

FILMES HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS A PARTIR DE ÓLEO DE MAMONA EPOXIDADO USADOS COMO PROTEÇÃO ANTI-CORROSIVA

D.S. Azambuja, M.A. de Luca, M. Martinelli, M.A. Jacobi, V.F. Fraga, P.S. Correa
Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970-Porto Alegre-RS; denise@iq.ufrgs.br
Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo obter filmes híbridos orgânico-inorgânicos a partir de óleo de mamona epoxidado (ECO) e dos precursores inorgânicos glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) e silicato de etila (TEOS), visando a sua utilização como revestimento protetor de corrosão para o alumínio. Os revestimentos estudados foram preparados através da reação do óleo de mamona epoxidado com GPTMS e posteriormente com TEOS, nas proporções (em massa) ECO/TEOS de 100/0, 90/10 e 80/20. Os diagramas de impedância eletroquímica realizados no potencial de circuito com as amostras de alumínio revestidas ECO/TEOS 90/10 e ECO/TEOS 80/20 mostraram um aumento da resistência de polarização.

Palavras-chave: mamona, revestimentos, corrosão, alumínio.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de camadas de conversão sobre aço carbono no combate à corrosão tem sido amplamente investigado, visando à substituição da cromatização, como revestimento protetor. Apesar de sua alta efetividade a cromatização está em uso decrescente devido a sérias restrições ambientais. Assim sendo, muitos estudos, na área da engenharia de materiais, têm sido conduzidos com o objetivo de identificar alternativas para o uso de sais de cromo. O óleo de mamona (Figura 1) é um óleo vegetal cujo principal componente é o ácido ricinoleico, o qual representa 90% do seu teor de ácidos graxos.

Este apresenta na sua estrutura uma ligação C=C e um grupo –OH por ácido graxo, permitindo uma ampla faixa de aplicações deste material. Uma das maneiras

de modificar a reatividade deste óleo é através da epoxidação. A reação de hidrólise de precursores de sílica sol-gel, como, por exemplo, o tetraetilortossilicato, leva a retículos tridimensionais formados por ligações siloxano; por sua vez, a reação na presença de compostos orgânicos contendo grupos epóxidos, ou hidroxilas, pode levar à formação de materiais híbridos ^(1,2) orgânico-inorgânicos, que associam as propriedades dos materiais puramente orgânicos (adesão, flexibilidade) às dos materiais inorgânicos (dureza, resistência ao impacto, inércia química).

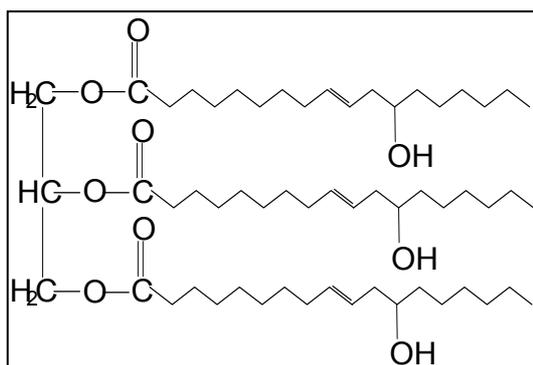


Figura 1: Estrutura do óleo de mamona

Este trabalho teve por objetivo obter filmes híbridos orgânico-inorgânicos a partir de óleo de mamona epoxidado - ECO (Figura 2) com glicidoxipropiltrimetoxissilano - GTPMS (Figura 3) em concentração calculada para comprometer 50% dos grupos epóxidos do óleo e posteriormente com tetraetilortossilicato – TEOS visando a sua utilização como revestimento protetor de corrosão para ao liga de alumínio Al 1100.

