

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA - UNIVAP  
FACULDADE DE ENGENHARIAS, ARQUITETURA E URBANISMO – FEAU  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Deposição química de filmes de polipirrol em superfícies de aço 316**

Aline Andressa da Costa Batalha

Bárbara Ramos Ferreira

Prof. Dr. Liu Yao Cho

Orientador

São José dos Campos, SP

Junho de 2016

## RESUMO

Nos últimos anos, polímeros condutores têm atraído muita atenção como materiais avançados. A flexibilidade de mudar a sua condutividade abriu um campo para aplicações diversas, representando uma alternativa interessante aos materiais condutores tradicionalmente utilizados. Esses polímeros podem ser sintetizados por três métodos de polimerização: química, eletroquímica e fotoeletroquímica. Dentre estes métodos, a síntese química é a mais utilizada industrialmente e a mais vantajosa por possibilitar a produção de grandes quantidades de material e é um método relativamente simples. Atualmente, vários estudos são realizados com polipirrol (PPy) na tentativa de viabilizar algumas aplicações tecnológicas em diversas áreas da ciência, devido à combinação de suas propriedades elétricas, propriedades mecânicas, versatilidade estrutural, estabilidade ambiental e térmica, por ser um polímero com boa estabilidade química, por apresentar alta condutividade comparada com outros materiais e por possuir uma síntese relativamente simples. Outra vantagem é o fato de ser de fácil obtenção e ter baixos custos. O polipirrol apresenta-se como um dos mais promissores polímeros condutores em revestimento para proteção dos metais contra a corrosão devido as suas propriedades. Os filmes protetores podem agir como barreira, dificultando a penetração de espécies corrosivas como o oxigênio molecular e íons agressivos. A utilização de métodos adequados de prevenção e controle de corrosão proporciona não somente a redução de prejuízos financeiros, bem como evitam a ocorrência de danos pessoais, patrimoniais e ao meio ambiente. Neste trabalho foram estudadas metodologias para síntese química de polipirrol dopado com ácido láurico e também com dodecilsulfato de sódio (SDS). O objetivo foi a obtenção de uma camada anticorrosiva sobre superfícies de aço 316, no qual pode ocorrer corrosão. O aço 316 foi caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e as camadas depositadas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e polarização potenciodinâmica. As camadas depositadas se mostraram regulares e uniformes ao longo da superfície dos discos de aço. Nos ensaios de polarização potenciodinâmica é possível notar que as superfícies revestidas com PPy dopado apresentaram melhor resultado na proteção anticorrosiva do metal. Comparando-se o filme de PPy dopado com ácido láurico e o dopado com SDS, o que apresentou melhor resultado foi quando dopado com SDS, evidenciado pelos parâmetros eletroquímicos. O revestimento poderá ter uma aplicação viável na área da corrosão e tratamento de superfícies.

**Palavras-chave:** polipirrol, revestimento, aço 316, corrosão.

## ABSTRACT

In the last years, conducting polymers have attracted much attention as advanced materials. The flexibility to change its conductivity has opened a field for various applications, representing an interesting alternative to conductive materials traditionally used. These polymers are synthesized by chemical, electrochemical and photo electrochemical. Among these methods, chemical synthesis is the most used industrially; it is the most advantageous enabling the production of large quantities of material and it is a relatively simple method. Currently, several studies done with polypyrrole (PPy) trying to promote the viability of some technological applications in various areas of science due to the combination of its electrical properties, mechanical properties, structural versatility, environmental and thermal stability, for being a polymer with good chemical stability, for having high conductivity compared to other materials and for having a relatively simple synthesis. Another advantage is the fact that it is easy to obtain and has low cost. The polypyrrole is presented as one of the most promising conducting polymer in coating for metals' protection against corrosion due to their properties. The protective film may act as a barrier, hindering the penetration of corrosive species such as molecular oxygen and aggressive ions. The use of appropriate methods of prevention and corrosion control provides not only the reduction of financial losses, but it also avoid the occurrence of personal injury, property and the environment. In this work, it was studied the chemical synthesis of PPy doped with lauric acid and also with sodium dodecyl sulfate (SDS). The objective was to obtain an anticorrosive coatings deposited on 316 steel surface, in which corrosion can occur. The 316 steel was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and the deposited layers were characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy (FT-IR) and potentiodynamic polarization. The deposited layers exhibit regular and uniform behavior along the surface of the steel discs. In potentiodynamic polarization tests it is possible to notice that the surfaces coated with doped PPy presented better result in protecting the metal against corrosion. Comparing the PPy film doped with lauric acid and that doped with SDS, which showed the best result was when it was doped with SDS, evidenced by electrochemical parameters. The coating may have a viable application in the field of corrosion and surface treatment.

**Keywords:** polypyrrole, coating, 316 steel, corrosion.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	5
1.1. Polímeros condutores .....	5
1.1.1. Características e propriedades .....	5
1.1.2. Dopagem.....	8
1.1.3. Síntese química.....	8
1.1.4. Aplicações .....	9
1.2. Polipirrol .....	10
1.2.1. Características e propriedades .....	11
1.2.2. Dopagem.....	11
1.2.3. Síntese química.....	12
1.2.4. Aplicações .....	13
1.3. Corrosão .....	13
1.3.1. Revestimento para a proteção contra a corrosão .....	14
1.4. Aços inoxidáveis austeníticos .....	15
1.4.1. Aço 316.....	16
1.4.2. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis .....	17
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
2.1. Sínteses de polipirrol sem dopante.....	18
2.2. Sínteses de polipirrol contendo ácido láurico .....	19
2.3. Sínteses de polipirrol contendo SDS.....	19
2.4. Caracterização dos filmes de polipirrol.....	19
2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	19
2.4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) .....	20
2.4.3. Espectroscopia de infravermelho.....	21
2.4.4. Polarização potenciodinâmica .....	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	22
3.1. Aço 316 .....	22
3.2. Polipirrol sem dopante .....	24
3.3. Polipirrol contendo ácido láurico .....	25
3.4. Polipirrol contendo SDS .....	29
4. CONCLUSÃO .....	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	34

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Polímeros condutores

Polímeros eram conhecidos apenas por serem excelentes isolantes térmicos e elétricos. No entanto, nos últimos anos uma nova área de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir corrente elétrica. <sup>[1]</sup>

Por muito tempo, as tentativas para obtenção de um polímero condutor foram frustradas. Somente no início da década de 70, uma classe de polímeros foi preparada com significativa capacidade de conduzir eletricidade. A descoberta dos polímeros condutores teve início acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), um estudante de Shirakawa produziu um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. <sup>[2]</sup>

Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada. Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram incrementar ainda mais a condutividade do poliacetileno. Usando um novo catalisador e orientando o filme por estiramento, conseguiram, após dopagem, condutividade semelhante à do cobre metálico à temperatura ambiente ( $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ). A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. <sup>[2]</sup>

O interesse no poliacetileno foi diminuindo com o tempo, pois é muito pouco estável ao ambiente e reage rapidamente com o oxigênio do ar, oxidando-se <sup>[3]</sup>. Desde então, outros polímeros vêm sendo estudados, entre eles: poli-heterociclos de 5 membros como polipirrol, politiofeno, polifurano e poliaromáticos como polianilina e poli(p-fenileno). O surgimento do metal sintético abria novos horizontes à comunidade científica, que passou a investigar a síntese e as propriedades de outros polímeros. <sup>[4]</sup>

### 1.1.1. Características e propriedades

Os polímeros intrinsecamente condutores são materiais isolantes que podem ser dopados ao reagir com fortes agentes oxidantes ou redutores, ou por tratamento com ácidos

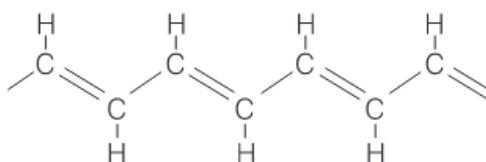
fortes. Este fenômeno de dopagem origina modificações químicas na rede polimérica, provocando drásticas mudanças nas propriedades físicas destes materiais.

Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados “metais sintéticos”.

Os polímeros condutores passam de isolantes a condutores pela adição de agentes de transferência de carga. Estes são chamados de “dopantes” em analogia aos semicondutores inorgânicos, e o seu uso acarreta em acentuada mudança nas propriedades finais dos polímeros. Ao controlar a quantidade e o tipo de dopante é possível modelar a condutividade do material. <sup>[5]</sup>

Também podem ser chamados de polímeros conjugados, pois são constituídos de cadeias de átomos de carbono com ligações duplas (C=C) alternadas com ligações simples (C-C), ou seja, ligações duplas conjugadas <sup>[6,7]</sup>.

**Figura 1:** Ligações simples e duplas alternadas.

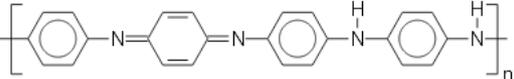
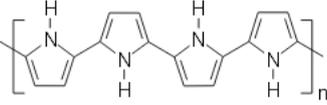
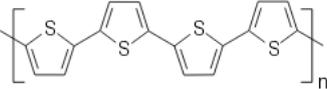
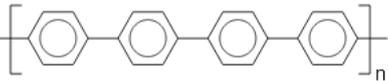
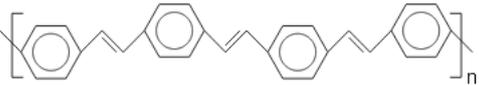


Fonte: Rocha-Filho <sup>[8]</sup>.

Cada ligação simples contém uma ligação “sigma” ( $\sigma$ ) que forma uma ligação química forte. Por outro lado, cada ligação dupla também contém uma ligação “pi” ( $\pi$ ) menos fortemente localizada e, por isso, mais fraca. Entretanto, não basta que o polímero tenha ligações duplas conjugadas. Para que ele se torne condutor elétrico, tem que ser perturbado, tanto por meio da remoção de seus elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução); este processo é conhecido como “dopagem”. <sup>[8]</sup>

São diversos os polímeros condutores; além do poliacetileno, os mais comuns são a polianilina, o polipirrol, o politiofeno, o poli(p-fenileno) e o poli(p-fenileno vinileno) <sup>[8]</sup>. Suas estruturas e respectivas condutividades podem ser observadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Estrutura dos principais polímeros condutores e suas condutividades.

Polímero condutor	Condutividade / S cm <sup>-1</sup>
 Poliacetileno	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup>
 Poliânilina	10 a 10 <sup>3</sup>
 Poli pirrol	600
 Poli tiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Fonte: Faez [2].

