



## REVESTIMENTOS ORGÂNICOS OBTIDOS A PARTIR DE ÓLEO DE CRAMBE OU ÁCIDO RICINOLEICO APLICADOS PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO.

Mika F. H. Kato<sup>1\*</sup>; Jessica V. Nardeli<sup>2</sup>; Elaine R. P. Pinto<sup>2</sup>; Assis V. Benedetti<sup>2</sup>; Patrícia H. Suegama<sup>1</sup>

[mikakato23@gmail.com](mailto:mikakato23@gmail.com)

1 – Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Rodovia Dourados - Itahum, Km 12 - Cidade Universitária, Cx Postal 533 - CEP 79804970, MS.

2 – Universidade Estadual Paulista “Paulo Mesquita Filho (Unesp), R. Prof. Francisco Degni, s/n – CP 355 – CEP 14800-900, SP.

### RESUMO

*Neste trabalho, a proteção contra corrosão proporcionada a uma liga de alumínio AA1200 foi comparada por revestimentos orgânicos obtidos a partir de óleo de crambe (CB) ou óleo ricinoleico (OR) em meio NaCl 3,5% (m/v). Os revestimentos orgânicos foram obtidos a partir da mistura de pré-polímeros com poliésteres hidroxilados obtidos a partir do óleo vegetal de Crambe e Mamon. As análises eletroquímicas foram realizadas em uma célula composta por três eletrodos: eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl(sat) e, como eletrodo de trabalho, liga de alumínio AA1200 revestida ou não. O potencial de circuito aberto (Eocp) foi monitorado e os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram adquiridos a cada 24 horas até 336 horas. Os valores de Eocp indicaram que todas as amostras tendem a atingir o potencial da liga de alumínio nua nas primeiras 96 horas de imersão. As medidas do EIS indicam que o revestimento quando obtido a partir do óleo de Mamona forneceu maior resistência contra a corrosão em meio de NaCl 3,5%.*

**Palavras-chave:** *Revestimentos Orgânicos, corrosão, impedância eletroquímica.*

### INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio da série AA1200 são materiais suscetíveis a processos de corrosão<sup>1</sup>, devido a sua versatilidade e diversidade, atribuindo alto valor econômico<sup>2</sup>, surge a necessidade de uso de revestimentos na atuação contra o processo de corrosão. Diante das diversas formas de obtenção de proteção contra a corrosão, propõe-se o uso de revestimentos orgânicos de poliuretanos na proteção contra a corrosão devido à grande resistência quando curados de forma adequada, apresentam alta resistência mecânica, estabilidade química, flexibilidade e estética agradável<sup>3</sup>. O autor (Pinto, E.R.P, 2007)<sup>4</sup> propõe uso de óleos vegetais como o óleo de crambe e ácido ricinolêico, proveniente do óleo de mamona, na produção de revestimentos orgânicos. Segundo o autor, os revestimentos orgânicos produzidos substituem o uso de derivados de petróleo na produção de poliésteres, além do uso do biodiesel, oriunda do próprio óleo de crambe, como substituto dos compostos orgânicos voláteis, além de fornecer uma alternativa

de plantio para a região de Mato Grosso do Sul, estado de maior adequação ambiental para o cultivo e plantio desta semente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As análises eletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente e em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: eletrodo auxiliar (rede de platina), eletrodo de referência (Ag/AgCl, KCl<sub>(sat)</sub>) e o eletrodo de trabalho (liga de alumínio AA1200 revestida ou não). A área exposta ao eletrólito (NaCl 3,5%) foi de 0,98 cm<sup>2</sup>. Utilizou-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT302N com módulo FRA32M sendo para monitorar o potencial de circuito aberto ( $E_{OCP}$ ) e, adquirir os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A primeira medida de EIS foi adquirida após 3 h de imersão (após o monitoramento do  $E_{OCP}$ ) e a cada 24 h até 816 h de imersão (o  $E_{OCP}$  foi medido por 10 min antes e após a medida de EIS). Nas medidas de EIS, o intervalo de frequência foi de  $10^4$  -  $10^{-2}$  Hz aplicando uma perturbação de 10 mV rms/ $E_{OCP}$ . Todos os revestimentos foram fornecidos pelo IQ-Unesp/Araraquara e preparados conforme o trabalho<sup>4</sup> e nomeadas para este trabalho de acordo com as proporções na síntese dos poliésteres hidroxilados descritos na **tabela 1**.

