



XVIII SIBEE

# XVIII SIBEE

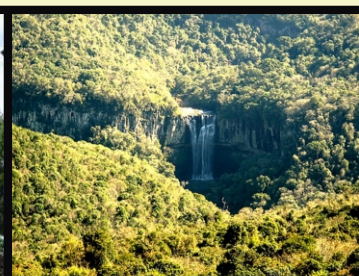
**SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

**28/Agosto a 01/Setembro de 2011**

**BENTO GONÇALVES - RS - BRASIL**

**(Dall'Onder Grande Hotel)**

**Anais do XVIII Simpósio  
Brasileiro de Eletroquímica e  
Eletroanalítica - SIBEE**



Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.)

# **Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE**

1ª edição

 EDITORA  
UNIVATES

Lajeado, agosto de 2011

---

S612a

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (18. : 2011 : Lajeado, RS)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica/ Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.) – Lajeado : Ed. da Univates, 2011.  
1983 p.:

ISBN 978-85-98611-98-3

1. Eletroquímica 2. Eletroanalítica 3. Química física I. Título

CDU: 544:061.3

---

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Hilgemann Mendel CRB-10/1459



Coordenação e Revisão Final: Ivete Maria Hammes  
Editoração: Bruno Henrique Braun e Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Tallini, 171 - Bairro Universitário - Cx. Postal 155 - CEP 95900-000,  
Lajeado - RS, Brasil Fone: (51) 3714-7024 / Fone/Fax: (51) 3714-7000  
E-mail [editora@univates.br](mailto:editora@univates.br) / <http://www.univates.br/editora>

**As opiniões e os conceitos emitidos no livro, bem como a exatidão, adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.**

# ESTUDO DO DESEMPENHO DOS FILMES PPy/OXA/SDBS/W NA PROTEÇÃO À CORROSÃO DA LIGA AA 1100

V. Dalmoro<sup>1</sup>, K.R.L. Castagno<sup>2</sup>, D.S. Azambuja<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química - UFRGS, Porto Alegre - RS - Brasil;

<sup>2</sup> Departamento de Química – IFSul – Campus Pelotas, Pelotas - RS - Brasil.

**RESUMO:** A efetiva proteção do polipirrol (PPy) contra a corrosão tem sido avaliada sobre metais ferrosos e não ferrosos. Sabe-se que o tipo de dopante utilizado afeta o desempenho dos filmes de PPy na proteção a corrosão. Estudos mostram que filmes de polipirrol dopados com ânions oxalato e tungstato (PPy/OXA/W) e filmes de polipirrol dopados com ânions oxalato e dodecilbenzenosulfonato (PPy/OXA/DBS) aumentam a resistência a corrosão da liga AA 1100 em solução de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> NaCl. Filmes de polipirrol dopados com ácido de oxálico, dodecilbenzenosulfonato e tungstato (PPy/OXA/DBS/W) foram eletropolimerizados potenciostaticamente sobre a liga AA 1100. O desempenho dos filmes foi avaliado pelo acompanhamento do potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> NaCl. Os resultados obtidos mostraram que os filmes PPy/OXA/DBS/W oferecem proteção contra a corrosão da liga alumínio.

**Palavras-chave:** polipirrol, dodecilbenzenosulfonato, tungstato, alumínio, corrosão.

## INTRODUÇÃO

O uso de polímeros condutores (PC) como recobrimento protetor à corrosão de substratos metálicos é apontada por muitos pesquisadores como uma alternativa viável a substituição dos recobrimentos baseados no uso das propriedades inibidoras do Cr(VI). Dentre os PC's, o Polipirrol (PPy) tem sido muito estudado devido à sua elevada condutividade elétrica, estabilidade térmica e facilidade de síntese.

