



IMPACTOS DAS TECNOLOGIAS NA ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALÚRGICA

**Henrique Ajuz Holzmann
Ricardo Vinicius Bubna Biscaia
(Organizadores)**

Atena
Editora
Ano 2019

Henrique Ajuz Holzmann
Ricardo Vinicius Bubna Biscaia
(Organizadores)

Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Geraldo Alves

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

I34 Impactos das tecnologias na engenharia de materiais e metalúrgica
[recurso eletrônico] / Organizadores Henrique Ajuz Holzmann,
Ricardo Vinicius Bubna Biscaia. – Ponta Grossa (PR): Atena
Editora, 2019.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web.

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-235-7

DOI 10.22533/at.ed.234190204

1. Engenharia – Tecnologia. 2. Metalurgia. I. Holzmann, Ajuz. II.
Biscaia, Ricardo Vinicius Bubna.

CDD 620.002854

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de
responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos
autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A engenharia de materiais e metalúrgica, vem cada vez mais ganhando espaço nos estudos das grandes empresas e de pesquisadores. Esse aumento no interesse se dá principalmente pela escassez de matérias primas, a necessidade de novos materiais que possuam melhores características físicas e químicas e a necessidade de reaproveitamento dos resíduos em geral.

Neste livro são apresentados trabalho teóricos e práticos, relacionados a área de materiais e metalurgia, dando um panorama dos assuntos em pesquisa atualmente.

A caracterização dos materiais é de extrema importância, visto que afeta diretamente aos projetos e sua execução dentro de premissas de desempenho técnico e econômico. Ainda são base da formação do engenheiro projetista cujo ofício se fundamenta na correta escolha de materiais e no processo de obtenção do mesmo, estando diretamente relacionados a área de metalurgia.

De abordagem objetiva, a obra se mostra de grande relevância para graduandos, alunos de pós-graduação, docentes e profissionais, apresentando temáticas e metodologias diversificadas, em situações reais.

Aos autores, agradecemos pela confiança e espírito de parceria.

Boa leitura

Henrique Ajuz Holzmann
Ricardo Vinicius Bubna Biscaia

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ENGENHARIA METALÚRGICA NA UNIVERSIDADE DO ESTADO DE MINAS GERAIS: ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DO CURSO	
<i>Kelly Cristina Ferreira</i>	
<i>Júnia Soares Alexandrino</i>	
<i>Telma Ellen Drumond Ferreira</i>	
DOI 10.22533/at.ed.2341902041	
CAPÍTULO 2	8
EVOLUÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MINAS NA UEMG/JOÃO MONLEVADE EM SEUS 10 ANOS DE EXISTÊNCIA	
<i>Kelly Cristina Ferreira</i>	
<i>Júnia Soares Alexandrino</i>	
<i>Telma Ellen Drumond Ferreira</i>	
DOI 10.22533/at.ed.2341902042	
CAPÍTULO 3	15
ACUMULADORES PB-ÁCIDO: CONCEITOS, HISTÓRICO E APLICAÇÃO	
<i>Abdias Gomes dos Santos</i>	
<i>Flávio José da Silva</i>	
<i>Magda Rosângela Santos Vieira</i>	
DOI 10.22533/at.ed.2341902043	
CAPÍTULO 4	21
ANÁLISE PRELIMINAR DA APLICABILIDADE DA SEPARAÇÃO BASEADA EM SENSORES EM MINA DE CALCÁRIO DE CAÇAPAVA DO SUL (RS)	
<i>Evandro Gomes dos Santos</i>	
<i>Régis Sebben Paranhos</i>	
<i>Carlos Otávio Petter</i>	
<i>Aaron Samuel Young</i>	
<i>Moacir Medeiros Veras</i>	
DOI 10.22533/at.ed.2341902044	
CAPÍTULO 5	30
DESEMPENHO DE REAGENTES NA FLOTAÇÃO COLETIVA DE SULFETOS DE UM REJEITO AURÍFERO PARAIBANO	
<i>Marcelo Rodrigues do Nascimento</i>	
DOI 10.22533/at.ed.2341902045	
CAPÍTULO 6	40
UTILIZAÇÃO DE SULFONATO DE ALQUILBENZENO LINEAR (LAS) E POLICARBOXILATO ÉTER (PCE) COMO REAGENTES PARA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO	
<i>José Maria Franco de Carvalho</i>	
<i>Mariane Batista de Oliveira Vasconcelos</i>	
<i>Luanne Phâmella da Silva Henriques e Moreira</i>	
<i>Julia Castro Mendes</i>	
<i>Carlos Alberto Pereira</i>	
<i>Ricardo André Fiorotti Peixoto</i>	
DOI 10.22533/at.ed.2341902046	

CAPÍTULO 7 50

COMPORTAMENTO EM TRAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER E FIBRAS DE CURAUÁ E BANANEIRA CONTÍNUAS E ALINHADAS

Michel José Caldas Carvalho

Douglas Santos Silva

Roberto Tetsuo Fujiyama

DOI 10.22533/at.ed.2341902047

CAPÍTULO 8 64

EFEITO DE UM ADITIVO ENZIMÁTICO COMERCIAL NA DEGRADAÇÃO DE PEBD EM MEIO SALINO

Jéssica Pereira Pires

Gabriela Messias Miranda

Gabriela Lagranha de Souza

Flávia Stürmer de Fraga

Alessandro da Silva Ramos

Rosane Angélica Ligabue

Jeane Estela Ayres de Lima

Rogério Vescia Lourega

DOI 10.22533/at.ed.2341902048

CAPÍTULO 9 81

PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE QUITOSANA/ARGILA PARA USO COMO SISTEMA CARREADOR DO IBUPROFENO

Matheus Aleixo Maciel

Bárbara Fernanda Figueiredo dos Santos

Hanniman Denizard Cosme Barbosa

Albaniza Alves Tavares

Pedro Henrique Correia de Lima

Suédina Maria de Lima Silva

DOI 10.22533/at.ed.2341902049

CAPÍTULO 10 97

CONSOLIDAÇÃO POR SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE ALUMÍNIO RECICLADO A PARTIR DE LATAS DE BEBIDA VIA METALURGIA DO PÓ

José Raelson Pereira de Souza

Regina Bertília Dantas de Medeiros

Mauricio Mhirdauí Peres

DOI 10.22533/at.ed.23419020410

CAPÍTULO 11 113

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL EM SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO 2024: INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO

