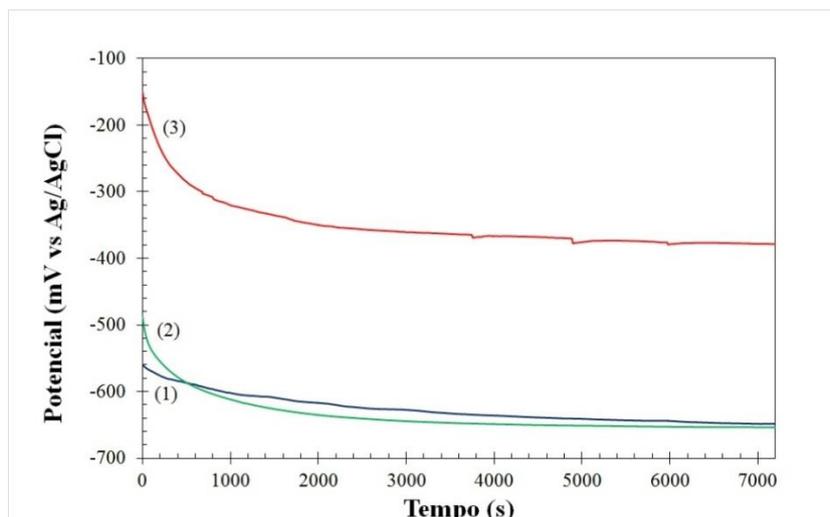


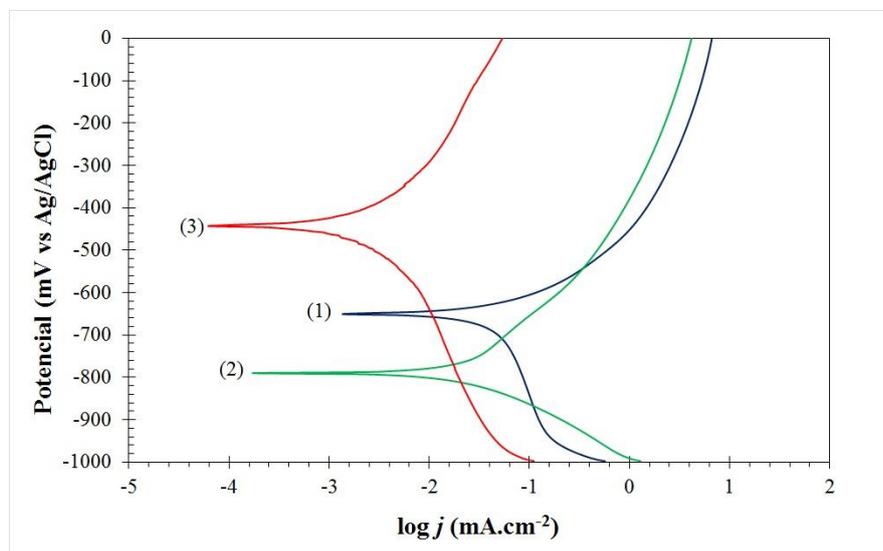
Figura 1: Micrografias a diferentes magnificações dos filmes de PPy eletrodepositados na presença do dopante (A) e na ausência do ácido tartárico (B).

A morfologia da superfície de aço recoberta pelo filme de PPy na presença de ácido tartárico exibiu uma estrutura tipo *cauliflower*, relacionada à dificuldade de intercalação do dopante na cadeia polimérica desordenada⁽¹¹⁾. Por outro lado, o filme formado na ausência do dopante apresentou uma estrutura mais porosa e com trincas.

O desempenho dos filmes de PPy para proteger a superfície do aço contra corrosão foi investigada em meio de cloreto por ensaios de potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica, apresentadas na Figura 2.



(A)



(B)

Figura 2: Ensaio de corrosão: (A) OCP e (B) curvas de Tafel, para as superfícies de aço: apenas polida (1); e recobertas por filmes de PPy: (2) na ausência de dopante e (3) na presença de ácido tartárico.