A característica mais importante dos polímeros eletricamente condutores não é somente a sua condutividade, mas, a possibilidade de variar rápido e reversivelmente o seu estado de oxidação e, conseqüentemente, a sua condutividade, desde níveis muito baixos (estados reduzidos) a níveis moderadamente altos (estados oxidados). [7]

Elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há inserção de contra-íons (dopantes) para balancear a carga [2]. Com modificações químicas apropriadas, os polímeros condutores podem exibir um intervalo de condutividade comparáveis à do cobre (10<sup>6</sup> S.cm<sup>-1</sup>) [9].

Devido às suas propriedades elétricas, ópticas e pelo seu potencial em aplicações tecnológicas, os polímeros condutores tornaram-se uma importante classe de materiais e estão sendo introduzidos em uma ampla gama de dispositivos que são flexíveis, de baixo custo, finos e leves em comparação com seus análogos tradicionais. [10]

### 1.1.2. Dopagem

A condutividade de um polímero pode ser aumentada muitas vezes pelo processo de dopagem, utilizando substituintes que podem ser agentes oxidantes ou redutores, ou ainda radicais doadores ou aceptores de elétrons. <sup>[11]</sup>

Apesar da dopagem nos polímeros condutores receber a mesma nomenclatura dos semicondutores inorgânicos, seu mecanismo ocorre de forma diferenciada. No caso dos polímeros, os dopantes não passam a fazer parte da estrutura, mas são inseridos entre as cadeias poliméricas, podendo ser removidos através da aplicação de um potencial elétrico; e este é o motivo da dopagem em polímeros poder ser um processo reversível. <sup>[12]</sup>

Os processos de dopagem e desdopagem, os quais induzem a transição entre os estados isolantes e condutores, são reações de oxirredução envolvendo o transporte de íons para dentro e para fora da matriz polimérica, este processo é reversível e geralmente não provoca qualquer degradação no polímero. <sup>[13]</sup>

Os agentes dopantes podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que podem facilmente formar íons, dopantes orgânicos e poliméricos. A natureza do dopante tem papel importante na estabilidade e condutividade dos polímeros condutores, desta forma a estrutura eletrônica e morfologia do polímero dependem não só do método de síntese que determina a pureza e a linearidade da cadeia principal, mas também do processo de dopagem (natureza do dopante e nível de dopagem) <sup>[14, 15]</sup>.

### 1.1.3. Síntese química

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por três métodos de polimerização: química, eletroquímica e fotoeletroquímica. Dentre estes métodos, a síntese química é a mais utilizada e industrialmente é a mais vantajosa por possibilitar a produção de grandes quantidades de material. Algumas rotas de síntese são muito simples e podem ser adaptadas para escala piloto ou industrial como, por exemplo, poli(p-fenilvinileno), polipirrol e polianilina. <sup>[2]</sup>

Na polimerização química, um agente oxidante é introduzido no meio reacional provocando a formação do cátion radical. A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero. <sup>[9]</sup>

As sínteses da polianilina e do polipirrol podem ser realizadas de maneiras semelhantes sob a ação de um agente oxidante. <sup>[2]</sup>

#### 1.1.4. Aplicações

A possibilidade de transformar estes sistemas de isolantes para condutores e a flexibilidade de mudar a sua condutividade abriram um campo para aplicações diversas, representando uma alternativa interessante aos materiais condutores tradicionalmente utilizados <sup>[1]</sup>.

Pode-se encontrar uma ampla gama de trabalhos relacionados ao avanço tecnológico dos polímeros condutores e a suas aplicações. Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) foram estudados para utilização como diodos emissores de luz, bio-sensores, sensores de gás, membranas biomédicas, atuadores, baterias, supercapacitores, sensores eletroquímicos, células solares, janelas inteligentes, componentes em dispositivos ópticos e eletrônicos, blindagem eletromagnética, absorção de ondas na faixa de micro-ondas, revestimento de pinturas para proteção anticorrosão, sensores químicos, colas condutoras, filmes para dissipação da carga elétrica, etc. <sup>[1, 5, 16]</sup>

Algumas de suas aplicações, e seus respectivos fenômenos necessários e usos são representados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Algumas aplicações, fenômenos necessários e usos de polímeros condutores.

<b>Aplicação</b>	<b>Fenômeno</b>	<b>Uso</b>
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrocromáticos	Variação de cor com aplicação potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestético	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção de carga estática	Tintas
Células solares	Proteção contra corrosão	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Marinha, aeronáutica e telecomunicações

Fonte: Faez <sup>[2]</sup>.

Os primeiros relatos sobre a proteção contra corrosão de metais pelos PICs foram apresentadas por Mengoli et al. e Deberry, que estudaram o comportamento da polianilina

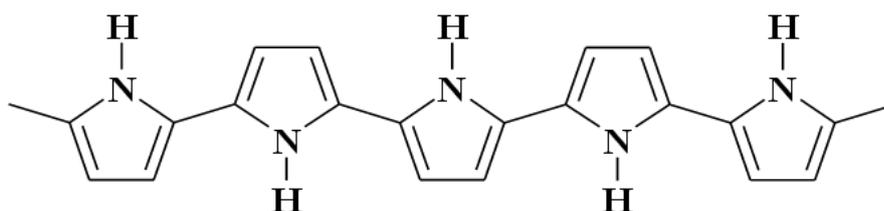
eletrodepositada em aço. Desde então, um grande número de estudos com foco principalmente no polipirrol e na polianilina foram realizados. [16]

## 1.2. Polipirrol

Nos últimos anos, polímeros condutores intrínsecos com ligações duplas conjugadas têm atraído muita atenção como materiais avançados. Entre os polímeros condutores, polipirrol (PPy) é especialmente promissor para aplicações comerciais devido à sua alta condutividade, estabilidade química, facilidade de síntese e possibilidade de mudança das propriedades físicas e eletroquímicas. [17, 18]

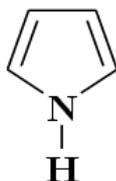
O polipirrol (Figura 2) é um polímero orgânico formado a partir da polimerização dos monômeros de pirrol (Figura 3), composto orgânico aromático ( $C_4H_4NH$ ). Pode ser facilmente preparado por polimerização por oxidação química ou eletroquímica. [17]

**Figura 2:** Representação esquemática do polipirrol (forma neutra).



Fonte: Silva [19].

**Figura 3:** Representação da estrutura química do monômero pirrol.



Fonte: Silva [19].

O polipirrol (PPy) foi sintetizado pela primeira vez em 1916 pela oxidação do pirrol em água oxigenada ( $H_2O_2$ ), originando um pó amorfo chamado “pirrol black”. Em 1968, foi sintetizado, eletroquimicamente, pelo físico nuclear francês Attílio Dall'olio em solução de ácido sulfúrico. Porém, somente em 1979 os filmes de PPy crescidos eletroquimicamente pelo americano A. F. Diaz receberam certa atenção devido a obtenção de melhores condutividades, aderência ao substrato e estabilidade.

Em 1973 o químico italiano Gian Piero Gardini foi o primeiro a obter o PPy pela síntese química. Para os dois estudos foi obtido como produto final PPy em forma de pó preto insolúvel e infusível devido as interações inter e intramolecular e também a formação de ligações cruzadas. [20]

### 1.2.1. Características e propriedades do polipirrol

O polipirrol não tem cor, torna-se escuro quando entra em contato com o ar e por vezes chega até a formar uma resina escura. Pode conservar-se sob refrigeração. O polipirrol é solúvel em álcool, benzeno e em éter etílico; é pouco solúvel em água e em compostos alcalinos aquosos. [18]

Atualmente vários estudos são realizados com PPy na tentativa de viabilizar algumas aplicações tecnológicas em diversas áreas da ciência, devido à combinação de suas propriedades elétricas, propriedades mecânicas, versatilidade estrutural, estabilidade ambiental e térmica, por ser um polímero com boa estabilidade química, por apresentar alta condutividade comparada com outros materiais e por possuir uma síntese relativamente simples. [11, 18, 20]

É infusível e decompõe-se quando submetido a temperaturas entre 300 e 350°C. Outra vantagem é o fato de ser de fácil obtenção e ter baixos custos. As suas propriedades redox, óticas e elétricas tornam o polipirrol um bom candidato para diversas aplicações. [18]

O polipirrol contém átomos de azoto que contribuem para a sua condutividade. Possui uma condutividade na ordem de  $10 \text{ S.cm}^{-1}$ . Dados experimentais provam que a condutividade elétrica do polipirrol sintetizado com dopantes é, em média, 1000 vezes maior do que a condutividade do polipirrol sintetizado sem dopantes. [18]

### 1.2.3. Dopagem do polipirrol

Para que o PPy torne-se condutor é necessário que ele passe por processos reversíveis de remoção de elétrons (oxidação) ou inserção de elétrons (redução) do sistema conjugado. Esse processo de dopagem equivale a retirada de elétrons da banda de valência, na oxidação, ou a inserção de elétrons na banda de condução no processo de redução. [20]

Quanto maior o nível de dopagem do material maior será a condutividade elétrica resultante. No caso do PPy já obteve-se condutividade de até  $10^3 \text{ S.cm}^{-1}$  em amostras dopadas.