Andrea Santos Liu

Alex Fernandes de Souza

Liu Yao Cho

DOI 10.22533/at.ed.23419020411

CAPÍTULO 12	128
UMA REVISÃO SOBRE A TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO DE LIGAS METÁLICAS NO ESTADO SEMISSÓLIDO	
<i>Luis Vanderlei Torres</i>	
DOI 10.22533/at.ed.23419020412	
CAPÍTULO 13	141
INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO SOBRE MACROESTRUTURA DA LIGA DE ALUMÍNIO SAE 323 SOLIDIFICADO EM MOLDE DE AREIA	
<i>Rafael Brasil da Costa</i>	
<i>Rodrigo da Silva Miranda</i>	
<i>Adilto Pereira Andrade Cunha</i>	
DOI 10.22533/at.ed.23419020413	
CAPÍTULO 14	149
INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS DA MESA CONCENTRADORA WILFLEY NA CONCENTRAÇÃO DE ESCÓRIA METALÚRGICA DA LIGA FESIMN	
<i>Raulim de Oliveira Galvão,</i>	
<i>Filipe Brito Marinho de Barros</i>	
<i>José Carlos da Silva Oliveira</i>	
DOI 10.22533/at.ed.23419020414	
CAPÍTULO 15	161
INFLUÊNCIA DO ENSAIO METALÚRGICO DE TEMPERA NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS	
<i>Rodrigo da Silva Miranda</i>	
<i>Adilto Pereira Andrade Cunha</i>	
DOI 10.22533/at.ed.23419020415	
CAPÍTULO 16	171
ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA DISTÂNCIA ENTRE CAMADAS NA TÉCNICA DE RECONSTRUÇÃO 3D POR SEÇÃO SERIAL	
<i>Wesley Luiz da Silva Assis</i>	
<i>Talita Fonseca dos Prazeres</i>	
<i>Ana Beatriz Rodrigues de Andrade</i>	
<i>Douglas de Oliveira</i>	
DOI 10.22533/at.ed.23419020416	
SOBRE OS ORGANIZADORES	179

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL EM SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO 2024: INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO

Andrea Santos Liu

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de São Paulo
São José dos Campos - SP

Alex Fernandes de Souza

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de São Paulo
São José dos Campos - SP

Liu Yao Cho

Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de
Pesquisa e Desenvolvimento
São José dos Campos - SP

RESUMO: Polipirrol (PPy) é um polímero condutor que tem sido estudado para inúmeras aplicações, ressaltando-se o uso em baterias, sensores, membranas e na proteção de metais oxidáveis contra corrosão. O polímero pode ser sintetizado por métodos químico ou eletroquímico, a partir de soluções aquosas ou orgânicas. O eletrólito empregado pode participar como dopante e incorporar no filme polimérico. A estrutura da espécie eletrolítica afeta a condutividade, a estabilidade e a morfologia do PPy. Neste trabalho, será apresentado os resultados da eletrodeposição de filmes de PPy em meio aquoso contendo ácidos carboxílicos (oxálico e tartárico). Foi observado por análises de Microscopia de Varredura Eletrônica a formação de filmes

com estruturas “tipo *cauliflower*”. Os ensaios de polarização potenciodinâmica também indicaram que os filmes podem proteger o metal contra corrosão, observando-se deslocamento de potencial de corrosão para a direção mais positiva e menores densidades de corrente anódicas para as superfícies de alumínio recobertas por PPy. Foi possível concluir que os filmes eletrodepositados em meio de ácido tartárico apresentou melhor desempenho na proteção do metal contra corrosão.

PALAVRAS-CHAVE: alumínio 2024, eletrodeposição, polipirrol

ABSTRACT: Polypyrrole (PPy) is a conducting polymer that has been investigated for applications in batteries, sensors, membranes and protection of metals against corrosion. The polymer can be prepared by electrochemical methods from aqueous or organic media and the electrolytic species can participate as dopant and incorporate into the polymeric films. The structure of dopant affects the conductivity, the stability and the morphology of the PPy films. In this work, the influence of aliphatic organic acids on the electrodeposition of PPy films on 2024-T3 aluminum alloy was investigated. It was observed that the film deposited in tartaric acid was more efficient to protecting aluminum against corrosion than that formed in oxalic acid. The SEM indicated that the films presented a

structure cauliflower.

KEYWORDS: 2024 aluminum alloy, electrodeposition, polypyrrole

1 | INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas tem ocupado um lugar de destaque na indústria aeronáutica e de transportes em geral por mais de um quarto de século. No início dos anos 80, pensava-se que o surgimento de materiais cerâmicos e novas cerâmicas metálicas poderia ser o ponto final da expansão do alumínio. No entanto, nos últimos anos presenciou-se um aumento progressivo tanto no uso deste tipo de ligas, como na busca de novas com melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

Uma característica específica da indústria aeroespacial, que difere do setor dos transportes em geral, deriva do fato de que as aeronaves são o único meio de transporte que opera no ar. Neste contexto, torna-se necessária a construção de aeronaves com materiais com baixa massa específica para atingir um peso mínimo, além da exigência da alta resistência mecânica e elevada resistência à corrosão, já que estão sujeitos a grandes esforços e distribuições de cargas complexas, em momentos de maior risco como pousos e decolagens e podem estar expostas a ambientes muito agressivos, de elevada salinidade e umidade, dentre outros fatores que podem afetar este material.

Entre as ligas mais utilizadas pelo setor aeronáutico, destaca-se a liga de alumínio 2024, cujo principal elemento de liga é o cobre, o qual promove um aumento da resistência mecânica, mas torna a liga mais susceptível à corrosão. Buscando inibir a corrosão da liga de alumínio 2024, utiliza-se métodos como a fosfatização e cromatização. A fosfatização contém elementos como níquel, zinco e manganês. Além disso, o descarte inadequado de compostos a base de fósforo pode resultar em problemas ambientais, como a eutrofização de ambientes aquáticos, que provoca a redução do nível de oxigênio dos rios, lagos e mares, prejudicando o desenvolvimento destes ecossistemas. Por outro lado, a cromatização utiliza compostos de cromo hexavalente, associados a problemas de câncer nos seres humanos.

Buscando alternativas sustentáveis para a substituição destes processos, inúmeros grupos de pesquisa têm estudado os polímeros condutores. Estes polímeros podem atuar como uma barreira física que protege o metal do meio corrosivo. Entre os principais polímeros condutores destaca-se o polipirrol (PPy) que possui boa estabilidade química e facilidade de síntese química e eletroquímica.

Este trabalho tem como objetivo investigar a influência do eletrólito na eletrodeposição de filmes de PPy em ligas de alumínio 2024-T3. Além disso, visa analisar a eficiência da proteção da liga metálica pelos filmes poliméricos através de ensaios de polarização potenciodinâmica, em meio agressivo de cloreto de sódio.

1.1 Alumínio e suas Ligas

O alumínio é um metal de larga utilização no setor industrial, devido às suas propriedades, como baixa massa específica, alta condutividade térmica e elétrica e boa resistência à corrosão, a qual é atribuída à formação de uma camada de óxido de alumínio passiva e aderente sobre o metal.

