

## Revestimento de Bicamada de Polipirrol Dopada com Ácido Fosfórico e Ácido Salicílico e sua Eficiência para Proteção do Aço Carbono contra Corrosão

Luciano G. Guiotti, Diogo M.L. Santos, Andrea S. Liu & Liu Y. Cho

Neste trabalho, um revestimento constituído por bicamada de polipirrol foi sintetizado eletroquimicamente em acetonitrila sobre a superfície de aço carbono. Utilizou-se ácido fosfórico e ácido salicílico como dopantes das camadas interna e externa, respectivamente. A morfologia do revestimento foi investigada por microscopia eletrônica de varredura e indicou a formação de uma superfície homogênea e compacta. A composição do revestimento foi analisada por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e indicou a presença de bandas características do polipirrol e dos dopantes. A eficiência de proteção contra corrosão do aço carbono foi avaliada por ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica, em meio agressivo de cloreto. Verificou-se um deslocamento do potencial de corrosão para a direção positiva e menores densidades de corrente anódicas para a superfície de aço carbono revestida com a bicamada de polipirrol em relação ao metal sem revestimento, indicando proteção da superfície metálica contra corrosão. Ademais, a morfologia do revestimento se manteve íntegra e sem falhas mesmo após o ensaio de polarização potenciodinâmica.

**Palavras-chave:** *polipirrol; acetonitrila; bicamada; corrosão; aço carbono.*

In this work a coating of polypyrrole-bilayer was synthesized galvanostatically in acetonitrile, on the carbon steel surface. Phosphoric and salicylic acids were used as dopants for the inner and outer layers, respectively. The morphology of the coating was investigated by scanning electron microscopy and indicated the formation of a homogeneous and compact surface. The chemical composition of the coating was analyzed by infrared spectroscopy and indicated the presence of polypyrrole and dopants bands. In addition, the corrosion protection efficiency of carbon steel was evaluated by open circuit potential and potentiodynamic polarization tests in chloride media. It was verified a displacement of the corrosion potential towards the positive direction and lower anodic current densities for the carbon steel surface coated with the polypyrrole-bilayer in relation to the uncoated metal. Furthermore, the coating morphology remained intact and flawless even after this test.

**Keywords:** *polypyrrole; acetonitrile; bilayer; corrosion; carbon steel.*

## Introdução

Os aços carbono são amplamente utilizados no setor industrial e são designados de acordo com sua composição química, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).<sup>1</sup> Essa designação é constituída por quatro dígitos, sendo que os dois primeiros indicam o tipo de aço e os dois últimos representam o valor aproximado do teor de carbono. A Tabela 1 apresenta a designação e a composição química de alguns aços carbono, usados na indústria e na engenharia.

**Tabela 1.** Designação e composição química de aços carbono.

Designação do aço	Composição Química			
	Carbono (%)	Manganês (%)	Fósforo máximo (%)	Enxofre máximo (%)
1010	0,08 - 0,13	0,30 - 0,60	0,04	0,05
1020	0,18 - 0,23	0,30 - 0,60	0,04	0,05
1030	0,28 - 0,34	0,30 - 0,60	0,04	0,05
1040	0,37 - 0,44	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1045	0,43 - 0,50	0,60 - 0,90	0,04	0,05
1050	0,48 - 0,55	0,60 - 0,90	0,04	0,05

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (2000).

O amplo uso desses materiais está associado com suas propriedades mecânicas, que atendem à maioria das aplicações industriais, além de ter um baixo custo associado. Porém, esses materiais apresentam limitações em relação à resistência à corrosão, resistência ao calor, resistência ao desgaste e características elétricas ou magnéticas.<sup>2</sup>

A corrosão de metais é um processo espontâneo associado com a degradação química ou eletroquímica do material e pode comprometer a aplicação a qual se destina. Além de custos adicionais, os processos corrosivos podem levar a riscos ambientais e de segurança. Estima-se que os custos associados à corrosão sejam da ordem de 3,5% do Produto Nacional Bruto. Neste contexto, diferentes estratégias são empregadas visando à mitigação da corrosão, dentre as quais, destacam-se a modificação da interface metal / meio corrosivo, através da aplicação de revestimentos.<sup>3</sup> Revestimentos empregando metais pesados, como a cromatização, foram muito difundidos devido ao baixo

custo e excelente desempenho. Entretanto, o seu uso tem sido restrito devido à alta toxicidade e impactos ambientais.<sup>4</sup>

Nesse cenário, os polímeros condutores têm sido amplamente investigados para essa aplicação. Desde o trabalho pioneiro de DeBerry em 1985,<sup>5</sup> estudos têm sido desenvolvidos a fim de aperfeiçoar o desempenho destes materiais como revestimentos para proteger metais oxidáveis contra corrosão.<sup>4,6-8</sup>

Os polímeros condutores associam as propriedades típicas de polímeros, como leveza e flexibilidade, com a elevada condutividade elétrica de semicondutores inorgânicos. Esses materiais poliméricos contêm em sua cadeia polimérica, uma alternância entre ligações simples (tipo  $\sigma$ ) e duplas (tipo  $\pi$ ).<sup>9</sup> Tal característica, associada ao processo de dopagem, que é a oxidação ou redução química da cadeia polimérica com a incorporação de contra íons, justifica a boa condutividade elétrica dos polímeros condutores.<sup>4,10</sup>