Alguns dos agentes oxidantes (dopantes) usados para o polipirrol são  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . [11]

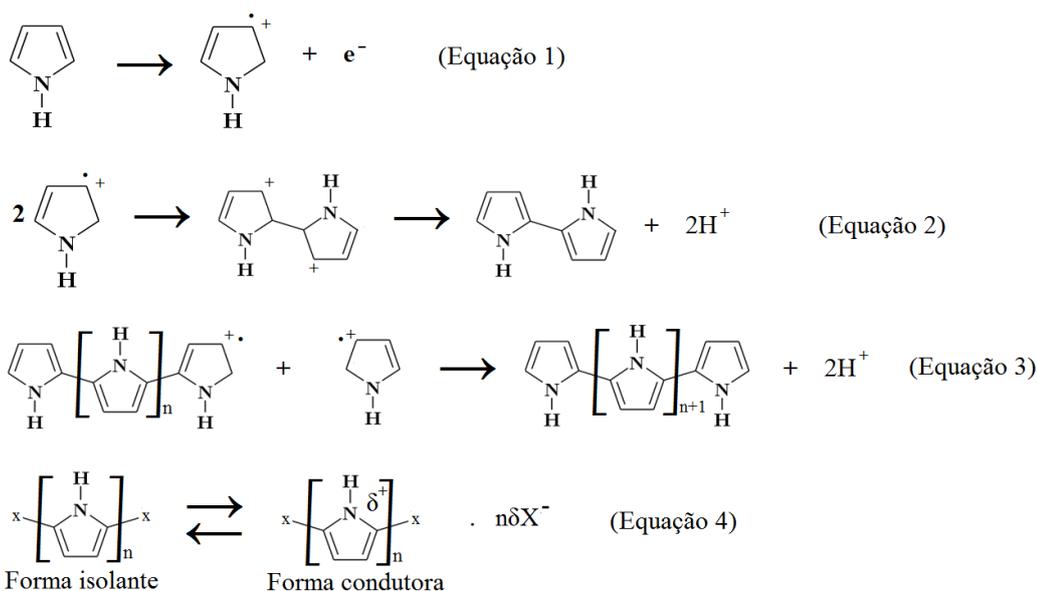
### 1.2.4. Síntese química do polipirrol

O polipirrol pode ser sintetizado por uma técnica de polimerização oxidativa química usando um monômero de pirrol. Numa síntese química temos uma substância oxidada que, neste caso é o pirrol e uma substância reduzida que pode ser  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . [11, 20]

O  $\text{FeCl}_3$  aquoso ou anidrido bem como outros sais de Ferro (III) e Cobre (II) são muito usados como oxidantes químicos. De maneira geral, a condutividade obtida através de processos químicos em solução ácida, utilizando  $\text{FeCl}_3$  como iniciador, está entre  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Também se utiliza o persulfato de amônio (APS) como agente iniciador para sintetizar PPy em solução ácida com 0,2 mol/L de HCl e já foram obtidas condutividades da ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  com razão molar de oxidante/monômero em torno de 1,25. [20]

A polimerização do PPy se inicia através da oxidação de um monômero de pirrol, o que leva à formação de um intermediário cátion-radical pirrol (Figura 4 - Equação 1). Na sequência há o acoplamento de dois cátion-radicais, e através de uma transferência de carga, ocorre a eliminação de dois prótons com a formação de um dímero neutro (Figura 4 - Equação 2). O dímero oxida-se mais facilmente que o monômero e assim é imediatamente convertido a um novo cátion-radical.

**Figura 4:** Oxidação do pirrol para formação de polipirrol.



Fonte: Bruce [21].

Dessa forma, sucessivamente, vão sendo formadas cadeias de oligômeros que por sua vez levam à formação do polipirrol que apresenta principalmente acoplamentos nas posições

2 e 5 (Figura 4 - Equação 3), havendo contudo, a possibilidade da formação de defeitos, com ligações nas posições 1 e 5. O processo de dopagem ocorre com a oxidação da cadeia polimérica, o que leva à formação de um polycation carregado que é balanceado pela entrada de um contra ânion dopante ( $X^-$ ),  $\sigma = 0,25$  a  $0,3$  (Figura 6 - Equação 4).

No caso do PPy, a forma oxidada é condutora, enquanto a forma reduzida é isolante <sup>[21]</sup>. O polipirrol quando oxidado torna-se preto.

### **1.2.5. Aplicações do polipirrol**

As características do polipirrol são propriedades chaves para o uso desses polímeros em diversos dispositivos eletroluminescentes, eletrocromicos, lasers, diodos, transistores, sensores de gás <sup>[11]</sup>. PPy muitas vezes pode ser usado como biossensores, micro atuadores, fios, revestimento anti eletrostática, capacitor eletrolítico sólido, janelas eletrocromicas, baterias poliméricas, dispositivos eletrônicos, membranas funcionais, revestimento anti corrosivo, entre outros. <sup>[17]</sup>

O polipirrol também se apresenta como um dos mais promissores polímeros condutores em revestimento para proteção dos metais contra a corrosão, devido à sua alta condutividade, estabilidade química, possibilidade de mudança das propriedades físicas e eletroquímicas e facilidade de síntese em meio aquoso. <sup>[18, 22]</sup>

Os filmes protetores podem agir como barreira, dificultando a penetração de espécies corrosivas como o oxigênio molecular e íons agressivos como  $H^+$  e  $Cl^-$ , ou oferece proteção anódica para a superfície metálica. <sup>[22]</sup>

### **1.3. Corrosão**

A corrosão é um problema que afeta diariamente a nossa sociedade, causando a degradação e a destruição de utensílios domésticos, aparelhos eletrônicos, automóveis, aviões e pontes, sistemas de geração e distribuição de energia, entre outros.

Em termos gerais, a corrosão pode ser definida como um processo resultante da ação do meio sobre um determinado material, causando a sua deterioração total, parcial, superficial ou estrutural por um ataque eletroquímico, químico ou eletrolítico <sup>[18]</sup>. De forma mais específica, segundo a ISO 8044-1986, corrosão é a “interação físico-química entre um metal e seu meio que resulta em alterações nas propriedades do metal e que pode, frequentemente, levar à perda de função do metal, do meio, ou do sistema técnico do qual fazem parte”. <sup>[23]</sup>

Os materiais não metálicos, como cerâmicos e polímeros, podem sofrer ataques químicos diretos, devido à ação de solventes ou outros agentes corrosivos. No entanto, a

maioria dos casos de corrosão deve-se ao ataque químico de metais por via eletroquímica <sup>[18]</sup>. Portanto, qualquer material feito de metal está sujeito a corrosão. <sup>[24]</sup>

A fim de reduzir os efeitos e, principalmente, os custos de corrosão, empresas, técnicos e a sociedade científica têm se dedicado ao desenvolvimento de tecnologias de combate à corrosão <sup>[25]</sup>. Os processos mais utilizados para a prevenção e controle da corrosão são a proteção catódica e anódica, os inibidores de corrosão e os revestimentos protetores. <sup>[18]</sup>

A proteção catódica de estruturas metálicas é baseada na injeção de corrente elétrica por meio de duas técnicas: a proteção por ânodos galvânicos (espontânea) e a proteção por corrente impressa (não espontânea). Enquanto que, a proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora nos materiais metálicos por aplicação de corrente anódica externa, causando a passivação do metal. Apesar de este método ser eficiente, apresenta aplicação restrita, pois necessita de condições específicas. <sup>[18]</sup>

Os inibidores de corrosão são substâncias inorgânicas ou orgânicas que, quando adicionadas ao meio corrosivo, objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam elas na fase gasosa, aquosa ou oleosa. Já os revestimentos protetores geralmente são aplicados sobre superfícies metálicas formando uma barreira entre o metal e o meio corrosivo e, conseqüentemente, impedindo ou minimizando o processo de corrosão. <sup>[18]</sup>

### **1.3.1. Revestimento para a proteção contra a corrosão**

Os revestimentos protetores têm sido bastante utilizados pela indústria na proteção à corrosão, devido à grande diversidade de materiais que podem ser empregados no recobrimento de metais e pela facilidade de aplicação dos mesmos além de propiciarem um efeito estético. <sup>[25]</sup>

Durante muitos anos, os sistemas de proteção contra a corrosão mais eficazes foram baseados na utilização de tratamentos de superfície rica em cromato e/ou iniciadores e pigmentos à base de cromatos <sup>[23]</sup>. Apesar do excelente desempenho desses revestimentos na proteção dos substratos metálicos, a restrição ao seu emprego vem crescendo em função do uso de compostos de cromo hexavalente na formação da camada, que são tóxicos e cancerígenos. <sup>[25]</sup>

A atual legislação imposta pelo REACH (Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos) proíbe o uso de cromo hexavalente em quase todos os setores, exceto a indústria aeroespacial. Prevê-se que, no futuro, mais pressão será colocado nesse setor

também. Decisões do REACH tem instigado a busca de revestimentos mais avançados e não-tóxicos para a proteção contra a corrosão. [23]

O uso de polímeros condutores como recobrimento protetor à corrosão de substratos metálicos é apontado, por muitos pesquisadores, como uma alternativa viável à substituição dos revestimentos de Cr(VI). [18]

Vários pesquisadores tem estudado o efeito do revestimento de polímeros condutores sintetizados em superfícies metálicas, tanto por sínteses químicas como eletroquímicas. Uma pesquisa de literatura revela que esses revestimentos são capazes de reduzir a taxa de corrosão nos metais. Os fatores mais importantes pelos quais um polímero condutor impede a corrosão de metais oxidáveis incluem a formação de uma barreira protetora, inibição pela adsorção das espécies orgânicas e a passivação anódica proveniente da transferência de carga dos polímeros condutores [26]. A efetiva proteção dos polímeros condutores contra a corrosão é alcançada quando esses estão na forma dopada e oxidada, que é a forma em que o polímero é condutor. [25]

Entre os polímeros condutores, polipirrol e polianilina tem alta condutividade eletrônica no seu estado oxidado, além disso, provou-se que eles dão alta proteção contra a corrosão de metais, como o aço. [26]

O polipirrol apresenta-se como um dos mais promissores desses polímeros, devido as suas propriedades já citadas. Estudos científicos comprovam que o PPy poderá ser utilizado, com resultados positivos, como revestimento anticorrosivo, uma vez que funciona como uma barreira contra a penetração de oxidantes e alguns ânions (como por exemplo, o Cl<sup>-</sup>), protegendo os metais. [18]

#### **1.4. Aços inoxidáveis austeníticos**

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas com teor mínimo de 10,5% de cromo, baixo teor de carbono, além da adição de outros elementos de liga, conforme as características que se desejam para aplicações específicas [27]. Os aços inoxidáveis são divididos em [28]:

a) Ferríticos: contendo 10,5-30% Cr e no máximo 0,12% C;

b) Martensíticos: com 12-17% Cr e 0,1-1% C;

c) Austeníticos: contendo 17-25% Cr e 8-20% Ni;

d) Dúplex: 18-28% Cr, 4,5-8% Ni e adições de Mo na faixa de 2,5-4% Mo, além de adições de N variando entre 0,16-0,18% N;

e) Endurecíveis por precipitação: podem ter matriz austenítica ou martensítica, com adições de Al, Cu, Ti, Mo, Nb e/ou N, C.

O presente trabalho teve como tema de estudo o aço inoxidável AISI (American Iron and Steel Institute) 316 que faz parte da classe dos austeníticos. Os aços inoxidáveis austeníticos fazem parte da maior classe dos inoxidáveis, cuja composição básica se resume a ferro-cromo-níquel. O nome que lhes foi atribuído se deve a estrutura austenítica à temperatura ambiente, ou seja, cúbica de face centrada (CFC). Em função da sua composição química, os aços austeníticos possuem excelentes propriedades, ou seja, são materiais de fácil fabricação, e sua excelente ductilidade e resistência à corrosão explicam o motivo pela qual são utilizados em variadas aplicações, desde temperaturas criogênicas até altas temperaturas [29, 30].