Entretanto, a camada de óxido de alumínio se dissolve em meios muito ácidos ou alcalinos ($\text{pH} < 4$ ou $\text{pH} > 9$), perdendo seu caráter protetor. A Figura 1 apresenta o diagrama de Pourbaix para o alumínio (VARGEL, 2004).

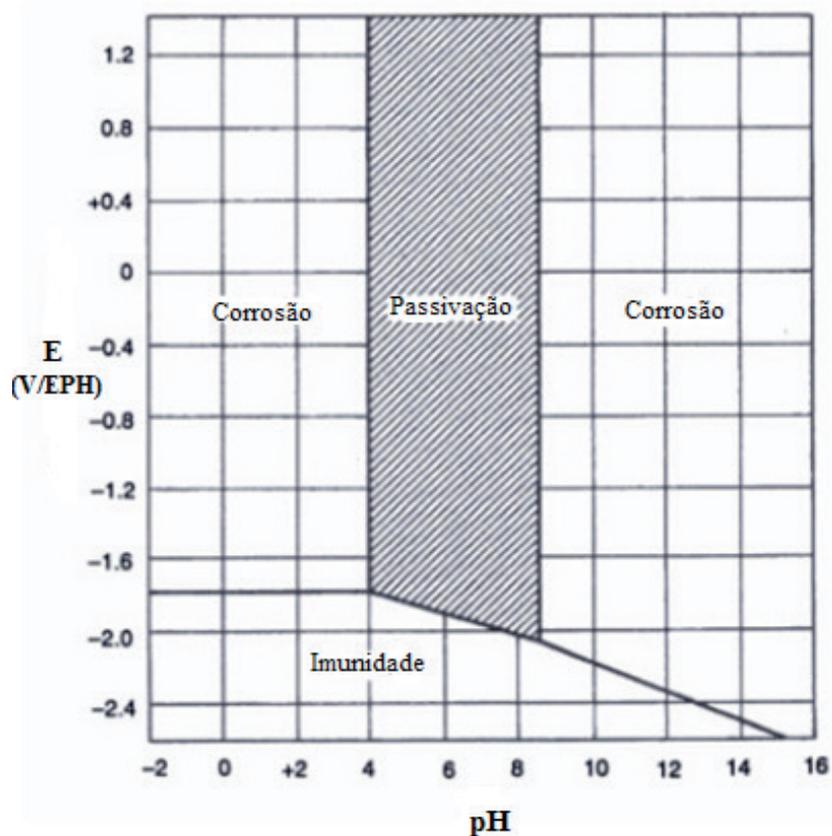


Figura 1: Diagrama de Pourbaix do alumínio (VARGEL, 2004)

Na Figura 1 observa-se as regiões onde ocorrem a passivação e a imunidade, bem como aquelas onde ocorrem a corrosão do metal em função do pH.

Vale ressaltar que o alumínio puro apresenta baixa resistência mecânica, sendo necessária a adição de elementos de liga, tais como, Cu, Zn, Mg, dentre outros. Essas ligas são identificadas por norma internacional, que prevê a utilização de números para diferenciar a composição e o tratamento térmico aplicado a cada superfície.

A composição é identificada por quatro números: o primeiro expressa o elemento de liga em máxima concentração; o segundo identifica o elemento químico que constitui a matriz metálica - no caso o alumínio; e os dois últimos dígitos são específicos para cada liga. O Quadro 1 mostra as principais ligas de alumínio, sua composição e aplicações.

Tipos de ligas	Elemento de liga	Características/ aplicações
1050, 1100	Al puro	Apresentam elevada resistência à corrosão. É utilizada em equipamentos de indústria alimentícia, química, bebidas e trocadores de calor.
2017, 2024	Al – Cu	Apresentam alta resistência mecânica e elevada ductilidade. É usada em peças usinadas e forjadas e na indústria aeronáutica.
3003, 3105	Al – Mn	São ligas para diversas finalidades. Usada em diversos tipos de meios de transportes e equipamentos de indústria química e alimentícia.
4043, 4047	Al – Si	Ligas destinadas a varetas de solda.
5005, 5052, 5056	Al – Mg	Elevada resistência a ambiente saturado de cloreto. Usada em meios de transportes, utensílios domésticos e construção civil.
6053, 6061, 6063	Al – Mg – Si	Ligas tratadas termicamente, utilizadas em meios de transportes e pela indústria em geral.
7075	Al – Zn	Ligas tratadas termicamente, com alta resistência a corrosão, e apresentam elevada resistência a esforços mecânicos em vários segmentos industriais.

Quadro 1: Principais ligas de Alumínio, sua composição e aplicações (ABAL, 2007)

Conforme apresentado no Quadro 1, as ligas de alumínio 2024 são de interesse para a indústria aeronáutica, devido a sua baixa massa específica e propriedades mecânicas elevadas, o que a tornam mais eficiente em comparação à outros metais, como o aço.

Na liga 2024, o cobre é usado como o principal elemento na liga, sendo utilizado em aplicações que exigem uma alta relação força / peso e também apresenta boa resistência à fadiga. Entretanto, apresenta baixa resistência à corrosão, por isso é frequentemente revestido com alumínio (ALCLAD) (CHEN et al., 2018).

A composição da liga contém entre 4,3 e 4,5% de cobre, 0,3 e 0,5% de manganês, 1,3 e 1,5% de magnésio e menos de 0,5% de silício, zinco, níquel, cromo e chumbo. A solubilidade do cobre em alumínio varia de 0,45% a 300 °C, até 5,7% a 547 °C (HUANG et al., 2016). O cobre endurece o alumínio, e desta forma, essas ligas têm excelentes propriedades mecânicas, mantendo a boa usinabilidade e leveza intrínseca do alumínio.

A liga de alumínio 2024 é mais susceptível à corrosão localizada. Esse tipo de corrosão ocorre devido à presença de intermetálicos Cu/Al que funcionam como micropilhas galvânicas quando entram em contato com água, hidrogênio ou oxigênio, favorecendo a formação de pites no alumínio (SZKLARSKA, 1999)

Esse tipo de corrosão é favorecido na presença de íons cloreto, onde a camada passiva de Al_2O_3 é susceptível a um ataque localizado, permitindo o desenvolvimento de pites na região de passividade, conforme apresentado na Figura 2.

