



---

*Copyright 2019, ABINOX, ABRACO, IPT Trabalho apresentado durante o INOXCORR 2019 - Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis como Solução Contra Corrosão, em São Paulo no mês de agosto de 2019. As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).*

## **Caracterização do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por polipirrol**

Camila Boldrini Nascimento<sup>1</sup>, Renato Altobelli Antunes<sup>2</sup>, Everaldo Carlos Venancio<sup>3</sup>

### **Resumo**

---

Neste trabalho, revestimentos de polipirrol (PPy) foram obtidos por meio de deposição por voltametria cíclica e galvanostática na superfície de um aço inoxidável austenítico cirúrgico ISO 5832-1. Os filmes foram depositados a partir de soluções de pirrol com concentrações de 0,1 M e 0,5 M. O objetivo foi investigar o efeito das concentrações do monômero em solução sobre a resistência à corrosão do aço ISO 5832-1. O comportamento eletroquímico foi avaliado por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Os ensaios foram conduzidos em PBS (solução tamponada de fosfato) a 37°C. A morfologia dos filmes de PPy foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição dos filmes poliméricos foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os resultados indicaram que o filme produzido na solução de concentração 0,5 M apresentou maior resistência à corrosão.

**Palavras-chave:** corrosão, polipirrol, aço inoxidável cirúrgico, filme polimérico condutor.

### **Introdução**

---

O aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 foi desenvolvido com uma melhor resistência à corrosão e com propriedades semelhantes/superiores ao aço AISI 316L. Apresenta um menor teor de níquel em sua composição, possibilitando a redução de problemas relacionados a reações alérgicas no organismo humano, enquanto teores maiores de Mo e Cr conferem maior estabilidade frente à corrosão quando comparado ao aço AISI 316L (1). Entretanto, mesmo apresentando tais propriedades, o aço ISO 5832-1 pode sofrer corrosão localizada por pites ou frestas quando em contato com fluidos corpóreos.

Filmes de polímeros condutores podem agir como inibidores anódicos, acelerando e estabilizando a formação de óxidos protetores na superfície de materiais metálicos. O polipirrol é um polímero condutor com boa estabilidade química, ampla faixa de condutividade elétrica, baixo custo e fácil síntese. Polímeros condutores como a polianilina



---

(PANI) e o polipirrol (PPy) têm sido depositados sobre aços inoxidáveis com a finalidade de aumentar sua resistência à corrosão (2).

O objetivo deste trabalho foi a investigação do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por um filme polimérico composto por PPy preparado a partir de soluções com concentrações monômero de 0,1 M e 0,5 M e depositados por voltametria cíclica ou pelo método galvanostático. A resistência à corrosão destes revestimentos foi analisada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e por polarização potenciodinâmica.

### **Metodologia**

---

As amostras utilizadas para os ensaios eletroquímicos consistiram em um pequeno pedaço do substrato metálico com área superficial de 0,45 cm<sup>2</sup>. Um fio de cobre foi acoplado à superfície da amostra por meio de uma suspensão de prata condutiva coloidal. A amostra metálica ligada ao fio de cobre foi embutida em resina epóxi de cura a frio. As amostras foram lixadas utilizando lixas de SiC com granulometria até 2400. O acabamento superficial se deu por polimento com pasta abrasiva de alumina (6 µm).

O método de voltametria cíclica foi empregado para a eletrodeposição dos filmes da condição PPy-0,1 M na superfície do aço inoxidável austenítico cirúrgico ISO 5832-1. A eletropolimerização foi realizada em uma faixa de varredura do potencial de - 0,53 V a +1,47 V (ECS) a uma taxa de 2 mV.s<sup>-1</sup> durante 60 ciclos. O filme de PPy-0,5 M foi depositado galvanostaticamente no substrato metálico. O processo de deposição durou 3600 s com uma densidade de corrente de 4,5x10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>. A fim de se evitar a oxidação do monômero durante o processo de eletrodeposição, nitrogênio de alta pureza foi borbulhado na célula ininterruptamente em ambas as condições. Para ambas as condições, as deposições foram conduzidas com arranjo convencional de célula de três eletrodos com fio de platina como contra eletrodo, Ag/AgCl como eletrodo de referência e o substrato metálico como eletrodo de trabalho.

