

Síntese eletroquímica de bicamada de polipirrol dopado com ácido fosfórico e ácido dodecilbenzenossulfônico sobre a liga de alumínio 2024

Electrosynthesis of polypyrrole-bilayer doped with phosphoric and dodecylbenzenesulfonic acids on 2024 aluminum alloy

Andrea Santos Liu¹ , Lara Netto Almeida¹, Leonardo Motta Evangelista², Diogo Monteiro Leite Santos², Liu Yao Cho²

¹Instituto Federal de São Paulo. São José dos Campo, SP, Brasil.

²Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. São José dos Campo, SP, Brasil.

e-mail: aliu@ifsp.edu.br, lara.a@aluno.ifsp.edu.br, leonardo.motta098@gmail.com, monteirosantos@prof.educacao.sp.gov.br, liu@univap.br

RESUMO

No setor aeronáutico, ligas de alumínio 2024 são amplamente empregadas devido à excelente resistência mecânica e baixa massa específica. No entanto, essas ligas são propensas à corrosão localizada em meios corrosivos específicos, sendo necessários métodos de tratamento para protegê-las. Inibidores a base de cromo hexavalente são eficientes, mas têm seu uso restrito devido aos riscos à saúde humana e impactos ambientais associados. Nesse sentido, filmes de polímeros condutores têm sido investigados para substituir compostos tóxicos. Neste estudo, investigou-se o desempenho de bicamadas de polipirrol na proteção da liga de alumínio 2024 contra corrosão. Os resultados dos testes de polarização potenciodinâmica, realizados em solução salina, mostraram um deslocamento dos valores de potencial de corrosão para a região mais positiva quando as superfícies de alumínio foram revestidas com o filme de polipirrol, indicando proteção anódica. Além disso, as curvas de Tafel indicaram que as densidades de corrente anódicas foram inferiores para a bicamada de polipirrol. Adicionalmente, a morfologia das superfícies analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura demonstrou que as bicamadas foram compactas e homogêneas, permanecendo intactas mesmo após três dias de imersão em solução de cloreto, sugerindo que a bicamada de polipirrol pode proteger a superfície metálica contra corrosão.

Palavras-chave: Alumínio 2024; Bicamada de polipirrol; Eletrodeposição.

ABSTRACT

In the aeronautical industry, 2024 aluminum alloys are widely used due to their excellent mechanical resistance and low specific mass. However, pitting formation is usual for these metal surfaces in certain corrosive environments, requiring treatment methods to protect them. Polypyrrole is a conductive polymer that has been studied for the protection of oxidizable metals against corrosion, as a viable alternative to toxic compounds. In this context, this study aims to investigate the performance of polypyrrole bilayers, electrodeposited in aqueous medium to protect 2024 aluminum alloy against corrosion. Potentiodynamic polarization curves, in corrosive chloride medium, indicated that the corrosion potential values were shifted towards the more positive values for the aluminum surfaces coated with polypyrrole films in relation to the surface of the metal just polished, indicating anodic protection. Furthermore, the Tafel curves indicated that the anodic current densities were lower for the polypyrrole bilayer electrodeposited in phosphoric acid and dodecylbenzenesulfonic acid, respectively. The morphology of the surfaces was investigated by Scanning Electron Microscopy and indicated that the bilayers were compact and homogeneous and that they were not damaged even after three days of immersion in chloride medium, indicating that the polymeric film can protect the metal against corrosion.

Keywords: 2024 aluminum alloy; Polypyrrole bilayer; Electrodeposition.

1. INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas são largamente utilizados no setor industrial, devido as suas excelentes propriedades, como massa específica baixa, boa condutividade térmica e elevada resistência à corrosão, atribuída à formação de uma camada passiva, que protege de forma efetiva a superfície metálica contra corrosão. Entretanto, as ligas de alumínio 2024, utilizadas na indústria aeronáutica, possuem cobre como elemento de liga, que aumenta a resistência mecânica, a dureza, a resistência à fadiga e a usinabilidade da liga metálica, no entanto, a torna mais susceptível à corrosão localizada, sobretudo em meio agressivo de cloreto [1]. Ressalta-se ainda que a importância da prevenção da corrosão se deve à extensa utilização destas ligas em componentes estruturais e elementos de controle de uma aeronave, onde as ocorrências de falhas podem acarretar graves acidentes [2].

Na indústria aeronáutica, são empregados compostos contendo cromo hexavalente com o intuito de proteger as ligas de alumínio contra a corrosão localizada. Apesar da elevada eficiência, tais inibidores representam considerável risco à saúde humana, sendo categorizados como carcinogênicos e podendo causar irritações na pele e mucosas, especialmente em ambientes de trabalho com níveis elevados de exposição [3]. Tal cenário requer uma gestão cuidadosa, uma vez que a presença desses compostos pode resultar em impactos ambientais relevantes. Ademais, a necessidade de controle rigoroso é evidenciada pela imposição de normas e limites de emissão estabelecidos por órgãos governamentais, regulamentando sua liberação no ar, água e solo [4].