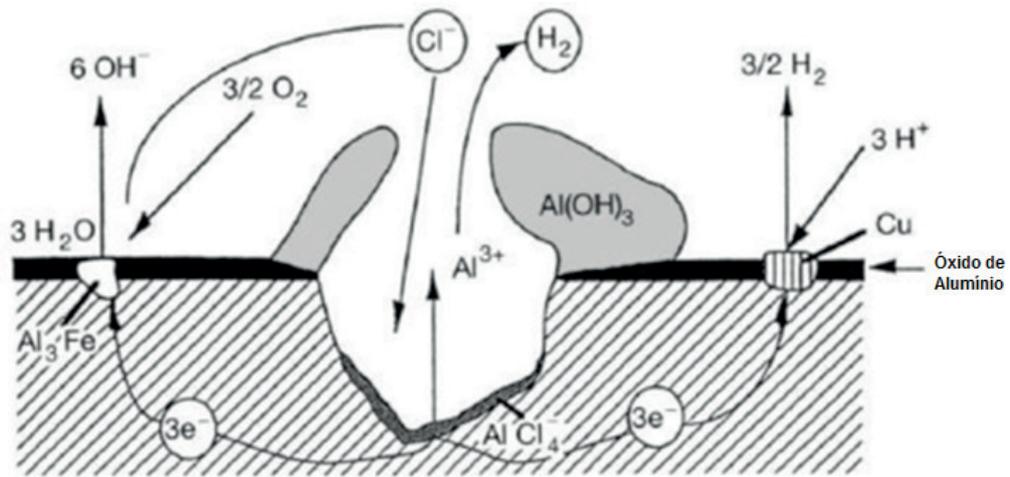
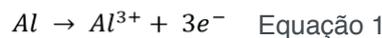


Figura 2: Ilustração da corrosão por pite do alumínio (VARGEL, 2004)

Conforme observado na Figura 2, quando exposto a um ambiente agressivo, principalmente contendo íons cloreto, o alumínio sofre corrosão, de acordo com as equações apresentadas nas Equações 1 a 3:

Oxidação no anodo que ocorre no interior da cavidade:



Redução no catodo que ocorre fora da cavidade:



Atualmente, para controlar a corrosão das superfícies de alumínio no setor aeronáutico, são empregados compostos a base de cromo hexavalente, tanto nos processos de tratamento superficiais, quanto incorporados a primers (HASSANNEJAD et al., 2017). Esses compostos apresentam baixo custo, facilidade de aplicação e solubilidade relativamente elevada em H₂O. A aplicação destes compostos promove a formação de óxidos compostos e aderentes na superfície do metal, impedindo o contato entre o meio corrosivo e o metal, através da formação de uma camada de conversão, apresentada na Equação 4. (WANG et al., 2017).



A alta eficiência dos inibidores a base de cromato também está associada com certa quantidade de Cr(VI) adsorvida sobre a camada de óxido, que pode ser reduzido quando a superfície de alumínio se tornar exposta por defeitos ou falhas na camada de óxido, regenerando o filme protetor (KLOET, 2003).

Apesar destas vantagens, a toxicidade destes compostos é muito elevada, sendo

classificados como mutagênicos e carcinogênicos, além de causarem graves danos ao meio ambiente (JORDÃO, 1999; FERREIRA, 2002).

Os polímeros condutores, tais como polianilina, polipirrol e politiofeno, consistem em uma possível alternativa ao uso de compostos a base de cromo hexavalente para a proteção de metais oxidáveis contra corrosão.

1.2 Polipirrol

O polipirrol é um polímero condutor que tem sido investigado para inúmeras aplicações, destacando-se sensores, baterias, membranas e dispositivos semicondutores. Apresentam algumas vantagens em relação aos semicondutores tradicionais, como a flexibilidade e a facilidade de processamento (VAN et al., 2018).

O uso do PPy tem sido uma alternativa ao uso de silício, permitindo a fabricação de eletrodos flexíveis, sendo investigado para uso em células solares, telas sensíveis ao toque, diodos emissores de luz, entre outros (NEKARI et al, 2014).

O filme polimérico pode ser sintetizado quimicamente ou eletroquimicamente, utilizando-se meio aquoso ou orgânico.

A polimerização química é vantajosa para a preparação de grandes quantidades do polímero, através da oxidação direta do monômero (pirrol) por um oxidante químico apropriado levando à formação de um cátion radical. Os oxidantes (Br_2 , I_2 , CuCl_2 , FeCl_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), que iniciam a polimerização via oxidação dos monômeros (ARSLAN et al., 2007).

Os métodos eletroquímicos têm a vantagem de sintetizar o polímero em sua forma condutora, dopada e diretamente sobre substrato metálico, controlando-se duas propriedades como espessura e condutividade, através do controle de parâmetros como densidade de corrente, pH, natureza e concentração do eletrólito.

A Figura 3 apresenta o mecanismo de formação do filme de PPy via eletroquímica.