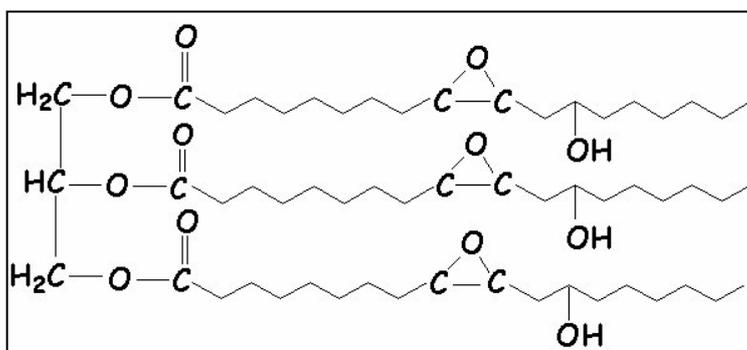


Figura 2: Estrutura do óleo de mamona epoxidado

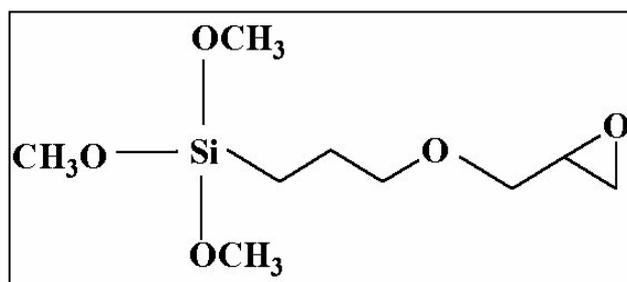


Figura 3: Estrutura do glicidoxipropiltrimetoxissilano - GTPMS

MATERIAIS E MÉTODOS

O óleo de mamona epoxidado foi tratado em solução de ácido fórmico (pH 2), seguido pela adição de GPTMS sob agitação durante 1 hora. TEOS foi adicionado ao óleo de mamona epoxidado na proporção mássica ECO:TEOS 100:0, 90:10 e 80:20. O produto de reação foi aplicado sobre Teflon e placas de Alumínio 1100. A cura sobre Teflon foi realizada a 150°C durante 48h, enquanto que sobre o Al 1100 a cura foi feita durante 2 h a 60°C, seguido por 1 h a 160°C, 1 h a 180°C, e 1 h a 230°C. As placas de Al 1100 (99,1% Al, 0,20% Si, 0,45% Fe, 0,10% Cu) foram polidas com lixa grau 1200, lavadas com água deionizada e secas em ar morno. A seguir, as amostras foram imersas em solução 0,1 mol L⁻¹ HCl e neutralizadas em 0,1 mol L⁻¹ NaOH. A adesão dos filmes foi avaliada de acordo com a norma ASTM D 3359-95a. A resistência à corrosão das placas de Al 1100 revestidas com filmes híbridos (100 ECO, ECO90/10TEOS; ECO80/20TEOS) foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) realizada no potencial de circuito aberto (PCA) e ensaios potenciodinâmicos em solução 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH4 temperatura ambiente. As medidas de impedância foram realizadas sob controle potencioestático, uma amplitude de 10 mV foi empregada e um intervalo de freqüências de 10 mHz até 100 kHz. Os ensaios eletroquímicos foram feitos em aparelho AUTOLAB-PGSTAT 30.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de EIE

A Figura 4 apresenta os diagramas de Bode obtidos no PCA das amostras de Al 1100 com e sem revestimento após 1 hora de imersão em solução de sulfato, pH4. Observa-se que todos os diagramas apresentam no mínimo duas constantes de tempo. No caso do Al 1100 não revestido tem-se uma sobreposição das

constantes de tempo, característico de um filme de óxido duplex, com um ângulo de fase máximo em torno de 70°. Os filmes revestidos apresentam por sua vez as duas constantes de tempo bem definidas e separadas: na alta freqüência tem-se uma constante de tempo RC relativa ao revestimento e na baixa freqüência outra constante de tempo corresponde ao substrato metálico. Observa-se neste caso, que dependendo da composição do revestimento, o máximo do ângulo de fase varia, observando-se um valor de 70° para o revestimento ECO/TEOS 100/0 decrescendo para 65° para ECO/TEOS 80/20.

