

REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS DE PECTINA RETICULADOS COM ÍONS Ca^{2+} E Ba^{2+} PARA LIGAS DE MAGNÉSIO AZ31

Flávio de S. Santos^{1*}, Thiago F. da Conceição¹, Almir Spinelli¹ e Nico Scharnagl²

1 – Departamento de Química, PPGQ, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-970
Florianópolis, SC, Brasil

flavio.f@posgrad.ufsc.br

2 – Helmholtz-Zentrum Geesthacht CmbH, Instituto de Pesquisa de Materiais, Magnesium
Innovations Center – MagIC, Max-Planck-Str. 1, D-21502 Geesthacht Alemanha

RESUMO

Neste estudo, revestimentos de pectina reticulados com íons Ba^{2+} ou Ca^{2+} foram preparados em placas de liga de magnésio AZ31 e suas propriedades foram investigadas por meio de espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica, espectroscopia de dispersão de energia, medidas de ângulo de contato e ensaios de inchamento. O comportamento à corrosão das amostras revestidas foi caracterizado por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os revestimentos preparados se mostraram densos, com espessura de cerca de 13 μm e atingiram impedâncias iniciais da ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Adicionalmente, é demonstrado que os revestimentos reticulados com Ba^{2+} apresentam menor inchamento e melhor proteção contra corrosão nos primeiros dias de exposição à solução corrosiva. Todos esses resultados indicam que a pectina é um polímero adequado para a preparação de revestimentos eficientes, sustentáveis e biodegradáveis para ligas de Mg.

Palavras-chave: Pectina, Ligas de Magnésio, Revestimentos polimérico

INTRODUÇÃO

O caráter sustentável dos polissacarídeos os torna um substituto ideal para polímeros sintéticos nas mais diversas aplicações. Na área de revestimentos para proteção contra corrosão a pectina é um polissacarídeo com excelentes propriedades de formação de filme que tem sido subestimado como uma escolha adequada para a preparação de revestimentos para proteção contra corrosão. A pectina é um heteropolissacarídeo constituído principalmente por unidades de ácido D-galacturônico parcialmente metoxiladas ⁽¹⁾. É o principal constituinte das paredes celulares das plantas superiores e está presente em frutas e vegetais como maçã, laranja, cenoura e tomate ⁽²⁾. Poucos estudos exploram o potencial da pectina como revestimento de barreira para proteção contra corrosão. Nesses estudos a pectina pura nunca é utilizada, mas sim uma mistura dela com outro polímero ou mesmo um copolímero de pectina. A razão para isso é que, apesar de suas excelentes propriedades de formação de filme, os filmes de pectina são solúveis em água e, portanto, um revestimento de pectina pura se dissolveria quando exposto a uma solução aquosa corrosiva ⁽³⁾. A solubilidade da pectina está relacionada principalmente à desprotonação das unidades de ácido D-galacturônico não metoxilados, que confere uma carga negativa ao polímero e aumenta sua solvatação pelas moléculas de água ⁽²⁾.

No entanto, a solubilidade da pectina pode ser facilmente superada simplesmente expondo-a a uma solução aquosa contendo cátions bivalentes como Ba^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{2+} . A estabilidade proporcionada pelos cátions bivalentes está relacionada à formação de reticulações iônicas entre os cátions e as unidades de ácido galacturônico desprotonadas de cadeias adjacentes. Nesta condição, a pectina reticulada forma uma estrutura de rede bem conhecida chamada de “egg-box” que não se dissolve em água ⁽³⁾. Nesse contexto, surge o seguinte questionamento: a pectina reticulada é um material adequado para a preparação de revestimentos anticorrosivos eficientes? Um dos objetivos desse trabalho é responder esse questionamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Placas da liga de magnésio AZ31 (2,97% Al, 0,85% Zn, 0,24% Mn, 0,02% Si, <0,01% Cu, <0,01% Ca, <0,01% Ni, 0,03% Fe e Mg balanceados) com dimensões de, aproximadamente, 5,0 x 2,0 x 0,2 cm foram usados neste estudo. A pectina extraída da maçã, com peso molar médio de $\approx 22900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e grau de metoxilação de 65% foi obtida da Sigma Aldrich. O hidróxido de sódio foi obtido da VETEC. O cloreto de cálcio foi obtido da Lafan Química Fina Ltda e o cloreto de bário foi obtido da VETEC. O carbonato de cálcio foi obtido da ACROS e o hidróxido de bário foi obtido da VETEC. O ácido acético foi obtido da LAFAN.