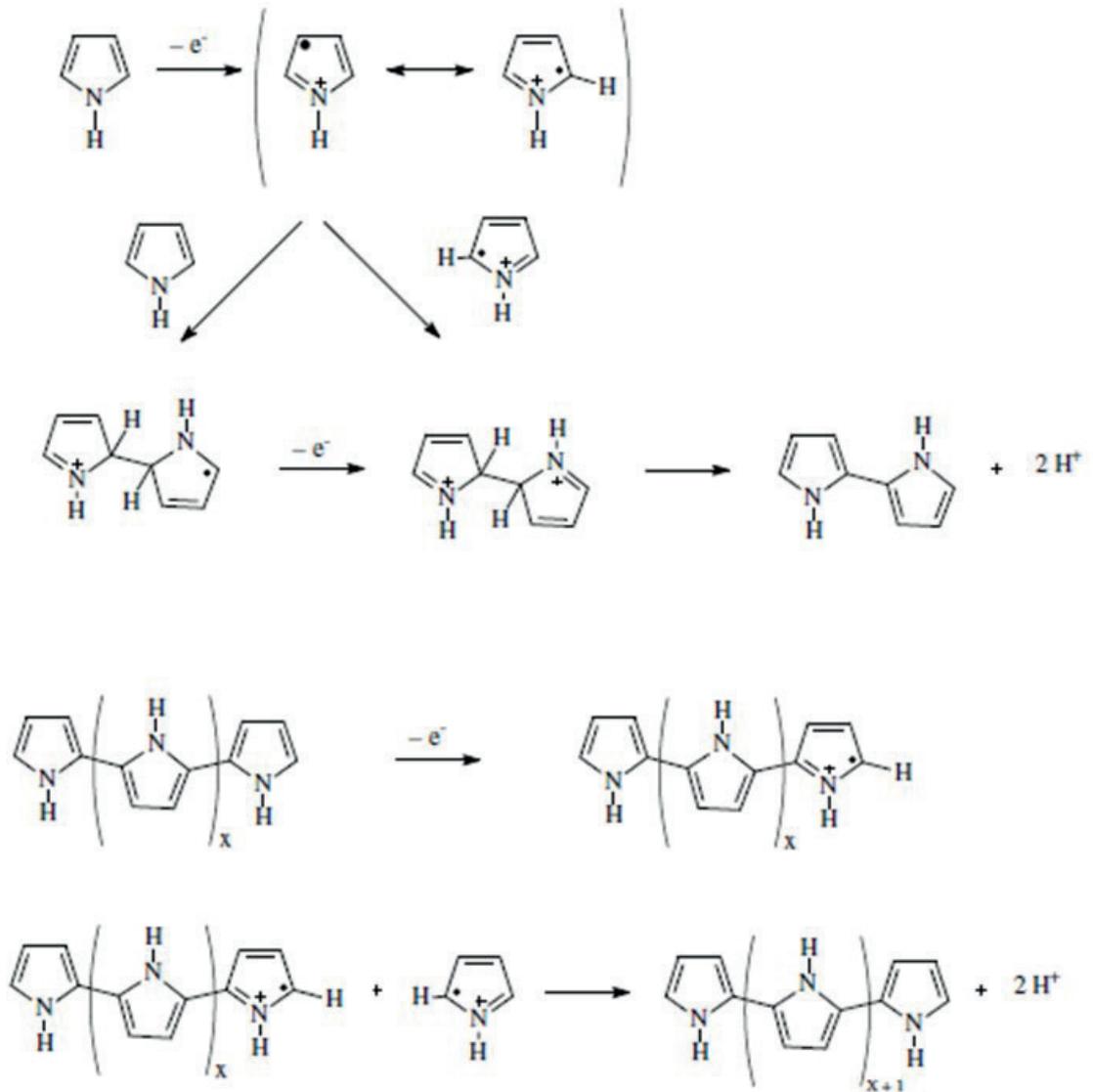


Figura 3: Formação eletroquímica dos filmes de PPy

O filme de PPy em sua forma condutora permite a eletrodeposição de outros revestimentos em sua superfície, apresentando alta estabilidade e facilidade de síntese (WOLFART et al., 2016).

As propriedades intrínsecas do polipirrol são altamente dependentes das condições de eletropolimerização. Portanto, a compreensão das diferentes etapas, isto é, o mecanismo envolvido na eletrodeposição do polímero, é de particular importância (RAJESH et al., 2016). Com esse conhecimento, um melhor controle das propriedades pode ser previsto, dando assim aos filmes de polipirrol melhores propriedades químicas e físicas.

1.3 Fatores Relevantes na Eletropolimerização do PPy

A eletropolimerização de filmes de PPy aderentes e homogêneos em soluções aquosas não é viável, se os substratos dissolverem simultaneamente com o processo de eletropolimerização. Desta forma, é necessário o controle das condições de síntese.

Um fator importante que afeta as características físicas e morfológicas da PPy

é a natureza e concentração do eletrólito. O eletrólito pode participar como dopante e incorporar no filme polimérico. Os ânions do eletrólito são fundamentais para compensar as cargas no polímero e a estrutura e concentração destas espécies afetam a condutividade, estabilidade e a morfologia dos filmes do PPy (MOHAMMAD, 1999).

As propriedades de carga / descarga do filme, a estrutura do polímero e o processo de eletropolimerização dependem do tamanho do ânion presente no eletrólito e sua carga. Não é recomendado o uso de eletrólitos nucleofílicos, pois podem atacar os cátions radicais e inibindo que a reação de polimerização ocorra. A natureza do eletrólito é uma ferramenta importante quando se deseja dar ao polímero alguma propriedade especial. Neste sentido, a concentração do eletrólito é uma variável fundamental, uma vez que ao se aumentar ou diminuir, afeta-se o grau de dopagem e a condutividade do polímero (KULANDAIVALU et al., 2016).

Outro parâmetro que tem muita influência na polimerização do pirrol é a natureza do solvente escolhido. Para produzir eficientemente um filme de PPy, o solvente deve apresentar alta condutividade iônica, o que minimiza as repulsões eletrostáticas durante os estágios de acoplamento. É também esperado que a nucleofilicidade do solvente seja baixa, que solubilize eficazmente o monômero e que não sofra decomposição nos potenciais onde a polimerização ocorre (WÓJCIK; GRZESZCZUK, 2015).

Em relação ao pH da solução, embora o potencial de oxidação do pirrol seja praticamente independente deste fator, ele influencia tanto a reatividade quanto na estabilidade dos filmes de PPy. A eletrossíntese é favorecida em meios com pH mais baixo. No entanto, um valor de pH muito baixo é responsável por uma baixa condutividade, porque o ácido catalisa a formação de trímeros não conjugados, que podem reagir para formar um PPy parcialmente conjugado, incorporar na matriz do polímero ou mesmo difundir na solução (ZHONG et al., 2015)

Estudos também relatam que filmes de PPy eletrossintetizados em soluções ácidas perdem a atividade eletroquímica, quando ciclados em meio alcalino como consequência de uma perda irreversível da conjugação (TKACH et al., 2016).

1.4 Proteção de Alumínio Contra Corrosão por Filmes de PPy

Uma das aplicações do polipirrol consiste no seu uso na proteção de metais oxidáveis, como superfícies de alumínio, contra corrosão.

Uma das vantagens do uso do PPy como revestimento protetor em relação a outros polímeros condutores, como a polianilina (PAni), é o pH requerido durante a eletrodeposição. Vale ressaltar que, ao contrário da PAni que é geralmente sintetizada em meio com elevada acidez, o PPy também pode ser obtido em condições mais brandas. Por essa razão, durante a sua eletropolimerização, o meio não corrói a superfície do alumínio, o que permite a formação de filmes mais aderentes e homogêneos sobre o metal.

Apesar disso, sabe-se que a morfologia, aderência e porosidade dos filmes

de PPy dependem fortemente do eletrólito e das condições empregadas durante a eletropolimerização. Dessa forma, estudos utilizando novos eletrólitos e condições de síntese para produzir filmes de PPy mais compactos, aderentes, homogêneos e pouco porosos é de interesse tecnológico.

Estudos mostraram que a natureza do dopante influencia as propriedades anticorrosivas dos filmes de PPy sobre a liga de Al 2024.

O PPy foi eletrodepositado em meio aquoso contendo ácido canforsulfônico (CSA), ácido *p*-toluenossulfônico (TSA), ácido fenilfosfônico (PPA), ácido oxálico e nitrato de cério. Os resultados mostraram que os revestimentos produzidos em solução aquosa de nitrato de cério protegeram mais eficientemente a superfície metálica em comparação com os demais filmes (BALASKAS, 2011).