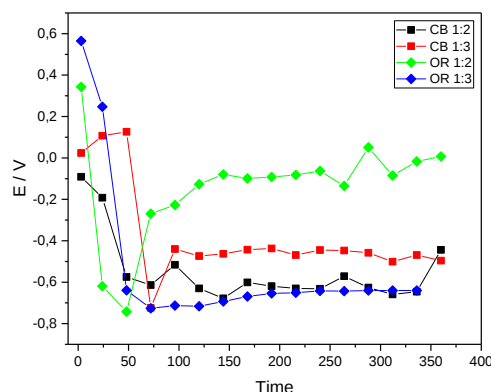
| nomenclatura<br>composição | Óleo de<br>Crambe | Óleo de<br>Mamona | Glicerina | TMP<br>(trimetilopropano) | AF<br>(anidrido<br>ftálico) |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-----------|---------------------------|-----------------------------|
|                            | MOL               |                   |           |                           |                             |
| CB 1:2                     | 1,0               |                   |           | 3,0                       | 3,0                         |
| CB 1:3                     | 1,0               |                   |           | 5,0                       | 3,0                         |
| OR 1:2                     |                   | 1,0               |           | 1,0                       | 1,0                         |
| OR 1:3                     |                   | 1,0               | 1,0       | 1,0                       | 1,0                         |

**Tabela 1.** Formulação utilizada para a síntese dos poliésteres hidroxilados. (Fonte: Elaine R. P. Pinto)<sup>4</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Potencial de Circuito Aberto ( $E_{OCP}$ )

Os dados de  $E_{OCP}$  obtidos para as amostras revestidas após 3 h de imersão de NaCl 3,5% e, antes de cada medida de EIS são apresentados na figura 1. O valor de  $E_{OCP}$  para a liga de alumínio 1200 obtido após 3 h de imersão foi -0,650 V (dado não apresentado). Os valores de  $E_{OCP}$  das amostras revestidas são apresentados na **figura 1**. Observou-se uma diminuição no valor de  $E_{OCP}$  nas primeiras 72 horas de imersão, exceto para a amostra CB 1:3 (que manteve o valor de  $E_{OCP}$  por 48 h). Após 100 h de imersão o valor de  $E_{OCP}$  da amostra CB 1:2 em -0,650 V, CB 1:3 em -0,450 V, OR 1:2 em -0,100 V e OR 1:3 em -0,600 V.

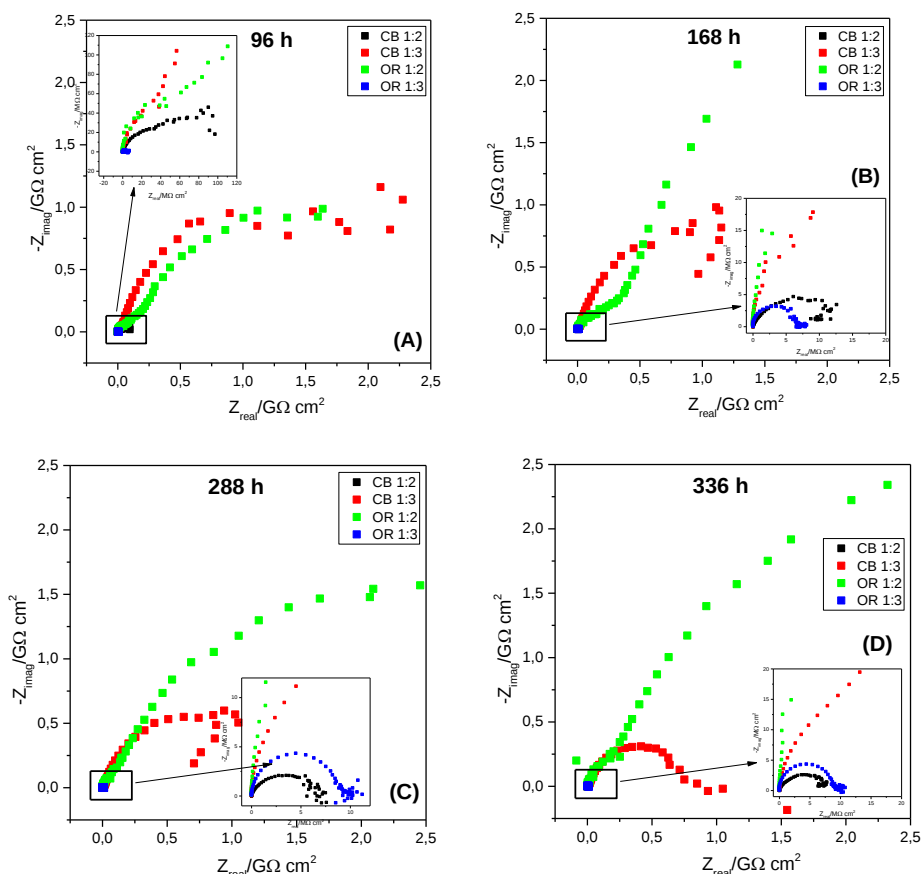


**Figura 1:** Valores de potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras OR 1:2, OR 1:3, CB 1:2 e CB 1:3 obtidas em solução de NaCl 3,5% (m/v)

### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

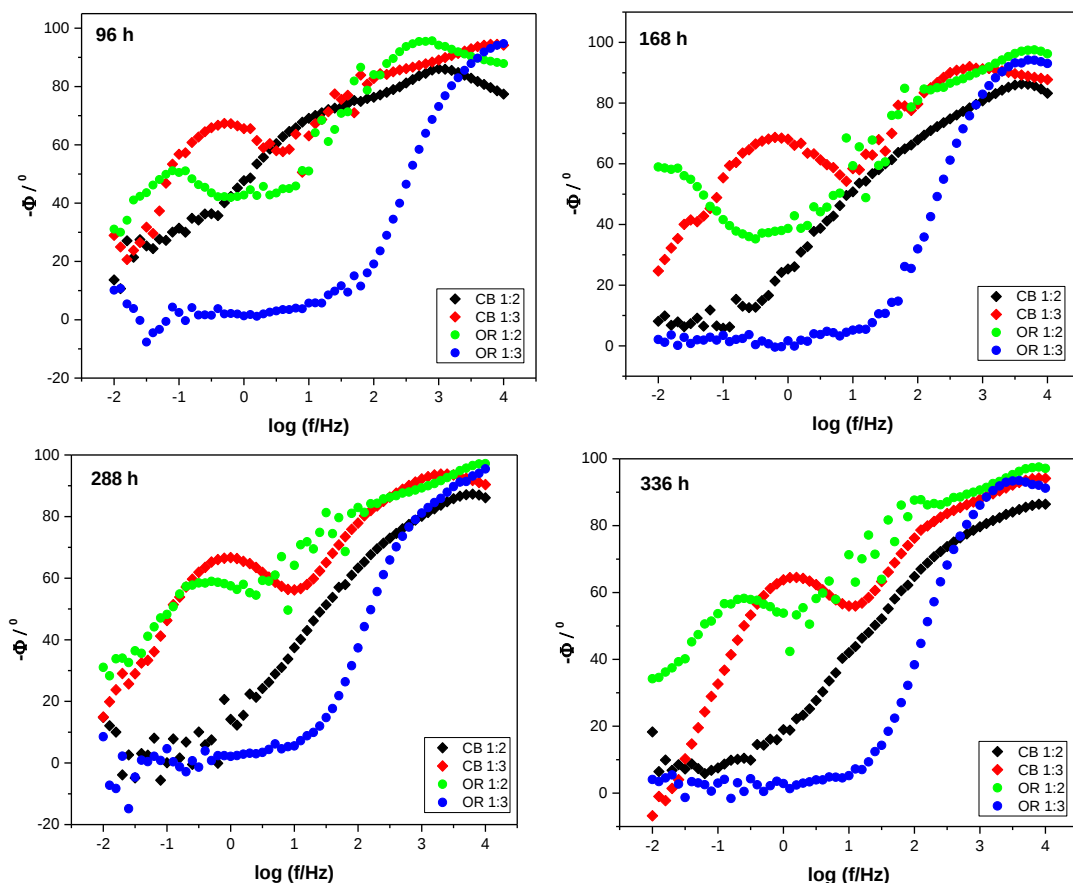
Pode ser observado no diagrama de Nyquist (**Figura 2**) que todas as amostras apresentam um arco capacitivo, a exceção da amostra OR 1:2 que apresentou dois arcos capacitivos, nos tempos de 96, 168, 288 e 336 h de imersão em NaCl 3,5%. Analisando as amostras CBs, observa-se que a amostra CB 1:3 apresentou maior diâmetro do arco capacitivo quando comparado a amostra CB 1:2, indicando que a adição de trimetilopropano à formulação melhora o efeito barreira fornecido pelo revestimento à liga de alumínio. Dentre as amostras OR, a amostra OR 1:3 apresenta diâmetro do arco capacitivo maior indicando que a presença da glicerina diminuiu a proteção fornecida pelo revestimento a liga AA 1200. As amostras CB 1:3 e OR 1:2 apresentaram o diâmetro do arco capacitivo na ordem de  $G\Omega \text{ cm}^2$  e as amostras CB 1:2 e OR 1:3 na ordem de  $M\Omega \text{ cm}^2$ .