A morfologia da superfície dos revestimentos de PPy-0,1 M e PPy-0,5 M foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (JEOL-6010 LA). A composição química dos filmes foi analisada utilizando XPS com radiação Al-Kα (espectrômetro K-alpha+ da ThermoFisher Scientific). A calibração da energia de ligação foi baseada no C1s a 284,8 eV. Para os ensaios eletroquímicos, inicialmente, o potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado durante 1h, visando se analisar as condições da amostra em seu estado de equilíbrio. Em seguida, foram realizadas medidas de EIE no potencial de circuito aberto, na faixa de frequências entre 100 kHz e 100 mHz, com amplitude de 10 mV (rms) e aquisição de 10 pontos por década. Logo após as medidas de EIE, os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados na faixa de potenciais entre -300 mV em relação ao potencial de circuito aberto e +1,0 VAg/AgCl, com velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>. Os ensaios foram conduzidos em triplicata, utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab M101.

## Resultados e discussão

A Figura 1.a apresenta uma micrografia para um aço ISO 5832-1 revestido por um o filme de PPy-0,1 M. O revestimento de PPy-0,1 M recobriu completamente o substrato metálico, exibindo áreas com aglomerados distribuídos pela matriz conforme assinalados na figura; tais aglomerados podem ser atribuídos a uma maior deposição do filme em camadas naquela região. A Figura 1.b apresenta a micrografia para a condição PPy 0,5 M. Esta condição resultou em um filme compacto, homogêneo e com menos defeitos quando comparado à condição PPy-0,1 M. Os defeitos estão indicados por círculos na Figura 1.b, podendo também atuar como pontos preferenciais de corrosão.

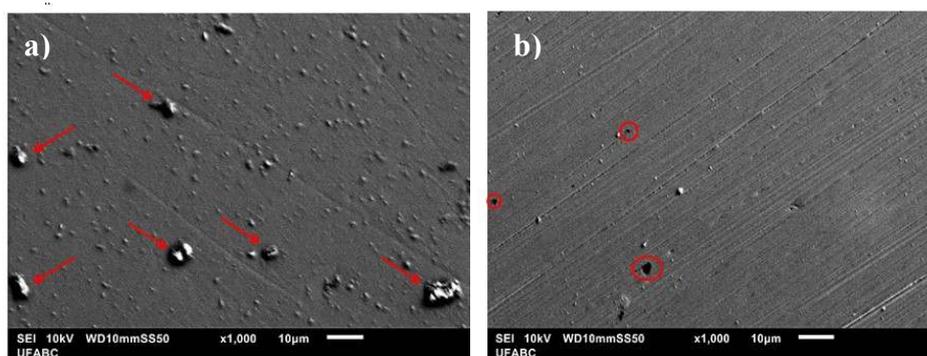


Figura 1: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por a) PPy-0,1 M e b) PPy-0,5 M.

Para o espectro de baixa resolução para a condição PPy-0,1 M, foram identificados os componentes indicados na Figura 2.a. Os picos não identificados são referentes à detecção de elétrons Auger. Na Figura 2.b, é mostrado o espectro de baixa resolução para a condição PPy-0,5 M tal como os componentes indicados.

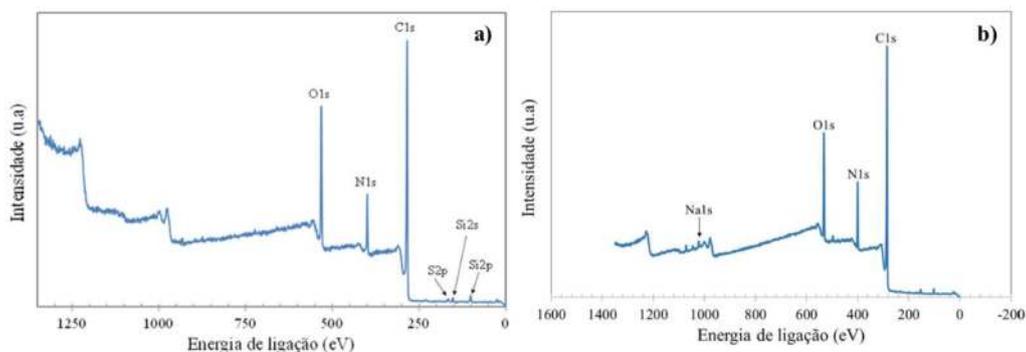


Figura 2: Espectro de XPS de baixa resolução dos filmes a) PPy-0,1 M e b) PPy-0,5 M depositados sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.