Observou-se que as curvas dos potenciais de circuito aberto (OCP) para as superfícies de aço recobertas com PPy dopado (sintetizado na presença de ácido tartárico) foram deslocadas para a região mais positiva, se comparado com a superfície metálica apenas polida, indicando proteção do metal contra corrosão pelo filme polimérico. Além disso, as curvas de Tafel mostraram que o potencial de corrosão do aço apenas polido (- 790 mV) foi deslocado para a direção positiva, quando o aço foi recoberto com PPy dopado (- 443 mV), o que indica proteção anódica⁽¹²⁾. Analisando-se a Figura 2B, observa-se ainda que as correntes anódicas, associadas à oxidação do metal, foram notavelmente maiores para a superfície de aço apenas polida, quando comparado com o eletrodo de aço recoberto com PPy dopado, Em adição, os resultados dos ensaios de corrosão apontam que o filme de PPy sintetizado na ausência do dopante não apresentou bom desempenho como revestimento protetor. Tais resultados podem estar associados a defeitos e falhas neste filme polimérico (Figura 1B), que permitem a penetração de espécies corrosivas e favorecem a corrosão do metal⁽¹³⁾.

A Figura 3 apresenta os diagramas de Nyquist para a superfície de aço apenas polida e recoberta com PPy dopado com ácido tartárico.

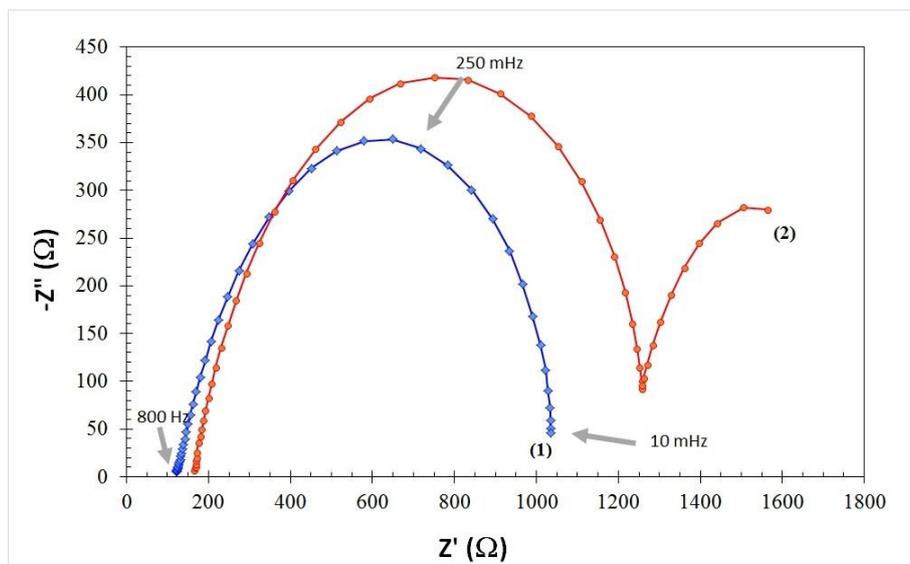


Figura 3: Curvas de Nyquist obtidas em solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl para as superfícies de aço: (1) apenas polida e (2) recoberta com o filme de PPy dopado

O diagrama de Nyquist para o aço recoberto com o PPy apresentou dois semicírculos, que podem ser atribuídos a reações de transferência de carga nas interfaces metal/polímero e polímero/eletrólito, respectivamente⁽³⁾. Analisando-se os espectros de impedância, pode ser inferido que o PPy dopado pode proteger o metal contra corrosão, já que o diâmetro do semicírculo está associado com a resistência à transferência de carga e neste contexto, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, menor a taxa de corrosão.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados dos ensaios eletroquímicos de OCP e polarização potenciodinâmica, pode ser inferido que o dopante (ácido tartárico) do PPy desempenha um papel chave no desempenho do filme contra corrosão. Além disso, os espectros de Nyquist indicam que o PPy dopado pode proteger o aço contra corrosão. As imagens do MEV indicam que a presença de trincas no filme desdopado permite a penetração de espécies corrosivas que corroboram para a ocorrência do processo corrosivo do aço.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