A eletrossíntese de PPy por oxidação anódica do monômero na presença de ânions com propriedades inibidoras da corrosão, como o ânion tungstato (W), mostra que os filmes obtidos são eficientes na proteção à corrosão do substrato metálico [1]. Já os filmes de PPy eletrosintetizados na presença de tensoativos aniônicos altamente anfífilos, como o ânion dodecilbenzenosulfonato (SDBS), apresentam boas propriedades mecânicas e alta condutividade elétrica, devido ao maior grau de cadeia polimérica ordenação obtida com estes dopantes [2-3]. O ácido oxálico (OXA) tem sido apontado como um eletrólito que propicia a obtenção de filmes de PPy homogêneos e de boa aderência.

A eletrodeposição de PC's sobre alumínio tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores, visto que esse metal é largamente utilizado na produção de bens e produtos. Usualmente, os estudos têm mostrado que a eletropolimerização sobre alumínio é acompanhada pela formação e crescimento de uma fina camada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície do metal que, muitas vezes, dificulta a nucleação e o crescimento do filme polimérico. A bibliografia mostra que o eletrólito/dopante utilizado na eletrodeposição de PPy sobre alumínio deve propiciar simultaneamente a formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a eletropolimerização do pirrol [4-5].

Nesse trabalho filmes de polipirrol dopados com ácido de oxálico, dodecilbenzenosulfonato e tungstato (PPy/OXA/DBS/W) foram eletropolimerizados potenciostaticamente sobre a liga AA1100. O desempenho dos filmes foi avaliado pelo acompanhamento do potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> NaCl.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

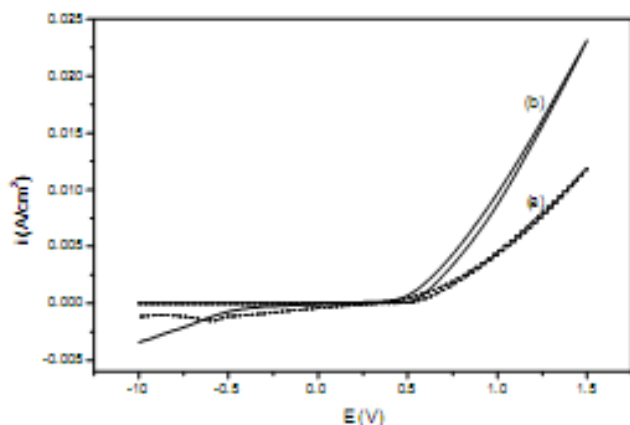
Corpos de prova de AA1100, com 1cm<sup>2</sup> de área exposta, rede de platina e eletrodo de calomelano saturado (ECS), foram empregados, respectivamente, como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência. Os corpos de prova foram pré-tratados por ativação galvanostática a 27 mA cm<sup>-2</sup> por 120s em solução de 0,1mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> / 0,1mol L<sup>-1</sup> Py. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água deionizada e transferido à célula eletroquímica.

Os dopantes dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS), tungstato de sódio (W) e ácido oxálico (OXA) foram dissolvidos sob agitação magnética, sendo que o pirrol foi adicionado posteriormente. A solução foi, então, levada para a célula eletroquímica onde se procedeu a eletropolimerização potenciostática em 1V em presença de oxigênio dissolvido. Subseqüentemente, o filme foi enxaguado com água deionizada e deixado na presença de ar e na temperatura ambiente até a realização dos testes eletroquímicos.