Analisando entre as amostras que apresentaram maior diâmetro do arco capacitivo (CB 1:3 e OR 1:2) observa-se que no tempo de imersão de 96 horas ambas apresentaram o arco capacitivo com diâmetros semelhantes. Comparando os tempos de 168 a 336 h de imersão observa-se que na amostra CB 1:3 há a diminuição do diâmetro do arco capacitivo e para a amostra OR 1:2 há o aumento do diâmetro do arco capacitivo, indicando que o revestimento obtido a partir do óleo de mamona fornece maior proteção a liga de alumínio. Comparando as amostras CB 1:2 e OR 1:3, observa-se que com o aumento do tempo de imersão a amostra CB 1:2 houve a diminuição do diâmetro do arco capacitivo e a amostra OR 1:3 apresentou aumento do diâmetro do arco, indicando que a condição de obtenção OR 1:3 forneceu um revestimento com melhor efeito barreira.



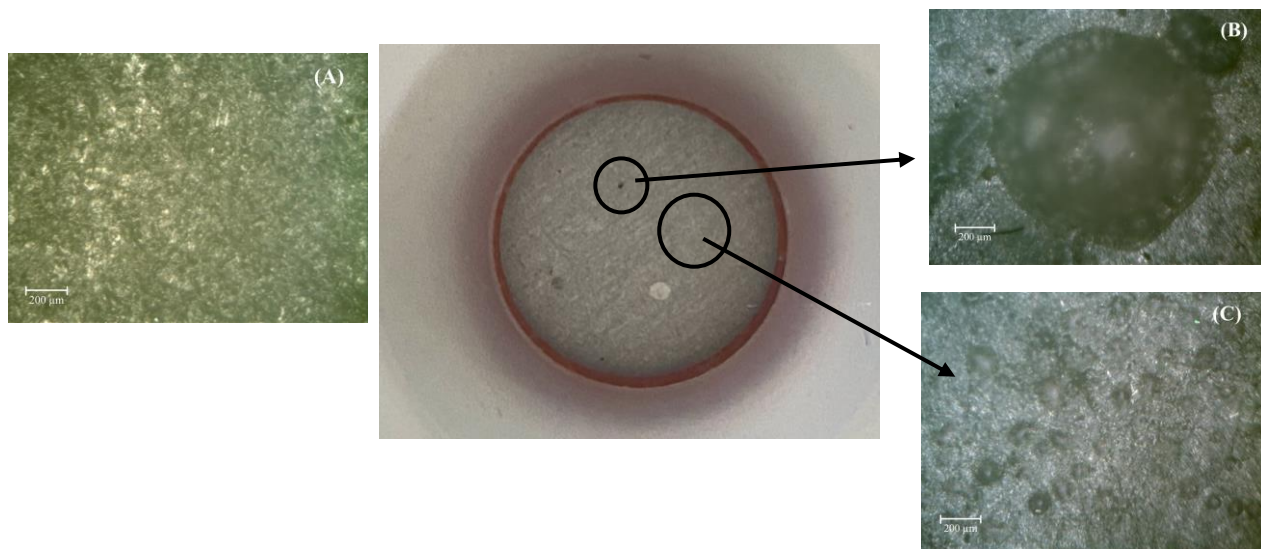
**Figura 2:** Diagrama de Nyquist para as amostras OR 1:2, OR 1:3, CB 1:2 e CB 1:3 nos tempos de imersão (A) 96 h, (B) 168 h, (C) 288 h e (D) 336h obtidas em solução de NaCl 3,5% (m/v).

A **figura 3 (A)** mostra o diagrama Bode ângulo de fase para todas as amostras após 96 h de imersão em solução NaCl 3,5%. Para a amostra CB 1:2 observa-se 3 constantes de tempo, uma a 1 kHz, outra em 10 Hz e a terceira constante em 0,1 Hz. Na amostra CB 1:3 observa-se também 3 constantes de tempo, sendo os picos ao redor de 10 kHz, 10 Hz e 0,1 Hz. A amostra OR 1:2 apresentou duas constantes de tempo ao redor de 10 Hz e 0,1 Hz e a amostra OR 1:3 apresentou apenas uma constante de tempo (10 kHz). Os diagramas Bode ângulo de fase das amostras CB 1:2, CB 1:3, OR 1:2 e OR 1:3 nos tempos de imersão de 168, 288 e 336 h são apresentados nas figuras 3B, 3C e 3D, respectivamente. Comparando os diagramas Bode ângulo de fase, observa-se que não houveram alterações significativas nos comportamentos das amostras nestes tempos de imersão. A primeira constante de tempo pode estar relacionada à resposta do revestimento orgânico, a segunda constante de tempo pode estar relacionada à produtos de corrosão formados entre revestimento e a liga metálica, e a terceira constante de tempo relacionado à resistência de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica.