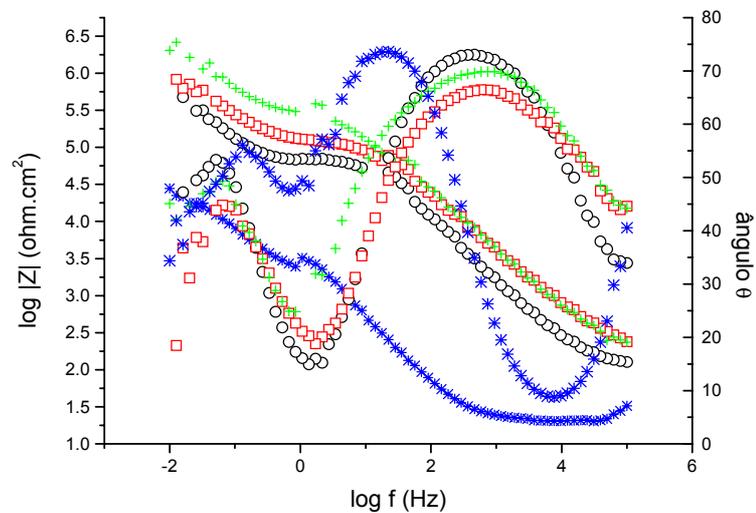


Figura 4: Diagramas de Bode obtidos no PCA após 1 hora de imersão em solução de sulfato, pH 4. Al 1100 (*), ECO/TEOS 100/0 (o), ECO/TEOS 90/10 (□) ECO/TEOS 80/20 (+).

Os diagramas experimentais foram simulados de acordo com o circuito equivalente proposto na Figura 6 dado por $R_s(Q_{ext}[R_{ext}(R_{int}C_{int})])$ onde R_s representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, Q é a impedância relacionada ao elemento constante de fase (CPE), substituindo neste caso a capacitância da camada externa, R_{ext} é a resistência da camada externa e R_{int} e C_{int} a resistência e capacitância da camada interna, respectivamente. A impedância CPE esta relacionada à rugosidade e heterogeneidades da superfície como também a processos de difusão. A impedância CPE é dada por³:

$$Z_{CPE} = [Q (j\omega)^n]^{-1}$$

Onde CPE representa um capacitor ideal para $n= 1$, um resistor para $n= 0$, um indutor para $n= -1$ e no caso de processos difusionais $n= 0,5$. A Tabela 1 mostra os parâmetros obtidos da simulação dos diagramas de EIE, os quais apresentaram erros menores que 5%.

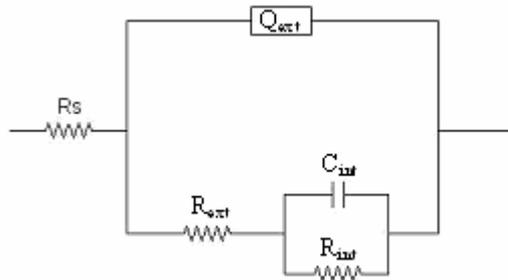


Figura 5: Circuito Equivalente usado para simular os dados experimentais da Figura 4.

Tabela 1: Parâmetros obtidos na simulação dos diagramas de impedância mostrados na Figura 4

ELETRODO	R_s (Ωcm^2)	R_{ext} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Q_{ext} (F cm^{-2})	n	R_{int} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	C_{int} (Fcm^{-2})
100ECO	41.2	29.75	$7.2 \cdot 10^{-8}$	0.85	244.8	39.8×10^{-6}
90ECO/10TEOS	55.3	58.8	$8.6 \cdot 10^{-7}$	0.76	281.8	17.2×10^{-6}
80ECO/20TEOS	51.3	157	$1.2 \cdot 10^{-8}$	0.78	1021	8.7×10^{-6}
Al 1100	52.5	61.9	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0.84	40,8	12.6×10^{-6}

