

## Utilização de polímero condutor como revestimento protetor contra corrosão da liga de alumínio AA-2014 F

DOI: <https://doi.org/10.33871/23594381.2025.23.1.9316>

Álvaro Fontana<sup>1</sup>, Artur de Jesus Motheo<sup>2</sup>

**Resumo:** É grande o uso do alumínio em virtude de sua viabilidade técnica e econômica além da alta proteção frente à corrosão conferida pelo filme de óxido de alumínio formado em sua superfície. Neste trabalho foram realizadas deposições de filme de polianilina (PAni) sobre a liga de alumínio AA-2014F. Os experimentos de eletropolimerização foram realizados por voltametria cíclica e cronoamperometria a partir de soluções aquosas contendo ácido fosfórico e anilina. Para a caracterização dos filmes obtidos sobre as superfícies das ligas foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho. Os ensaios de corrosão foram realizados em meio agressivo ao alumínio, solução aquosa de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> por medidas de polarização potenciodinâmica. Os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas potenciodinâmica demonstram que os filmes obtidos protegem as ligas estudadas contra corrosão. Considerando-se o filme no estado desdopado, para a liga AA-2014F, houve um deslocamento no potencial de corrosão de 61,2 mV para valores mais positivos em relação a liga sem recobrimento. Os estudos de corrosão evidenciam que os filmes de PAni podem ser alternativas aos outros meios protetores utilizados contra corrosão.

**Palavras-chaves:** corrosão, polímero condutor, liga de alumínio.

### Use of conductive polymer as corrosion protector for AA-2014F aluminum alloy

**Abstract:** Aluminum is widely used due to its technical and economic advantages, as well as due to its high level of corrosion protection provided by the oxide film formed on the surface of the metal. In the current study deposition of polyaniline (PAni) on three different Al alloys (AA-2014 F) was studied. The electrodepositions were realized from aqueous solutions of either phosphoric acid that contained the aniline monomer, using the techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The films were characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM). To evaluate the resistance of the films under conditions aggressive to Al potentiodynamic polarization curves were performed in 0,6 mol L<sup>-1</sup> NaCl. Data obtained from the potentiodynamic polarization curves indicate that the films obtained protect the alloys studied against corrosion. Considering the film in the undoped form for the alloy AA-2014 F, there was a positive shift in the corrosion potential of 61.2 mV. The present study demonstrates that PAni films are alternatives to other protection methods.

**Keywords:** corrosion, conductive polymer, aluminum alloy

### Introdução

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na Terra, sendo o seu uso em grande expansão, devido a fatores econômicos e técnicos<sup>[1]</sup>. É facilmente reciclável, por isso este processo é bastante utilizado e muito mais barato que a sua extração, pois é muito reativo e difícil de ser extraído dos minérios que o contém. A bauxita, embora apresente algumas dificuldades, tais como, ponto de fusão elevado e baixa capacidade de condução de eletricidade, se apresenta como

<sup>1</sup> Universidade Estadual do Paraná – União da Vitória, Paraná, Brasil  
<https://orcid.org/0000-0001-7503-1002>

<sup>2</sup> Universidade de São Paulo – São Carlos, São Paulo, Brasil  
<https://orcid.org/0000-0001-5819-9516>

um minério viável comercialmente para a extração do alumínio. Apesar de ser encontrado em muitas argilas, rochas e outros minerais, a obtenção do alumínio dessas matérias-primas não apresenta uma viabilidade econômica comercial, quando comparadas com a bauxita<sup>[1]</sup>.

A bauxita é considerada como uma matéria-prima para a obtenção, pelo Processo Bayer, da alumina anidra pura ( $Al_2O_3$ ) que, por sua vez, ao ser submetida a uma redução eletrolítica pelo Processo Hall-Hércult, promove a formação do alumínio metálico<sup>[1]</sup>. Na Figura 1 é apresentada uma foto de minério da bauxita, que dá origem ao alumínio metálico.



Figura 1: Amostra da Bauxita - minério do qual é extraído o alumínio metálico

O alumínio tem a propriedade de resistir à oxidação contínua, porque quando a sua superfície é exposta à atmosfera, este reage com o oxigênio formando um filme de óxido de alumínio com alta aderência que impede a continua oxidação com taxas elevadas<sup>[2]</sup>.

No entanto o alumínio e suas ligas apresentam boa resistência frente à corrosão sob atmosferas de baixa agressividade, mas para uso industrial esse filme não proporciona longa proteção<sup>[2]</sup>. Consequentemente, medidas de proteção se tornam necessárias para atender as exigências do mercado quanto à vida útil do material.

Para obter materiais metálicos com alta durabilidade, estes são submetidos a processos de tratamento de superfície e industrialmente é muito utilizado o recobrimento com camadas de revestimento orgânico, principalmente tintas, cuja finalidade é promover maior resistência à corrosão. Entretanto, nenhuma dessas camadas é isenta de defeitos e totalmente impermeável, consequentemente o oxigênio, a umidade e outros contaminantes presentes na atmosfera, podem penetrar por esses defeitos e/ou porosidades da camada de tinta e atingir o substrato metálico criando condições para o início da corrosão. Uma vez iniciado, o processo de corrosão pode gerar delaminação e perda de aderência da tinta ao substrato<sup>[1,2]</sup>.

Usualmente os materiais metálicos são submetidos a processos de tratamento da superfície que particularmente são processos conhecidos como tratamentos de conversão, antes da pintura, com a finalidade de diminuir a degradação do sistema metal e revestimento. Estes processos podem atuar como promotores de adesão entre o substrato e a camada orgânica, assim como possuir a finalidade de promover uma inibição do mecanismo de oxidação do metal<sup>[2,3]</sup>. Entre os tratamentos de conversão mais efetivos para alumínio e suas ligas encontra-se a cromatização, mas neste processo o material metálico é tratado em soluções de ácido crômico, ocasionando à formação de uma camada de cromato que aumenta a resistência à corrosão do substrato e melhora a aderência entre substrato e o revestimento de tinta<sup>[2,3]</sup>. Porém, devido à alta toxicidade dos rejeitos deste processo, que consistem de compostos à base de cromo, e à necessidade de tratar estes rejeitos antes de sua destinação final, os processos de tratamento superficial com uso de diferentes materiais de menor impacto ambiental talvez possam se apresentar como substitutos potenciais para o processo de cromatização<sup>[2,3]</sup>.

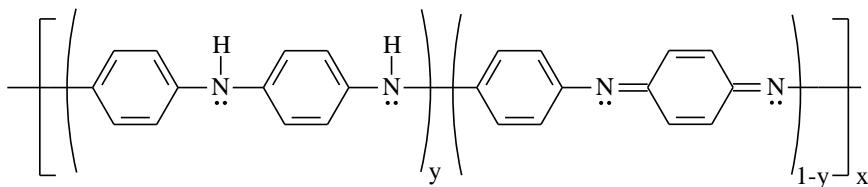
**Tabela I:** Composição nominal da liga estudada.