Em função das suas propriedades ópticas e eletrônicas, os polímeros condutores têm sido investigados para uso em dispositivos eletrocromáticos,<sup>11</sup> OLEDs<sup>12</sup> e blindagem eletromagnética.<sup>13</sup> Além disso, devido à reversibilidade dos estados oxidado e reduzido, têm sido estudados para aplicação em sistemas de armazenamento de energia e em eletrocatalise.<sup>14,15</sup> Ademais, o uso em sensores e biossensores<sup>16</sup> e sistemas de entrega controlada de drogas<sup>17</sup> também dependem do comportamento de oxidação/redução desses materiais.

Outras aplicações dos polímeros condutores consistem em atuadores mecânicos, como os músculos artificiais,<sup>18</sup> além de processos de separação baseados por membranas para o tratamento de água.<sup>19</sup> Dentre os polímeros condutores, o polipirrol (PPy) se destaca pela facilidade de síntese, baixa toxicidade e boas propriedades físico-químicas e mecânicas.<sup>8,20,21</sup>

Usualmente, para a aplicação como revestimento para proteção de metais contra corrosão, o PPy tem sido sintetizado pelo método eletroquímico.<sup>22</sup> As vantagens da síntese eletroquímica em relação à química consistem em: maior velocidade do processo de polimerização, melhor adesão do polímero à superfície metálica, menor probabilidade de contaminação e melhor controle da espessura e morfologia do filme, por meio do controle

dos parâmetros eletroquímicos.<sup>7</sup> Estudos apontam proteção eficiente contra corrosão para substratos de aço carbono,<sup>23-29</sup> aço inoxidável,<sup>30-33</sup> ligas de alumínio<sup>34-39</sup>, cobre<sup>40,41</sup> e chumbo.<sup>42</sup>

O desempenho do polímero condutor para proteção contra corrosão está associado com as condições de síntese, destacando-se o tipo de solvente e a natureza do dopante.<sup>43</sup> A maioria dos estudos emprega meio aquoso, devido à facilidade de manipulação e ao menor impacto na geração de efluentes. Entretanto, pesquisas apontam que o uso de solventes orgânicos possibilita o uso de dopantes imiscíveis em água.<sup>31</sup>

Além disso, o uso de solventes menos nucleofílicos do que a água permite a obtenção de revestimentos de PPy com melhores características morfológicas e eletroquímicas, aumentando a sua eficiência contra corrosão. Esse comportamento se deve a menor interação do solvente menos nucleofílico com os compostos intermediários da reação de polimerização do pirrol.<sup>33,44</sup>

Outro fator a ser considerado é a corrosividade do solvente, já que reações de oxidação estão envolvidas tanto na polimerização do pirrol, como na corrosão de superfícies metálicas, e podem competir durante a síntese eletroquímica do PPy, resultando em revestimentos porosos e de menor aderência. Dessa forma, solventes menos corrosivos são interessantes para minimizar a oxidação do metal e favorecer o processo de polimerização. Esse cuidado é particularmente importante ao se utilizar substratos metálicos altamente oxidáveis, como o aço carbono.

Em relação à natureza do dopante, tem sido observado que usualmente as propriedades mecânicas dos revestimentos sintetizados em presença de dopantes inorgânicos são superiores àquelas obtidas com dopantes orgânicos.<sup>21</sup> Além disso, dopantes constituídos por íons fosfato podem facilmente migrar, de acordo com as reações de oxirredução do polímero condutor, sendo capazes de atuar na passivação da superfície do metal, caso ocorra defeitos no revestimento, conferindo efeito barreira.<sup>7</sup>

Por outro lado, estudos apontaram que os dopantes orgânicos constituídos por moléculas de grande tamanho alteram a permeseletividade dos polímeros condutores

de aniônico para catiônico, o que corrobora com o desempenho anticorrosivo desses revestimentos.<sup>32</sup> Nesse sentido, a literatura relata alguns estudos visando à deposição de bicamada de revestimentos a base de polímeros condutores com dopantes selecionados, sendo que a camada interna atue favorecendo a passivação da superfície do metal, enquanto que a camada externa age na permeseletividade às espécies do ambiente corrosivo.<sup>28,41,45-47</sup>

Neste trabalho, revestimentos constituídos por bicamadas de PPy foram depositados eletroquimicamente em aço carbono 1020, utilizando acetonitrila como solvente. A camada interna foi dopada com um ácido inorgânico, ácido fosfórico, e a externa foi dopada com ácido salicílico. Os revestimentos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX). Os parâmetros eletroquímicos e a eficiência de proteção contra corrosão foram avaliados por ensaios de polarização potenciodinâmica.