A Figura 6 apresenta os diagramas de Bode obtidos para as placas de Al revestidas após 24 horas de imersão em solução de sulfato. Verifica-se que o ângulo de fase correspondente a constante de tempo na alta frequência diminui indicando um aumento da porosidade do revestimento com o tempo de imersão. Os dados experimentais foram simulados pelo circuito equivalente apresentado na Figura 8 onde foi introduzido no circuito dado por $R_s(Q[R_pW])$ onde W representa a impedância difusional de Warburg, relacionada a processos de transferência de massa ⁽⁴⁾, R_p a resistência de polarização e a capacitância foi substituída pelo elemento constante de fase. A análise dos diagramas experimentais e dos valores obtidos por simulação (Tabela 2) mostra que houve um aumento da resistência de

polarização dos revestimentos ECO/TEOS em relação ao revestimento contendo somente o óleo de mamona epoxidado.

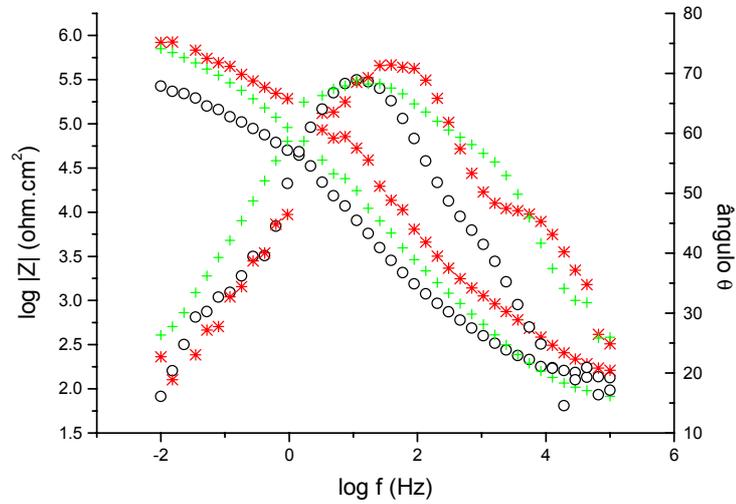


Figura 6: Diagramas de Bode das placas de alumínio revestidas após 24 horas de imersão em sulfato. (o) ECO/TEOS 100/0, (*) ECO/TEOS 90/10, ECO/TEOS 80/20 (+).

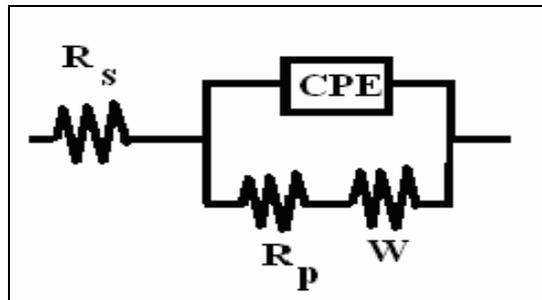


Figura 7: Circuito Equivalente usado para simular os dados experimentais da Figura 6.

Tabela 2: Parâmetros obtidos na simulação dos diagramas de impedância mostrados na Figura 7

	R_s (Ωcm^2)	R_p ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	CPE (F cm^{-2})	n	R_p ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	$W((\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}))$
100ECO	138	1.34	$7,1 \times 10^{-8}$	0.73	195	$3,7 \times 10^{-5}$
90ECO/10TEOS	144	1.94	$1,3. \times 10^{-8}$	0.76	530	$8,5 \times 10^{-6}$
80ECO/20TEOS	71	2.67	$3,4 \times 10^{-8}$	0.74	564	$1,1 \times 10^{-5}$

Curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas para o eletrodo de Al revestido (figura 8) mostram um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos quando ao revestimento 100ECO é adicionado TEOS. Desta forma verifica-se que o eletrodo de Al revestido com 90ECO/10TEOS tem um E_{corr} de -0.58V enquanto que o revestimento 80ECO/20TEOS confere um E_{corr} de -0.71V , permanecendo a corrente de corrosão em os ambos casos em torno de $2 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$. O eletrodo de Al não revestido (dados não mostrados) apresentou um valor E_{corr} de -0.89V .