Como alternativa aos processos de cromatização, os polímeros condutores, como polianilina (PANI), politiofeno (PT) e polipirrol (PPy) têm sido objeto de investigação para a proteção de ligas de alumínio [5–9]. Essa abordagem não apenas visa preservar as propriedades do material, mas também almeja atenuar os impactos adversos à saúde e ao meio ambiente associados ao uso de compostos à base de cromo.

Dentre os métodos de síntese dos polímeros condutores, a deposição eletroquímica apresenta-se mais vantajosa, pois permite o controle das propriedades do revestimento, variando parâmetros como densidade de corrente, concentração do monômero, natureza do eletrólito e pH. Embora o produto seja o mesmo e os mecanismos de polimerização semelhantes, a morfologia depende do método de síntese [10–12].

Apesar da eficiência do uso da polianilina como revestimento protetor para metais oxidáveis, este polímero apresenta algumas desvantagens, como a utilização de meio fortemente ácido durante a sua síntese, que pode desencadear reações de oxidação do metal, concorrendo com a oxidação do monômero, o que dificulta o processo de polimerização e pode resultar em baixa aderência do polímero na superfície metálica. Em contraste, o polipirrol pode ser depositado por métodos químicos ou eletroquímicos, em meios menos agressivos [13–15].

Em relação à natureza do dopante utilizado durante a eletrossíntese do polipirrol, tem sido observado que dopantes constituídos por íons fosfato podem migrar no caso de ocorrer defeitos no revestimento e atuar na passivação do metal, conferindo proteção do metal por efeito barreira [10]. Por outro lado, estudos apontaram que os dopantes orgânicos constituídos por macromoléculas alteram a permissividade dos polímeros condutores de aniônico para catiônico, contribuindo para o desempenho anticorrosivo desses revestimentos [16].

Nesse sentido, bicamadas de polipirrol têm sido investigadas para proteção de superfícies de aço contra corrosão. HIEN *et al.* [17] mostraram que revestimentos envolvendo bicamadas de polipirrol, constituídas por uma camada interna dopada com oxalato e a camada externa dopada com dodecilsulfato, podem proteger superfícies de ferro contra corrosão. Os experimentos de proteção contra corrosão indicaram que a bicamada de polipirrol teve um desempenho significativamente melhor quando comparado ao revestimento dopado apenas com dodecilsulfato. HUNG *et al.* [18] relataram que o uso de dopagem conjunta de molibdato e canforsulfonato em filmes de polipirrol depositados em aço carbono resultou em aumento da estabilidade térmica e das propriedades redox do revestimento. De fato, a resistência à corrosão deste revestimento foi melhor do que os revestimentos dopados apenas com molibdato ou apenas com canforsulfonato. Além disso, o uso de oxalato e dodecilbenzossulfonato como dopantes de filmes de polipirrol mostrou bom resultado para proteção contra corrosão de superfícies de cobre [19].

Estudos prévios têm mostrado que revestimentos envolvendo bicamadas de polipirrol constituídas por uma camada interna dopada com ácido fosfórico e uma camada externa dopada com dodecilsulfonato ou salicilato, podem proteger superfícies de aço carbono contra corrosão [20, 21].

Ressalta-se, entretanto, que estudos envolvendo o desempenho de bicamadas de polipirrol para proteger ligas de alumínio têm sido pouco explorados na literatura. Nesta perspectiva, esse estudo visou investigar o desempenho de bicamadas de polipirrol para proteger a liga de alumínio 2024 contra corrosão. Os filmes foram depositados por potencial controlado de 1,2 V, em meio aquoso: a camada interna foi dopada com ácido fosfórico (PA) e a camada externa foi dopada com um ácido de cadeia longa de carbono: ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA). A morfologia dos revestimentos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a proteção contra corrosão foi avaliada por ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica, em solução salina.

Tabela 1: Parâmetros de eletrossíntese dos filmes de PPy.

	COMPOSIÇÃO INTERNA	TEMPO DEPOSIÇÃO	COMPOSIÇÃO EXTERNA	TEMPO DEPOSIÇÃO
Monocamada	PPy-PA	30 min	–	–
Monocamada	PPy-DBSA	30 min	–	–
Bicamada	PPy-PA	15 min	PPy-DBSA	15 min

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes, soluções e materiais

A composição (% m/m) da liga de alumínio, determinada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) integrada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), foi de: 4,6% Cu, 1,5% Mg, 0,64% Mn, 0,14% Fe, 0,11% Si e o restante de Al. Em cada experimento, o substrato metálico foi polido com lixas d'água com granulometria 220, 400, 600 e 1200 mesh, respectivamente, e, enxaguados com água destilada. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula contendo três eletrodos: (i) eletrodo de trabalho: liga de alumínio 2024, embutida em Teflon® e com área exposta de 0,53 cm²; (ii) eletrodo auxiliar: bastão de Pt e (iii) eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl, KCl sat.

2.2. Eletrodeposição dos filmes de PPy

A eletrodeposição dos filmes de PPy na liga de alumínio 2024 foi realizada em meio aquoso, contendo 0,1 mol L⁻¹ de pirrol (Merk - Py) e 0,2 mol L⁻¹ de cada ácido: ácido fosfórico (PA, Dinâmica) ou ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA, Dinâmica), conforme apresentado na Tabela 1. As deposições foram realizadas a potencial controlado de 1,2 V vs Ag/AgCl, KCl sat. e à 25 °C, utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato da Autolab 302N.