A influência do dopante na proteção da liga de alumínio 2024 também foi investigada, utilizando-se molibdato, fosfato e vanadato. A eficiência na proteção a corrosão dos revestimentos de PPy melhoraram na seguinte ordem: vanadato > molibdato > fosfato. Esse efeito foi atribuído à redução da dissolução anódica proporcionado pelos dopantes (YAN, 2013).

Pesquisas realizadas em nosso laboratório mostraram o desempenho anticorrosivo de filmes de PPy eletrodepositados em meio aquoso de ácido fosfórico sobre a liga de Al 2024 depende do potencial aplicado. Foi observado que potenciais elevadas influenciam diretamente a rugosidade dos filmes, diminuindo o desempenho anticorrosivo dos revestimentos mais porosos (LIU, 2014).

A eletrodeposição de filmes de PPy em meio contendo surfactante também foi estudado em nosso laboratório. Os resultados também indicaram que os filmes depositados em ácido dodecil benzeno sulfônico foram aderentes, homogêneos e capazes de proteger a liga de alumínio 2024 contra corrosão (LIU, 2018).

Estudos também apontam que se o PPy estiver em seu estado reduzido, ele se comporta como um isolante e opera como uma barreira física com capacidade de adesão ao substrato (NAUTIYAL et al, 2018). Entretanto, o mecanismo de proteção do metal pelo PPy continua sendo estudado, mas admite-se que não só atuam como uma barreira física, mas também podem estabilizar o potencial do metal na região passiva ou retardar a dissolução do metal, ou seja, atuam como um inibidor de corrosão (YAHAYA et al., 2018).

O PPy pode oxidar metais como Fe e Al. Assim, se o polímero e o metal estiverem em bom contato elétrico, dependendo da preparação da superfície do metal e do método de eletropolimerização, o acoplamento galvânico é favorecido termodinamicamente. Este tipo de mecanismo de proteção anódica é baseado no pressuposto de que o PPy em seu estado oxidado pode atuar como oxidante melhorando as propriedades do filme de óxido passivo na interface óxido / metal ou até mesmo mantendo o metal passivo quando o filme for danificado (MARY et al., 2015).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados no presente trabalho foram: pirrol (Sigma), ácido oxálico (Fisher), ácido tartárico (Reagen) e cloreto de sódio (Merck).

A Figura 4 apresenta as fórmulas estruturas dos ácidos carboxílicos utilizados como eletrólitos.

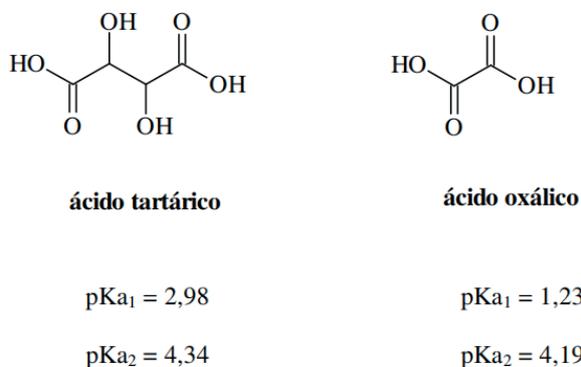


Figura 4: Fórmulas estruturas dos ácidos utilizados como eletrólitos

Para os ensaios eletroquímicos, utilizou-se um Potenciostato/ Galvanostato modelo MQPG-01 da Microquímica, conectado e controlado por um microcomputador. Os ensaios foram realizados em uma célula eletrolítica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (alumínio 2024 embutido em teflon e com área exposta de 0,53 cm²); eletrodo de referência (Ag/AgCl); e eletrodo auxiliar (bastão de platina).

Antes de cada ensaio, a superfície da liga 2024 foi desbastada com lixas d'água de granulometria 220, 400, 600 e 1200 mesh, respectivamente. Na sequência, o eletrodo de aço foi enxaguado com água destilada.

A eletrodeposição do PPy foi realizada por cronopotenciometria, utilizando-se como meio eletrolítico, solução aquosa contendo 0,5 mol.L⁻¹ de pirrol e 0,2 mol.L⁻¹ de ácido orgânico (ácido oxálico ou tartárico). Os filmes foram eletrodepositados sobre a liga de alumínio, aplicando-se 5,0 mA.cm⁻² durante 30 minutos a 25°C.

As espessuras dos filmes de PPy foram medidas através de um Perfilômetro, modelo Alpha Step 500.

A morfologia do filme foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um equipamento modelo Jeol JXA 840A. As Micrografias foram obtidas utilizando-se um feixe de elétrons de 15 keV.

A proteção contra corrosão foi investigada por meio de curvas de polarização potenciodinâmica variando o potencial de -1,0 V a +1,0 V vs Ag/AgCl a 2,0 mV.s⁻¹, em solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ com pH 6,4.

A rugosidade dos filmes foi determinada por um rugosímetro, modelo TR100 *Surface Roughness Tester*.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observado a formação de um filme de PPy aderente e homogêneo sobre a liga de alumínio. A Figura 5 apresenta as micrografias dos filmes de PPy depositados sobre a liga metálica.

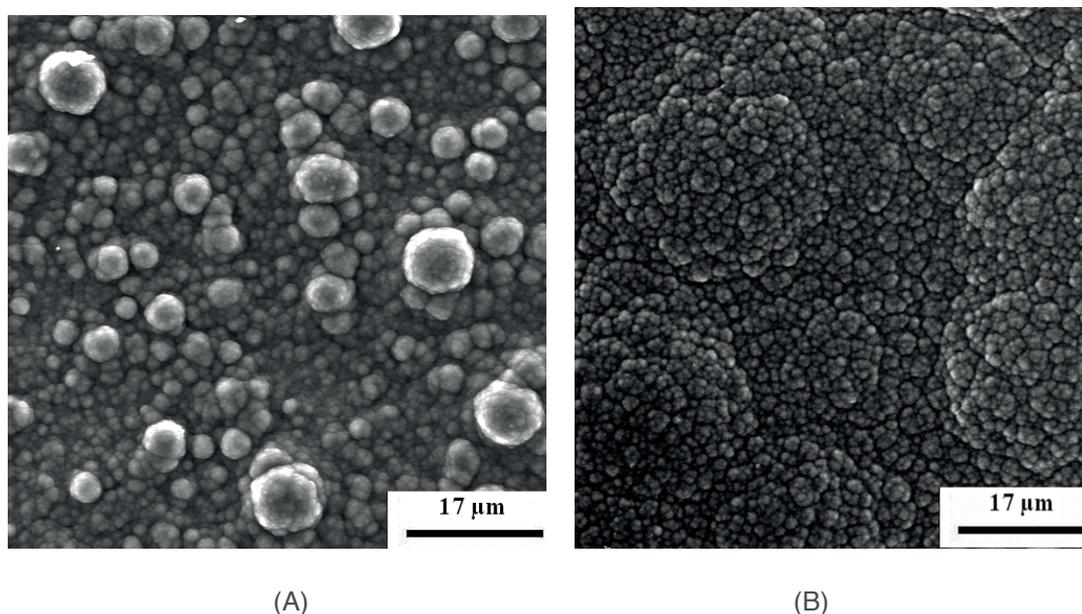


Figure 5. MEV da liga de alumínio 2024 recoberta por: (A) Ácido Oxálico e (B) Ácido Tartárico

As espessuras (E) dos filmes de PPy foram medidas por um perfilômetro e estão apresentadas na Tabela 1. As espessuras também foram calculadas pela Equação 5 (OCÓN, 2005).

$$E = \frac{Q M}{2 F \rho} \text{ Equação 5}$$

onde Q é a carga envolvida na eletrodeposição, F é a constante de Farady, M é a massa molar do pirrol e ρ é a massa específica do pirrol iguais a $67 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $1500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente, considerando que a eficiência do processo é de 100%.

