

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo eletroquímico do recobrimento de ligas de alumínio com revestimentos orgânicos

Jéssica V. Nardeli^a, Patricia H. Suegama^b, Assis V. Benedetti^c, Cecílio Sadao Fugivara^c,
Younès Messaddec^c, Sidney J. L. Ribeiro^c, Elaine R. P. Pinto^d

Abstract

The systems studied consist of feedstock coating as vegetable oils with various applications because of being renewable and protect the metal surface. The 1200 alloy was chosen due to its main applications in reflectors, decorative panels, etc., that are exposed to weathering, and therefore require a different finish. However, these alloys are susceptible to corrosion in the presence of chloride, and for that require a coating to protect and to improve their surface aesthetics. Structural analysis of coatings applied on aluminum alloy was performed by infrared measurements. The electrochemical studies were performed in a naturally aerated 3.5% NaCl aqueous solution by open circuit potential measurements, linear polarization, cyclic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. A flat cell with reference electrode (Ag/AgCl/KCl_{3M}), a Pt network as auxiliary electrode, and Al alloy/coated as working electrode exposing 1 cm² to solution was used. After the EIS measurement, optical micrograph images were taken, which showed cracks and some localized corrosion after some days of immersion. However, on type of coating showed good results against corrosion even after 8 months of exposition to the salt solution, indicating that the film can protect the surface against corrosion for a long time.

Keywords: corrosion, coating, alloys, aluminum.

Resumo

Os sistemas estudados consistem de revestimento de matéria-prima, como o óleo vegetal com diversas aplicações, por ser renovável e proteger a superfície do metal. A liga 1200 foi escolhida devido às suas principais aplicações em refletores, painéis decorativos etc., que são expostos ao intemperismo e, portanto, necessitam de um acabamento diferente. No entanto, estas ligas são susceptíveis à corrosão na presença de cloreto, e por isso requerem um revestimento para proteger e melhorar a estética da superfície. A análise estrutural dos revestimentos da liga de alumínio foi realizada por espectroscopia no infravermelho. Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma solução aquosa 3,5% NaCl naturalmente aerada por medidas de potencial em circuito aberto, polarização linear, polarização cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi utilizada uma célula plana, com o eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl_{3M}), uma rede de Pt como eletrodo auxiliar, a liga de Al / revestida como eletrodo de trabalho (1 cm²). Após a medida de EIS, micrografias ópticas foram obtidas, que mostram trincas e alguma corrosão localizada após alguns dias de imersão. No entanto, um tipo de revestimento apresentou bons resultados em relação à corrosão,

^a Pós-graduando em Química (Físico-Química), UNESP-Instituto de Química de Araraquara.

^b Doutora em Química, Professora na Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD

^c Doutor em Química, Professor na Universidade Estadual Paulista-Instituto de Química de Araraquara.

^d Doutora em Química, Professora no ETEC Prof. Idio Zucchi em Bebedouro.

mesmo depois de 8 meses de exposição à solução de sal, indicando que o filme pode proteger a superfície contra a corrosão durante um longo período de tempo.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, ligas, alumínio.

Introdução

Revestimentos geralmente são empregados em casos onde as peças a serem fabricadas necessitam de algumas propriedades que o material a ser revestido não possui, ou onde há o interesse em combinar as propriedades do material a ser revestido com as do revestimento, com o objetivo de obter um material composto que satisfaça as necessidades de uso. Outros objetivos motivam a aplicação de revestimentos como a possibilidade de obter peças a preços mais competitivos.

A função de um revestimento é fornecer uma melhor estética ao substrato e protegê-lo contra corrosão, riscos ou lesões quando em contato com o meio ambiente. A eficiência da proteção do substrato contra qualquer deterioração natural depende de fatores como a qualidade do revestimento, características do substrato, interface revestimento/substrato e os ambientes de corrosão a que serão submetidos. Além dessas prerrogativas necessárias a qualquer revestimento, é extremamente desejável que o mesmo utilize precursores naturais, que sua preparação se pautem pelos princípios da química verde, e que sua aplicação e degradação não resultem em uma fonte de poluição ou contaminação do ambiente.