## EXPERIMENTAL

### *Preparação das Amostras de Aço Carbono*

Nesse trabalho foram utilizados discos de aço carbono 1020 com 2,0 cm de diâmetro e 0,2 cm de espessura, como substratos. As amostras foram polidas com lixas granulométricas de 80, 320, 800 e 1200 mesh, respectivamente. Em seguida, foram lavadas com água destilada, desengraxadas com acetona e posteriormente, foram secas em condições ambientes durante 1 h, antes dos ensaios eletroquímicos.

A Figura 1 apresenta a sequência das etapas envolvidas na preparação das amostras.

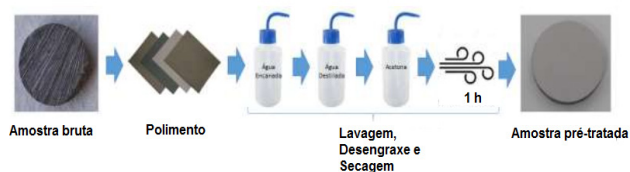


Figura 1. Etapas do pré-tratamento das amostras de aço.

## DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA

Os dopantes ácido fosfórico (Dynamica) e ácido salicílico (Aldrich) foram usados como recebidos e o monômero pirrol (Merk) foi destilado previamente ao uso.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula contendo três eletrodos: a amostra do substrato metálico como eletrodo de trabalho, um bastão de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. A célula foi ligada a um potenciostato/galvanostato da marca Metrohm Autolab, modelo 302N, conectado a um microcomputador com o software Nova 2.1.3.

A deposição eletroquímica da bicamada de PPy foi realizada de forma galvanostática, aplicando-se densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 1 h para cada camada. A camada interna foi obtida, utilizando-se uma solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de pirrol e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido fosfórico em acetonitrila (PPy-PO). A camada externa, por sua vez, foi obtida a partir de uma solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de pirrol e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido salicílico em acetonitrila (PPy-SA).

A Figura 2 apresenta um fluxograma com etapas envolvidas na síntese eletroquímica dos filmes de polipirrol.

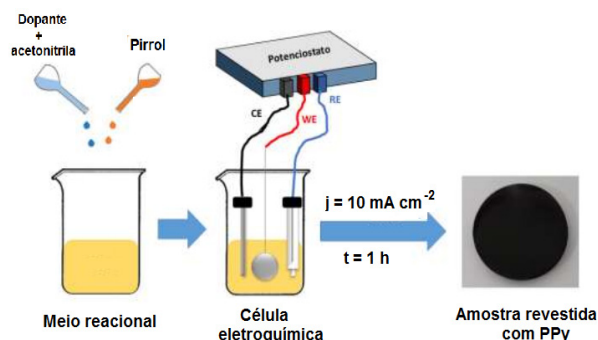


Figura 2. Etapas da síntese eletroquímica dos filmes de polipirrol.

## CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE PPy

A morfologia dos revestimentos foi analisada utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por meio de um equipamento da marca Zeiss, modelo EVO MA 10, operando com feixe de elétrons a 20 keV e ampliações que variaram de 80 e 2000 vezes.

A composição química elementar dos revestimentos foi analisada por Espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX), com um equipamento da INCA Oxford Instruments. Além disso, a composição química dos revestimentos de PPy foi determinada por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), em um espectrofotômetro modelo Spectrum 400 da PERKIN ELMER, com faixa de  $4000$  a  $450 \text{ cm}^{-1}$ , com refletância atenuada (ATR) e número de *scans* igual a 16.

## ESTUDOS DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

A caracterização eletroquímica dos revestimentos foi realizada por ensaios de potencial de circuito aberto (OCP) e de polarização potenciodinâmica (curvas de Tafel) em solução aquosa de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , em uma célula eletroquímica contendo os três eletrodos. Nesses ensaios, a área exposta da amostra recoberta com os revestimentos de PPy foi de  $0,53 \text{ cm}^2$ .

O ensaio de polarização foi realizado na faixa de potencial de  $-1,0$  a  $+1,0 \text{ V}$  versus Ag/AgCl com velocidade de varredura de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

## Resultado e Discussão

### DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA

A eletrodeposição da bicamada sobre a superfície do aço carbono resultou na formação de um filme preto, compacto e homogêneo que recobriu toda a superfície do substrato metálico (Figura 3).

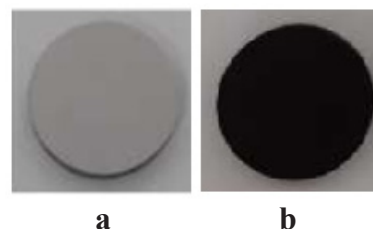
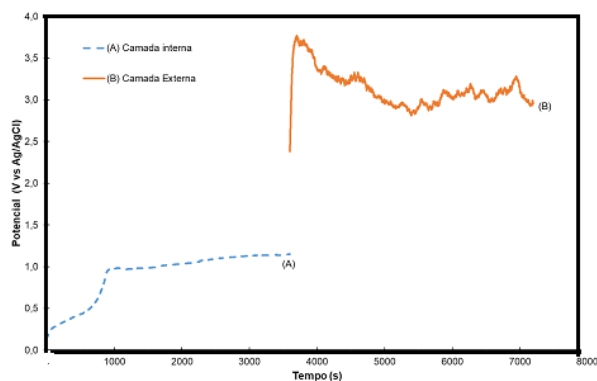


Figura 3. Aspecto visual do: a) substrato de aço carbono; b) substrato revestido com a bicamada de PPy.