Eletrólito utilizado	Espessura medida	Espessura calculada
Ácido tartárico	18,8 μm	16,3 μm
Ácido oxálico	25,8 μm	16,3 μm

Tabela 1: Espessuras dos filmes de Polipirrol

Pode ser observado que os valores de espessuras dos filmes, medidos por perfilometria diferem daqueles calculados pela Equação 5. Este resultado indica que a eficiência do processo não foi de 100%, devido a ocorrência de reações paralelas simultaneamente com o crescimento do PPy (LIU, 2006).

Para avaliar a eficiência dos filmes de PPy para proteger o metal contra corrosão foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, em meio aquoso contendo

NaCl. As curvas de Tafel estão apresentados na Figura 6.

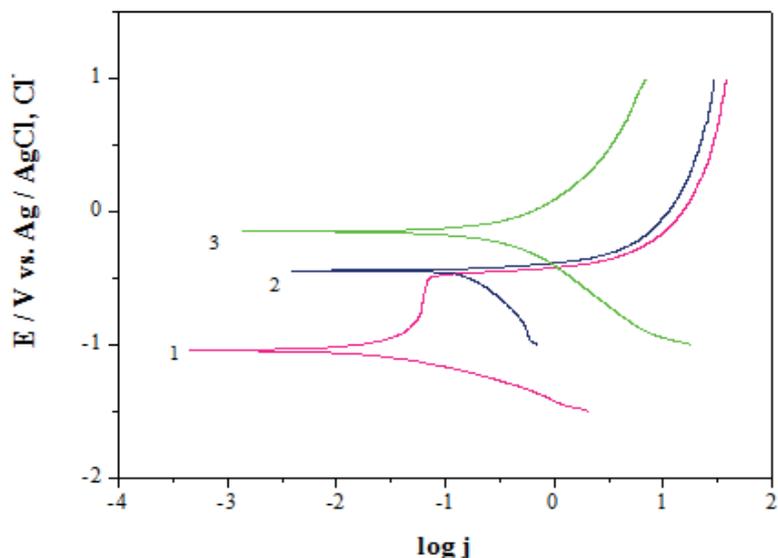


Figura 5. Ensaio de polarização potenciodinâmica das superfícies de alumínio: (1) apenas polida; recobertas por filmes de PPy eletrodepositados em (2) ácido oxálico e (3) ácido tartárico

Pode ser observado que o potencial de corrosão (E_{corr}) foi deslocado para a direção mais positiva quando a liga de alumínio foi recoberta com os filmes poliméricos, indicando a proteção anódica (SHABANI, 2009). Além disso, o maior deslocamento do E_{corr} ocorreu quando a eletrodeposição do filme foi realizada em ácido tartárico, indicando maior eficiência deste filme polimérico.

Além disso, observa-se o potencial de pite ($E_{\text{pite}} = -0,48 \text{ V}$) para o alumínio sem recobrimento (curva 1). Entretanto, para as superfícies metálicas recobertas com PPy não foram observados os potenciais de pites.

Na Figura 5 também pode ser notado que as correntes anódicas associadas com a corrosão do metal, são menores para as superfícies de alumínio recobertas com o filme polimérico.

A Tabela 2 apresenta os dados eletroquímicos obtidos nas curvas de Tafel apresentadas na Figura 5.

Aluminum 2024-T3	E_{corr} (V)	$j(\text{mA.cm}^{-2})$ a 0,5 V
1	-1,08	17,75
2	-0,59	12,89
3	-0,12	3,16

Tabela 2. Dados eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica

Considerando-se um determinado valor de potencial nas curvas de polarização da Figura 5 (por exemplo 0,5 V), pode ser inferido que as correntes anódicas foram menores para o alumínio recoberto com PPy depositado em meio de ácido tartárico,

evidenciando o melhor desempenho deste filme para proteção do metal contra corrosão.

Estudos prévios desenvolvidos pelo nosso laboratório também apontaram que o eletrólito desempenhou papel chave nas propriedades dos filmes de PPy eletrodepositados sobre o alumínio 99,9%. Os ensaios de polarização potenciodinâmica também mostraram que o ácido tartárico apresentou o melhor desempenho para proteção contra corrosão do metal. Essa maior performance foi atribuída ao processo de overoxidação dos filmes depositados em ácidos oxálico e cítrico, que resultou na formação de poros e defeitos nos filmes de PPy (LIU, 2007).

A rugosidade dos filmes de PPy foi analisada e observou-se que a utilização do ácido tartárico como eletrólito produz um filme menos rugoso, o que pode estar associado com a sua melhor *performance* para proteger a liga de alumínio contra corrosão. A Tabela 3 apresenta os valores de rugosidade média quadrática para as superfícies de alumínio 2024 recobertas com os filmes de PPy.

Eletrólito utilizado na deposição do PPy	Rugosidade
ácido tartárico	102,8 μm
ácido oxálico	176,3 μm

Tabela 3: Valores de rugosidades dos filmes de PPy em diferentes eletrólitos

4 | CONCLUSÃO

No presente trabalho foram apresentados os resultados para a eletrodeposição dos filmes de PPy, utilizando-se diferentes eletrólitos (ácidos tartárico e oxálico). Foi observado que a espessura, a rugosidade e a morfologia dos filmes poliméricos dependem da natureza do eletrólito utilizado. Filmes mais homogêneos e menos rugosos foram obtidos quando o ácido tartárico foi utilizado.

Os ensaios de corrosão também mostraram que os filmes de PPy eletrodepositados em meio contendo ácido tartárico foram mais eficientes para proteger a liga de alumínio contra corrosão. Foi observado que o potencial de corrosão da liga recoberta por esse filme foi deslocado para a direção mais nobre (+0,96 V em relação ao alumínio sem PPy).