Neste caso a liga de interesse é a AA1200 H14, onde a resistência mecânica de interesse é obtida pelo grau de deformação a frio e aplica-se aos produtos que passam por deformação plástica a frio, levando a um produto ½ duro ⁽¹⁾. Portanto, a têmpera H14 é considerada de resistência mecânica intermediária ⁽²⁾.

No entanto tais ligas são suscetíveis à corrosão quando submetidas às diversas aplicações⁽¹⁾, por este motivo propõe-se o recobrimento com revestimentos “ambientalmente amigáveis” e subsequentemente o estudo eletroquímico realizado por medidas de potencial em circuito aberto, curvas de polarização, impedância eletroquímica e análise da superfície antes e após o estudo eletroquímico (Microscopia óptica e DRIFTS).

Metodologia

Reagentes e solução

Em todos os ensaios eletroquímicos utilizou-se solução de NaCl 3,5 % preparada com água ultrapura (Milli-Q, resistividade de 18 MΩ cm) e NaCl da Merck, p.a..

Célula eletroquímica e eletrodos

A célula eletroquímica utilizada foi uma célula de corrosão para eletrodos planos Modelo K0235 ⁽³⁾. A célula eletroquímica possui: (a) Eletrodo de trabalho com área de 1 cm² exposto a solução eletrolítica; (b) um compartimento onde é inserido o eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl 3 mol L⁻¹ e termina em um capilar de Luggin; (c) um orifício onde é adaptado o eletrodo auxiliar de Pt.

Técnicas e equipamentos

Os revestimentos foram cordialmente fornecidos pelo grupo de química inorgânica para o estudo eletroquímico ⁽⁴⁾. A caracterização da composição foi avaliada por Espectroscopia por

refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). A caracterização morfológica foi realizada por microscopia óptica (OM), avaliando o comportamento antes e após algumas medidas eletroquímicas.

As técnicas eletroquímicas foram: medidas de potencial em circuito aberto E_{oc} , curvas de polarização linear (LP) e cíclica (CP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato-galvanostato GAMRY REFERENCE 600.

Ensaio eletroquímico

Medidas de E_{oc}

Os experimentos de potencial em circuito aberto foram realizados em solução arejada de NaCl 3,5 % (m/V), 0,6 mol L⁻¹, até a estabilização do potencial.

Curvas de polarização

As curvas de polarização linear e cíclica foram obtidas após estabilização do potencial em circuito aberto. A velocidade de varredura para polarização linear foi 0,166 mV s⁻¹, e os intervalos de potenciais foram de -20 mV/ E_{oc} a +20 mV/ E_{oc} . A velocidade de varredura para polarização cíclica foi 1 mV s⁻¹, e os intervalos de potenciais foram de -50 mV/ E_{oc} a +700 mV/ E_{oc} a -1500 mV/ E_{oc} . Todas estas medidas foram realizadas expondo 1 cm² de área do eletrodo de trabalho a solução eletrolítica de NaCl 3,5 %.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de EIS foram realizadas no potencial de circuito aberto, medido após estabilização do potencial do eletrodo em solução. O intervalo de frequência foi de 300 kHz a 5 mHz com amplitude de 10 mV rms sobre E_{oc} , registrando 10 pontos/década, em solução arejada NaCl 3,5 %. Os dados de impedância eletroquímica foram tratados com o método dos mínimos quadrados não lineares (programa ZView).

Técnicas de caracterização da composição

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS)

As medidas de DRIFTS foram realizadas na superfície da liga de alumínio (revestida e não revestida) fazendo uso de um espectrômetro Shimadzu FTIR 8300 (32 varreduras, energia de varredura de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹) e o programa HYPER IR 1.51.

Técnicas de caracterização da morfologia

Microscopia Óptica (MO)

Para análise por microscopia óptica foi utilizado um microscópio óptico KOZO modelo DCMC310 com magnificação de 40x e escala de 500 μm.