Liga	Cu	Mg	Zn	Mn	Cr	Si	Fe
<b>AA-2014</b>	3,9 – 5,0	0,2 – 0,8	0,3	0,4 – 1,2	0,1	1,0	0,7

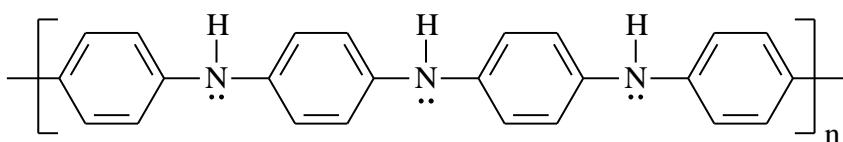
### **Polianilina**

O termo polianilina (PAni), empregado atualmente, se refere a uma família de polímeros consistindo de 1000 ou mais unidades repetitivas de p-fenilenoimina<sup>[3,4]</sup>, existindo em vários

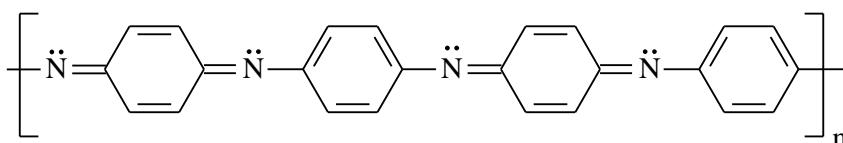
estados de oxidação com condutividade elétrica variando progressivamente de  $10^{-11}$  S/cm a mais de 10 S/cm<sup>[4]</sup>. As polianilinas constituem um grupo de polímeros cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral abaixo:



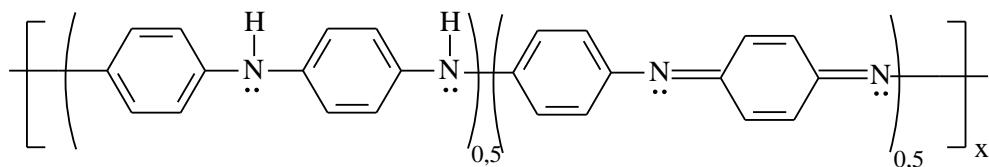
onde  $y$  corresponde à fração de unidades repetitivas reduzidas e  $(1-y)$  a fração de unidades repetitivas oxidadas. O valor de  $y$  pode variar continuamente entre 0 e 1. Quando  $y$  assume o valor de 1, obtém-se o polímero completamente reduzido e apresentando apenas nitrogênio amina, esta forma é conhecida como *leucoesmeraldina* e é uma forma isolante.



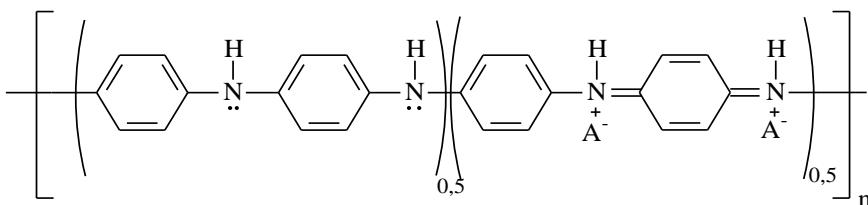
Quando  $y$  assume o valor zero o polímero obtido se apresenta completamente oxidado, contendo apenas nitrogênios iminas, a forma isolante é conhecida como *Pernigranilina*.



A pernigranilina pode ser protonada e formar o respectivo sal da base, sendo que este sal apresenta baixa condutividade. Para  $y = 0,5$ , o polímero é formado por quantidades iguais de grupos reduzidos (aminas) e grupos oxidados (iminas). O polímero formado é conhecido como *base esmeraldina*, também é isolante e tem a estrutura:



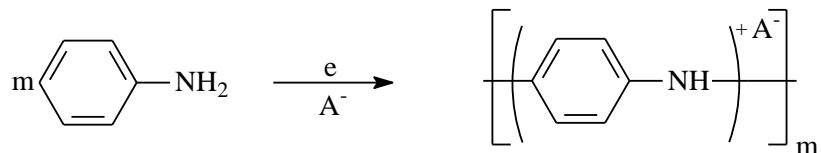
Quando a base esmeraldina está na presença de um doador de prótons, geralmente ácidos fortes, ela é protonada (oxidação interna do átomo de nitrogênio), preferencialmente nos grupamentos imina, pois estes grupos são mais básicos do que os grupos amina. A base esmeraldina protonada, conhecida como *sal esmeraldina* é a forma mais condutora da polianilina e possui a seguinte estrutura:



onde  $A^-$  é igual a um ânion (dopante ou contra-íon)<sup>[3-6]</sup>.

Os derivados da PAni podem ser preparados através da substituição dos átomos de hidrogênio nos anéis aromáticos ou dos nitrogênios nos grupos imina. A incorporação de grupos sulfônicos, por exemplo, pode ser realizada antes ou depois da polimerização e fornece a possibilidade de se obter polianilinas auto-protonadas e/ou solúveis em água<sup>[5]</sup>.

A forma mais conveniente de se produzir filmes de PAni recobrindo substratos metálicos, é a polimerização eletroquímica, na qual o metal para ser recoberto é utilizado como anodo em um meio eletrolítico contendo monômeros de anilina e eletrólito suporte. A equação a seguir demonstra a formação eletroquímica da PAni<sup>[3-6]</sup>.



A eletropolimerização da anilina para formar o polímero condutor polianilina ocorre em soluções ácidas devido a dois fatores: i) o monômero anilina é solúvel somente em soluções aquosas ácidas; a forma condutora da PAni ocorre em soluções aquosas ácidas, o polímero é dopado por protonação ou oxidação<sup>[6]</sup>.

Sabe-se que a morfologia, condutividade e outras propriedades da PAni dependem do contra-íon incorporado, do grau de cristalinidade e do procedimento de preparação<sup>[6]</sup>. Além disso, fatores como eletrólito suporte, pH, temperatura, e razão entre monômero e oxidante, conferem propriedades particulares a PAni. Os filmes da PAni obtidos através de síntese eletroquímica têm como principal vantagem a sua preparação diretamente sobre um substrato, eliminando assim processos de separação como os necessários quando se emprega a via química. As sínteses por via eletroquímica podem empregar diferentes técnicas, as quais podem ser classificadas em dois grandes grupos: potencióstáticas (voltametria cíclica e a potencial controlado) e galvanostáticas (corrente controlada)<sup>[3,6]</sup>.