O pirrol foi destilado previamente ao uso e os reagentes ácidos foram usados como recebidos.

2.3. Curvas de polarização potenciodinâmica e morfologia dos filmes

Os ensaios de Polarização Potenciodinâmica foram realizados em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6,0), variando-se o potencial de -1,5 a +1,0 V, com velocidade de varredura de 1,0 mV s⁻¹. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) foram obtidos a partir das curvas de Tafel.

2.4. Caracterização dos filmes de PPy

A morfologia das superfícies de alumínio revestidas com filmes de PPy foi analisada em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss (MEV), modelo EVO MA 10. As micrografias foram obtidas com feixe de elétrons de 20 keV e as imagens foram obtidas com aumento de 2000×. A espessura do PPy também foi estimada a partir de imagens MEV da seção transversal do filme. A análise da composição dos filmes de PPy foi realizada por EDS (INCA Oxford Instruments).

A composição da bicamada de PPy foi analisada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise foi realizada em um espectrômetro Frontier - Perkin-Elmer, modelo Spectrum One, na faixa espectral de 3500 a 450 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras. O espectro foi obtido no modo de reflexão, por meio da utilização de um acessório universal de reflexão total atenuada (UATR) com cristal de Zn-Se.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos filmes de PPy

Neste trabalho, a eletrodeposição dos filmes de polipirrol (PPy) sobre a liga de alumínio 2024 foi realizada pelo método de eletropolimerização potencioestática, devido à facilidade no controle do potencial de síntese e favorece a formação de filmes mais homogêneos e reprodutíveis.

A síntese eletroquímica de monocamadas de PPy sobre as superfícies de alumínio foi realizada com sucesso, aplicando-se 1,2 V por 30 minutos, utilizando-se como dopantes ácido fosfórico e ácido dodecilbenzenossulfônico. A bicamada polimérica foi constituída por uma camada interna de PPy dopado com ácido fosfórico, que constitui uma pré-camada de polímero estável que foi usada para depositar a camada externa de PPy dopado com ácido dodecilbenzenossulfônico. Todos os filmes de PPy depositados a 1,2 V foram homogêneos e recobriram uniformemente a superfície do eletrodo de trabalho (liga de alumínio 2024).

O potencial de 1,2 V foi selecionado para a eletropolimerização no presente trabalho, pois filmes de PPy eletrodepositados a baixos potenciais apresentam menor aderência e podem ser removidos com facilidade da superfície metálica [22]. Por outro lado, filmes eletroformados a potenciais mais elevados são susceptíveis a processo de overoxidação do polímero, que gera defeitos na cadeia polimérica [23].

As monocamadas de PPy eletrodepositadas sobre a liga de alumínio 2024 foram homogêneas e uniformes, conforme apresentado nas micrografias (MEV) da Figura 1.

De acordo com a Figura 1A, a monocamada de PPy dopada com ácido fosfórico (PPy-PA) apresenta maior compactidade e uniformidade. HOSSEINI *et al.* [24] demonstraram que na presença de ânions fosfato, obtém-se maior crescimento globular do polímero. Esses autores também relataram que a maior compactidade do PPy na presença deste dopante. Já a micrografia da monocamada de PPy depositada em ácido dodecilbenzenossulfônico (PPy-DBSA) apresentou uma estrutura constituída por microesferas (Figura 1B), característica de filmes depositados na presença de dopantes de cadeia longa, conforme apontado em estudos da literatura [25, 26].

A Figura 2 apresenta a micrografia da bicamada de polipirrol eletrodepositada sobre a liga de alumínio.

A morfologia da bicamada de PPy é constituída por uma estrutura compacta, observando-se também a formação de microesferas similar ao filme PPy-DBSA (Figura 1B), indicando que houve a formação da bicamada sobre a superfície do metal.

Filmes com baixa porosidade evitam a oxidação da superfície do alumínio. Estudos apontam que revestimentos poliméricos com menor porosidade têm um melhor efeito de barreira e reduzem o transporte de H_2O e O_2 através do filme polimérico [27]. Além disso, para evitar delaminação e desprendimento do polímero condutor, o revestimento deve ser compacto e aderente ao substrato [9]. PIÑA-BELTRÁN *et al.* [28] também relataram que filmes de PPy com morfologia mais compacta mostraram uma melhoria notável contra a corrosão mesmo em meios agressivos de ácido sulfúrico.