Resultados e discussão

Espectroscopia no infravermelho com Refletância Total Atenuada ou Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)

As medidas de DRIFTS foram realizadas para as amostras na proporção 1:3, visto que a diferença entre 1:2 e 1:3 é a proporção do óleo de crambe com o pré-polímero, ou seja, para

essas amostras têm-se os mesmos grupos funcionais. A **Figura 2** mostra os espectros de DRIFTS para as amostras PEC1 H3 1:3 (—) e PEC2 H3 1:3 (—). A **Tabela 6** apresenta as atribuições que foram feitas para as bandas do espectro de DRIFTS. Os grupos que estão indicados na **Tabela 6** são os grupos funcionais característicos do revestimento.

Tabela 6 - Atribuições das principais bandas presentes no revestimento

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3400 – 3300	v OH
2880 – 2935	vs CH e CH ₂ (CH ₂ OH)
1750 - 1735	vass C=O (éster)
1600; 1580; 1500 e 1450	δ aromático
1450 – 1330	δ C-O-H e CH
1220 – 1040	v -C-O-C (éster)
1350 – 1100	v C-O
725	C=C (cis)
580 - 440	-CH ₃ -C (alifático)
550 - 430	- CH ₂ (geral)

δ = def. angular; v = estiramento; s = simétrica; ass = assimétrica. (SILVERSTEIN et al., 1994).

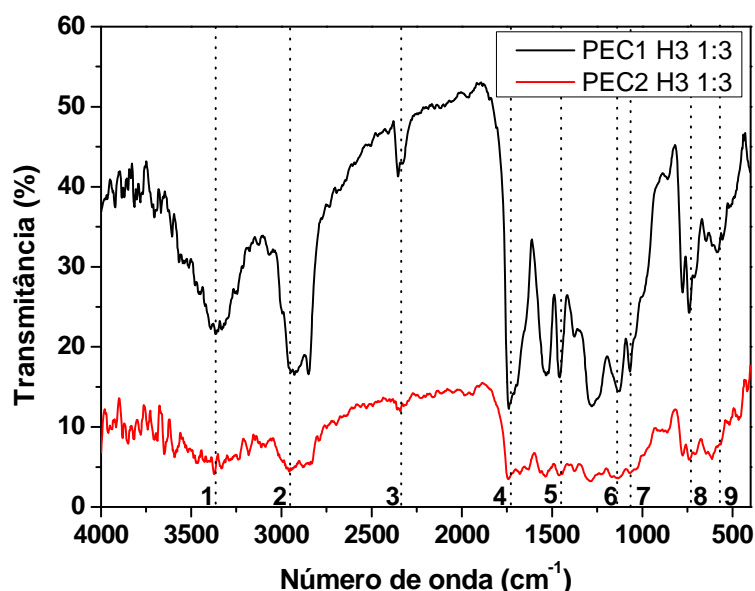


Figura 2 - Espectros de DRIFTS dos revestimentos PEC1 e PEC2 H3 1:3

A principal banda presente nos poliésteres é a banda da hidroxila (-OH) próxima a 3400 cm⁻¹ a 3300 cm⁻¹. O poliéster PEC1 H3 1:3 que continha AF (anidrido ftálico) na composição apresentou as bandas (1600, 1580, 1500 e 1450 cm⁻¹) características da presença do anel aromático. Outras bandas aparecem na região entre 1400 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹ que se

referem às vibrações das ligações C-O e H-O-C e C-O-C, também presentes em todos os óleos e poliésteres.

Microscopia óptica – efeito da perturbação do potencial

Liga de Al ASTM 1200

A **Figura 3 (A)** ilustra a imagem de microscopia óptica para o substrato ASTM 1200 antes da imersão em NaCl 3,5 %. Observam-se alguns pontos mais escuros, que podem ser devidos à formação de óxidos na superfície do material, ou impurezas presentes na superfície. Após 1 h de imersão no eletrólito realizou-se a medida de EIS, posteriormente, registrou-se a micrografia da **Figura 3b**. Notou-se a diminuição das regiões mais escuras, sugerindo que os óxidos passaram da superfície para a solução do eletrólito. Durante este período de 3 horas não ficou nítida a formação de pites na superfície do eletrodo, embora possam existir conforme sugerido pelas oscilações de potencial em circuito aberto (ver **Fig. 9**). A **Figura 3c** mostra a superfície do substrato ASTM 1200 após a medida de polarização cíclica (1h em Eoc seguido de CP) onde é evidente a formação de pites, regiões circundadas. A formação de pite está associada à perturbação de potencial aplicada que leva à ruptura do filme de óxido.