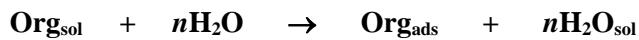
O emprego dessas técnicas por sua vez, necessita do controle de algumas variáveis que influenciam nas características dos filmes poliméricos: velocidade de varredura, intervalo de potencial e densidade de corrente<sup>[6]</sup>. As propriedades físicas e cinéticas da eletropolimerização dependem de parâmetros como: temperatura, natureza do eletrólito usado na síntese, velocidade de varredura do potencial para o crescimento do polímero<sup>[6]</sup>.

## Fundamentação teórica

### Polianilina Como Revestimento Protetor Contra Corrosão

Os processos de corrosão do metal podem ser controlados por diferentes métodos: os de modificação do meio corrosivo ou do metal e por uso de agentes protetores. No último caso, os agentes protetores atuam como inibidores ou uma barreira de proteção à corrosão e podem ser tanto uma substância simples quanto uma mistura que, quando presente na superfície metálica oxidável em concentração específica, pode reduzir ou eliminar o processo de corrosão. Os inibidores mais efetivos são os compostos orgânicos que tem em sua estrutura molecular duplas ligações (ligações  $\pi$ )<sup>[2,6]</sup>.

A eficiência de um composto orgânico para atuar como um inibidor de corrosão é fortemente dependente de sua adsorção na superfície metálica (sua capacidade de remover água da superfície), o que pode ser representado pela seguinte equação<sup>[7]</sup>



As moléculas que adsorvem na superfície podem agir como efeito barreira e desse modo restringir as reações anódicas e/ou catódicas (reações de transferência de elétrons) diminuindo a velocidade do processo de corrosão<sup>[8]</sup>.

Várias formas da PAni têm sido exploradas para a proteção contra corrosão do alumínio e suas ligas, incluindo a forma de sal esmeraldina sobre a liga 2024-T3<sup>[8]</sup>, a forma de base esmeraldina sobre a liga 3003 e também sobre a liga 2024-T3<sup>[9]</sup> e formas

sulfonatadas auto dopadas. Epstein *et al.*<sup>[9]</sup> estudaram a proteção contra corrosão em ligas de alumínio 3003 e 2024 T3 por camadas de polianilinas nas formas sulfonadas auto-dopadas e base esmeraldina. As amostras de alumínio foram expostas a vários ambientes corrosivos, inclusive solução de NaCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Foi observada corrosão severa nas amostras não cobertas com as camadas de polianilinas enquanto que as amostras cobertas mostraram um baixo processo de corrosão. A PAni também foi usada sobre as ligas 6061 e 7075 com outros polímeros escolhidos para uma melhor adesão.

Um número de estudos tem indicado que o monômero anilina e seus derivados são efetivos inibidores de corrosão para o ferro e aço. Bouayed *et al.*<sup>[10]</sup> investigaram o efeito inibidor do monômero anilina sobre ferro. Kraljié *et al.*<sup>[11]</sup> estudaram o efeito das camadas de PAni sobre a corrosão de aço. As camadas de PAni foram eletrodepositadas sobre amostras de aço (13 e 4,44% Cr) usando ácidos fosfórico e sulfúrico como eletrólitos suporte. As propriedades protetoras das camadas de PAni foram investigadas pelo monitoramento do potencial de circuito aberto versus o tempo e por espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi demonstrado que, a PAni quando no estado oxidado sal de esmeraldina, protege o aço inoxidável da corrosão em soluções de ácido sulfúrico e fosfórico pelo estabelecimento de uma camada de óxido formada sobre a superfície do aço durante a polimerização da PAni prevenindo o processo de dissolução do metal<sup>[10,11]</sup>.

Talo *et al.*<sup>[10]</sup> também reportaram um deslocamento de +500 mV no potencial de corrosão sobre o aço inoxidável recoberto com PAni em comparação com a amostra sem recobrimento, entretanto, nesse caso, a PAni na forma de sal esmeraldina estava na forma de mistura com tinta epóxi. A alta resistência da tinta epóxi poderia causar um aparente aumento no  $E_{corr}$ , logo, esse efeito não pode ser atribuído somente à PAni.

Huerta *et al.*<sup>[11]</sup> depositaram filmes de PAni sobre a liga AA-2024-T3 a partir de soluções de ácido oxálico 0,5 Mol L<sup>-1</sup> contendo anilina 0,12 Mol L<sup>-1</sup>. O método utilizado para a deposição de filmes de proteção contra corrosão foi uma deposição galvanostática sucessiva de 500 segundos. Com este tipo de filme obtido, foi reportado, para o potencial de circuito aberto do metal protegido, um deslocamento de aproximadamente +650 mV em comparação a liga não protegida.

## Metodologia

### Tratamento prévio da liga de alumínio estudada

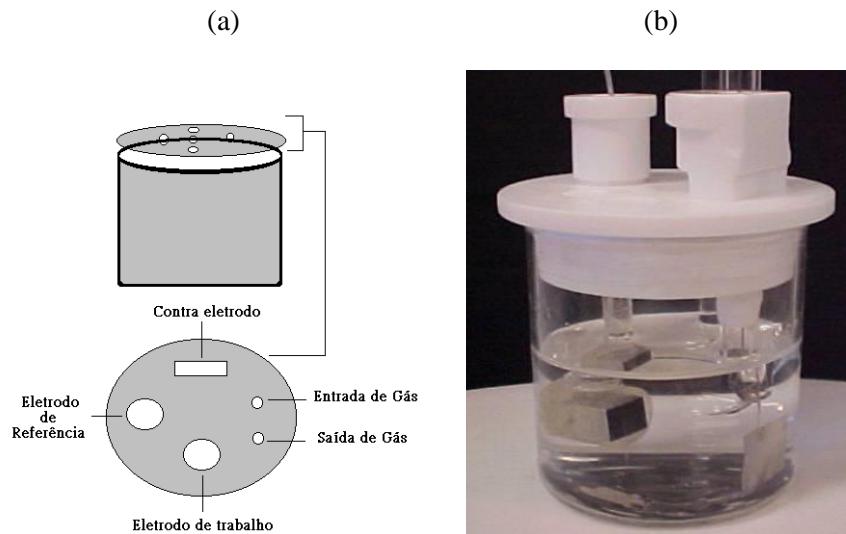
A liga de alumínio estudada foi cortada em disco de dimensão de 2,0 cm de diâmetro por 0,5 cm de espessura. Antes de todos os ensaios a amostra foi lixada mecanicamente nas granulometrias 120, 220, 320, 400, 600 e 1200. Após o lixamento com a lixa de granulometria 1200, o disco foi desengraxado em solução de álcool etílico em banho de ultrassom por cerca de 15 minutos.

### Células Eletroquímicas

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de célula eletroquímica. Uma delas para a realização da curva de polarização anódica e outra para o crescimento do filme e demais ensaios.