A Figura 4 apresenta a curva do potencial versus tempo durante a síntese da camada interna (dopada com ácido fosfórico) e da camada externa (dopada com ácido salicílico).



**Figura 4.** Curva de potencial versus tempo para a síntese galvanostática da bicamada de PPy: (A) camada interna e (B) camada externa.

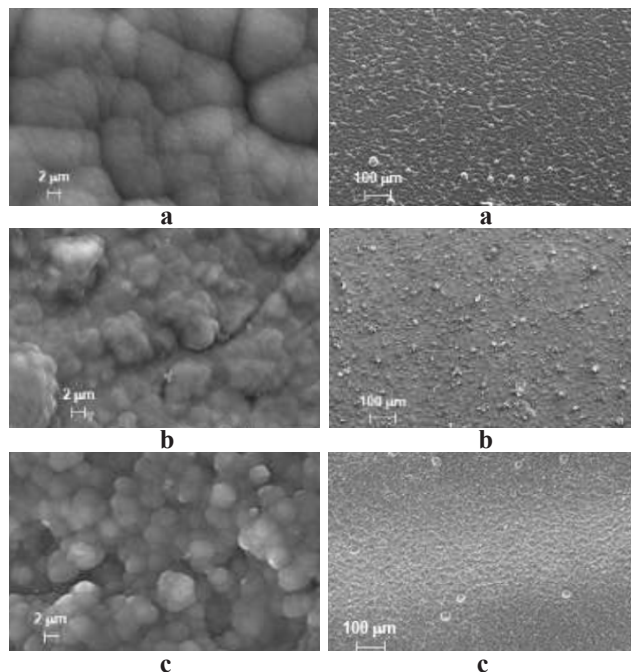
A síntese da camada interna, dopada com ácido fosfórico, apresentou um patamar inicial de potencial da ordem de 0,3 V, seguido de uma rápida elevação de potencial após aproximadamente 800 segundos de reação, atingindo um novo patamar da ordem de 1,0 V, que persistiu até o final da síntese dessa camada, indicando o crescimento do revestimento de PPy na superfície do aço carbono. Essa camada interna visou favorecer a passivação da superfície do metal e gerar um efeito barreira, particularmente importante em metais altamente oxidáveis como o aço carbono.<sup>7</sup>

A camada externa, dopada com ácido salicílico, apresentou uma rápida elevação inicial de potencial, atingindo um pico e, na sequência, estabilizou-se em um patamar de cerca de 3,0 V, indicando o crescimento do revestimento de PPy da camada externa. O objetivo dessa camada foi utilizar um dopante com um ácido aromático, de forma a alterar a permesletividade das espécies corrosivas no revestimento.<sup>32</sup> Outra vantagem da dopagem com ácido salicílico é o seu caráter hidrofóbico, atuando como repulsor das moléculas de água do ambiente corrosivo.

## CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE PPy

A Figura 5 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com diferentes ampliações, para os revestimentos de PPy.

As imagens obtidas com magnificação de 2000x indicam que a morfologia da superfície de aço recoberta com os revestimentos de PPy na presença dos dopantes exibiu uma estrutura tipo “couve-flor”, com grãos microesféricos. Além disso, observou-se pelas imagens obtidas, com magnificação de 80x, que os revestimentos foram homogêneos, compactos e sem trincas.



**Figura 5.** Micrografias com diferentes ampliações das superfícies de aço recobertas por: A) monocamada de PPy-PO; B) monocamada de PPy-SA e C) bicamada de PPy-PO|PPy-SA.

A Tabela 2 apresenta a composição elementar química dos revestimentos obtida a partir de EDX. Além disso, a composição química do aço carbono (AC) sem revestimento também é mostrada.

**Tabela 2.** Composição elementar química obtida por EDX (percentagem mássica).

Amostra	C	N	O	Fe	Mn	P	Si	Al
AC	0,19	-	-	99,15	0,46	0,01	0,13	0,06
PPy-PO	35,68	12,76	34,96	2,77	-	12,76	-	-
PPy-SA	39,06	20,70	33,21	6,68	0,35	-	-	-
PPy-PO PPy-SA	40,10	30,58	22,93	0,51	-	5,88	-	-

Fonte: Dados da pesquisa (2023).



Pela análise dos dados, é possível verificar a presença do elemento nitrogênio e carbono, característico do polipirrol. Além disso, verificou-se também a presença dos elementos oxigênio e fósforo, presentes nos dopantes ácido salicílico e ácido fosfórico.