REFERÊNCIAS

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)-1Hpyrrole). *Materials Chemistry and Physics*, v. 104, p. 410-416, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL. Fundamentos e Aplicações do Alumínio. São Paulo: ABAL, 2007.

- BALASKAS, A.C. et al. Influence of the doping agent on the corrosion protection properties of polypyrrole grown on aluminum alloy 2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, v. 71, p. 181–187, 2011.
- CHEN, H.C. et al. Polypyrrole electrode with a greater electroactive surface electrochemically polymerized in plasmon-activated water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 82, p. 252-260, 2018.
- CHEN, Y.; LIU, C.; ZHOU, J.; WANG, X. Multiaxial fatigue behaviors of 2024-T4 aluminum alloy under different corrosion conditions. *International Journal of Fatigue*, v. 98, p. 269-278, 2017.
- FERREIRA, A.D.Q. O impacto do cromo nos sistemas biológicos. *Química Nova*, v. 25, p. 572-578, 2002.
- HASSANNEJAD, H.; MOGHADDASI, M.; SAEBNOORI, E.; BABOUKANI, A. R. Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 725, p. 968-975, 2017.
- HUANG, I.W.; HURLEY, B.; YANG, F.; BUCHHEIT, R. Dependence on Temperature, pH, and Cl⁻ in the Uniform Corrosion of Aluminum Alloys 2024-T3, 6061-T6, and 7075-T6. *Electrochimica Acta*, v. 199, p. 242-253, 2016.
- JORDÃO, C.P.; SILVA, A.C.; PEREIRA, J.L. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*, v. 22-27, p.47, 1999.
- KLOET, J.V. et al. The role of chromate in filiform corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, v. 48, p.1211-1222, 2003.
- KULANDAIVALU, S.; ZAINAL, Z.; SULAIMAN, Y. Influence of monomer concentration on the morphologies and electrochemical properties of PEDOT, PANI, and PPy Prepared from aqueous solution. *International Journal of Polymer Science*, v. 2016, p. 1-12, 2016.
- LIU, A. S. Comportamento de superfícies de alumínio recobertas com filmes de polipirrol. 2006. Tese (Doutorado em Ciências - Física e Química dos Materiais Aeroespaciais). Instituto Tecnológico de Aeronáutico (ITA), São José dos Campos, São Paulo, 2006.
- LIU, A. S.; OLIVEIRA, M. A. S. Corrosion control of aluminum surface by polypyrrole films: influence of electrolyte. *Materials Research*, v. 10, p. 205-209, 2007.
- 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.
- LIU, A.S.; BEZERRA, K.M.; CHO, L.Y. Electrodeposition of polypyrrole on aluminum alloy 2024-t3 from dodecylbenzenesulfonic acid medium. *International Journal of Recent Scientific Research*, v.8, n. 10, p.16876-16881, 2017.
- MARY, A. C. C.; RAJENDRAN, S; RATHISH, R. J., KRISHNAVENI, A.. Corrosion Inhibition by oxyanions. *Int. J. Nano Corr. Sci, and Eng.*, v. 2, n. 3, p. 46-59, 2015.
- MOHAMMAD F. Comparative studies on diffusion behavior of electrochemically prepared polythiophene and polypyrrole: effect of ionic size of dopant. *Synthetic Metals*. v. 99, n. 2, p.149-154, 1999.
- NAUTIYAL, A.; QIAO, M.; COOK, J. E.; ZHANG, X.; HUANG, T. High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. *Applied Surface Science*, v. 427, p. 922-930, 2018.

- OCON P.; CRISTOBAL A.B.; HERRASTI, P.; FATAS, E. Corrosion performance of conducting polymer coating applied on mild steel. *Corrosion Science* v.47, n.3, p.649-662, 2005.
- RAJESH, M. et al. Supercapacitive studies on electropolymerized natural organic phosphate doped polypyrrole thin films. *Electrochimica Acta*, v. 220, p. 373-383, 2016.
- SHABANI, N. M.; GHOREISHI, S.M.; BEHPOUR, M. Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 6989–6995, 2009.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*, v. 41, p. 1743-1767, 1999.
- TKACH, V. V.; OJANI, R.; NECHYPORUK, V. V.; YAGODYNETS, P. I.; ROCHA, A. M. Cathodic and anodic potentiostatic polypyrrole electrodeposition in strongly acid media. Theoretical and experimental comparison. *Bulgarian chemical communications*, v. 48, n. 1, p. 126-133, 2016.
- VAN, V. T. H. et al. Synthesis of Silica/Polypyrrole Nanocomposites and Application in Corrosion Protection of Carbon Steel. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 18, n. 6, p. 4189-4195, 2018.
- VARGEL, C.; JACQUES, M.; SCHMIDT, M. P. Corrosion of Aluminium. 626 p. 2004.
- WANG, Z.; CHEN, P.; LI, H.; FANG, B.; SONG, R.; ZHENG, Z. The intergranular corrosion susceptibility of 2024 Al alloy during re-ageing after solution treating and cold-rolling. *Corrosion Science*, v. 114, p. 156-168, 2017.
- WÓJCIK, K.; GRZESZCZUK, M. Surface morphology of thin polypyrrole films electrodeposited along aqueous electrolyte–organic liquid interface. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 19, n. 5, p. 1293-1300, 2015.
- WOLFART, F.; DUBAL, D.; VIDOTTI, M.; HOLZE, R.; GÓMEZ, P. Electrochemical supercapacitive properties of polypyrrole thin films: influence of the electropolymerization methods. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 20, n. 4, p. 901-910, 2016.
- YAHAYA, S. M. et al Protective Behavior of Poly (m-aminophenol) and Polypyrrole Coatings on Mild Steel. In: IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. p. 12-79. 2018.
- YAN, M.; VETTER, C.A.; GELLING, V. J. Corrosion inhibition performance of polypyrrole Al flake composite coatings for Al alloys. *Corrosion Science*, v. 70, p. 37–45, 2013.
- ZHONG, M.; TENG, W.; PANG, L.; KAN, X. Pyrrole–phenylboronic acid: A novel monomer for dopamine recognition and detection based on imprinted electrochemical sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 64, p. 212-218, 2015.

SOBRE OS ORGANIZADORES

Henrique Ajuz Holzmann - Professor assistente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Tecnologia em Fabricação Mecânica e Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Trabalha com os temas: Revestimentos resistentes a corrosão, Soldagem e Caracterização de revestimentos soldados.

Ricardo Vinicius Bubna Biscaia - Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Doutorando em Engenharia de Produção pela UTFPR. Trabalha com os temas: análise microestrutural e de microdureza de ferramentas de usinagem, modelo de referência e processo de desenvolvimento de produto e gestão da manutenção.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-235-7