#### **1.4.1. Aço inoxidável 316**

É uma liga de aço composta por cromo-níquel-molibdênio, é não-temperável e não magnética. Apresenta resistência à oxidação até a temperatura de 875°C, porém a resistência à corrosão intergranular (ou intercrystalina) é garantida até a temperatura de 300°C [31].

Esta liga possui molibdênio em sua composição, o que aumenta a sua resistência mecânica e a resistência ao ataque corrosivo em meios clorados e não oxidantes. Ela é conformada a frio, mas exige maiores esforços de conformação do que os aços não ligados. Caracteriza-se por um coeficiente de dilatação térmica linear cerca de 50% superior ao dos aços para construção mecânica [31].

O aço inoxidável 316 tem boa soldabilidade, independentemente do processo utilizado. Para evitar a corrosão intergranular, a temperatura máxima de trabalho é de 200°C, e é necessário solubilizar os carbonetos precipitados durante a soldagem. Esta liga em estado recozido apresenta as seguintes propriedades mecânicas [31]:

- Limite de escoamento a 0,2 %: 294 N/mm<sup>2</sup>;
- Resistência à tração: 588 N / mm<sup>2</sup>;
- Alongamento: 40%;
- Estricção: 50%;
- Dureza Rockwel: 150 HB aproximadamente.

Este aço é utilizado para a constituição de estruturas que têm alta resistência à corrosão, tais como recipientes, válvulas, tubos, equipamentos hospitalares, peças para as indústrias; química, petrolífera, têxtil, alimentícia, etc. É utilizado em ambientes em que seja necessário o trabalho com substâncias corrosivas, tais como ácidos sulfurosos, ácidos sulfúricos, ácidos sulfurosos, banhos clorados, soluções alcalinas, soluções salinas etc. A composição química típica do aço AISI 316 é mostrada na Tabela 3 [31].

**Tabela 3:** Composição química (% em peso) do aço AISI 316

AISI	C máx.	Mn máx.	P máx.	S máx.	Si máx.	Ni	Cr	Mo
316	0,08	2,00	0,045	0,030	0,030	10,0-14,0	16,0-18,0	2,0-3,0

Fonte: Fernandes <sup>[31]</sup>.

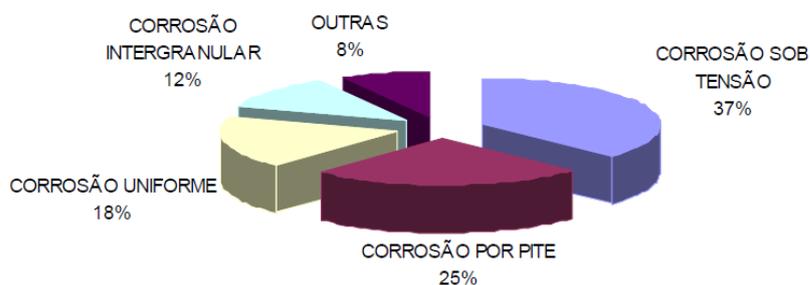
#### 1.4.2. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis

A corrosão é um ataque destrutivo ao material quando em contato com um determinado meio, e pode ser muito prejudicial causando grandes paradas de equipamentos, perdas de recursos, contaminação de produtos, redução de eficiência, alto custo de manutenção, além de colocar em perigo a segurança dos equipamentos. <sup>[32]</sup>

Estudos sobre corrosão são muito importantes principalmente quando se estuda aço inoxidável, pois existe uma ideia errada de que os mesmos não corroem independente do ambiente a que estão expostos. Estes estudos auxiliam na especificação correta de diferentes tipos de materiais em diferentes meios, além de auxiliar na sua manutenção, pois em muitos casos opta-se por conviver com a corrosão, que deve ser monitorada de tempos em tempos. <sup>[28]</sup>

Diferentes tipos de corrosão podem ser responsáveis por falhas nos diversos tipos de materiais. No caso dos aços inoxidáveis, as principais falhas causadas por corrosão ocorrem devido a problemas de corrosão sob tensão, por pite, uniforme e intergranular, conforme pode-se notar na distribuição percentual através do gráfico da Figura 5.

**Figura 5:** Principais tipos de falhas por corrosão em aços inoxidáveis em processos industriais químicos.



Fonte: Roberge <sup>[32]</sup>.

Convém notar que a maior porcentagem de falhas se deve a processos de corrosão sob tensão. Segundo Gentil (2011), uma vez que os aços inoxidáveis ferríticos são imunes a este tipo de corrosão, conclui-se que as falhas ocorridas foram predominantemente em aços inoxidáveis austeníticos. Só este fato, já sugere que o emprego de aços inoxidáveis ferríticos

levaria a um número menor destas falhas. Por sua vez, a corrosão por pite está em segundo lugar quanto ao número de falhas.

A quantidade máxima de carbono nos aços 304, 316 e 317 é de 0,08%. Quando esses materiais são submetidos a temperaturas entre 425 e 850°C, o carbono e o cromo se combinam e se precipitam como carboneto de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ).

Esta precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grão do material, o que provoca um empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes dos mesmos. O fenômeno é conhecido como sensitização e um material sensitizado (dependendo da intensidade da precipitação de carbonetos de cromo) pode ficar com quantidades de cromo em solução sólida, nas adjacências dos contornos de grão, tão baixas que essas regiões já não terão a habitual resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Os materiais sensitizados, quando estão em contato com determinados meios, em particular meios ácidos sofrerão corrosão. Como o empobrecimento do cromo ocorre nas adjacências dos contornos de grão, esse tipo de corrosão, que acaba destacando os grãos do material, é conhecida como corrosão intergranular. Os materiais sensitizados são também mais propensos à corrosão sob tensão, por pites e por frestas, por exemplo. <sup>[33, 34]</sup>

Com todas estas informações, é possível inferir que o aço 316 também está susceptível à corrosão e, portanto, devem ser tomadas as medidas para sua proteção. Portanto, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de uma camada anticorrosiva sobre superfícies de aço 316.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

As polimerizações foram realizadas a temperatura ambiente de 25°C utilizando o método de deposição *in situ*, tendo o pirrol como monômero. Os dopantes utilizados foram ácido láurico e dodecil sulfato de sódio (SDS) em etanol. O iniciador de polimerização foi o persulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Os discos de aço 316 utilizados foram polidos com lixas granulométricas de 220 e 360 mesh, pois em estudos anteriores verificou-se que este polimento é o ideal para adquirir a deposição sobre o substrato. Quanto menor o grau granulométrico do polimento, melhor a aderência, isso ocorre devido às ranhuras funcionarem como locais para a fixação do PPy.

### **2.1. Síntese de polipirrol sem dopante**

Preparou-se 50 mL de solução de pirrol 0,1 mol/L em meio aquoso. Também preparou-se 5 mL de uma solução de persulfato de amônio 0,2 mol/L em meio aquoso. Imergiram-se dois discos de aço 316 nesta solução concentrada de persulfato de amônio e, depois de 15

minutos, transferiu-se os discos para a solução contendo pirrol. Depois de 10 minutos, transferiu-se, como o auxílio de um conta-gotas, a solução de persulfato de amônio para a solução contendo os discos de aço 316, totalizando 55 mL. A mistura foi mantida em repouso por 5 dias, de acordo com trabalhos anteriores desenvolvidos do Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento (IP&D). Após este período, retiraram-se os discos de aço 316 da solução com o auxílio de uma pinça.

## **2.2. Sínteses de polipirrol contendo ácido láurico**

Preparou-se 50 mL de uma solução contendo pirrol 0,1 mol/L e ácido láurico 0,2 mol/L em etanol. Também preparou-se 5 mL de uma solução de persulfato de amônio 0,2 mol/L em meio aquoso. Como feito anteriormente, imergiu-se 2 discos de aço 316 nesta solução concentrada de persulfato de amônio e, depois de 15 minutos, transferiu-se os discos para a solução contendo pirrol e ácido láurico. Depois de 10 minutos, transferiu-se, como o auxílio de um conta-gotas, a solução de persulfato de amônio para a solução contendo os discos de aço 316, totalizando 55 mL. A mistura foi mantida em repouso por 5 dias. Após este período, retiraram-se os discos de aço 316 da solução com o auxílio de uma pinça.

## **2.3. Sínteses de polipirrol contendo SDS**

Preparou-se 50 mL de uma solução contendo pirrol 0,1 mol/L e SDS 0,2 mol/L em etanol. Também preparou-se 5 mL de uma solução de persulfato de amônio 0,2 mol/L em meio aquoso. Imergiu-se 2 discos de aço 316 nesta solução concentrada de persulfato de amônio e, depois de 15 minutos, transferiu-se os discos para a solução contendo pirrol e SDS. Depois 10 minutos, transferiu-se, como o auxílio de um conta-gotas, a solução de persulfato de amônio para a solução contendo os discos de aço 316, totalizando 55 mL. A mistura foi mantida em repouso por 5 dias. Após este período, retiraram-se os discos de aço 316 da solução com o auxílio de uma pinça.

## **2.4. Caracterização dos filmes de polipirrol**

Para a caracterização do aço 316 e dos filmes de PPy foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Espectroscopia de Infravermelho e polarização potenciodinâmica.

#### **2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica <sup>[35]</sup>.

As imagens de MEV foram utilizadas para analisar a homogeneidade, a dispersão, aglomerados e defeitos macroscópicos das amostras. O modelo do Microscópio Eletrônico de Varredura, utilizado para analisar as superfícies recobertas com os filmes de PPy, foi o Jeol JXA-840A. Os discos de aço 316, livres de umidade e limpos, foram colocados diretamente no equipamento, sem a necessidade de deposição de ouro, pois o polímero utilizado é um polímero condutor.

#### **2.4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

Apesar da Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X ser uma técnica espectroscópica, ela pode estar associada à Microscopia Eletrônica. Os microscópios eletrônicos em geral possuem equipamentos para microanálise, permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros, as quais (qualitativas e quantitativas) são obtidas pela detecção dos raios-X resultantes da interação entre o feixe primário e a amostra. <sup>[36]</sup>

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local. <sup>[37]</sup>

A análise qualitativa dos elementos contidos no aço 316 foram realizadas pelo EDS acoplado ao MEV. Desta forma, o preparo das amostras foi o mesmo utilizado para a análise de MEV.