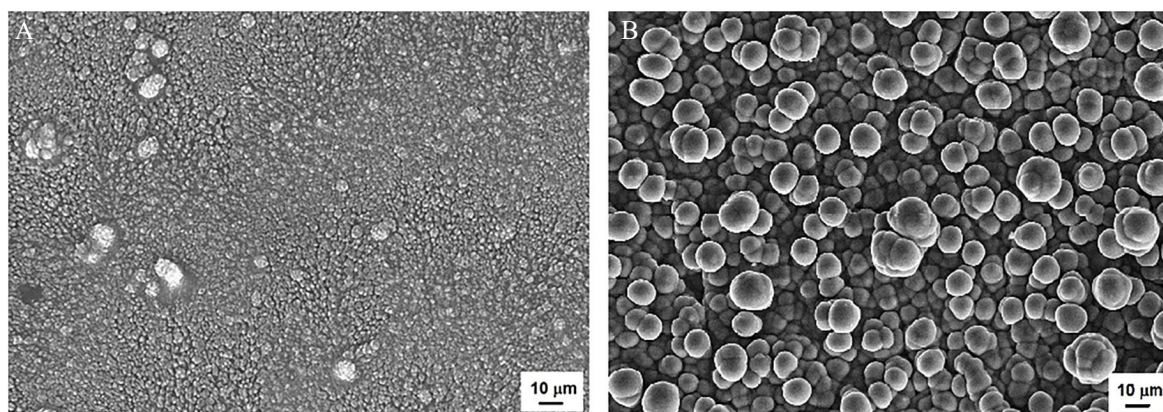


Figura 1: MEV das monocamadas de PPy obtidas em diferentes dopantes: (A) PPy-PA e (B) PPy-DBSA.

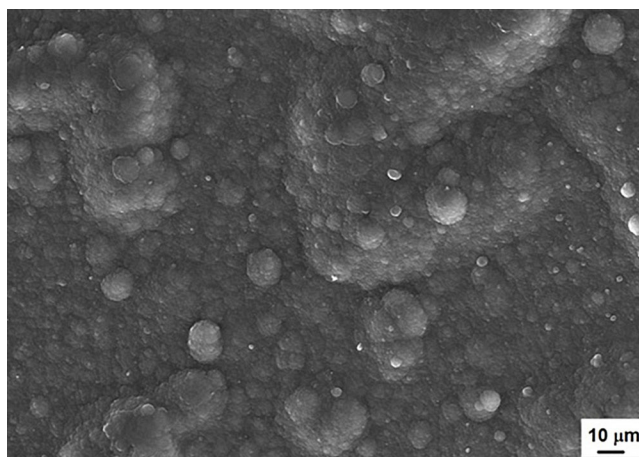


Figura 2: MEV da bicamada de polipirrole (PPy-PA || PPy-DBSA).

Tabela 2: Resultados de EDS para as amostras de alumínio recobertas com os filmes de PPy (%m).

AMOSTRA	C	N	O	AL	CU	S	P
PPy-DBSA	77,69	2,20	10,06	3,02	0,44	6,59	–
PPy-PA	64,53	1,82	16,07	9,26	0,68	–	7,64
PPy-PA PPy-DBSA	71,27	2,08	10,19	8,17	0,37	5,34	2,58

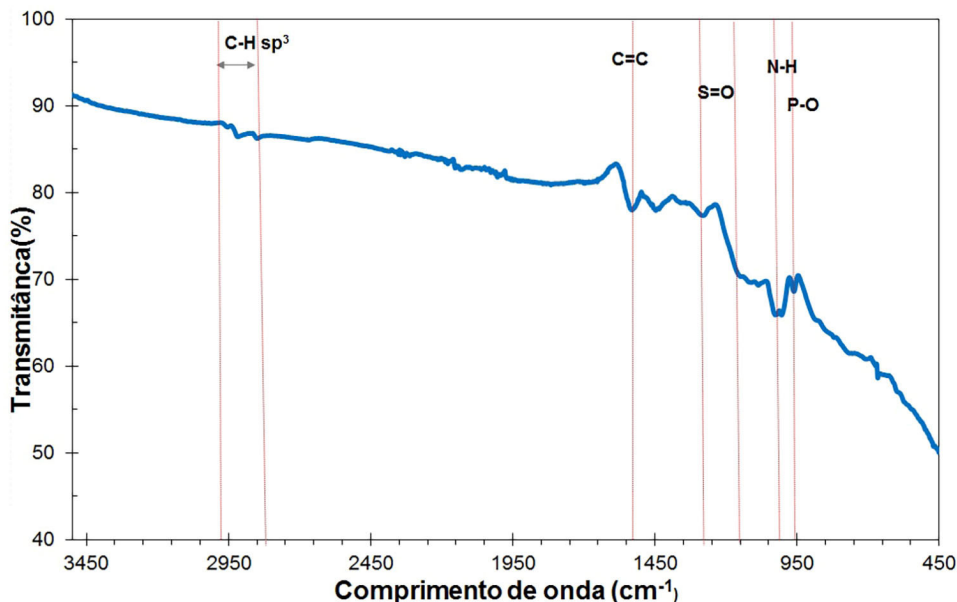


Figura 3: Espectro FTIR da bicamada de polipyrrole (PPy-PA || PPy-DBSA).

A análise de EDS indicou a presença de fósforo e de enxofre nos filmes de PPy eletrodepositados a partir dos meios contendo ácidos fosfórico e dodecilbenzenossulfônico, respectivamente, o que indica que os grupos fosfórico e sulfônico devem ter sido incorporados à cadeia polimérica durante a eletrossíntese. Além disso, as bicamadas de PPy também indicaram a presença de tais elementos, conforme apresentado na Tabela 2.