A Figura 2 mostra a célula eletroquímica de vidro (a), de formato cilíndrico utilizada para as curvas de polarização anódica, onde pode ser observado que a mesma possui um orifício lateral, no qual se tem o contato da superfície estudada com o meio eletroquímico, na utilização desta célula pode-se optar pelo orifício menor, com área de 0,2856 cm<sup>2</sup>, ou o orifício maior, relativo à área de 10,854 cm<sup>2</sup>. A célula eletroquímica (b) utilizada neste ensaio, que possui configuração de 3 eletrodos. O copo desta célula é constituído de vidro e sua tampa é confeccionada em PVC.

**Figura 2:** Célula eletroquímica utilizada na curva de polarização anódica.



O eletrodo de trabalho utilizado foi o disco da respectiva liga de alumínio, nas condições: não revestida e revestida com o filme polimérico. O contra-eletrodo utilizado foi uma chapa de platina de dimensões de 3,0 cm x 3,0 cm. O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos foi um eletrodo de calomelanos saturado (ECS).

A célula utilizada para os ensaios de deposição do filme polimérico e demais ensaios possui formato diferente da célula utilizada para a realização das curvas de polarização anódica. O eletrodo de trabalho utilizado foi embutido em resina cristal e tinha área exposta de 3,14 cm<sup>2</sup>, o eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelanos saturado, e o contra-eletrodo utilizado foi uma chapa de platina com área de 9,0 cm<sup>2</sup>.

#### **Caracterização da corrosão das ligas de alumínio.**

A caracterização do comportamento corrosivo das ligas foi realizada por curvas de polarização anódica. O intuito deste teste foi a obtenção dos parâmetros iniciais das amostras não revestidas para posterior comparação com as amostras revestidas com o filme de PAni. Após os ensaios de polarização anódica, realizados em meio de NaCl 0,6 Mol L<sup>-1</sup> utilizando-se a célula mostrada na Figura 2, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura para visualização das principais formas de ataque corrosivo ocasionadas às ligas estudadas.

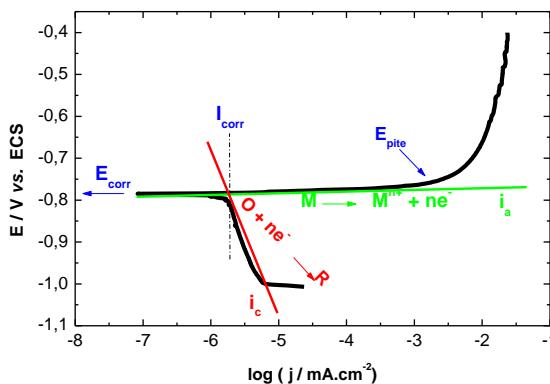
#### **Ensaios de Polarização Anódica**

As curvas de polarização anódica constituem-se numa lenta varredura linear de potenciais, partindo de um determinado valor na região catódica e seguindo para valores mais positivos. O comportamento corrosivo da maioria dos materiais pode ser investigado por curvas de polarização, pela obtenção dos valores referentes ao potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>), potencial de pite (E<sub>pit</sub>), densidade de corrente de corrosão (I<sub>corr</sub>), resistência a polarização (R<sub>p</sub>) e taxa de corrosão (TC). A curva experimental obtida utilizando este procedimento é denominada de curva de polarização potenciodinâmica ou quase-estacionária. A partir desse valor de potencial ocorre o processo de corrosão metálica<sup>[6-11]</sup>.

A Figura 3 mostra uma curva de polarização anódica com as principais informações que podem ser obtidas a partir dela. A equação 1.0 é uma relação matemática derivada da equação de Faraday, com a qual é possível relacionar a corrente de corrosão com a taxa de corrosão.

$$TC = \frac{M \cdot j_{corr}}{n \cdot F} \quad (1.0)$$

onde M é a massa molar do metal analisado, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday. Ou seja, pode-se relacionar a corrente de corrosão com a perda de massa por unidade de tempo e de área<sup>[9-11]</sup>.



**Figura3:** Exemplo de curva de polarização indicando as principais informações que podem ser obtidas.

A ocorrência de processos anódicos e catódicos simultâneos estabelecem as correntes catódica ( $i_c$ ) e anódica ( $i_a$ ) na superfície do metal. Há um valor de potencial no qual é atingido o equilíbrio entre estas reações, o qual é denominado de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e no qual, a taxa de oxidação do material é igual à taxa de redução. Neste estudo, as curvas de polarização anódica, foram obtidas por varreduras de potenciais realizadas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , desde  $400 \text{ mV}$  abaixo do potencial de circuito aberto, até o potencial fixo de  $400 \text{ mV}$ .

O registro destas curvas foi realizado com o auxílio de um potenciómetro/galvanostato EG&G PAR modelo 273A, acoplado a um microcomputador, utilizando o programa M352/252 (EG&G/PAR).

#### *Caracterização do filme polimérico.*

A caracterização do filme polimérico foi realizada por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), com o intuito de obter informações sobre o comportamento eletrônico do filme polimérico. Além desta técnica, foi utilizada também espectroscopia na região do infravermelho, para se obter confirmações sobre a composição do filme polimérico<sup>[12]</sup>.

#### *Espectroscopia de UV-Vis.*

Este tipo de espectroscopia fornece informações sobre o comportamento eletrônico de determinados materiais. Por exemplo, materiais com ligações que possuem elétrons  $\sigma$ , absorvem fôtons de energia elevada; já os elétrons  $\pi$  absorvem fôtons de baixa energia. Em alguns polímeros condutores, como a PAni e seus derivados, é possível observar uma mudança na configuração eletrônica do polímero quando este se encontra na presença de ácidos (agentes protonadores). Esta mudança consiste em uma diminuição das bandas na região de alta energia (baixos comprimentos de onda) e um aumento das bandas na região de baixa energia (altos comprimentos de onda). Foram realizadas espectroscopias de UV-Vis com os polímeros nos estados dopado (conforme depositados) e, desdopado (primeiramente imersos em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  por 24 horas). O equipamento utilizado para obtenção dos dados foi um espectrômetro de UV-Vis de marca Varian, modelo Cary 5G, a cubeta, confeccionada em quartzo e o caminho óptico percorrido de 1 cm<sup>[12,13]</sup>.

#### *Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)*

Este tipo de espectroscopia vibracional é bastante útil, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura do material analisado estando baseada nas transições de níveis de energia que resultam nas vibrações das ligações químicas das moléculas. Com uma radiação eletromagnética apropriada, ou seja, de comprimento de onda e energia relativos ao estado fundamental e ao primeiro estado excitado é possível estimular transições entre os níveis de energia vibracionais nas moléculas. Quando ocorrem estas interações o material absorve energia das radiações eletromagnéticas e é realizada uma detecção pela diferença entre a intensidade inicial e final da radiação. Desta forma, podem-se detectar os diversos tipos de ligações químicas que estão presentes em uma amostra<sup>[11-13]</sup>.