### **2.4.3. Espectroscopia de infravermelho**

A Espectroscopia de Infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta análise pode ser usada para amostras das quais o material deve ser um composto ou contenha compostos ao invés de elementos puros. Ela se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, denominados de níveis vibracionais. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional. [38]

Existem dois tipos de espectrômetro: o dispersivo e o que utiliza Transformada de Fourier. A técnica utilizada foi Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR, pois os sinais/ruídos são melhores e o tempo de aquisição de espectros é mais rápido.

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para analisar o polímero obtido a fim de verificar a existência de bandas características de polipirrol e do dopante nos filmes. O modelo do espectrômetro utilizado para analisar as amostras de PPy foi o Espectrofotômetro Spectrum Spotlight 400 FT-IR da PerkinElmer utilizando UATR (Universal Attenuated Total Reflectance).

Para esta análise, colocou-se o polímero obtido no equipamento, quantidade suficiente para preenchimento do reservatório.

### **2.4.4. Polarização potenciodinâmica**

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo de prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material [39].

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização. Essa curva é obtida em uma lenta varredura linear de potencial para valores mais positivos. O potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução, o potencial a partir do qual se inicia o processo de corrosão metálica. [39]

O modelo do potenciostato utilizado para analisar as superfícies recobertas com os filmes de PPy, foi o MQPG-01 da Microquímica. Os ensaios de polarização foram conduzidos em solução aquosa de cloreto de sódio 0,1 mol/L a 10 mV/s aplicando-se o potencial de -1,5 a 2,0 V. Os testes foram realizados em uma célula eletrolítica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho (aço 316 com área exposta de 0,53 cm<sup>2</sup>); o eletrodo de referência (Ag / AgCl); e o eletrodo auxiliar (fio de platina).

Os parâmetros eletroquímicos, potenciais de corrosão e densidades de corrente de corrosão, foram obtidos através das curvas de Tafel por ensaios de polarização potenciodinâmica. Esses dados eletroquímicos permitem avaliar se o revestimento com a camada de polipirrol é realmente eficiente em proteger o aço contra a corrosão.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Aço 316

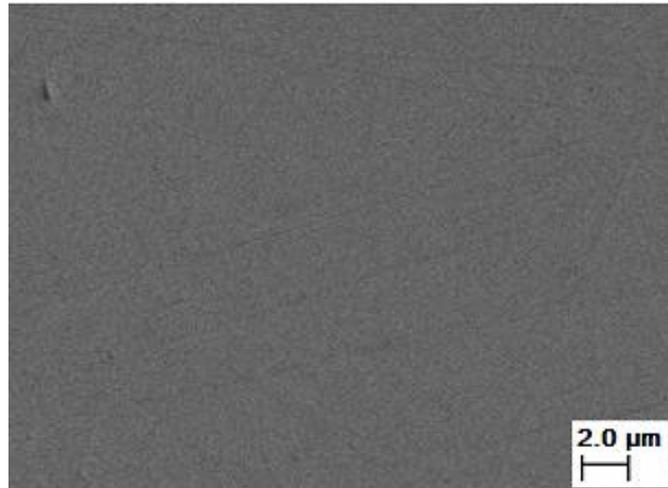
A Figura 6 apresenta o disco de aço 316 polido com lixas granulométricas de 220, 360, 400, 600, 800 e 1200 mesh e a Figura 7 apresenta a micrografia (MEV) da superfície deste disco de aço.

**Figura 6:** Disco de aço 316 polido



Fonte: O autor.

**Figura 7:** Micrografia da superfície de aço 316 polida

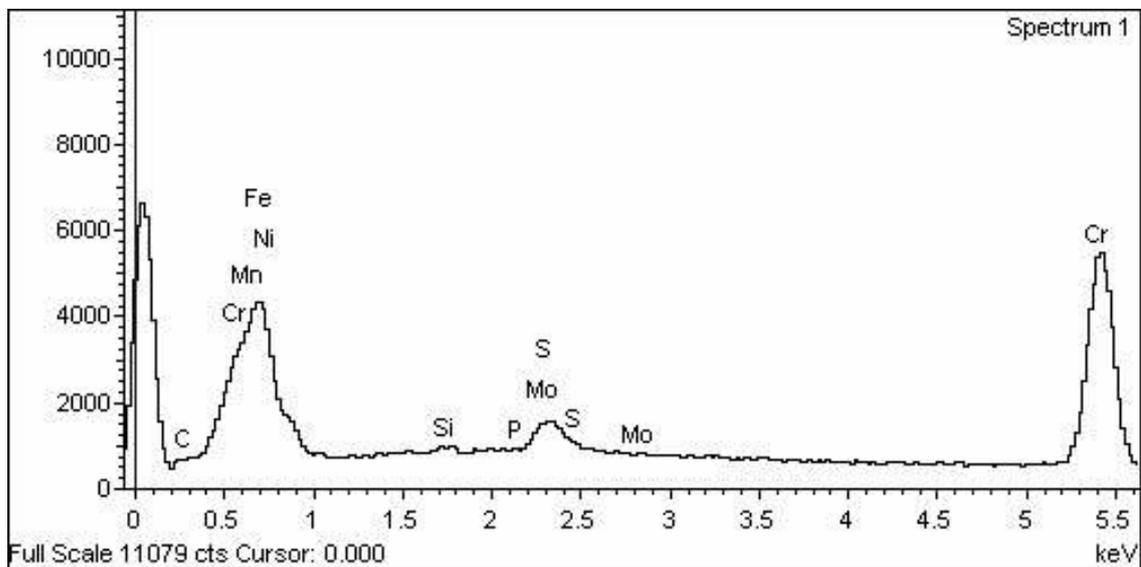


Fonte: O autor.

A superfície de aço apresenta-se uniforme, conforme a Figura 7, apenas com alguns pequenos defeitos de lixamento, devido ao fato de o procedimento ter sido feito manualmente.

A Figura 8 e a Tabela 4 mostram, respectivamente, a imagem obtida pelo EDS e as porcentagens em peso e atômica dos elementos do aço 316.

**Figura 8:** EDS do aço 316



Fonte: O autor.

**Tabela 4:** Porcentagens em peso e atômica dos elementos do aço 316

<b>Elemento</b>	<b>% Peso</b>	<b>% Atômica</b>
Fe	61,56	57,45
C	1,69	7,33
Mn	1,95	1,85
P	0,16	0,27
S	0,21	0,34
Si	0,34	0,64
Ni	13,70	12,16
Cr	18,39	18,43
Mo	2,84	1,54
Total:	100,84	100,00

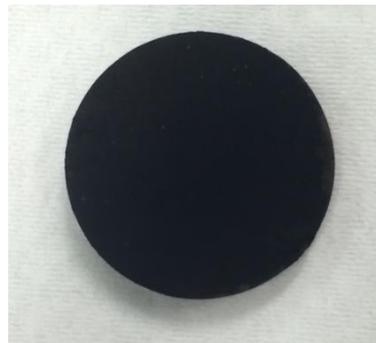
Fonte: O autor.

O resultado apresentado através do EDS comprova que a liga utilizada foi de aço 316, devido à presença de cromo, níquel e molibdênio que compõem este tipo de aço, com porcentagens em peso desses elementos coerentes com a literatura (Tabela 3).

### 3.2. Polipirrol sem dopante

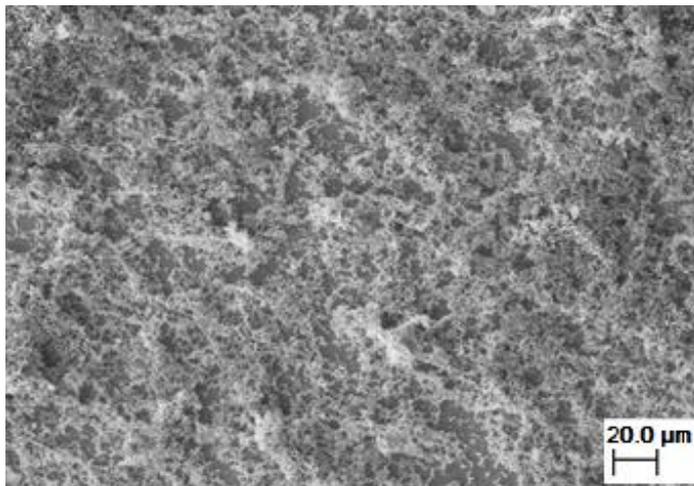
A Figura 9 apresenta o disco de aço recoberto com o filme de polipirrol sem a utilização de dopante. A Figura 10 apresenta a micrografia da superfície deste disco.

**Figura 9:** Disco de aço recoberto com PPy sem dopante



Fonte: O autor.

**Figura 10:** Micrografia da superfície de aço recoberta com camada de polipirrol desdopado



Fonte: O autor.

A camada depositada se mostrou uniforme, com poros ao longo da superfície, como é possível notar na Figura 10.

### **3.3. Polipirrol contendo ácido láurico**

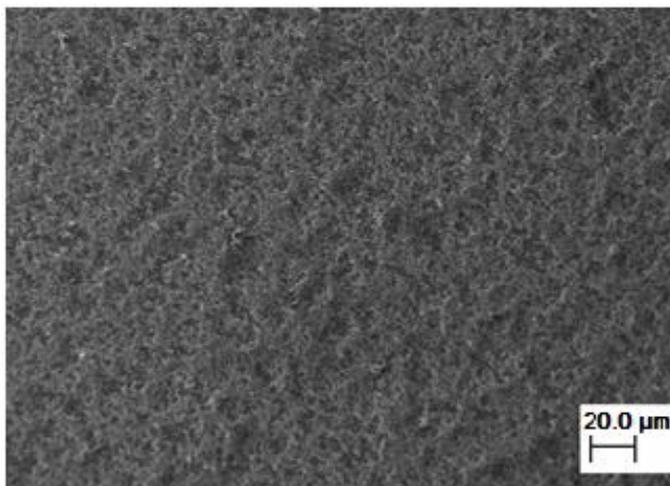
A Figura 11 apresenta o disco de aço recoberto com o filme de polipirrol contendo ácido láurico. A Figura 12 apresenta a micrografia da superfície do mesmo.

**Figura 11:** Disco de aço recoberto com PPy/ácido láurico



Fonte: O autor.