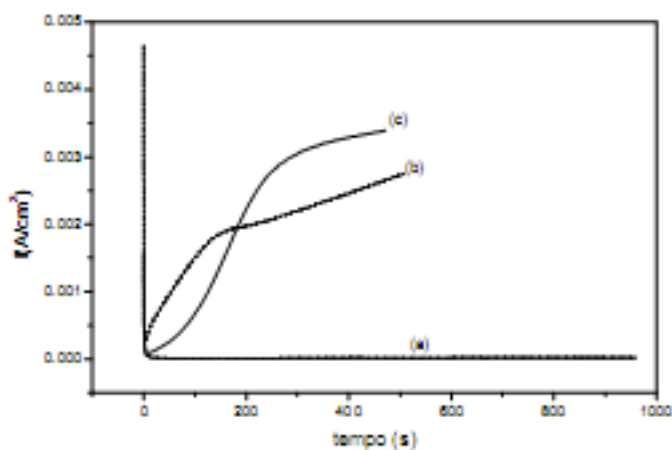
As medidas eletroquímicas foram realizadas no aparelho AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. Os experimentos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e a temperatura ambiente de (24°C ± 6). Para avaliação da efetiva proteção do filme contra a corrosão da liga foram realizadas medidas de  $E_{CA}$  e EIE em solução de 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl. Os testes de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência 100 kHz-10 mHz com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho da mistura de dopantes (OXA/SDBS/W) na eletropolimerização de Py sobre a liga de alumínio foi avaliado através de medidas de varredura de potencial (figura 1). Observa-se pela figura 1 que os maiores valores de densidade de corrente foram obtidos para o filme sintetizado em presença de SDBS, indicando que a reação de polimerização é favorecida na presença desse dopante. Naoi e colaboradores [4] observaram que ânions sulfonatos promovem a formação simultânea do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e do PPy, sendo que o poro formado transforma-se num sítio hidrofóbico excelente para a eletropolimerização do pirrol.



**Figura 1:** CV a 20 mV/s, de Al-1100 em soluções de: (a) 0.4M PPy / 0.1M OXA / 0.05M W ; (b) 0.4M PPy / 0.1M OXA / 0.1M SDBS / 0.05M W

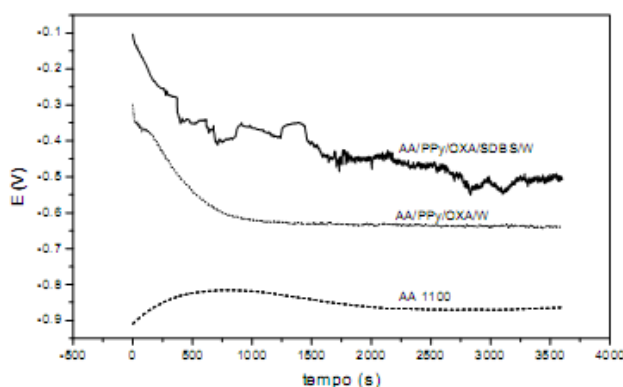


**Figura 2 :** Transientes I x t para eletropolimerização de Ppy a 1,0 V, a partir dos dopantes: (a) 0.05M W; (b) 0.1M OXA / 0.05M W; (c) 0.1M OXA / 0.1M SDBS / 0.05M W.

A figura 2 mostra os transientes I versus t para filmes PPy sintetizados potenciostaticamente a 1,0 V a partir de diferentes misturas de dopantes. A partir dessa figura vê-se que quando o único dopante é o ânion tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) (curva a) a eletropolimerização é aparentemente difícil, visto que os valores de densidade de corrente são extremamente baixos. Assim como os outros oxi-ânions do grupo VI, o ânion  $\text{WO}_4^{2-}$  é nucleofílico e pode atacar o cátion radical, inibindo o processo de eletropolimerização e, por sua vez, a formação e o crescimento do filme. Para a mistura de dopantes 0.1M OXA / 0.05M W (curva b) o transiente I-t apresenta forma característica para a nucleação e o crescimento de filme de PPy, com o fim do processo de eletropolimerização ocorrendo em 501 s com carga total de 1,0 C. A figura 2 mostra, ainda, que para a mistura de dopantes 0.1M OXA / 0.1M SDBS / 0.05M W o processo de eletropolimerização é favorecido, visto que carga total de 1,0 C é alcançada num tempo de 471 s com 3,4 mA  $\text{cm}^{-2}$ .

Pelos resultados obtidos, vê-se que, nas condições testadas, a eletropolimerização de PPy/OXA/W é favorecida em presença do ânion  $\text{DBS}^{-1}$ . Acredita-se que na presença do ânion  $\text{DBS}^{-1}$  a reação de eletropolimerização é favorecida, prevalecendo sobre o ataque nucleofílico do ânion  $\text{WO}_4^{2-}$ .