Ademais, a espessura média dos filmes de PPy foi estimada por imagens do MEV da seção transversal do filme. As espessuras das monocamadas de PPy eletrodepositadas em ácido fosfórico (PPy-PA) e em DBSA (PPy-DBSA) foram em torno de 54 μm e 92 μm , respectivamente. A espessura da bicamada de PPy (PPy-PA|PPy-DBSA) foi em torno de 85 μm .

A composição da bicamada de PPy também foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 3 apresenta o espectro.

As bandas localizadas em 1036 cm^{-1} e 1544 cm^{-1} foram atribuídas à deformação por flexão N-H e ao estiramento C=C do anel pirrólico, característico do polipirrol [13, 29]. A banda em 959 cm^{-1} corresponde à vibração de flexão P-O [30], característica da dopagem com ácido fosfórico. Bandas de 3000 a 2825 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de estiramento CH sp^3 [31], típicas dos ácidos de cadeia carbônica longa, usado como dopante da camada externa da bicamada. Além disso, uma banda em 1162 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial simétrica O=S=O [23, 31], característico do grupo sulfônico presente no DBSA.

3.2. Ensaios eletroquímicos em meio corrosivo de cloreto

O desempenho dos filmes PPy para proteger a superfície de alumínio 2024 contra corrosão foi investigada em meio de cloreto por ensaios de potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica, apresentadas nas Figuras 4 e 5.

Conforme observado na Figura 4, os valores iniciais do potencial de circuito aberto foram deslocados para a direção positiva para as superfícies de alumínio revestidas com PPy em comparação com a superfície apenas polida. Também foi notado que a bicamada de PPy exibiu o maior potencial estável final, que é 813 mV

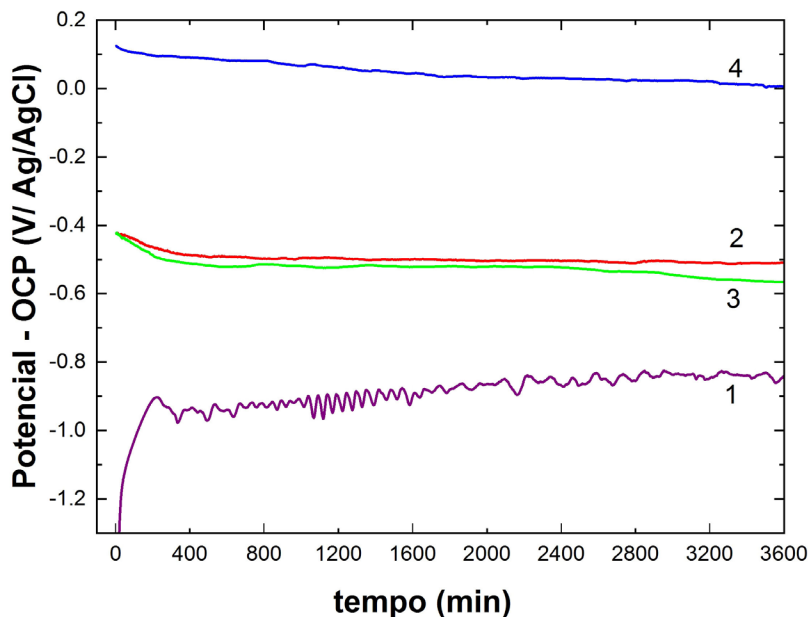


Figura 4: Curvas de potencial de circuito aberto para as superfícies de alumínio: apenas polida (1); e recobertas por filmes de PPy: (2) PPy-PA; (3) PPy-DBSA e (4) bicamada PPy-PA || PPy-DBSA.

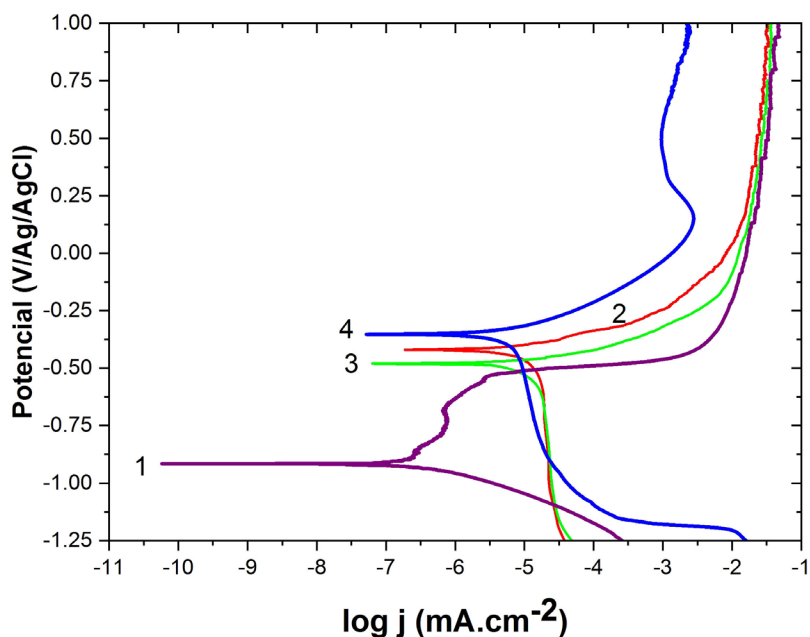


Figura 5: Curvas de Tafel para as superfícies de alumínio: apenas polida (1); e recobertas por filmes de PPy: (2) PPy-PA; (3) PPy-DBSA e (4) bicamada PPy-PA || PPy-DBSA.

mais positivo do que a liga de alumínio sem revestimento. Este resultado reflete que a bicamada consiste em um bom revestimento para proteção da liga metálica em meio agressivo de cloreto [32].