**Figura 12:** Micrografia da superfície de aço recoberta com camada de polipirrol dopado com ácido láurico

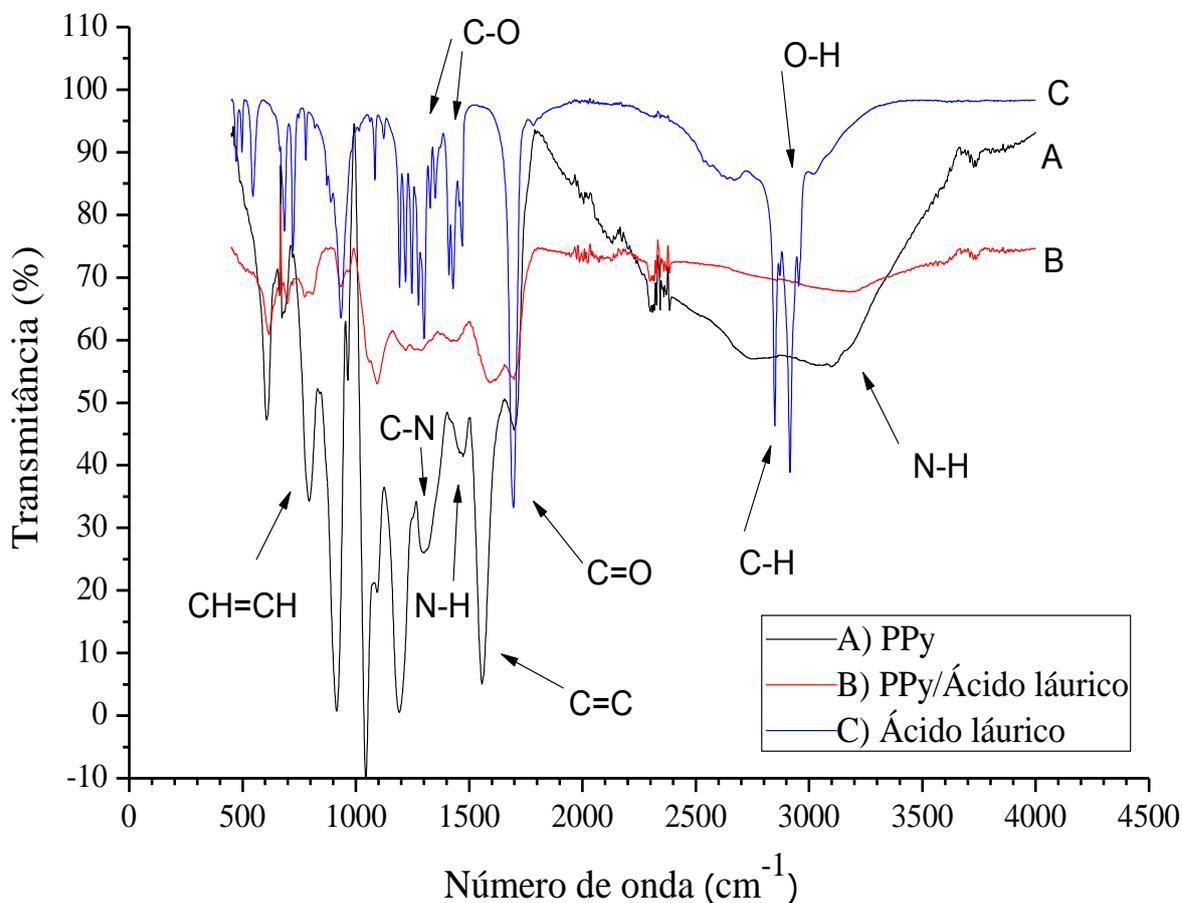


Fonte: O autor.

A camada depositada é regular, compacta e uniforme ao longo da superfície, conforme mostrado na Figura 12. A espessura é relativamente menor quando comparadas às outras metodologias de deposições químicas realizadas no Laboratório de Eletroquímica Orgânica – Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento (IP&D), por comparação visual <sup>[40]</sup>.

A Figura 13 apresenta os espectros de infravermelho das amostras do polipirrol (A), do polipirrol dopado com ácido láurico (B) e do ácido láurico (C).

**Figura 13:** Espectro de infravermelho do polipirrol (A), polipirrol dopado com ácido láurico (B) e somente ácido láurico (C)



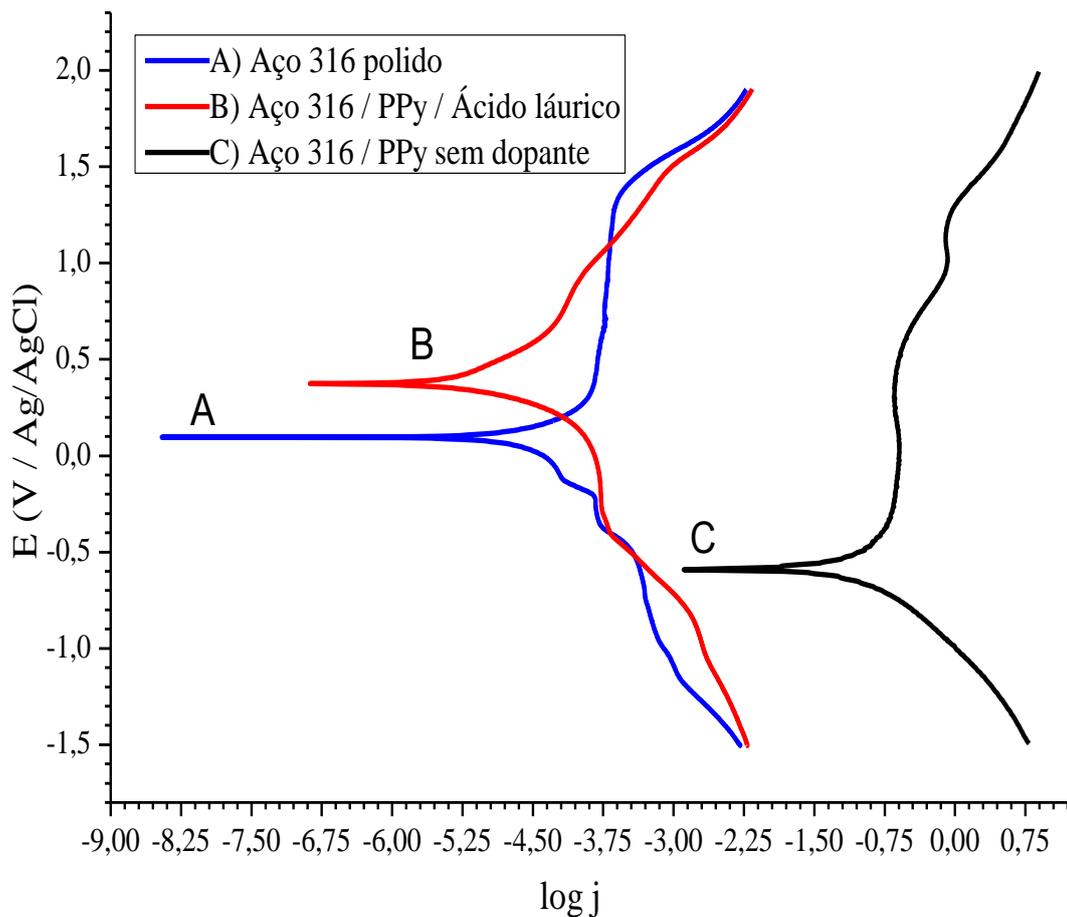
Fonte: O autor.

O polipirrol (Figura 13A), de fórmula estrutural  $(C_4H_5N)_n$ , analisado apresenta bandas em  $3120\text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $1610\text{ cm}^{-1}$  (C=C),  $1468\text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $1297\text{ cm}^{-1}$  (C-N),  $794\text{ cm}^{-1}$  (-CH=CH-). E o ácido láurico (Figura 13C), cuja fórmula estrutural é  $C_{12}H_{24}O_2$ , apresenta bandas em  $2960\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $2842\text{-}2917\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ ),  $1690\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1227\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$  (C-O),  $927\text{ cm}^{-1}$  (C-O).

A análise de infravermelho mostra indícios de que o polímero está dopado com ácido láurico. Na Figura 13B, o espectro de infravermelho do PPy dopado com ácido láurico apresenta duas bandas na região entre  $1570\text{ cm}^{-1}$  (C=C) e  $1690\text{ cm}^{-1}$  (C=O), características do polipirrol (Figura 13A) e do ácido láurico (Figura 13C), respectivamente. Observa-se também uma banda larga em  $3120\text{ cm}^{-1}$  (N-H) característica do polipirrol. Estes dados indicam que o polipirrol está dopado com ácido láurico.

A Figura 14 apresenta as curvas de Tafel obtidas da polarização das superfícies de aço apenas polida, recoberta com o filme de polipirrol dopado e recoberta com filme de polipirrol desdopado. As curvas de voltametria cíclica foram traçadas após a estabilização do sistema eletroquímico em potencial de circuito aberto.

**Figura 14:** Curvas de Tafel para as superfícies de aço apenas polida (A), recoberta com camada de PPy dopado com ácido láurico (B) e recoberta com PPy desdopado (C)



Fonte: O autor.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros eletroquímicos (densidade de corrente de corrosão e potenciais de corrosão), obtidos a partir das curvas de Tafel (Figura 14).

**Tabela 5:** Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de Tafel

<b>Superfície de aço 316</b>	<b><math>j_{\text{corr}}</math> (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (V)</b>
Sem revestimento	$4,897 \times 10^{-5}$	0,11
Recoberta com PPy sem dopante	$8,163 \times 10^{-2}$	-0,58
Recoberta com PPy dopado com ácido láurico	$3,802 \times 10^{-5}$	0,39

Fonte: O autor.

Através das curvas de Tafel e dos parâmetros eletroquímicos (Figura 14B e Tabela 5), observa-se um deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  (potencial de corrosão) para a direção positiva quando a superfície do aço está recoberta com polipirrol dopado, indicando que o polímero pode proteger o metal contra corrosão. A consideração de que a densidade de corrente de corrosão,  $j_{\text{corr}}$ , está diretamente relacionada à velocidade de corrosão do metal, permite deduzir que a superfície do aço recoberta com a camada depositada *in situ* apresenta melhor desempenho na proteção contra corrosão, pois o valor de  $j_{\text{corr}}$  é menor para a superfície revestida e dopada. Este fato indica que o polímero pode inibir a oxidação do metal.

No caso da superfície revestida com polipirrol sem dopante, Figura 14C, esta apresentou densidade de corrente de corrosão maior e potencial de corrosão menor comparada ao aço sem revestimento. Isso pode estar relacionada à porosidade do filme, que permite espécies corrosivas entrar em contato com o metal. Além disso, o fato de não estar dopado pode contribuir para uma *over* oxidação do filme, aumentando a densidade de corrente de corrosão e reduzindo o potencial em comparação às outras curvas. A camada de polipirrol desdopado é menos estável [40] e não protege o metal contra corrosão quando se utiliza o método de deposição desenvolvido neste trabalho.