As duas condições apontaram a presença de carbono e nitrogênio, elementos presentes na estrutura química da molécula de pirrol. O oxigênio pode ser relacionado ao uso de salicilato de sódio como dopante no processo de eletropolimerização. A presença de silício no espectro para a condição PPy-0,1 M está relacionado à contaminação na superfície da amostra.

As curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 não revestido e nas condições PPy-0,1 M e PPy-0,5 M são apresentadas na Figura 3. As curvas de polarização para o substrato e para a condição PPy-0,1 M não indicaram controle ativo nos ramos anódicos. A condição PPy-0,5 M apresenta uma tendência para redução da atividade eletroquímica na superfície do metal, mesmo que os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) indicaram que as camadas depositadas não são totalmente imunes a penetração do eletrólito. A Tabela 1 mostra os valores encontrados para o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente passiva ( $i_{pass}$ ) e potencial de formação de pite ( $E_{pite}$ ), onde é possível observar que o substrato apresenta valores mais anódicos e maior densidade de corrente passiva quando comparado às outras condições, resultando em uma maior taxa de dissolução do eletrodo. A condição PPy-0,5 M apresentou potencial de corrosão mais nobre e menor densidade de corrente quando comparado as outras condições.

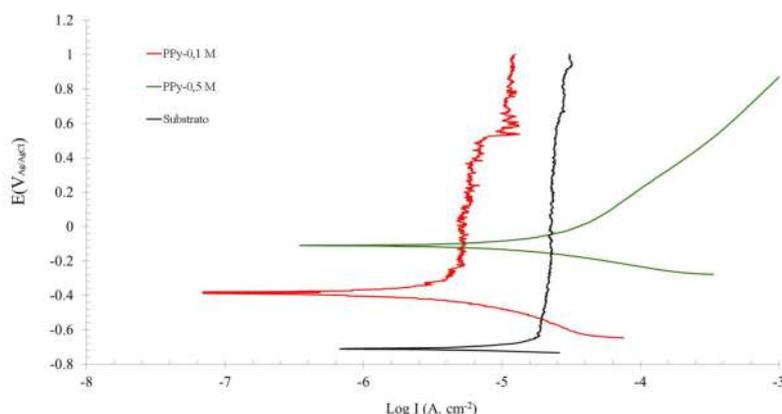


Figura 3: Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 não revestido e para as condições PPy-0,1 M e PPy-0,5 M.

Tabela 1: Parâmetros eletroquímicos determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

Amostra	$E_{corr}$ (V Ag/AgCl)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$I_{pass}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$E_{pite}$ (V Ag/AgCl)
Substrato	-0,72	-	5,01	-
PPy-0,1M	-0,39	-	0,81	-
PPy-0,5 M	-0,21	-	0,76	+0,63



---

## Conclusões

---

Os revestimentos de PPy-0,1 M e PPy-0,5 M foram obtidos com sucesso por meio de eletrodeposição sobre a superfície de amostras de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1. A morfologia apresentada pela condição PPy-0,1 e PPy-0,5 M, apesar de homogênea, apresenta alguns defeitos em sua superfície, os quais podem agir como sítios preferenciais para corrosão.

Resultados de XPS confirmaram a presença de ligações características para os filmes poliméricos nas condições PPy-0,1 M e PPy-0,5 M, assinalando um nível de dopagem maior para a segunda condição (19,18% at.) devido a maior concentração do monômero pirrol na solução.

A resistência à corrosão do substrato revestido pelas duas condições foi afetada pelos defeitos existentes no filme depositado, conforme indicado pelo EIE e ensaios de polarização potenciodinâmica. Tais resultados podem ser relacionados à penetração do eletrólito por meio dos defeitos do revestimento, prejudicando sua capacidade protetiva. A condição PPy-0,5 M apresentou melhor comportamento frente à corrosão.

## Referências bibliográficas

---

- (1) GOPI, D., RAJESWARI, D., RAMYA, S., KAVITHA, L. Corrosion protection performance of porous strontium hydroxyapatite coating on polypyrrole coated 316L stainless steel. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 107, n. 01, p. 130-6, July 2013.
- (2) MADHAN KUMAR AS, P.; FUJISHIMA, A.; GASEM, Z. M. Hierarchical polymer nanocomposite coating material for 316L SS implants: Surface and electrochemical aspects of PPy/f-CNTs coatings. **Polymer**, v. 55, n. 21, p. 5417-24.