A composição química dos revestimentos de PPy também foi analisada por FTIR. Bandas localizadas em  $1027\text{-}1034\text{ cm}^{-1}$  e  $1527\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à deformação por flexão N-H e ao estiramento C=C do anel pirrólico, característico do PPy.<sup>48, 49</sup> O espectro da monocamada de PPy-PO também apresentou uma banda na região de  $960\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração da ligação P-O.<sup>50</sup> Já o espectro da monocamada de PPy-SA apresentou bandas na região de  $1600\text{ a }1450\text{ cm}^{-1}$ , que foram atribuídas ao estiramento C=C de anel aromático e uma banda localizada a  $1700\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C=O.

Neste contexto, pode se inferir que os revestimentos de PPy foram dopados com os ácidos fosfórico e salicílico. Ademais, a bicamada PPy-PO|PPy-SA também apresentou as bandas características dos dopantes utilizados no processo de eletrossíntese.

## ESTUDOS DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

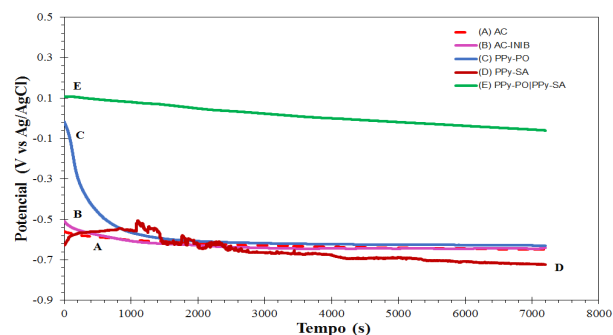
Medidas de potencial de circuito aberto em meio de NaCl  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  foram registradas durante 2 horas para as superfícies de aço carbono recobertas com PPy, conforme apresentado na Figura 6. O ensaio também foi realizado para a superfície de aço tratada com um inibidor convencional utilizado no setor industrial, para fins de comparação.

De acordo com a Figura 6, o potencial inicial para o aço não revestido foi de  $-559\text{ mV}$ , diminuindo ao longo do tempo até atingir um estado estacionário com valor de  $-653\text{ mV}$ . Para as superfícies de aço recobertas com as monocamadas de PPy, as curvas de OCP ao longo do tempo foram similares ao resultado apresentado para o aço carbono sem recobrimento.

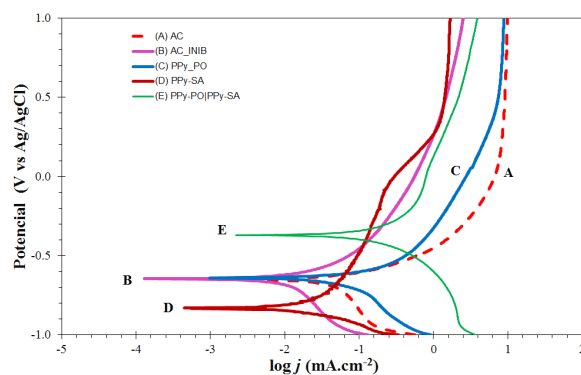
Entretanto, foi observado que os valores de OCP para a superfície metálica revestida pela bicamada de PPy foram deslocados para a direção positiva em comparação ao aço carbono, indicando proteção contra corrosão. Neste caso, o valor de OCP inicial foi de  $+106\text{ mV}$  e diminuiu até atingir o valor de  $-55\text{ mV}$  após 2 horas. Ainda assim, o potencial final

da bicamada de PPy é mais positivo se comparado com as monocamadas de PPy e com a superfície tratada com o inibidor convencional, indicando uma boa performance da bicamada de PPy como revestimento protetor para o aço carbono.

Experimentos de polarização potenciodinâmica para superfícies de aço revestidas com monocamadas e bicamadas de PPy foram realizados em NaCl  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . As curvas de Tafel são apresentadas na Figura 7. O ensaio de polarização também foi realizado para a superfície de aço tratada com um inibidor convencional utilizado no setor industrial para fins de comparação.



**Figura 6.** Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas em solução corrosiva de  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$  NaCl para substratos de aço carbono: (A) sem revestimento (AC); (B) na presença de um inibidor convencional -AC-INIB; e revestidos com polipirrol: (C) depositado em ácido fosfórico - PPy-PO; (D) depositado em ácido salicílico - PPy-SA e (E) bicamada PPy-PO|PPy-SA.



**Figura 7.** Curvas de Tafel obtidas a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica em solução corrosiva de  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$  NaCl para substratos de aço carbono: (A) sem revestimento (AC); (B) na presença de um inibidor convencional -AC-INIB; e revestidos com polipirrol: (C) depositado em ácido fosfórico - PPy-PO; (D) depositado em ácido salicílico - PPy-SA e (E) bicamada PPy-PO|PPy-SA.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de Tafel estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros eletroquímicos de corrosão obtidos pelas curvas de Tafel.

Amostra	Potencial de corrosão, $E_{corr}$ (V)	Densidade de corrente de corrosão, $j_{corr}$ (mA. $cm^{-2}$ )
AC	- 0,651	0,0295
AC-INIB	- 0,646	0,0069
PPy-PO	- 0,634	0,0284
PPy-SA	- 0,834	0,0100
PPy-PO PPy-SA	- 0,370	0,0698

Analisando-se as curvas de Tafel e os parâmetros eletroquímicos de corrosão apresentados na Tabela 3, observa-se que o maior deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) para a direção positiva ocorreu para a superfície do aço carbono recoberta com a bicamada de PPy, o que é um indicativo de proteção contra corrosão.