### 3.4. Polipirrol contendo SDS

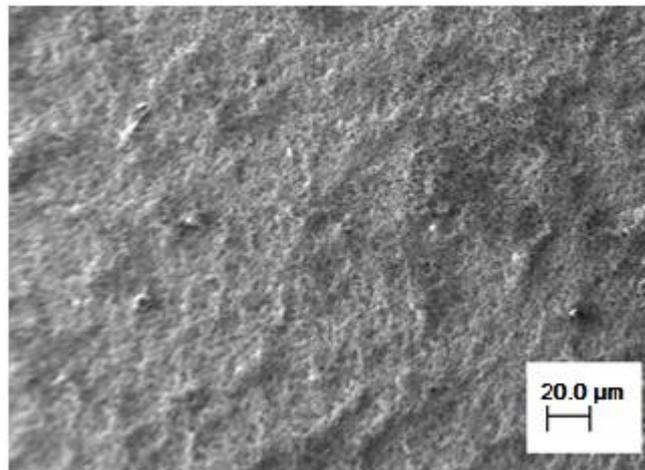
A Figura 15 apresenta os discos de aço recobertos com o polipirrol dopado com dodecilsulfato de sódio e a Figura 16 apresenta o resultado obtido da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o mesmo.

**Figura 15:** Disco de aço recoberto com PPy/SDS.



Fonte: O autor.

**Figura 16:** Micrografia da superfície de aço recoberta com camada de polipirrol contendo dodecilsulfato de sódio.

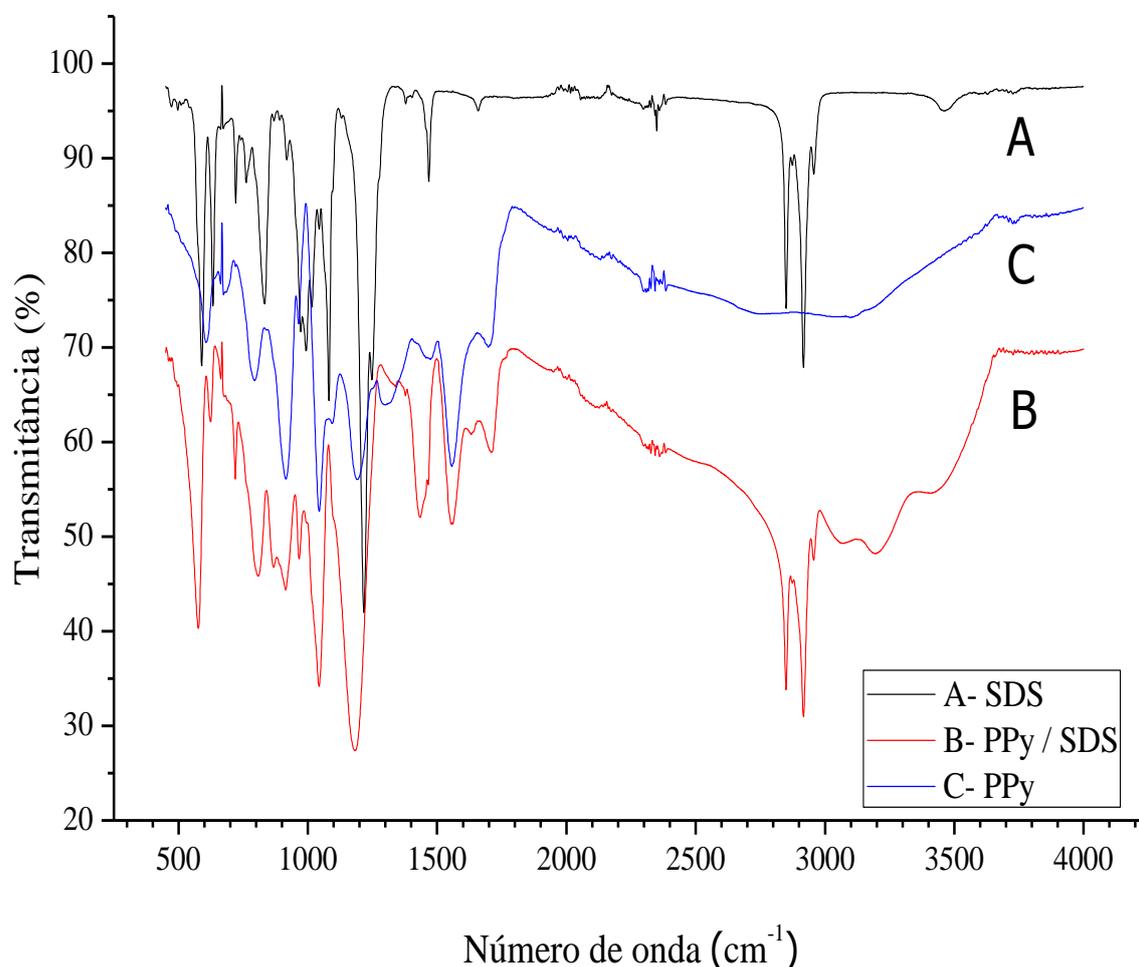


Fonte: O autor.

O método de deposição *in situ* mostrou-se interessante, já que o polímero é depositado diretamente sobre o metal durante a reação. Este método produziu camadas poliméricas uniformes e compactas.

A Figura 17 mostra o espectro de infravermelho da amostra contendo somente o dodecilsulfato de sódio (A), o polipirrol dopado com SDS (B) e somente o polipirrol (C).

**Figura 17:** Espectros de infravermelho do sal dodecilsulfato de sódio, SDS (A), do PPy dopado com SDS (B) e do PPy (C)



Fonte: O autor.

Através da análise de infravermelho foi possível verificar que o polipirrol foi dopado com o sal dodecilsulfato de sódio (SDS).

Na Figura 17A, o espectro do SDS, o qual possui fórmula estrutural  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ , apresenta as seguintes bandas de absorções no infravermelho: estiramento assimétrico do grupo  $(\text{CH}_3)\text{C-H}$  em  $2956\text{ cm}^{-1}$ , estiramento assimétrico do grupo  $(\text{CH}_2)\text{C-H}$  em  $2921\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $2852\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular assimétrico do grupo  $\text{CH}_3$  em  $1473\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $1388\text{ cm}^{-1}$ , estiramento simétrico do grupo  $\text{SO}$  em  $1067\text{ cm}^{-1}$ .

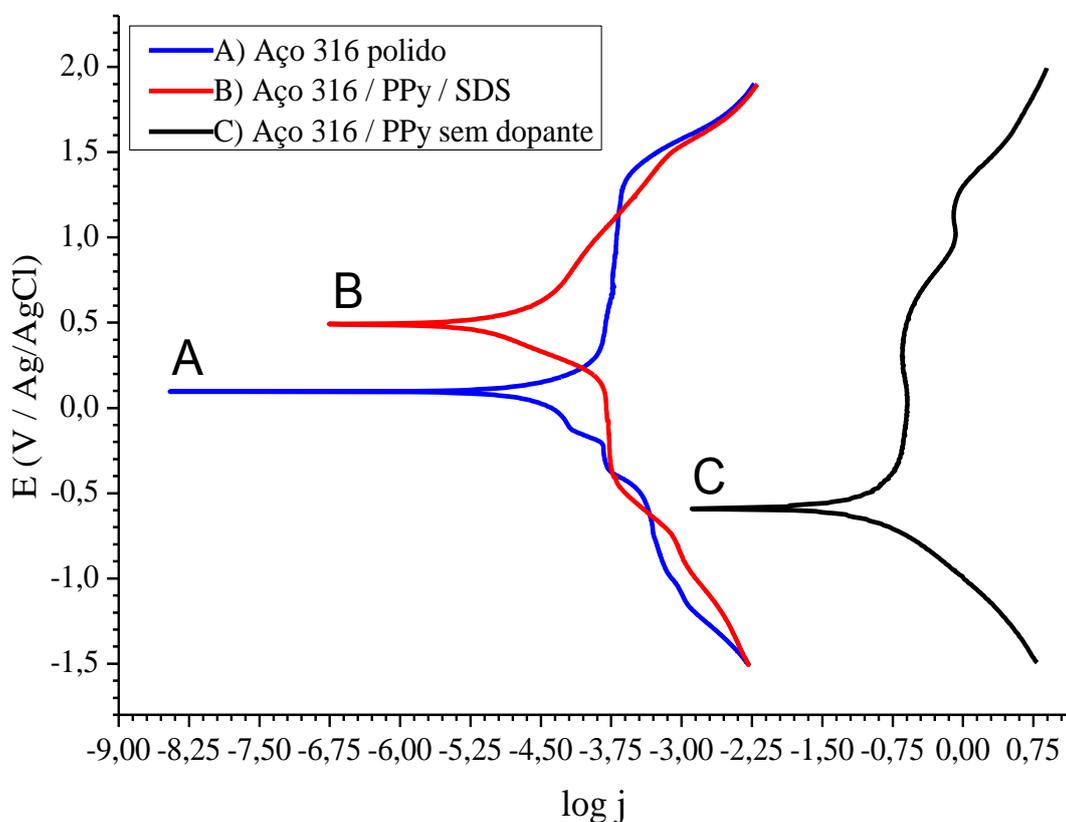
A Figura 17C apresenta o espectro de absorção do polipirrol:  $3200$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{N-H}$ ),  $1600$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{C=C}$  e  $\text{C=N}$ ),  $1559\text{ cm}^{-1}$  (fraca, estiramento  $\text{C=C}$ ),  $1453\text{ cm}^{-1}$  (forte, estiramento  $\text{C=N}$ ),  $966\text{ cm}^{-1}$  (fraca, deformação fora do plano  $\text{C-C}$ ).

A Figura 17B apresenta bandas de absorção no infravermelho do polipirrol dopado com SDS. Pode-se observar que o espectro possui bandas características do SDS: estiramento

assimétrico do grupo  $(\text{CH}_3)\text{C-H}$  em  $2956\text{ cm}^{-1}$ , estiramento assimétrico do grupo  $(\text{CH}_2)\text{C-H}$  em  $2921\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $2852\text{ cm}^{-1}$ , e também o estiramento do grupo N-H na região entre  $3600$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 18 apresenta as curvas de Tafel obtidas da polarização para as superfícies de aço apenas polida, recoberta com camada de polipirrol dopado com dodecilsulfato de sódio e recoberta com camada de polipirrol sem dopante. As curvas de voltametria cíclica foram traçadas após a estabilização do sistema eletroquímico em potencial de circuito aberto.