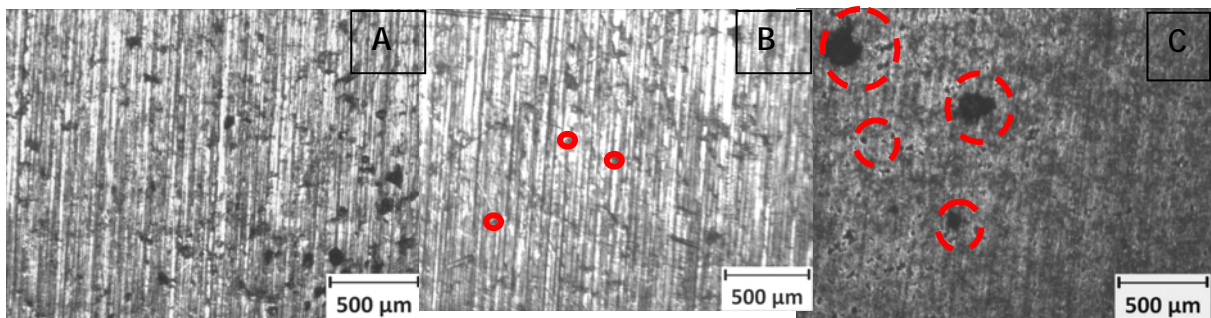


Figura 3 - Imagens da superfície da liga ASTM 1200 com magnificação de 40x nas condições: (A) Antes da imersão; (B) após 1h de imersão e medida de EIS; (C) após 1h de imersão e CP.

Revestimento PEC1 H3 1:2

A **Figura 4** mostram as micrografias ópticas da amostra PEC1 H3 1:2: **(A)** regiões sem contato com eletrólito; **(B)** onde se realizou a medida de EIS; e **(C)** onde se realizou a CP. Nota-se que durante o acompanhamento com as medidas de impedância o material degradou quando imerso em NaCl 3,5 % por 7 dias, indicando que o mesmo deixou de proteger contra corrosão neste período avaliado, e na superfície do revestimento houve o aparecimento de trincas que surgiram após a imersão da amostra.

Na **Figura 4a** observa-se a superfície do revestimento PEC1 H3 1:2 antes do contato com o eletrólito, onde se verifica a presença de um filme na superfície com alguns pontos escuros que podem ser devidos à presença de óxidos de alumínio na superfície do substrato. A **Figura 4b** mostra o aparecimento de “trincas” na superfície do revestimento, evidenciando que ocorreu a entrada do eletrólito através do filme, ou seja, o uptake de eletrólito que resulta no entumescimento do filme e aparecimento de trincas. Ressalta-se que a composição deste revestimento PEC1 H3 1:2 é constituído de **1 fração** de poliéster (óleo de crambe misturado com anidrido ftálico (AF) e trimetilolpropano (TMP)) e **2 frações** do pré-polímero H3

((hexadietileno diisocianato (HDI)), e solventes oxigenados como acetato de etila e acetato de etilenoglicol. Essas misturas viabilizam o aumento da cadeia polimérica, contribuindo para aumentar a resistência do filme e seu efeito barreira. A **Figura 4 (C)** mostra a superfície do revestimento após a polarização cíclica e evidencia a formação de pites (regiões assinaladas) devido a polarização anódica do eletrodo que leva à ruptura do filme.