Preparação dos revestimentos poliméricos

As placas da liga AZ31 foram inicialmente pré-tratadas com $\text{NaOH } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Este pré-tratamento foi aplicado para aumentar a adesão do revestimento de pectina, uma vez que produz uma camada de hidróxido de magnésio que interage com o polímero ⁽⁴⁾. Os revestimentos foram preparados imergindo as placas pré-tratadas em uma solução de pectinato de sódio a 2% e removendo-os lentamente na posição vertical. Depois de secas o processo de reticulação foi realizado expondo a superfície do revestimento a uma solução aquosa ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de um dos seguintes sais, por 3 min.: cloreto de cálcio, acetato de cálcio, cloreto de bário e acetato de bário. Os revestimentos de pectina reticulados com cloreto de bário e acetato de bário são indicados como PBa1 e PBa2, respectivamente, e os revestimentos de pectina reticulados com cloreto de cálcio e acetato de cálcio são indicados como PCa1 e PCa2, respectivamente.

Caracterização dos revestimentos

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para caracterizar os filmes de pectina reticulados. Para os testes de inchamento, os filmes independentes foram preparados usando a mesma solução e processo de reticulação descritos para os revestimentos. O grau de intumescimento dos filmes de pectina reticulados foi determinado por medições de absorção de água em uma solução aquosa de NaCl a 3,5% em peso. A seção transversal e a morfologia da superfície das amostras revestidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. O ângulo de contato estático da água na superfície dos filmes foi determinado utilizando o equipamento Hamé-Hart 250 F-1 instrument com software drop image. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando o potenciostato PalmSens 3 e uma célula de três eletrodos (Ag/AgCl (KC saturado) como eletrodo de referência, uma haste de grafite como eletrodo auxiliar e a amostra como eletrodo de trabalho).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectro de FTIR

As interações entre a pectina e os agentes de reticulação foram caracterizadas por um deslocamento, para números de onda mais baixos, da banda relacionada ao alongamento assimétrico ($\approx 1600\text{ cm}^{-1}$) e um pequeno deslocamento a maiores números de onda da banda relacionados ao alongamento simétrico ($\approx 1400\text{ cm}^{-1}$) do grupo COO^- ⁽⁵⁾. Uma banda em 1013 cm^{-1} no pectinato de sódio foi deslocada para $\approx 1006\text{ cm}^{-1}$ nas amostras reticuladas. Estas bandas se originam dos modos acoplados de vibrações C-C e C-O do anel sacarídeo, seu grupo hidroxila e a ligação glicosídica⁽⁵⁾. Essa mudança sugere que os íons bivalentes interagem não apenas com o grupo carboxílico da pectina, mas também com o átomo de oxigênio da ponte glicosídica e com o átomo de oxigênio do grupo hidroxila do próximo resíduo galacturônico da cadeia⁽⁵⁾. Nenhuma influência significativa dos contra-íons nos espectros de FTIR foi observada.

Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As micrografias mostraram que PBa1 e PBa2 apresentam muitos cristais de cloreto de bário aderidos à superfície do filme devida à cristalização do cloreto de bário na superfície do filme que ocorre durante a rápida reticulação superficial, o que dificulta o acesso da solução ao interior do filme. Para confirmar essa hipótese, a seção transversal das amostras PCa2 e PBa1 foram analisadas pelo EDS em três pontos diferentes (superior, médio e inferior) e os resultados mostram que para o PCa2 a porcentagem atômica de cálcio está abaixo de 1% em todas as regiões, enquanto para PBa1 a porcentagem atômica de bário varia de 7,47% (topo) a 1,14% (inferior). Este resultado corrobora com a conclusão de que o cloreto de bário produz uma rápida ligação na superfície do filme. Além disso, a maior quantidade de bário no filme sugere um maior grau de reticulação para as amostras reticuladas com bário.