**Figura 18:** Curvas de Tafel para as superfícies de aço apenas polida (A), recoberta com camada de PPy dopado com SDS (B) e recoberta com PPy desdopado (C)



Fonte: O autor.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros eletroquímicos (densidades de corrente de corrosão  $(j_{\text{corr}})$  e potenciais de corrosão  $(E_{\text{corr}})$ ) obtidos a partir das curvas de Tafel mostradas na Figura 18.

**Tabela 6:** Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de Tafel

<b>Superfície de aço 316</b>	<b><math>j_{\text{corr}}</math> (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (V)</b>
Sem recobrimento	$4,897 \times 10^{-5}$	0,11
Recoberta com PPy sem dopante	$8,163 \times 10^{-2}$	-0,58
Recoberta com PPy dopado com SDS	$1,413 \times 10^{-5}$	0,49

Fonte: O autor.

Através das curvas de Tafel (Figura 18B) e dos parâmetros eletroquímicos (Tabela 6), foi observado o deslocamento do potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , para maior valor quando a superfície do aço está recoberta com polipirrol dopado, isto indica que o polímero possui um potencial de corrosão maior do que a superfície apenas polida. Corroborando este comportamento, observa-se que o valor da densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) é menor para a superfície revestida. Como este parâmetro está diretamente relacionado à velocidade de corrosão do metal, pode-se deduzir que a superfície do aço recoberta com a camada de polipirrol dopado com SDS apresenta melhor desempenho na proteção contra corrosão.

Estudos anteriores <sup>[40]</sup> mostraram que a camada de polipirrol desdopado é menos estável e protege menos em relação aos filmes dopados <sup>[41]</sup>, como é possível notar através dos parâmetros eletroquímicos obtidos (Figura 18C). Isso pode estar relacionado à porosidade do filme sem dopante em relação ao filme com dopante (Figura 18B). Defeitos no filme sem dopante (poros) e uma *over* oxidação do filme podem aumentar a densidade de corrente de corrosão e reduzir o potencial.

#### 4. CONCLUSÃO

Conclui-se que as superfícies de aço 316 podem ser facilmente recobertas com camadas de polipirrol utilizando o método químico, *in situ*, desenvolvido neste estudo. Foi possível obter camadas uniformes e homogêneas, tanto para o polipirrol dopado, quanto para o polipirrol desdopado. Observando apenas variações na porosidade e comportamento eletroquímico dos filmes.

Os parâmetros eletroquímicos mostraram que os revestimentos de polipirrol dopados foram mais eficientes na proteção do metal contra a corrosão em relação aos filmes contendo polipirrol desdopado. Pode-se inferir que o mesmo não protege o aço 316 contra corrosão, devido à menor estabilidade quando não está dopado e possibilidade de *over* oxidação.

Comparando-se o filme de polipirrol dopado com ácido láurico e o dopado com SDS, o que apresentou melhor resultado foi o dopado com SDS, evidenciado pelos parâmetros eletroquímicos. Estes filmes dopados poderão ter uma aplicação viável na área da corrosão e tratamento de superfícies. É necessário ressaltar que a modificação de parâmetros de síntese do filme bem como a técnica empregada provocam mudanças no comportamento eletroquímico e, certamente, o sistema requer mais estudos que possam esclarecer e melhorar o desempenho na proteção de metais contra corrosão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PADILLA, R. M. A. **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [2] FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M.-A. **Polímeros Condutores**. Química Nova na Escola, n. 11, 2000.
- [3] DE PAOLI, M.-A. **Plásticos inteligentes**. Química Nova na Escola, edição especial, p. 9-10, 2001.
- [4] ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M.-A. **Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais**. Química Nova, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.
- [5] SANTANA, A. T. **Polímeros condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores**. 2012. 34 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Tecnologia em Polímeros) – Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro. 2012.
- [6] AMADO, F. D. R.; SILVEIRA, C. C.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, A. **Estudo da Obtenção através de Síntese Eletroquímica de Poliaminonaftalenos e Poliaminoantracenos**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, n. 3, p. 244-248, 2008.
- [7] PENG, H.; ZHANG, L.; SOELLER, C.; TRAVAS-SEJDIC, J. **Conducting polymers for electrochemical DNA sensing**. Biomaterial, v. 30, n. 11, p. 2132-2148, 2009.
- [8] ROCHA-FILHO, R. C. **Polímeros condutores: descoberta e aplicações**. Química Nova na Escola, v. 11, p. 13-18, 2000.
- [9] MAIA, D. J.; DE PAOLLI, M.-A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**. Química Nova, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
- [10] ATWANI, O.; BARISTIRAN, C.; ERDEN, A.; SONMEZ, G. **A stable, low band gap electroactive polymer: Poly(4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole)**. Synthetic Metals, v. 158, n. 3-4, p. 83-89, 2008.
- [11] NOGUEIRA, F. A. R. **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.
- [12] MUNDSTEDT, H.; KOHLER, G.; MOHWALD, H.; NEAGLE, D.; BITTIN, R.; ELY, G.; MEISSNER, E. **Rechargeable polypyrrole/lithium cells**. Synthetic Metals, v. 18, n. 1-3, p. 259-264, 1987.
- [13] ARSLAN, A.; TURKARSLAN, O.; TANYELI, C.; TOPPARE, L. **Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole)**. Materials Chemistry and Physics, v. 104, n. 2-3, p. 410-416, 2007.

- [14] REYNOLDS, J. R.; MORTIMER R. J.; DYER, A. L. **Electrochromic organic and polymeric materials for display applications**. *Displays*, v. 27, n. 1, p. 2-18, 2006.
- [15] ZARBIN, A. J. G.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L. **Nanocomposites glass conductive polymers**. *Synthetic Metals*, v. 99, n. 3, p. 227-235, 1999.
- [16] ROHWERDER, M.; MICHALIK, A. **Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success?**. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 3, p. 1300-1313, 2007.
- [17] CHOUGULE, M. A.; PAWAR, S. G.; GODSE, P. R.; MULIK, R. N.; SEN, S.; PATIL, V. B. **Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films**. *Soft Nanoscience Letters*, v. 1, n. 1, p. 6-10, 2011.
- [18] TEIXEIRA, A. O.; ARAÚJO, A. N.; ALMEIDA, C. F.; ABREU, D. M.; OLIVEIRA, I. A.; MARTINS, J. E.; FONSECA, J. B. **Polímeros Condutores: Polipirrole**. 2014. 28 f. Dissertação (Mestrado Integrado de Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Portugal, 2014.
- [19] SILVA, A. O. **Materiais nanoestruturados baseados em polímeros condutores: estudo teórico/experimental da obtenção do material polipirrol com o 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona, PPy/[(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>DMIT]<sup>2-</sup>**. 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.
- [20] SANTIM, R. H. **Síntese e caracterização de polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão**. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.
- [21] BRUCE, P. G. **Solid State Electrochemistry. Volume 5 of Chemistry of Solid State Materials**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 4, p. 9-10, 1995.
- [22] AGUIAR, N. H. C.; LIU, A. L.; CHO, L. Y. **Eletrodeposição de polímeros condutores sobre superfícies de alumínio: um estudo comparativo**. In: XIV Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e X Encontro Latino Americano de Pós-Graduação da Universidade do Vale do Paraíba, 2010, São José dos Campos: UNIVAP, 2010. p. 1-3.
- [23] MONTEMOR, M. F. **Functional and smart coating for corrosion protection: A review of recent advances**. *Surface and Coatings Technology*, v. 258. p. 17-37. 2014.
- [24] SKOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L. ; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1997. 1120 p.
- [25] CASTAGNO, K. R. L. **Eletropolimerização de polipirrol sobre a liga de alumínio 1100**. 2007. 160 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [26] PANAHA, N. B.; DANAEE, I. **Study of the anticorrosive properties of polypyrrole/polyaniline bilayer via electrochemical techniques**. *Progress in Organic Coatings*, v. 68, n. 3, p. 214-218, 2010.
- [27] SUMAN, R. **Estudo da corrosão do aço inoxidável 316 em meio de água de refrigeração**. 31 f. Trabalho de Graduação (Tecnólogo em Processo Metalúrgico) – Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2010.
- [28] BOTTON, T. **Estudo comparativo da resistência à corrosão em meio ácido e em meio contendo cloretos dos aços inoxidáveis UNS S44400, UNS S30403 e UNS S31603, obtidos por laminação a quente**. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [29] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2.ed. New York, John Wiley. 1996. p. 1-4; p. 35-47; p.13-24; p. 367-372; p. 102-175; p. 79-92; p.360-387.
- [30] **STAINLESS STEELS** / Preface by L. Colombier, J. Hochmann; scientific editors P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger Les Editions de Physique Les Ullis, p. 25-591; p. 507-547; p. 551-591 , 1993.

- [31] FERNANDES, J. C. **Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.
- [32] ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York, McGraw-Hill, 2000. p. 1-54.
- [33] SILVA, D. W. S.; PERRENCELLE, R. **Análise da influência de corrosão do aço inoxidável 316L por hipoclorito de sódio no processo de assepsia externa de tubulações cervejeiras**. 2009. 12 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade do Vale do Paraíba - Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo - FEAU, São José dos Campos, 2009.
- [34] OLIVEIRA, L. A. **Influência do metal de adição na susceptibilidade à corrosão sob tensão de juntas soldadas dissimilares de aço inoxidável austenítico 316 e aço inoxidável dúplex 2304**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.
- [35] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras** – Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [36] PAREDES, Y. D. R. A. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos orgânicos de baixo peso molecular**. 2012. 211 f. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- [37] MORA, N. D. **Algumas técnicas de caracterização de materiais**. In: Capítulo 5 - Apostila de materiais elétricos. Foz do Iguaçu: UNIOESTE, 2010, p. 92-114.
- [38] FERREIRA, F. R. **Síntese, caracterização e aplicação biológica de hidroxiapatita: em presença de gelatina e associada a sulfato e gentamicina. 3 – Técnicas de caracterização: Espectroscopia de infravermelho**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.
- [39] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003, p. 87-146.
- [40] LIU, A. S.; XAVIER, T. H. A.; CINTRA, E. P.; CHO, L. Y. **Electrodeposition of Polypyrrole Films on 2024 Aluminum Alloy in Phosphoric Acid Solution**. Materials Science Forum, v. 775-776, p. 225-229, 2014.
- [41] LIU, A. S.; OLIVEIRA, M. A. S. **Corrosion control of aluminum surfaces by polypyrrole: influence of electrolyte**. Materials Research, v. 10, n. 2, p. 205-209, 2007.
- [42] GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011, 360 p.