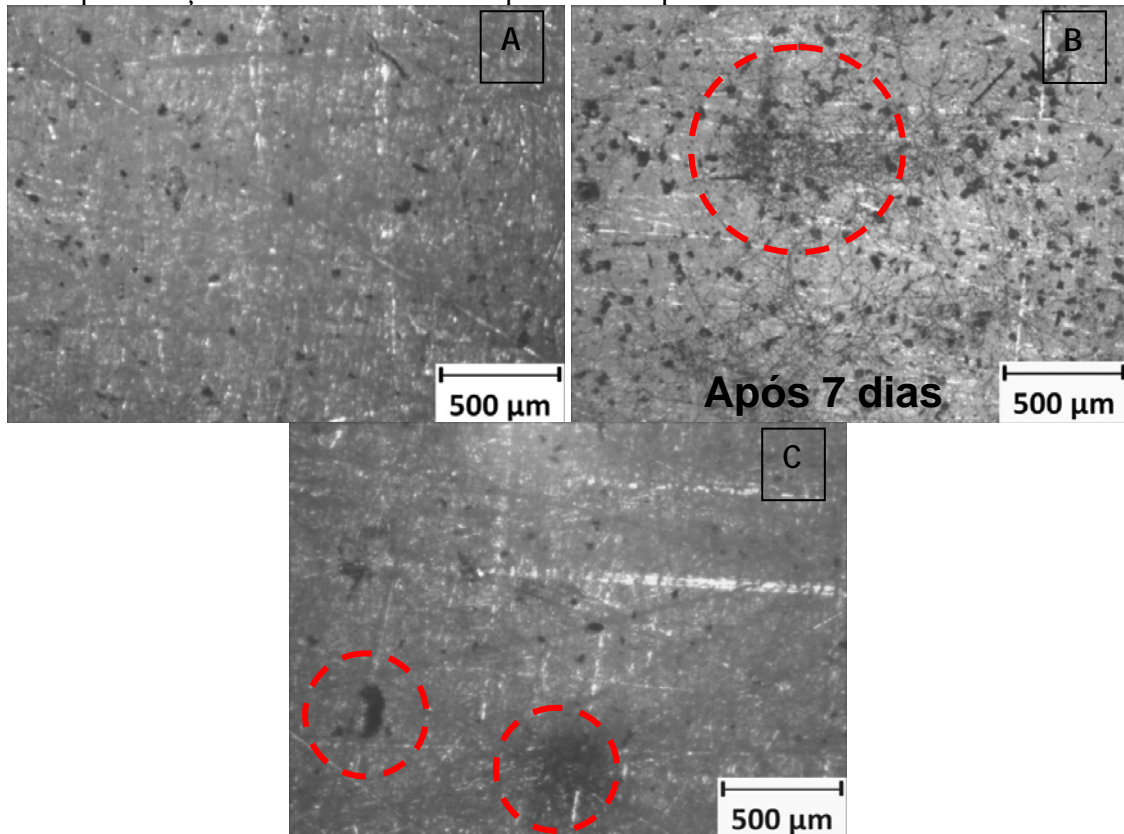


Figura 4 - Imagens da superfície do revestimento PEC1 H3 1:2 com magnificação de 40x nas condições: (A) Antes da imersão; (B) após 1h de imersão e medida de EIS (7 dias de imersão); (C) após 1h de imersão e CP.

Revestimento PEC1 H3 1:3

Para a amostra PEC1 H3 1:3 não foram obtidas as imagens ópticas, pois o revestimento ainda encontra-se em contato com o eletrólito NaCl 3,5 % a mais de 250 dias e está sendo acompanhado por medidas de impedância. De acordo com os resultados de potencial e impedância eletroquímica, o sistema mantém-se inalterado, ou seja, a amostra permanece intacta, sem alteração no valor de potencial. Isto pode ser verificado pelas medidas de impedância com o tempo, pois o potencial em circuito aberto da amostra permanece inalterado desde a primeira medida até a atual. O primeiro potencial registrado foi -0,160 V e o potencial atual é de -0,214 V, por este motivo a amostra permanece em imersão e acompanhada com medidas de EIS, para se verificar sua evolução com o tempo de imersão.