Os filmes poliméricos foram depositados sobre as de ligas de alumínio e secos sob vácuo dinâmico por mais de 24 horas, a fim de se obter uma completa secagem do polímero. Após a secagem o polímero foi cuidadosamente retirado da superfície da liga e misturado a brometo de potássio (KBr) para a confecção de pastilhas por prensagem.

## Resultados e Discussão

### Deposição do filme polimérico

Os filmes de PAni foram sintetizados sobre a liga estudada através de deposições potenciostáticas e voltametria cíclica. As deposições potenciostáticas foram realizadas a 1,5 V vs. ECS durante uma hora, a partir de dois meios distintos:

- ácido fosfórico 0,50 mol L<sup>-1</sup> e anilina 0,20 mol L<sup>-1</sup>

Estas deposições seguem um mesmo padrão: inicialmente há o carregamento da dupla camada, com um aumento brusco de corrente, seguido por um decréscimo de corrente relativo ao período de indução. Neste período não há a formação de PAni. Após estas etapas iniciais, ocorre o início da eletropolimerização da anilina, formando o filme de PAni sobre os eletrodos. Este estágio é evidenciado pelo aumento de corrente, gerado pela oxidação das moléculas de anilina. Quando a corrente atinge um patamar no qual se mantém estável, a taxa de eletropolimerização é constante.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

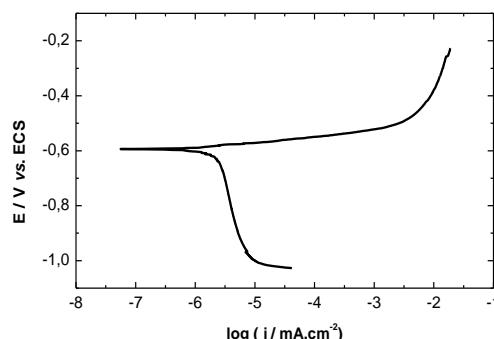
As microscopias das ligas recobertas com os filmes poliméricos foram registradas antes e após terem sido submetidas à polarização anódica.

### Curvas de polarização anódica para as ligas sem revestimento.

Foram obtidas curvas de polarização anódica para as amostras das ligas sem os revestimentos, a fim de se estabelecer os parâmetros iniciais referentes à corrosão destas ligas. As análises dos resultados foram separadas para cada liga.

## Resultados e Discussão

A curva na Figura 4 foi registrada tendo seus eletrodos imersos em solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> no intervalo de potencial de 0,4 V abaixo do potencial de circuito aberto, até 0,4 V acima do potencial de circuito aberto. Todos os potenciais estão relacionados ao eletrodo de referência de calomelanos saturado (ECS). A velocidade de varredura foi de 1 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 4:** Curva de polarização para a liga AA 2014 realizada em solução de NaCl 0,60 mol L<sup>-1</sup>, a velocidade de 1 mV s<sup>-1</sup>.

A Figura 4 mostra que a liga AA-2014 tem um comportamento de corrosão ativa apresentando, após atingir o potencial de corrosão, um aumento da densidade de corrente no sentido positivo da varredura de potenciais. Essa liga atingiu o potencial de corrosão em -0,594 V e seu potencial de pite em -0,531 V. O potencial de circuito aberto foi medido antes ( $E_{ica}$ , potencial inicial de circuito aberto) e após o ensaio ( $E_{fca}$ , potencial final de circuito aberto), o  $E_{fca}$  apresentou um valor de potencial mais ativo, sendo que o potencial de circuito aberto inicial era de  $E_{ica} = -0,625$  V e o final foi de  $E_{fca} = -0,775$  V, confirmando assim, a corrosão desta liga no

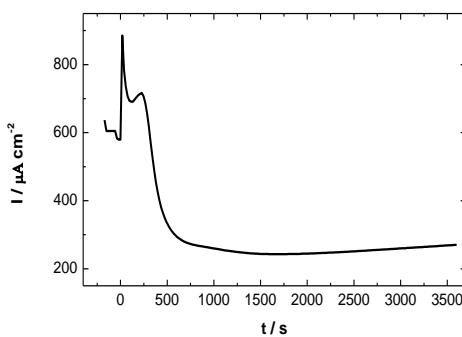
meio estudado. A corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) obtida pela extração das curvas de Tafel foi de  $2,022 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , sendo que com o auxílio do programa M352 foi calculada a taxa de corrosão (T.C.) de  $6,58 \cdot 10^{-3} \text{ mma}$ .

Esses resultados são similares aos apresentados por Ambat *et al* <sup>[14]</sup>, que realizaram estudos de polarização para esta mesma liga. Os autores afirmam que a reação de redução do oxigênio é a primeira reação catódica a ocorrer, seguida pelas reações de dissolução do alumínio. No trabalho desses autores, também é afirmado que a alta taxa de dissolução desta liga está relacionada com a presença de cobre, sendo este catódico com relação à matriz<sup>[14]</sup>.

### Deposição do Filme Polimérico por Cronoamperometria

A formação dos filmes poliméricos foi realizada sobre as liga de alumínio AA-2014. A deposição potencioscótica foi realizada a  $1,5 \text{ V}$  vs. ECS e a deposição por voltametria cíclica no intervalo de potencial de  $-0,665$  a  $1,80 \text{ V}$ . Os filmes foram formados a partir de: ácido fosfórico e anilina Deposição potencioscótica - liga AA-2014: solução de anilina na concentração de  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido fosfórico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Voltametria cíclica: - liga AA-2014 solução de anilina  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido fosfórico a  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores de potenciais utilizados para as deposições potencioscóticas e voltamétricas, assim como os das concentrações das soluções, foram aqueles em que os filmes se mostraram mais compactos e uniformes.

A curva da Figura 5 mostra o comportamento característico para a deposição de polianilina sobre alumínio. No início da deposição há um aumento de corrente devido ao carregamento da dupla camada, seguido por uma queda de corrente referente ao tempo de indução. Após a queda, a corrente atinge um patamar, no qual ocorre a oxidação das moléculas de anilina e obtém-se uma taxa constante de deposição de polianilina. O meio eletrolítico, no qual ocorre a polimerização, influencia no tempo de indução e no patamar de corrente obtido para a deposição do filme polimérico. Conroy *et al*<sup>[15]</sup> realizaram a deposição de PAni sobre alumínio puro a partir de soluções de ácido tolisílico e anilina, a um potencial de  $1,25 \text{ V}$ . Os autores também reportaram que o tempo de indução, que marca a priori a demora do início da formação do polímero sobre o substrato, depende do potencial aplicado e da concentração de monômero utilizada<sup>[15]</sup>.