Analisando a Figura 5, observa-se que os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) para a liga de alumínio recoberta com PPy foram deslocados para uma direção mais positiva em relação à superfície sem revestimento, indicando proteção anódica, que está associada à formação de uma camada de óxido metálico na superfície do alumínio [33]. Também foi observado um potencial de pite em -0,54 V para a liga de alumínio não recoberta, o que não foi detectado nas superfícies revestidas com PPy, indicando que os filmes poliméricos podem proteger a liga de alumínio contra o ataque pelo íon cloreto.

Tabela 3: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel.

AMOSTRA	POTENCIAL DE CORROSÃO, E_{CORR} (V)	DENSIDADE DE CORRENTE ANÓDICA A 0,10 V, J_{CORR} (10^{-3} mA cm ⁻²)
Alumínio apenas polido	-0,91	18,28
PPy-PA	-0,41	13,37
PPy-DBSA	-0,48	15,15
PPy-PA PPy-DBSA	-0,34	2,56

As curvas de Tafel mostraram que as densidades de corrente anódicas para a liga de alumínio recoberta com a monocamada de PPy-PA são ligeiramente menores se comparado com aquelas observadas para a monocamada de PPy-DBSA, conforme apresentado na Tabela 3. Tal resultado pode estar associado a maior compacidade do revestimento obtido em ácido fosforico (PPy-PA), conforme observado por MEV (Figura 1A).

Adicionalmente, as curvas de Tafel mostraram que o alumínio não recoberto apresentou maiores correntes anódicas em relação ao substrato revestido com a bicamada de PPy, indicando maior oxidação do Al a Al³⁺ para o metal sem recobrimento.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos dos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Considerando-se o potencial de corrosão e as densidades de correntes anódicas (por exemplo, determinadas a +0,10 V) como critério para a eficiência dos filmes contra corrosão, os resultados apresentados na Tabela 2 indicam que a bicamada de PPy apresentou a melhor performance. Estudos indicam que a composição química dos dopantes utilizados na eletrossíntese da bicamada de PPy exerce um papel chave no seu desempenho contra corrosão [19]. No presente estudo, foi obtida a bicamada PPy-PA || PPy-DBSA, na qual a camada interna de PPy foi eletrodepositada usando ácido fosfórico como dopante, e a camada externa utilizando-se o dopante DBSA, um ácido de cadeia carbônica longa. Os dopantes que apresentam cadeia carbônica longa apresentam um excelente efeito barreira, que dificulta a penetração de espécies corrosivas e, portanto, diminui a corrosão da liga metálica. Por outro lado, o dopante fosfato leva à formação de uma camada de passivação, sobre a qual ocorre a eletrodeposição do PPy. Caso a camada protetora seja danificada, uma liberação de fosfato do polímero pode repassivar o substrato, protegendo-o.

Analisando-se as curvas de polarização da Figura 4, também observou-se que as densidades de corrente catódicas foram maiores para as superfícies de alumínio recobertas com PPy se comparado com a liga de alumínio apenas polida. Este resultado está associado com reações de redução que ocorrem na matriz polimérica (Equação 3), que também contribuem para as correntes catódicas.

As possíveis reações químicas que ocorrem nas superfícies de alumínio revestidas com PPy durante os experimentos de polarização são representadas nas Equações 1–3 [34].

Reação anódica



Reações catódicas



Assim, o desempenho de proteção anticorrosiva dos revestimentos à base de bicamada de PPy, durante a imersão em meio agressivo, pode ser explicado por: (i) não haver fissuras ou grandes poros no revestimento, conforme confirmado por micrografias MEV e (ii) a penetração de íons cloreto através das camadas poliméricas é dificultada porque o dopante dodecilbenzenossulfonato está fixado na matriz PPy, corroborado por dados da literatura [35].

Desta forma, o desempenho anticorrosivo da bicamada PPy depende do transporte de íons corrosivos através das bicamadas de polímeros condutores, que é condicionado pelas características dos ânions dopantes em ambas as camadas. Se uma camada externa dopada com ânions de mobilidade limitada entrar na matriz polimérica, como dodecilsulfonato, o processo de oxidação da camada interna será restrito porque esse processo requer a difusão de ânions através da camada externa, o que é dificultado devido o tamanho do seu ânion dopante.