Revestimento PEC2 H3 1:2

A **Figura 5** apresenta as micrografias ópticas da amostra PEC2 H3 1:2 nas regiões sem contato com o eletrólito (A); região onde se realizou a EIS (B) e a polarização cíclica

(C). A superfície dessa amostra é bastante similar à observada na **Figura 4** com a diferença que o revestimento apresenta trincas espalhadas após apenas 2 dias de imersão no eletrólito (**Figura 5b**). O aparecimento das trincas espalhadas pela superfície do revestimento após 2 dias de imersão está associada à diferença de composição deste revestimento em relação ao anterior. O PEC2 H3 1:2 é constituído de **1 fração** de poliéster (óleo de crambe, neste caso sem anidrido ftálico (AF) e sem trimetilolpropano (TMP)) e 2 partes do pré-polímero H3 (hexadietileno diisocianato (HDI) e solventes oxigenados tais como acetato de etila e acetato de etilglicol). A ausência de AF e TMP, responsáveis pelo aumento da cadeia e, possivelmente, pela formação de um filme mais compacto levou à formação de um filme de menor efeito barreira ou maior velocidade de uptake de eletrólito.

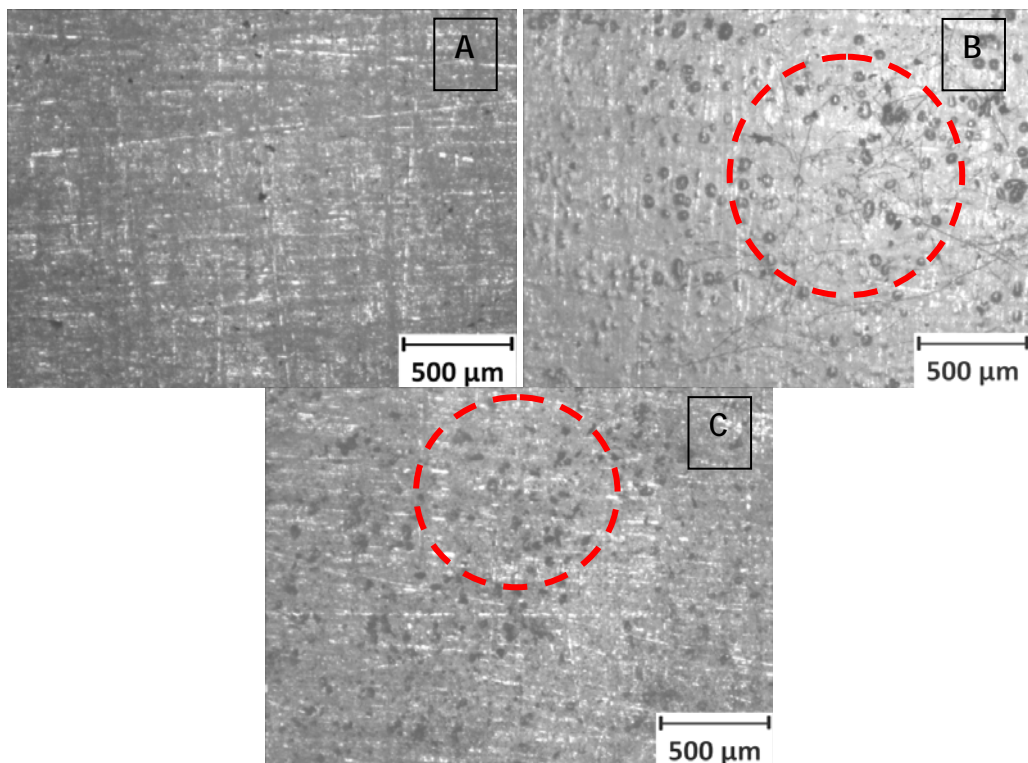


Figura 5 - Imagens da superfície do revestimento PEC2 H3 1:2 com magnificação de 40x nas condições: (A) Antes da imersão; (B) após 1h de imersão e medida de EIS (2 dias de imersão); (C) após 1h de imersão e CP.

Revestimento PEC2 H3 1:3

Na **Figura 6** apresentam-se as micrografias ópticas da amostra PEC2 H3 1:3, cuja composição é a mesma que a PEC2 H3 1:2, porém foi alterada a proporção de poliéster e do pré-polímero H3, ou seja, foi aumentado o pré-polímero (HDI e solventes oxigenados tais como acetato de etila e acetato de etilglicol).