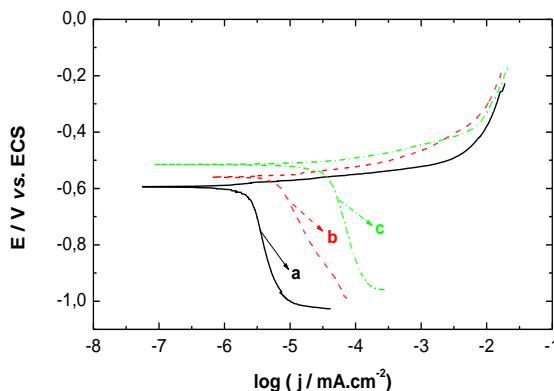
**Figura 5:** Curva de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-2014, a partir de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4 0,5 \text{ Mol L}^{-1}$  e anilina a  $0,2 \text{ Mol L}^{-1}$ .

### Curva de polarização anódica para a liga revestida.

Para a liga de alumínio será apresentada uma curva referente à liga sem revestimento, outra curva referente à liga com o revestimento dopado, e uma última referente à liga recoberta com o revestimento desdopado. O estado desdopado do filme polimérico foi obtido por imersão do filme dopado em solução de  $\text{NH}_4\text{OH} 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , durante 24 horas.

A Figura 6 mostra as curvas de polarização para esta liga recoberta com os filmes de PAni. Como é possível observar juntamente com os parâmetros da Tabela II, o estado de dopagem do filme influencia no comportamento corrosivo desta liga. Neste caso, o filme dopado oferece pouca proteção à corrosão da liga, pois o aumento do potencial de corrosão para valores mais nobres foi de  $0,023 \text{ V}$ , além disso, houve um aumento significativo da corrente de corrosão.

Por outro lado, em relação ao filme no estado desdopado o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres foi de 0,061V, evidenciando assim uma maior proteção. Os dados obtidos a partir destas curvas são apresentados na Tabela II.



**Figura 6:** Curva de polarização anódica para a liga AA-2014, a) sem revestimento com os filmes de PAni no estado b) dopado e c) desdopado, obtidos a partir de solução de  $H_3PO_4$  0,50 mol  $L^{-1}$  e Anilina 0,20 mol  $L^{-1}$ .

**Tabela II:** Dados de potencial de corrosão, corrente de corrosão, potencial de pite e taxa de corrosão para o filme dopado e desdopado formado a partir de  $H_3PO_4$  0,50 mol  $L^{-1}$  e anilina 0,20 mol  $L^{-1}$  sobre a liga AA-2014.

Liga AA-2014		$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{piti}$ (V)	T.C. (mma)
Sem revestimento		-0,5937	2,022	-0,5310	$6,58 \cdot 10^{-3}$
Ácido Fosfórico	Dopado	-0,5710	6,028	-0,4750	$19,63 \cdot 10^{-3}$
	Desdop.	-0,5325	62,39	-0,3810	$203,17 \cdot 10^{-3}$

Provavelmente, as variações nas características corrosivas estão relacionadas com a morfologia dos filmes no estado dopado e desdopado. O fato da corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) ser maior para as polarizações realizadas nas amostras revestidas com os filmes de PAni, deve estar relacionado com as características catalisadoras destes filmes. Epstein *et al.*<sup>[11]</sup> e Tallman *et al.*<sup>[8]</sup> sugerem que a PAni pode mediar as reações de redução do oxigênio na interface eletrólito/polímero e, segundo Conroy *et al.*<sup>[15]</sup>, a corrente de corrosão é dominada por estas altas correntes de redução, ocasionando o aumento na densidade de corrente de corrosão quando as amostras são recobertas com o filme de PAni.

Além disso, a  $I_{corr}$  gera uma grande variação na taxa de corrosão (T.C.) quando a liga é recoberta com o filme de PAni o que pode estar relacionado também com a dissolução do filme e não apenas com a dissolução do metal tendo em vista que o cálculo das taxas de corrosão leva em conta a corrente de corrosão e a massa molar do metal analisado<sup>[15]</sup>.

Os cálculos realizados com os filmes de PAni não utilizaram a massa molar do polímero. Este procedimento pode ter sido o precursor de taxas de corrosão elevadas.

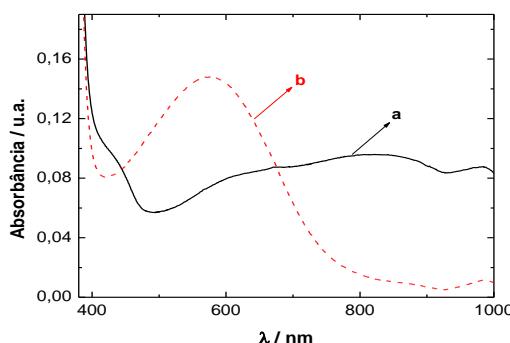
### Caracterização do filme polimérico

Os filmes formados sobre as ligas estudadas foram analisados quanto à sua composição por análises de espectroscopia na região do UV-Vis e do infravermelho. Para as análises de UV-Vis, os filmes foram formados sobre as ligas e, posteriormente, dissolvidos em N-metil pirrolidona (NMP). Para as análises de infravermelho, pequenas quantidades do filme foram cuidadosamente raspadas das superfícies das ligas, para a confecção das pastilhas.

### Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de Uv-Vis foram registrados para os filmes de PAni nos estados dopado e desdopado. O filme no estado desdopado foi obtido pela dissolução do mesmo em NMP, já o estado dopado foi obtido com o auxílio de uma gota de solução de ácido clorídrico HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>. A Figura 7 representa os espectros de Uv-Vis para o filme de PAni formado sobre a liga AA-2014 a partir de solução de ácido fosfórico.

É possível observar que ocorre uma mudança na configuração eletrônica do polímero quando este se encontra na presença de HCl (dopado). Esta mudança consiste em uma diminuição das bandas na região de altas energias (baixos comprimentos de onda) e um aumento nas bandas na região de baixas energias (altos comprimentos de onda)<sup>[3,11,15]</sup>.

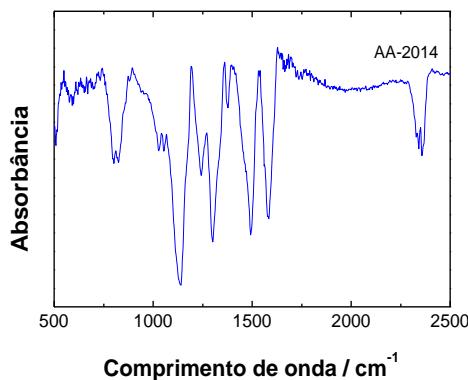


**Figura 7:** Espectros na região do UV-Vis para o filme de PAni a) dopado e b) desdopado, depositado sobre a liga AA-2014. Filme gerado a partir de solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e anilina por deposição potencioscótica a 1,5V vs. ECS.