4. CONCLUSÕES

O método utilizado mostrou que a bicamada de polipirrol foi eletrodepositada por potencial controlado de 1,2 V, em meio aquoso: a camada interna foi dopada com ácido fosfórico (PA) e a camada externa foi dopada com um ácido de cadeia longa de carbono: ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA). A morfologia dos revestimentos analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicou que a bicamada foi compacta e homogênea.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica indicaram que os valores de potencial de corrosão das superfícies de alumínio recobertas pelos revestimentos de PPy foram deslocados para a direção positiva. Além disso, observou-se que as densidades de corrente anódicas foram menores para o metal recoberto com a bicamada de polipirrol em relação ao alumínio apenas polido. Considerando-se esses parâmetros como critérios para o desempenho dos filmes poliméricos contra corrosão, pode ser inferido que a bicamada de PPy apresentou o melhor desempenho. Esse resultado pode ser atribuído à ausência de fissuras ou grandes poros no polímero, além da presença do dopante volumoso (dodecilbenzenossulfonato) na camada externa da bicamada PPy-PA || PPy-DBSA, que pode permanecer preso dentro do filme polímero e não ser intercambiável, podendo atuar como uma membrana permissível contra espécies agressivas e evita o ataque da liga de alumínio pelo íon cloreto.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] OSORIO, W.R., GARCIA, L.R., PEIXOTO, L.C., *et al.*, “A influência da macrosegregação e da variação dos espaçamentos dendríticos na resistência à corrosão da liga Al-4,5%Cu”, *Revista Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 13, n. 3, pp. 542–552, Apr. 2008. doi: <http://doi.org/10.1590/S1517-70762008000300013>.
- [2] PRAKASHAIAH, B., VINAYA, D., ANUP, A., *et al.*, “Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl by thiosemicarbazone derivatives”, *Corrosion Science*, v. 136, pp. 326–338, Mar. 2018. doi: <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.021>.
- [3] TWITE, R., BIERWAGEN, G., “Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys”, *Progress in Organic Coatings*, v. 33, n. 2, pp. 91–100, Feb. 1998. doi: [http://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00015-0](http://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00015-0).
- [4] HU, T., SHI, H., HOU, D., *et al.*, “A localized approach to study corrosion inhibition of intermetallic phases of AA 2024-T3 by cerium malate”, *Applied Surface Science*, v. 467, pp. 1011–1032, Feb. 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.243>.
- [5] MOTHEO, A.J., BISANHA, L.D., “Adhesion of polyaniline on metallic surfaces”, In: Motheo, A., *Aspects on fundamentals and applications of conducting polymers*, London, IntechOpen, pp. 19–40. 2016. doi: <http://doi.org/10.5772/18587>.
- [6] SOUZA, A.F., LIU, A.S., FERREIRA, B.R., *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*, v. 36, n. 1, pp. 34–38, May 2017. doi: <http://doi.org/10.17563/rbav.v36i1.1059>.
- [7] MRAD, M., AMOR, Y.B., MONTEMOR, D.M.F., “Corrosion prevention of AA2024-T3 aluminum alloy with a polyaniline/poly (γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane) bi-layer coating: comparative study with polyaniline mono-layer feature”, *Surface and Coatings Technology*, v. 337, pp. 1–11, Dec. 2018. doi: <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.053>.
- [8] BANDEIRA, R.M., DRUNEN, J., GARCIA, A.C., *et al.*, “Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy”, *Electrochimica Acta*, v. 240, pp. 215–224, Apr. 2017. doi: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.083>.
- [9] ZADEH, M.K., YEGANEH, M., SHOUSHARI, M.T., *et al.*, “Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: a review of perspectives and recent advances”, *Synthetic Metals*, v. 274, pp. 116723, Apr. 2021. doi: <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116723>.
- [10] 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, pp. 380–450, Apr. 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.002>.
- [11] LIMA, P.H.C., FONSECA, D.F., BRAZ, C.J.F., *et al.*, “Polímeros condutores com propriedades eletrocromáticas: uma revisão”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 13, n. 1, pp. 1–17, 2018.
- [12] LIU, A.S., XAVIER, T.H.A., CINTRA, E.P., *et al.*, “Electrodeposition of polypyrrole films on 2024 aluminum alloy in phosphoric acid solution”, *Materials Science Forum*, v. 775–776, pp. 225–229, Jan. 2014. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.225>.