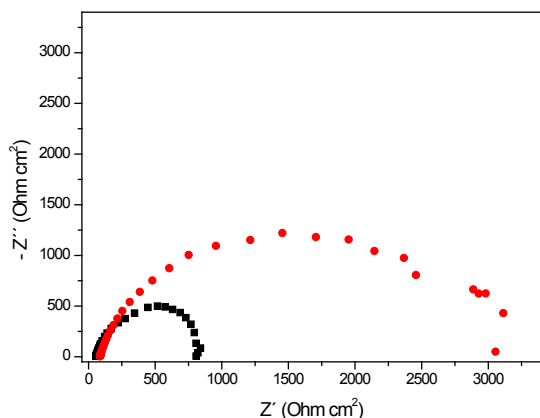
A influência da mistura dopantes no desempenho dos filmes de PPy na proteção contra a corrosão da liga AA 1100 foi avaliada através de medidas de  $E_{\text{CA}}$ . A figura 3 mostra a evolução do  $E_{\text{CA}}$  para os diferentes eletrodos testados.



**Figura 3:** Evolução do  $E_{CORR}$  para os eletrodos AA1100, AA/PPy/OXA/W, AA/PPy/OXA/SDBS/W.

Observa-se pela figura 3 um deslocamento do  $E_{CA}$  para valores mais positivos quando a liga está recoberta pelos filmes de PPy, sendo que esse efeito é mais pronunciado para o eletrodo com filme PPy/OXA/SDBS/W. Após 500 s de exposição, o perfil do transiente para o filme PPy/OXA/SDBS/W mostra oscilações de potencial, com tendência para diminuição do  $E_{CA}$ . Comparados com a liga nua, que permanece na região ativa [6], os eletrodos cobertos com filme de PPy proporcionaram proteção à liga contra a corrosão.

O comportamento dos filmes PPy na proteção da liga de alumínio foi, também, investigado através de medidas de EIE, no potencial de circuito aberto, durante diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. A figura 4 mostra os diagramas de Nyquist para os eletrodos AA/PPy/OXA/SDBS/W e AA/PPy/OXA/W com 1,0 C depois de 1 hora de imersão.



**Figura 4:** Diagramas de Nyquist para os eletrodos AA/PPy/OXA/SDBS/W (●) e AA/PPy/OXA/W (■) após 1 hora de imersão em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>

O uso do sdb como dopante mostrou um aumento da resistência de polarização quando comparado aos filmes formados em ausência deste composto. Este efeito indica uma maior hidrofobicidade do filme formado nestas condições.

## CONCLUSÕES

Os filmes de PPy ofereceram proteção a liga deslocando anodicamente o potencial de corrosão. A mistura dopante 0.1M OXA / 0.1M SDBS / 0.05M W utilizada na eletropolimerização de pirrol sobre alumínio propiciou a obtenção de um filme com características protetoras.

**AGRADECIMENTOS:** CNPq e FAPERGS pelo financiamento da pesquisa

## REFERÊNCIAS

- [1] CASTAGNO, K.R.L., AZAMBUJA, D.S., DALMORO, V., "Polypyrrole electropolymerized on aluminum alloy 1100 doped with oxalate and tungstate anions", *J. Appl. Electrochem.* 39, 93-100, 2009.
- [2] DE PAOLI, M.-A., PERES, R.C.D., PANERO, S., SCROSATI, B., "Properties of Electrochemically synthesized polymer electrodes – X. Study of Polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate", *Electrochim. Acta* 37(7), 1173-1182, 1992.
- [3] WARREN, L. F. and ANDERSON, D. P., "Polypyrrole films from aqueous electrolytes", *J. of Electrochem. Soc* 134(1),101-105, 1987.
- [4] NAOI K., TAKEDA M., KANNO H., SAKAKURA, SHIMADA A., "Simultaneous electrochemical formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / polypyrrole layers (I): effect of electrolyte anion in formation process", *Electrochimica Acta* 45, 3413-3421, 2000.
- [5] HÜLSER P., BECK F., "Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminium from aqueous electrolytes", *J. of Appl. Electrochemistry* 20, 596-605, 1990.
- [6] Pourbaix, M. *Atlas d'Équilibres Électrochimiques*; Gauthier-Villars: Paris, 1963.