Determinação do Grau de Inchamento

Foi observado que após 24 h de imersão o grau médio de intumescimento é de 229% e 153% para PCa1 e PBa1, respectivamente. O menor grau de intumescimento observado para PBa1 está de acordo com a maior quantidade do agente de reticulação neste revestimento e com resultados relatados na literatura para polissacarídeos semelhantes. No entanto, apesar destes resultados interessantes corroborarem com o menor inchamento para materiais reticulados com Ba^{2+} , para PCa2 e PBa2 não são observadas diferenças significativas no inchamento (190% e 194%, respectivamente). Este resultado sugere uma influência dos ânions no processo de inchamento.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os resultados obtidos na análise do EIS para PCa1, PCa2, PBa1 e PBa2, em diferentes tempos de exposição a uma solução de NaCl 3,5% são mostrados na Figura 1. Observa-se que, em 0,5h de exposição, todas as amostras apresentaram impedâncias na ordem de $10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. Após 7 dias, apenas PBa1 e PBa2 não apresentaram sua impedância drasticamente diminuída. Finalmente, após 14 dias, a impedância de todas as amostras diminuiu para a ordem de $10^3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, com PCa1 e PCa2 apresentando impedâncias ligeiramente maiores. Os valores de

impedância máxima são semelhantes aos encontrados na literatura para revestimentos de quitosana em alumínio⁽⁶⁾ e ligas de magnésio⁽⁴⁾.

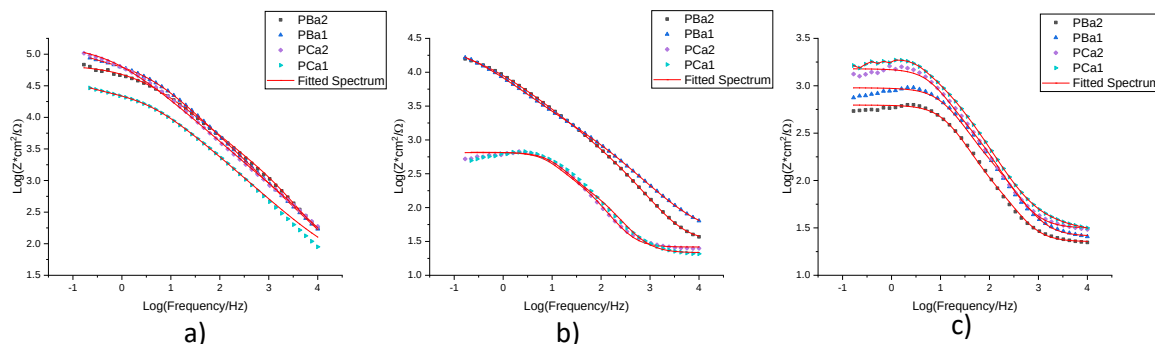


Figura 1:1 Diagramas Bode para PCa1, PCa2, PBa1 e PBa2 após 0,5 h (a), 7 dias (b) e 14 dias (c) de exposição a uma solução de NaCl 3,5 %.

Foi realizada uma análise mais detalhada do espectro de impedância através da simulação dos dados utilizando o circuito equivalente mostrado na Figura 2, onde R_s representa a resistência da solução; CPE1 é um elemento de fase constante para o revestimento polimérico; R_1 é a resistência ao revestimento do polímero; CPE2 é o elemento de fase constante para a camada dupla elétrica e R_2 é a resistência à transferência de carga.