No estado dopado o filme de PAni apresenta três bandas de absorção características: uma delas entre 320-360 nm, uma entre 400-420 nm, e outra entre 740 e 800 nm. A primeira destas bandas está relacionada com as transições dos elétrons  $\pi-\pi^*$  dos segmentos benzenóides, a segunda banda está relacionada com as transições envolvendo os radicais cátions formados a partir da dopagem; a terceira delas está relacionada com as transições dos transportadores de carga na cadeia polimérica<sup>[3,15]</sup>. No estado desdopado há a presença de uma banda na região de 650 nm, atribuída à transferência de carga entre os anéis quinóides e benzóides<sup>[11,13]</sup>.

#### **Espectroscopia na região do infravermelho**

As amostras dos filmes de PAni formados a partir de solução de ácido fosfórico e anilina, sobre as ligas, apresentam as bandas características dos espectros de polianilina. As principais bandas de absorção, assim como as vibrações correspondentes, estão apresentadas na Tabela II que apresenta os símbolos  $\phi$  e  $\gamma$  indicando vibrações fora do plano e  $\nu$  indicando estiramento das ligações correspondentes<sup>[13]</sup>. Na Figura 8 também existem dois picos fortes em 1250 e 1350 cm<sup>-1</sup> que são característicos de aminas aromáticas<sup>[13]</sup>.



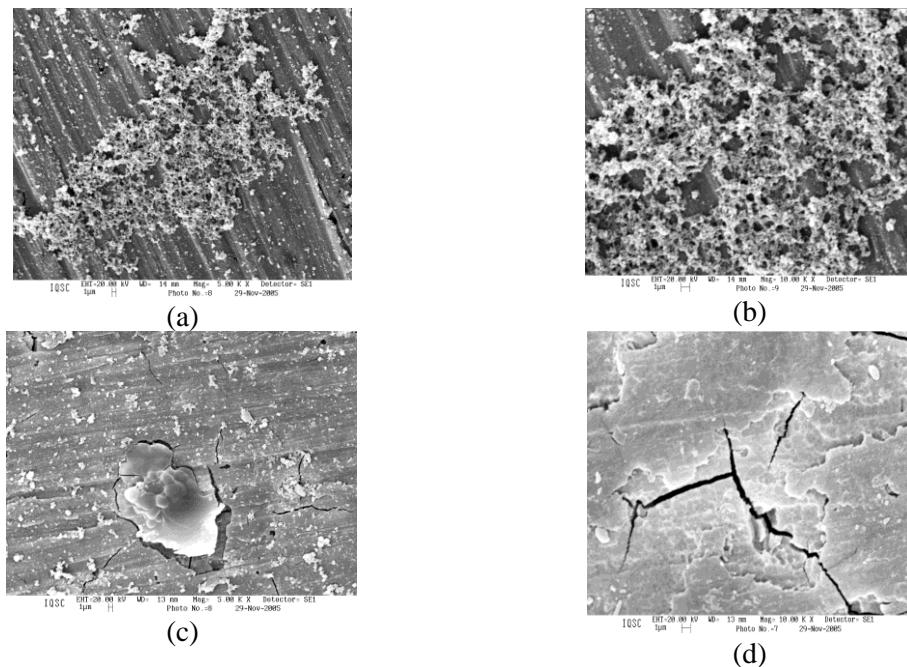
**Figura 8:** Espectros de FTIR para as amostras de PAni, formados a partir de solução de  $H_3PO_4$  0,50 mol L<sup>-1</sup> e anilina 0,20 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela II:** Modos de vibração *vs.* comprimento de onda para as principais bandas do espectro de PAni.

Modo de Vibração	Comprimento de onda/cm <sup>-1</sup>
$\phi$ (C-C)	670
$\gamma$ (C-H)	800
$Q=n=q$	1150
$\nu$ (C-N)	1300
Benzóide*	1500
Quinóide*	1600
$\nu$ (C=O)	1700
CO <sub>2</sub>	2350

### Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias dos filmes obtidos a partir da solução de ácido fosfórico e anilina sobre a liga AA-2014 são mostradas na Figura 9. O intuito de se realizar as microscopias é o de se comparar com as registradas sem o filme polimérico e se obter uma visualização dos processos corrosivos que ocorreram nestas ligas.



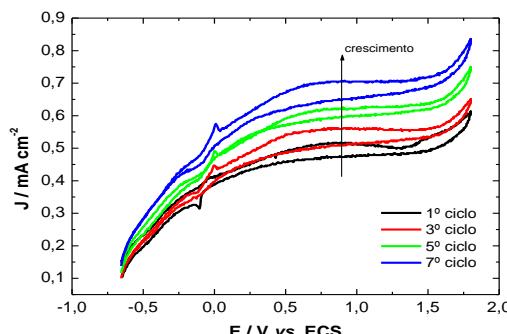
**Figura 9:** Microscopias eletrônicas de varredura para amostras da liga AA-2014 recobertas com o filme depositado a partir de  $H_3PO_4$  e anilina, antes da polarização com aumentos de a) 5000x e b) 10000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 5000x e d) 10000x.

As imagens dos filmes antes da polarização, partes (a) e (b), mostram que o filme formado sobre a liga AA-2014 não é compacto e apresenta-se pouco uniforme, após a polarização podem ser observados pontos de corrosão sobre esta liga. É possível observar que este filme possui uma estrutura porosa, possivelmente, esses poros são a forma de acesso mais fácil dos agentes corrosivos ao metal.

### Deposição do Filme Polimérico por Voltametria Cíclica

A liga AA-2014 também foi recoberta por filmes de PAni formados a partir de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,50 mol L<sup>-1</sup> e anilina 0,20 mol L<sup>-1</sup>, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos de deposição de PAni são mostrados na Figura 10, cuja velocidade de varredura é 1 mV s<sup>-1</sup>, o potencial inicial é -0,655 V e o potencial final é 1,8 V.

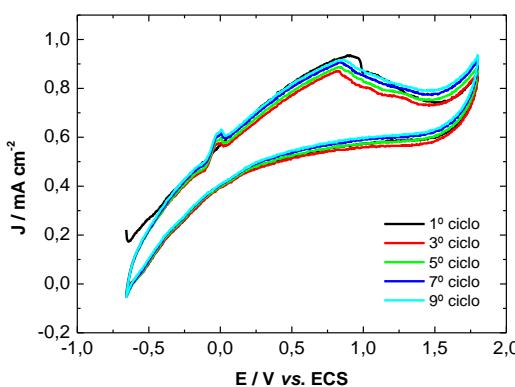
Observando a Figura 10 é possível verificar que o filme começa a ser formado sobre a superfície da liga logo no 1º ciclo. Em todos os ciclos são observados apenas dois picos pequenos que podem ser atribuídos à oxidação e redução do monômero respectivamente.