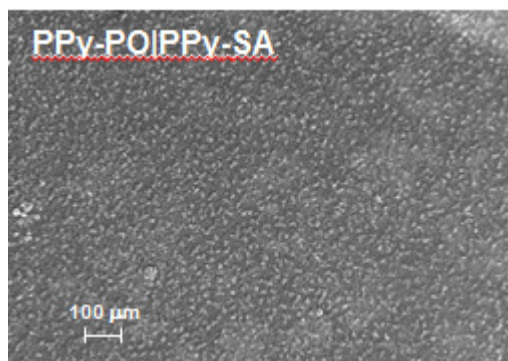
As curvas de Tafel também mostraram que as densidades da corrente anódicas foram menores para a superfície de aço revestida com a bicamada de PPy, em relação ao metal sem revestimento, que indica maior ocorrência de oxidação de Fe a  $Fe^{+2}$  para o aço não revestido.<sup>47</sup> Neste sentido, tomando-se como base as correntes anódicas como critério para analisar a eficiência dos revestimentos de PPy, pode ser inferido que a bicamada de PPy tem comportamento similar àquele desempenhado pelo inibidor convencional utilizado no setor industrial, o que justifica a relevância das bicamadas de PPy como revestimento para proteger superfícies de aço contra corrosão.

Contudo, a densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) foi maior para a superfície do aço carbono recoberta com a bicamada de PPy em relação ao aço apenas polido. Esse resultado pode estar relacionado com as maiores correntes catódicas, observadas no gráfico de Tafel, que podem estar associadas às reações redox que ocorrem na matrix polimérica.

Estudos tem mostrado que revestimentos poliméricos com menor porosidade têm um melhor efeito de barreira e reduzem o transporte de íons corrosivos através do

filme do polímero.<sup>51</sup> Assim, o filme deve ser compacto e aderente ao substrato, a fim de evitar a delaminação e o desprendimento do polímero.<sup>52</sup>

Conforme mostrado na micrografia da Figura 5C, os revestimentos de PPy foram compactos e uniformes. Além disso, a bicamada de PPy não apresentou trincas ou falhas, mesmo após o ensaio corrosivo, conforme apresentado na Figura 8, confirmando a sua eficiência como revestimento protetor.



**Figura 8.** Micrografia do aço recoberta pela bicamada de PPy-PO|PPy-AS, após o ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de cloreto de sódio.

Beltran e colaboradores (2022), também relataram que filmes de PPy com morfologia mais compacta mostraram uma notável eficiência contra a corrosão, mesmo em meio agressivo de ácido sulfúrico.<sup>53</sup>

## Conclusão

O revestimento de PPy na superfície do aço carbono foi facilmente obtido pelo método eletroquímico com a utilização de acetonitrila, como solvente, e na presença dos dopantes ácido fosfórico e ácido salicílico. A morfologia do revestimento apresentou aparência característica de “couve-flor”, com grãos micro esféricos, formando uma superfície homogênea, compacta e sem trincas.

O ensaio de polarização potenciodinâmica, em meio corrosivo de cloreto de sódio, indicou um deslocamento do potencial de corrosão para a direção positiva e menor densidades de corrente anódicas para a superfície de aço carbono revestida com a bicamada de PPy em relação ao metal sem revestimento, indicando proteção.

A morfologia do revestimento se manteve íntegra e sem falhas, mesmo após o ensaio corrosivo. Pode-se, portanto, inferir que o revestimento constituído pela bicamada de PPy foi capaz de proteger o aço carbono contra corrosão.

## Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Univap pelo suporte, equipamentos e estrutura, permitindo a execução desse trabalho, e ao Laboratório de Eletroquímica Orgânica suportado por verbas de pesquisa da FAPESP e CNPq.

## AVISO DE DIREITOS AUTORAIS

Todos os resultados desse manuscrito foram previamente publicados na forma de Dissertação de Mestrado, intitulada “Síntese Eletroquímica de polipirrol em solvente orgânico sobre superfície de aço carbono e seu desempenho anticorrosivo”, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), em 2022.

## Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 87: Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química. Rio de Janeiro. **2000**.
- CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. São Paulo: ABM, **1988**.
- GENTIL, V. Corrosão. 3ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, **1996**.
- DESHPANDE, P. P.; SAZOU, D. Corrosion Protection of Metals by Intrinsically Conducting Polymers. Boca Raton, FL: CRC Press, **2016**.
- DEBERRY, D. W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 132, p. 1022-1026, **1985**.
- DESHPANDE, P. P.; JADHAV, N. G.; GELLING, V. J. . S. D. Conducting polymers for corrosion protection: a review. *J. Coat. Technol. Res.*, v. 11(4), p. 473-494, 2014. Doi: 10.1007/s11998-014-9586-7
- UMOREN, S. A.; SOLOMON, M. M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites. *Progress in Materials Science*, v. 104, p. 380-450, **2019**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.002>.
- ASHASSI-SORKHABI, H.; KAZEMPOUR, A. Incorporation of organic/inorganic materials into polypyrrole matrix to reinforce its anticorrosive properties for the protection of steel alloys: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 309, p. 113447, **2020**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113447>.
- DEICHMANN, V. A. F. Síntese e caracterização de polímeros conjugados contendo grupamentos 2,2'-bipiridina na cadeia principal. 214 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2010**.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, **2012**.
- ZHANG, W. *et al.* Conducting polymer/silver nanowires stacking composite films for high-performance electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 200, p. 109919, **2019**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109919>.
- HAN, J. W. *et al.* Transparent conductive hybrid thin-films based on copper-mesh/conductive polymer for ITO-free organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, v. 73, p. 13-17, **2019**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.018>.
- MARUTHI, N.; FAISAL, M.; RAGHAVENDRA, N. Conducting polymer based composites as efficient EMI shielding materials: a comprehensive review and future prospects. *Synthetic Metals*, v. 272, p. 116664, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116664>.
- BACH-TOLEDO, L. *et al.* Conducting polymers and composites nanowires for energy devices: a brief review. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 3, p. 78-90, **2020**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.09.006>.
- GHOSH, S.; DAS, S.; MOSQUERA, M. E. G. Conducting polymer-based nanohybrids for fuel cell application. *Polymers*, v. 12, p. 2993, **2020**. Doi: 10.3390/polym12122993.
- REHMAN, A.; ZENG, X. Interfacial composition, structure, and properties of ionic liquids and conductive polymers for the construction of chemical sensors and biosensors: a perspective. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 23, p. 47-56, **2020**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.010>.
- PUIGGALI-JOU, A.; VALLE, L. J.; ALEMAN, C. Drug delivery systems based on intrinsically conducting polymers. *Journal of Controlled Release*, v. 309, p. 244-264, **2019**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.07.035>.
- MIRVAKILI, S. M.; HUNTER, I. W. Artificial muscles: mechanisms, applications, and challenges. *Advanced Materials*, v. 30, p. 1704407, **2018**. Doi: 10.1002/adma.201704407.



19. TAGHIZADEH, A. *et al.* Conductive polymers in water treatment: a review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 312, p. 113447, **2020**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113447>.
20. LUNN, B. A. *et al.* Determination of the thermal conductivity of polypyrrole over the temperature range 280-335 K. *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 5092-5098, **1994**.
21. VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOVET, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, v. 66, p. 443-457, **1997**.
22. IROH, J. O. *et al.* Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 47, p. 365-375, **2003**. Doi: [10.1016/j.porgcoat.2003.07.006](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.07.006).
23. SU, W.; IROH, J. O. Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 2173-2184, **1999**.
24. RAHMAN, S. U.; BA-SHAMMAKH, M. S. Thermal effects on the process of electropolymerization of pyrrole on mild steel. *Synthetic Metals*, v. 104, p. 207-223, **2004**.
25. RAHMAN, S. U. *et al.* Electrochemically synthesized polypyrrole films as primer for protective coatings on carbon steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 2948-2954, **2006**. Doi: [10.1016/j.surfcoat.2005.04.012](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.04.012).
26. CHEN, Z. *et al.* Corrosion behaviors and physical properties of polypyrrole-molybdate coating electropolymerized on carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 122, p. 159-169, **2018**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.022>.
27. SOUZA, A.; LIU, A.; CHO, L. Proteção contra corrosão da superfície do aço 1020 contendo polipirrol depositado por cronoamperometria em meio de ácido metanossulfônico. *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*, v. 1, p. 41-48, **2018**. Doi: [10.17563/rbav.v37i1.1090](https://doi.org/10.17563/rbav.v37i1.1090).
28. HUNG, H. M. *et al.* Improvement of the corrosion protection of polypyrrole coating for CT3 mild steel with 10-camphorsulfonic acid and molybdate as inhibitor dopants. *Progress in Organic Coatings*, v. 131, p. 407-416, **2019**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.006>.
29. IROH, J. O.; SU, W. Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 15-24, **2000**.
30. SU, W.; IROH, J. O. Formation of polypyrrole coatings on stainless steel in aqueous benzene sulfonate solution. *Electrochimica Acta*, v. 42, p. 1685-2694, **1997**.
31. TUKEN, T. Polypyrrole films on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 4713-4719, **2006**. Doi: [10.1016/j.surfcoat.2005.04.011](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.04.011).
32. VERA, R. *et al.* The corrosion-inhibiting effect of polypyrrole films doped with p-toluene-sulfonate, benzene-sulfonate or dodecyl-sulfate anions, as coating on stainless steel in NaCl aqueous solutions. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, p. 853-858, **2014**. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.015>.
33. YAN, Q. *et al.* Effect of solvents on the preparation and corrosion protection of polypyrrole. *Progress in Organic Coatings*, v. 132, p. 298-304, **2019**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.014>.
34. BEZERRA, K. M. *et al.* Proteção do alumínio 2024 por filmes de polipirrol depositados em ácido p-tolueno sulfônico. *Revista UniVap*, v. 20, p. 111-121, **2015**.
35. DOMICIANO, L. B. *et al.* Electropolymerization of Pyrrole Using Controlled Current on 7075 Aluminum Alloy. *Brazilian MRS Meeting*. Campos de Jordão.: [s.n.]. **2013**.
36. LIU, A. S. *et al.* Electrodeposition of Polypyrrole Films on 2024 Aluminum Alloy in Phosphoric Acid Solution. *Materials Science Forum*, vol. 775-776, p. 225-229, **2014**. Doi: [10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.225](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.225).
37. 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, p. 21449-21454, **2017**. Doi: [10.24327/IJRSR](https://doi.org/10.24327/IJRSR).
38. LIU, A. S.; BEZERRA, M. C.; CHO, L. Y. Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum Surfaces from a p-toluene Sulfonic Acid Medium. *Materials Research*, v. 12, p. 503-507, **2009**. Doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400021>.
39. SOUZA, A. F. *et al.* Proteção contra corrosão da liga de alumínio 2024-T3 por filme de polipirrol eletrodepositado em ácido p-tolueno sulfônico. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo (impresso)*, v. 36, p. 34-38, **2017**. Doi: <https://doi.org/10.17563/rbav.v36i1.1059>.
40. FERREIRA, B. R.; LIU, A. S.; CHO, L. Y. Behavior of Polypyrrole Film Chemically Polymerized with Lauric Acid on Copper Surface. *Materials Science Forum*, v. 930, p. 434-439, **2018**. Doi: [10.4028/www.scientific.net/MSF.930.434](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.434).
41. MENKUER, M.; OZKAZANC, H. Electrodeposition of polypyrrole on copper surfaces in OXA-DBSA mix electrolyte and their corrosion behaviour. *Progress in Organic Coating*, v. 130, p. 149-157, **2019**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.058>.