- [13] LIU, A.S., OLIVEIRA, M.A., “Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 1, pp. 143–152, Jan. 2007. doi: <http://doi.org/10.1590/S0103-50532007000100016>.
- [14] CASTAGNO, K.R.L., DALMORO, V., AZAMBUJA, D.S., “Characterization and corrosion of polypyrrole/sodium dodecylbenzene sulfonate electropolymerised on aluminum alloy 1100”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 130, n. 1-2, pp. 721–726, 2011. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.052>.
- [15] ESLAMI, M., SPERANZA, G., FEDEL, M., *et al.*, “Electropolymerization and possible corrosion protection effect of polypyrrole coatings on AA1050 in NaCl solutions”, *Corrosion*, v. 75, n. 7, pp. 745–755, Sep. 2019. doi: <http://doi.org/10.5006/3124>.
- [16] VERA, R., SCHREBLER, R., GREZ, P., *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, n. 4, pp. 853–858, Apr. 2014. doi: <http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.015>.
- [17] HIEN, N.T.L., GARCIA, B., PAILLERET, A., *et al.*, “Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films”, *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 7-8, pp. 1747–1755, Feb. 2005. doi: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.072>.
- [18] HUNG, H.M., LINH, D.K., CHINH, N.T., *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, pp. 407–416, Mar. 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.006>.
- [19] MENKUER, M., OZKAZANC, H., “Electrodeposition of polypyrrole on copper surfaces in OXA-DBSA mix electrolyte and their corrosion behavior”, *Progress in Organic Coatings*, v. 130, pp. 149–157, 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.058>.
- [20] CHO, L.Y., GUIOTTI, L.G., LIU, A.S., “Corrosion performance of polypyrrole-bilayer coating on carbon steel”, *Journal of Materials Science*, v. 58, pp. 1436–1451, Jan. 2023. doi: <http://doi.org/10.1007/s10853-022-08094-8>.
- [21] GUIOTTI, L.G., SANTOS, D.M.L., LIU, A.S., *et al.*, “Revestimento de bicamada de polipirrol dopada com ácido fosfórico e ácido salicílico e sua eficiência para proteção do aço carbono contra corrosão”, *Revista Processos Químicos*, v. 17, n. 34, pp. 93–112, Jul. 2023. doi: <http://doi.org/10.19142/rpq.v17i34.702>.
- [22] SAUGO, M., FLAMININ, D.O., SAIDMAN, S.B., “Formación electroquímica de películas de polipirrol sobre Nitinol a partir de soluciones de ácido sulfosuccínico”, *Revista Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 23, n. 2, pp. e-12055, Aug. 2018. doi: <http://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0391>.
- [23] 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. 11, pp. 21449–21454, Nov. 2017.
- [24] HOSSEINI, M.G., SABOURI, M., SHAHRABI, T., “Comparison between polyaniline-phosphate and polypyrrole-phosphate composite coatings for mild steel corrosion protection”, *Materials and Corrosion*, v. 57, n. 5, pp. 407–410, May 2006. doi: <http://doi.org/10.1002/maco.200503940>.
- [25] BAZZAOU, M., MARTINS, L., BAZZAOU, E.A., *et al.*, “New single-step electrosynthesis process of homogeneous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium”, *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 18, pp. 2953–2962, Jul. 2002. doi: [http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00188-3](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00188-3).
- [26] LIU, A.S., OLIVEIRA, M.A.S., “Corrosion control of aluminum surfaces by polypyrrole films: influence of electrolyte”, *Materials Research*, v. 10, n. 2, pp. 205–209, Jun. 2007. doi: <http://doi.org/10.1590/S1516-14392007000200018>.
- [27] NAUTIYAL, A., QIAO, M., COOK, J.E., *et al.*, “High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications”, *Applied Surface Science*, v. 427, pp. 922–930, 2018. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.093>.
- [28] PIÑA-BELTRÁN, D.U., HERNÁNDEZTENORIO, C., ESCOBEDO, C.A.C., *et al.*, “Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on T304 stainless steel”, *MRS Advances*, v. 7, n. 4, pp. 69–72, Jan. 2022. doi: <http://doi.org/10.1557/s43580-021-00200-3>.
- [29] FERREIRA, C.A., AEIYACH, S., DELAMAR, M., *et al.*, “Electropolymerization of pyrrole on iron electrodes: influence of solvent and electrolyte on the nature of the deposits”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 284, n. 2, pp. 351–369, May 1990. doi: [http://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85044-6](http://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85044-6).

- [30] CHEN, K., HE, Y., SRINIVASAKANNAN, C., *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, pp. 453–460, Jan. 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.039>.
- [31] PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., *et al.*, *Introduction to spectroscopy*, Boston, Cengage Learning, 2015.
- [32] DALMORO, V., CEDRON, S., AZAMBUJA, D.S., *et al.*, “Polypyrrole film doped with corrosion-inhibitors electropolymerized on AA 1100”, *Materials Research*, v. 22, n. suppl. 1, pp. e20180919, Sep. 2019. doi: <http://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0919>.
- [33] ARENAS, M.A., GONZALEZ, B.L., DAMBORENEA, J.J., *et al.*, “Synthesis and electrochemical evaluation of polypyrrole coatings electrodeposited onto AA-2024 alloy”, *Progress in Organic Coatings*, v. 62, n. 1, pp. 79–86, Jun. 2008. doi: <http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.019>.
- [34] HE, J., TALLMAN, D.E., BIERWAGENB, G.P., “Conjugated polymers for corrosion control: scanning vibrating electrode studies of polypyrrole-aluminum alloy interactions”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, n. 12, pp. 644–651, Dec. 2004. doi: <http://doi.org/10.1149/1.1819632>.
- [35] GONZÁLEZ, M.B., SAIDMAN, S.B., “Electrodeposition of bilayered polypyrrole on 316 L stainless steel for corrosion prevention”, *Progress in Organic Coatings*, v. 78, pp. 21–27, Oct. 2015. doi: <http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.10.012>.