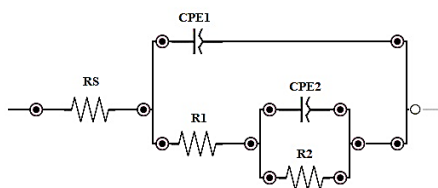


Figura 2: Circuito equivalente proposto para corrosão de um metal revestido de polímero.

O elemento CPE é mais apropriado do que um capacitor puro, pois pode descrever desvios do comportamento capacitivo. A admitância de um elemento CPE é dada por $Y = P(j\omega)^\alpha$, onde P e α são constantes para uma determinada temperatura, ω é a frequência angular e j é a raiz quadrada de -1 ⁷. O valor de α define como o parâmetro P é interpretado. Quando está perto de 1, P é visto como capacitância; quando está perto de 0, P é visto como indutor⁽⁷⁾. A Figura 3 mostra os resultados obtidos no processo de simulação de cada parâmetro de circuito em função do tempo de exposição à solução corrosiva. Observa-se que a resistência do revestimento de pectina e da camada $\text{Mg}(\text{OH})_2$ diminui com o tempo de exposição, enquanto o parâmetro P_1 mostra um aumento contínuo. Esses resultados são esperados e estão relacionados à permeação do eletrólito através das camadas protetoras. Neste estudo os valores de α para os revestimentos poliméricos são próximos de 1 em todos os casos, assim P_1 pode ser interpretado como uma capacitância. Para capacitores de placas paralelas – usados como modelo para a solução/revestimento/metal do sistema – a capacitância está diretamente relacionada à constante dielétrica do material. À medida que o revestimento absorve eletrólito, a constante dielétrica aumenta e, em seguida, a capacitância também aumenta. Assim, pode-se correlacionar diretamente o aumento da P_1 com o inchaço do revestimento.

Curiosamente, pode-se observar que PBa1 e PBa2 mostram um aumento muito menor em P_1 nos primeiros 7 dias de exposição à solução corrosiva. Este resultado está de acordo com

os testes de inchaço e com a maior quantidade de íons Ba^{2+} nos revestimentos PBa, o que leva a um grau de *crosslinking* mais alto. Um resultado semelhante é descrito na literatura para revestimentos de quitosana reticulados com genipina ⁽⁸⁾. No entanto, no período final da imersão (de 7 a 14 dias) P1 mostra um aumento repentino para os revestimentos de PBa, mostrando que o desempenho superior desses revestimentos dura apenas uma semana.

Além disso, observa-se que, enquanto P1 aumenta para os revestimentos PBa após 7 d de exposição, observa-se o oposto para revestimentos PCa. Além disso, neste mesmo período, o R2 aumenta para revestimentos de PCa, sugerindo que esses dois fenômenos estão relacionados. O aumento do R2 está certamente relacionado à deposição de produtos de corrosão no substrato, que podem preencher fissuras e defeitos na camada $Mg(OH)_2$. Além disso, os produtos de corrosão também podem impregnar o revestimento polimérico, preenchendo as rachaduras e os poros e diminuindo assim o inchaço do revestimento e, conseqüentemente, o valor de P1.