42. PINHEIRO, I. M. V.; CHO, L. Y. The Influence of Oxidizing Agent in the Chemical Deposition of Polypyrrole on Lead Alloy Surface. *Journal of Materials Science Research*, v. 9, p. 1-9, **2020**. Doi: 10.5539/jmsr.v9n1p1.
43. PANG, A. I; ARSAD, A.; AHMADIPOUR, M. Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. *Polym Adv Technol.*, v. 32, p. 1428-1454, 2021. Doi: 10.1002/pat.5201.
44. FERREIRA, C. A. *et al.* Electropolymerization of pyrrole on iron electrodes: Influence of solvent and electrolyte on the nature of the deposits. *J. Electroanal. Chem.*, v. 284, p. 351-369, **1990**.
45. HIEN, N. T. L. *et al.* Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 1747-1755, **2005**. Doi: 10.1016/j.electacta.2004.10.072.
46. YAN, Q. *et al.* Effect of solvents on the preparation and corrosion protection of polypyrrole. *Progress in Organic Coatings*, v.132, p. 298-304, **2019**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.014>
47. CHO, L.Y.; GUIOTTI, L.G., LIU, A. S. Corrosion performance of polypyrrole-bilayer coating on carbon steel. *Journal Materials Science*. v.1, p.1-16, 2023.
48. FERREIRA, C. A.; AEIYACH, S.; DELAMAR, M.; LACAZE, P.C. Electropolymerization of pyrrole on iron electrodes: influence of solvent and electrolyte on the nature of the deposits. *J. Electroanal. Chem.* v.284, p. 351-369, 1990.
49. TRUNG V.Q. *et al.* Synthesis and characterization of polypyrrole film doped with both molybdate and salicylate and its application in the corrosion protection for low carbon steel. *ACS Omega*, v. 7, p. 19842-19852, 2022.
50. CHEN, K. *et al.* Characterization of the interaction of rare earth elements with P507 in a microfluidic extraction system using spectroscopic analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 356, p. 453-460, **2019**.
51. NAUTIYAL, A.; QIAO, M.; COOK, J. E; ZHANG, X.; HUANG, T.S. High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. *Applied Surface Science*, v. 427, p. 922-930, 2018. Doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.093
52. ZADEH, M. K.; YEGANEH, M. Y.; SHOUSHARI M, T. A. Esmailkhanian, Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: a review of perspectives and recent advances. *Synthetic Metals*. v. 274, p. 116723, 2021. Doi:10.1016/j.synthmet.2021.116723
53. PIÑA-BELTRÁN, D. U *et al.* Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on T304 stainless steel. *MRS Advances* v.7, p. 69-72, 2022. Doi:10.1557/s43580-021-00200-3

---

## Luciano G. Guiotti<sup>1</sup>, Diogo M. L. Santos<sup>2</sup>, Andrea S. Liu<sup>2</sup> & Liu Y. Cho<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Eletroquímica Orgânica do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi 2911, São José dos Campos - SP, Brasil, CEP 12244-000  
<sup>2</sup>Instituto Federal de São Paulo - IFSP, Rod. Pres. Dutra, Km 145 - s/n - Jardim Diamante, São José dos Campos - SP, CEP 12223-201

\*E-mail: [liu@univap.br](mailto:liu@univap.br)