1. UMOREN, S. A.; SOLOMON, M. M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites. *Progress in Materials Science* v. 104, p. 380-450, 2019.
2. TIU, B. D. B.; ADVINCULA, R. C., Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. *Reactive and Functional Polymers* v. 95, p. 25-45, 2015.
3. CHEN, Z.; YANG, W.; XU, B., GUO, Y.; CHEN, Y.; YIN.; LIU, Y. Corrosion behaviors and physical properties of polypyrrole-molybdate coating electropolymerized on carbon steel. *Progress in Organic Coatings* v. 122, p. 159-169, 2018.
4. LIU, A. S.; OLIVEIRA, M. A. Corrosion Control of Aluminum Surfaces by Polypyrrole Films: Influence of Electrolyte. *Materials Research* v.10, p.205-209, 2007.

5. DESHPANDE, P.P.; JADHAV, N.G.; GELLING, V.J.; SAZOU, D. Conducting polymers for corrosion protection: a review, *J. Coat. Technol. Res.* v. 11, n. 4, p. 473-494, 2014.
6. ZADEH, M.K.; YEGANEH, M.Y.; SHOUSHARI, M.T.; ESMAEILKHANIAN, A. Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: a review of perspectives and recent advances, *Synthetic Metals*, v. 274, p.116723, 2021.
7. PALIWODA-POREBSKA, G.; STRATMANN, M. ; ROHWERDER, M. ; POTJE-KAMLOTH, K..On the development of polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection. *Corrosion Science*, v.47, p. 3216-3233, 2005.
8. PANG A.L.; ARSAD, A.; AHMADIPOUR, M. Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review, *Polym Adv Technol.*, v. 32, p. 1428-1454, 2021.
9. YAN, Q.; PAN, W.; ZHONG, S.; ZHU R.; LI, G. Effect of solvents on the preparation and corrosion protection of polypyrrole. *Progress in Organic Coatings*, v. 132, p. 298-304, 2019.
10. TUKEN T. Polypyrrole films on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 4713-4719, 2006.
11. BAZZAOU, M.; MARTINS, L.; BAZZAOU, E.A.; MARTINS, J.I. New single-step electrosynthesis process of homogeneous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium, *Electrochimica Acta*, v.47, p.2953-2962, 2002.
12. FERREIRA, C.A.; AEIYACH, S.; DELAMAR, M.; LACAZE, P.C. 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.
13. NAUTIYAL, A.; QIAO, M.; COOK, J.E.; ZHANG,X.; HUANG, T.S. High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications, *Applied Surface Science*, v.427, p. 922-930, 2018.

ELEKTRODEPOSITION OF POLYPYRROLE ON 1020 STEEL CARBON FROM ACETONITRILE MEDIUM CONTAINING TARTARIC ACID

ABSTRACT

Polypyrrole (PPy) is a conducting polymer that has been investigated for many technological applications, such as corrosion protection of oxidizable metals. PPy films can be synthesized by chemical and electrochemical methods and its mechanical and morphological properties have been influenced by synthesis parameters, such as electrolyte nature and applied current densities. This work shows the study of electrodeposition of PPy films on steel surfaces, from acetonitrile medium containing 0.2 mol L⁻¹ pyrrole and 0.2 mol.L⁻¹ tartaric acid. The electrochemical deposition was performed by applying 5.0 mA during 60 minutes onto 1020 carbon steel of 2.0 cm diameter and 0.3 cm thickness. The performance of PPy films to protecting the metal against corrosion was investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy experiments in sodium chloride medium. Tafel curves indicated that the steel surface coated by PPy films presented a displacement of the corrosion potential to positive direction and the anodic current densities associated to the metal oxidation were smaller for the coated surfaces. Furthermore, EIS results also indicated higher resistance to the charge transference for the PPy coated steel. The morphology of steel coated by PPy was analyzed by SEM and it was observed the formation of a homogeneous polymeric coating, which can protect the metal surface by barrier mechanism and difficult the penetration of corrosive species, contributing to protecting the steel against corrosion.

Keywords: 1020 carbon steel, polypyrrole, tartaric acid.