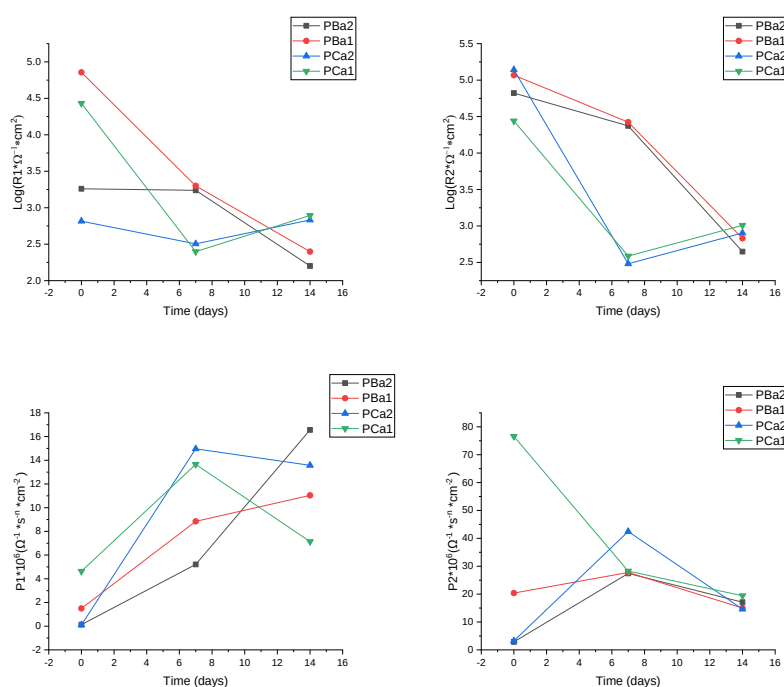


Figura 8: Variação de R1, R2, P1 e P2 com o tempo de exposição a uma solução de NaCl 3,5 %.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, os revestimentos densos de pectina com espessura de cerca de 13 μm foram preparados por *dip-coating* em ligas de Mg AZ31 e reticulados com íons Ca^{2+} ou Ba^{2+} . Os revestimentos apresentam boa adesão ao substrato metálico e atingiram impedâncias na ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ nos testes EIS. Os revestimentos reticulados com Ba^{2+} mostraram um desempenho superior nos primeiros 7 dias de teste de EIS – que está relacionado a uma maior quantidade de bário nos revestimentos, como mostrado no espectro de EDS – mas nenhuma diferença significativa é observada após 14 dias. Além disso, o desempenho a longo prazo dos revestimentos de pectina reticulada é como o dos revestimentos de quitosana descritos na literatura. Todos esses resultados mostram que a pectina reticulada é um material muito

interessante para o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivo sustentável e ambientalmente amigáveis.

REFERÊNCIAS

- (1) CHEN, J. et al. Pectin Modifications: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 55, n. 12, p. 1684–1698, 15 out. 2015.
- (2) THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and Uses of Pectin - A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 37, n. 1, p. 47–73, 1997.
- (3) CAO, L. et al. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 242, p. 116389, 15 ago. 2020.
- (4) Y. POZZO, L. et al. The influence of the crosslinking degree on the corrosion protection properties of chitosan coatings in simulated body fluid. *Progress in Organic Coatings*, v. 137, 1 dez. 2019.
- (5) WELLNER, N. et al. FT-IR study of pectate and pectinate gels formed by divalent cations. *Carbohydrate Research*, v. 308, n. 1–2, p. 123–131, 1 mar. 1998.
- (6) CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S. Chitosan as a smart coating for corrosion protection of aluminum alloy 2024: A review. *Progress in Organic Coatings*, v. 89, p. 348–356, 1 dez. 2015.
- (7) WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo, Brasil: EDUSP, 2003.
- (8) Y. POZZO, L. et al. Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets. *Carbohydrate Polymers*, v. 181, p. 71–77, 1 fev. 2018.

IS CROSSLINKED PECTIN A SUITABLE MATERIAL FOR EFFICIENT CORROSION PROTECTIVE COATINGS? A STUDY WITH MG AZ31ALLOY

ABSTRACT

In this study coatings of pectin crosslinked with Ba²⁺ or Ca²⁺ ions were prepared on sheets of AZ31 magnesium alloy and their properties were investigated by means of infrared spectroscopy, electronic microscopy, energy dispersion spectroscopy, contact angle measurements and swelling essays. The corrosion behavior of the coated samples was characterized by means of electrochemical impedance spectroscopy. The prepared coatings were dense, with a thickness of ca 13 μm and reached initial impedances in the order of 10⁵ Ω cm². Additionally, it is demonstrated that coatings crosslinked with Ba²⁺ present lower swelling and better corrosion protection in the first days of exposure to the corrosive solution. All these results indicate that pectin is a suitable polymer for the preparation of efficient, sustainable and biodegradable coatings for Mg alloys.

Keywords: Pectin, Magnesium alloys, Polymer coating.