**Figura 10:** Voltamogramas cíclicos obtidos a partir de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,50 mol L<sup>-1</sup> e anilina 0,20 mol L<sup>-1</sup> na velocidade de 1 mV s<sup>-1</sup> sobre a liga AA-2014,  $V_i = -0,665$  V e  $V_f = 1,8$  V.

Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 11, onde é possível observar a formação de dois picos. A partir do 1º pico se inicia o crescimento do polímero, embora seja um filme muito fino e com uma coloração um pouco diferente do filme observado na mesma liga com velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>.

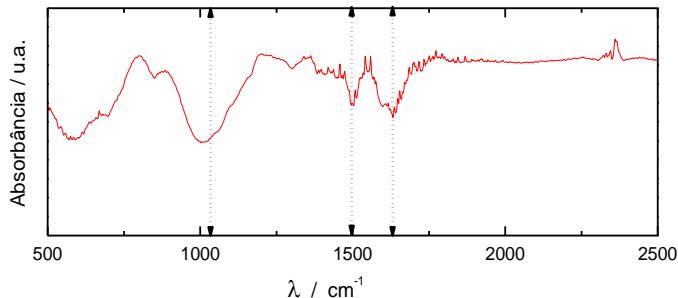
Do 1º para o 2º ciclo, observa-se um decréscimo na densidade de corrente e para os ciclos posteriores a partir do 2º, observa-se um aumento da densidade de corrente, até o 10º, no entanto, com um intervalo de aumento da densidade de corrente menor do que o observado na Figura 10. Isso indica o crescimento do filme, porém, esse filme possui qualidade inferior quando a velocidade de varredura é 1 mV s<sup>-1</sup>, trata-se de um filme mais fino e com pouca aderência.



**Figura 11:** Voltamogramas cíclicos obtidos a partir de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,50 mol L<sup>-1</sup> e anilina 0,20 mol L<sup>-1</sup> na velocidade de 5m V s<sup>-1</sup> sobre a liga AA-2014,  $V_i = -0,665$  V e  $V_f = 1,8$  V.

#### Espectroscopia na região do infravermelho

É possível observar, na Figura 12, que existem algumas diferenças quanto à posição das bandas, porém como a PAni possui diversos estados de oxidação, e podem existir diferenças entre as quantidades de anéis benzóides e quinóides, estas diferenças podem ser aceitáveis para a identificação da PAni, resultados estes similares aos reportados por Haba *et. al* e Kilen *et. al*<sup>[16,17]</sup>.



**Figura 12:** Espectro de FTIR para a amostra de PAni, formada sobre a liga AA-2014 a partir de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,50 mol  $\text{L}^{-1}$  e anilina 0,20 mol  $\text{L}^{-1}$ .

### Considerações finais

É importante salientar que o estado de dopagem do polímero influencia na proteção contra a corrosão que este oferece as ligas. Em geral, o filme no estado desdopado oferece maior proteção contra a corrosão. Esta maior proteção oferecida pelo polímero no estado desdopado está relacionada à ausência dos ânions dopantes. Em relação à análise dos espectros na região do ultravioleta-visível, estas indicaram que o filme polimérico apresentou os deslocamentos das bandas de absorção conforme o estado de dopagem.

Os resultados espectroscópicos na região do infravermelho mostram que os filmes apresentam bandas de vibração das ligações características da PAni e os espectros de UV-Vis e infravermelho confirmam a composição dos filmes. É possível explorar as técnicas eletroquímicas para realizar trabalhos com polímeros condutores a fim de recobrir substratos metálicos e analisar sua potencial vantagem e aplicação na área de proteção contra corrosão de materiais metálicos.

### Referências

- [<sup>1</sup>] DAVIS, J. R. **Aluminum and aluminum alloys**. Materials Park, OH: ASM International, 1993. 784 p.
- [<sup>2</sup>] MENDOZA, A.R.; CORVO, F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1123, 2000.
- [<sup>3</sup>] MOTHEO, A.J.; SANTOS JUNIOR, J.R.; VENANCIO, E.C.; MATTOSO, L.H.C.; Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. **Polymer**, v. 39, p. 6977, 1998.
- [<sup>4</sup>] KANATZIDIS, M.G. Conductive polymers. **American Chemical Society**, v. 68, p. 36, 1990.
- [<sup>5</sup>] RACICOT, R; BROWN, R; YANG, SC. Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1263, 1997.
- [<sup>6</sup>] MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388 1996.
- [<sup>7</sup>] TALLMAN, D.E.; GEOFF, S.; ANTON D.; WALLACE. G.G. Electroactive conducting polymers for corrosion control - Part 2. Ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p. 85, 2002.
- [<sup>8</sup>] TALLMAN, D.E.; PAE, Y.; BIERWAGEN G.P. Conducting polymers and corrosion: Part 2 - Polyaniline on aluminum alloys. **Corrosion**, v. 56 p. 401, 2000.

- 
- [<sup>9</sup>] EPSTEIN, A.J.; SMALLFIELD, J.; GUAN, H.; FAHLMAN, M. Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: A potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. *Synthetic Metals*, v. 102, p. 1374, 1999.
- [<sup>10</sup>] TALO, A.; PASSINIEMI, P.; FORSEN, O.; YLASAARI, S. Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. *Synthetic Metals*, v. 85, p. 1333, 1997.
- [<sup>11</sup>] HUERTA, V.D.; MORAES, S.R.; MOTHEO, A.J.; Electrosynthesized polyaniline for the corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, p. 52, 2003.
- [<sup>12</sup>] ULMAN, A. *Thin Films Organic thin films and surfaces*. New York: Academic Press, 1995. v. 20.
- [<sup>13</sup>] ULMAN, A. Self-assembled monolayers of rigid thiols. *Reviews in Molecular Biotechnology*, v. 74, p. 175, 2000.
- [<sup>14</sup>] AMBAT, R.; DWARAKADASA E.S. Studies on the influence of chloride-ion and pH on the electrochemical-behaviour of aluminum alloy-8090 and alloy-2014. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 24, p. 911, 1994.
- [<sup>15</sup>] CONROY, K.G.; BRESLIN, C. B. The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 721, 2003.
- [<sup>16</sup>] HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKIS, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMANN, A. A. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion. *Synthetic Metals*, v.106, p. 59, 1999.
- [<sup>17</sup>] KILEN, P. J.; MENTON, V.; DING, Y. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection usng the scanning reference electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v.174, p. 3690, 1999.

**Submissão:** 10/06/2024. **Aprovação:** 25/11/2024. **Publicação:** 25/04/2025.