**Figura 3:** Diagrama de Bode ângulo de Fase para as amostras CB 1:2 e CB 1:3, OR 1:2 e OR 1:3 nos tempos de imersão de (A) 96 h, (B) 168 h, (C) 288 h e (D) 336 h em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Na **Figura 4** observa-se a imagem de microscopia óptica da superfície da amostra CB 1:2 (A) antes e (B) após 1156 h de imersão em solução de NaCl 3,5%, na imagem (B) é possível observar a formação de uma cavidade de aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ , sugerindo formação de pitting e na imagem (C) é possível observar alteração na superfície da liga de alumínio, apresentando diversas cavidades, indicando haver perda recente da proteção fornecida pelo revestimento após o período de 1224 h de imersão.



**Figura 4:** Imagem de microscópica das amostras CB 1:2 (A) antes da imersão na solução de NaCl 3,5%, (B) a região mais danificada, (C) o tempo final de imersão em solução NaCl 3,5%.

## CONCLUSÕES

O comportamento de  $E_{ocp}$  mais nobre observado para o revestimento OR 1:2 juntamente com a análise da EIS indicam que este revestimento apresentou melhor efeito barreira à liga metálica quando imerso na solução de NaCl 3,5%. Os dados indicam também que em períodos de imersão mais curto (96 h), o revestimento CB 1:3 apresenta comportamento similar ao OR 1:2, porém perde seu efeito barreira gradativamente com tempo de imersão. As amostras CB 1:2 e OR 1:3 apresentaram comportamento similares durante o tempo de imersão estudado, apresentando menor efeito barreira à liga AA 1200. Logo, a adição de trimetilopropano na obtenção do revestimento CB 1:3 contribuíram para a melhoria do revestimento, enquanto que a presença de glicerina na obtenção do revestimento OR 1:3 apresentou piora nos resultados. Mas todos os revestimentos protegem a liga de alumínio AA 1200 no tempo de imersão de 336 h.

## AGRADECIMENTOS

A autora agradece à Fundação CAPES, e a Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD).

## REFERÊNCIAS

1. MUNDIALLI METAIS. Mundialli Negócios Internacionais e produtos alumínio Ltda (2009)
2. ABAL. Vantagens do alumínio. Disponível em: <https://abal.org.br/aluminio/vantagens-do-aluminio/>. Acesso em: Julho de 2022.
3. Coutinho, Fernanda M. B; Pires, Fabio; Clevelario, Judimar; Sheldrake, Terry; Aquino, Fabio G. Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria de petróleo. Polímero: ciência e tecnologia, Vol. 20, n1, p.33-38, 2010.
4. Pinto, Elaine. R. P. Modificação de Óleos Vegetais e de Origem Animal para Síntese de Poliésteres e Poliuretanos Com Baixo Teor de Compostos Orgânicos Voláteis. 2012. Tese (Doutorado) – curso de química, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara, 12 de setembro de 2012

## MONITORING OF ORGANIC COATING BY EIS IN CORROSION PROTECTION

### ABSTRACT

*In this work, the corrosion protection provided to an AA1200 aluminum alloy was compared by organic coatings obtained from crambe oil (CB) or ricinoleic oil (OR) in NaCl 3.5% (m/v) medium. The organic coatings were obtained from the mixture of prepolymers with hydroxylated polyesters obtained from the vegetable oil of Crambe and Mamon. Electrochemical analyzes were performed in a cell composed of three electrodes: auxiliary platinum electrode, reference electrode of Ag/AgCl, KCl(sat) and, as working electrode, aluminum alloy AA1200 coated or not. The open circuit potential ( $E_{ocp}$ ) was monitored and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data were acquired every 24 hours until 336 hours. The  $E_{ocp}$  values indicated that all samples tend to reach the bare aluminum alloy potential in the first 96 hours of immersion. The EIS measurements indicate that the coating when obtained from castor oil provided greater corrosion resistance in 3.5% NaCl medium.*

**Keywords:** Organic Coatings, corrosion, electrochemical impedance.