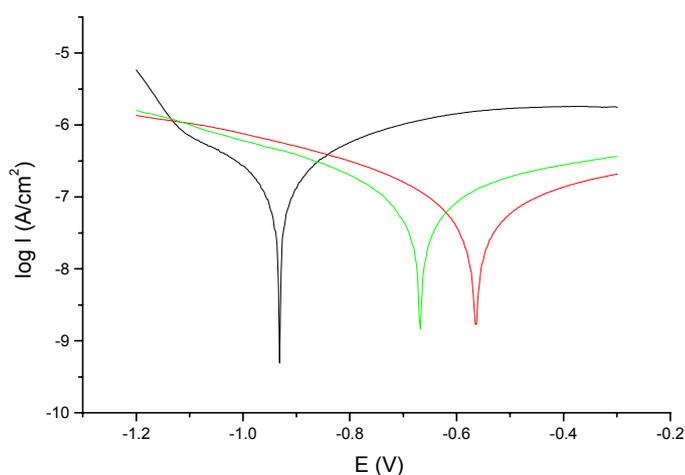


Figura 8: Curvas potenciodinâmicas do Al 1100 revestido com (-) ECO/TEOS 100/0, (-) ECO/TEOS 90/10, ECO/TEOS 80/20 (-).

CONCLUSÃO

Os dados obtidos neste estudo indicam que o uso de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos de óleo de mamona epoxidado sobre alumínio confere maior proteção à corrosão. Ensaio de EIE mostraram um aumento significativo da resistência de polarização para os revestimentos 90ECO/10TEOS e 80ECO/20TEOS em relação à liga não revestida. As curvas de polarização potenciodinâmicas mostraram que o revestimento 90ECO/10TEOS apresentou o potencial de corrosão deslocado para valores mais positivos e menores valores de corrente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido pela FAPERGS e CNPq.

REFERÊNCIAS

1. Luca M.A.; Martinelli, M.; Jacobi, M.M.; Becker, P.; Ferrão, M.. Ceramer coatings from Castor Oil or Epoxidized Castor Oil and Tetraethoxysilane *J.Braz.Chem.Soc.*, São Paulo, Br., v. 83, p. 1-5, 2006.
2. Zandi-zand, R.; Ershad Langrouhdi, A.; Rahmi, A.; Organic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy . *Journal of Non-crystalline Solid* , England. v.351, p.1307-11, 2005.
3. Bonora, P.L.; Deflorian, F.; Fecrizzi, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigation underpaint corrosion, *Electrochim. Acta*, Newcastle, England, v.41, p.1073-1082, 1996.
4. Walter, G.W., Corrosion performance analysis of passive films, *Corros. Sci.* Cambridge, England, v.26, p. 681-703 (1986)

Organic-inorganic hybrid films made with epoxidized castor as anti-corrosion protection

ABSTRACT

In this work we present the preparation of organic/inorganic hybrid films made with epoxidized castor oil and tetraethylortosilicate (TEOS) and gama-(glycidoxypropyl) trimethoxysilane (GTPMS) to be used as coating material for aluminium corrosion protection. The coating were prepared from the epoxidized castor oil reaction with GTPMS followed by TEOS, being the mass proportion of ECO/TEOS equal to 100/0, 90/10 and 80/20. The electrochemical impedance diagrams performed at the open circuit potential for the ECO/TEOS 90/10 and 80/20 coatings show an increased polarization resistance.

Key-words: castor oil, corrosion, aluminium, coating.