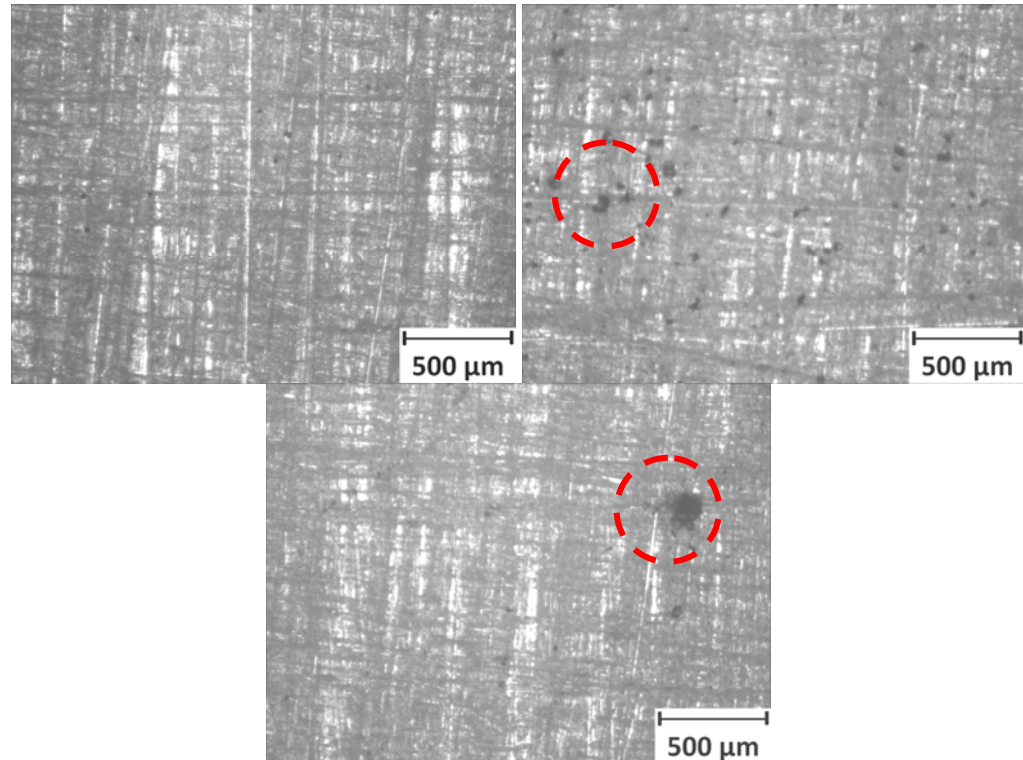


Figura 6 - Imagens da superfície do revestimento PEC2 H3 1:3 com magnificação de 40x nas condições: (A) Antes da imersão; (B) após 1h de imersão e medida de EIS (2 dias de imersão); (C) após 1h de imersão e CP.

A superfície após as medidas eletroquímicas se mostrou bastante similar à obtida para o revestimento PEC2 H3 1:2, de modo que fica evidente a importância dos componentes TMP e AF na formulação de um filme com maior efeito barreira, e, portanto, com maior possibilidade de proteger o substrato contra a corrosão em meio agressivo.

Estudo eletroquímico

Medidas de potencial em circuito aberto

A **Figura 9** apresenta os gráficos de potencial em circuito aberto para as amostras liga ASTM 1200, PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3 em meio de NaCl 3,5 %, durante o tempo de 1 hora de imersão. A **Tabela 7** mostra que os valores de potencial para a liga e para as amostras revestidas com PEC2 são praticamente os mesmos e são sempre inferiores $\approx -0,6$ V, indicando que o revestimento deve ser poroso de modo a permitir o ingresso de eletrólito até atingir o substrato. No caso dos revestimentos PEC1 o potencial é bem mais elevado, especialmente o PEC1 H3 1:3 que se manteve aproximadamente constante em $-0,09$ V. Essa diferença (entre 0,3 e 0,6 V) está relacionada ao aumento da cadeia polimérica pela presença de TMP e AF na composição do revestimento. A diferença entre os PEC1 se deve a maior proporção do pré-polímero o que permite a formação de um filme mais compacto ou com menos defeitos.

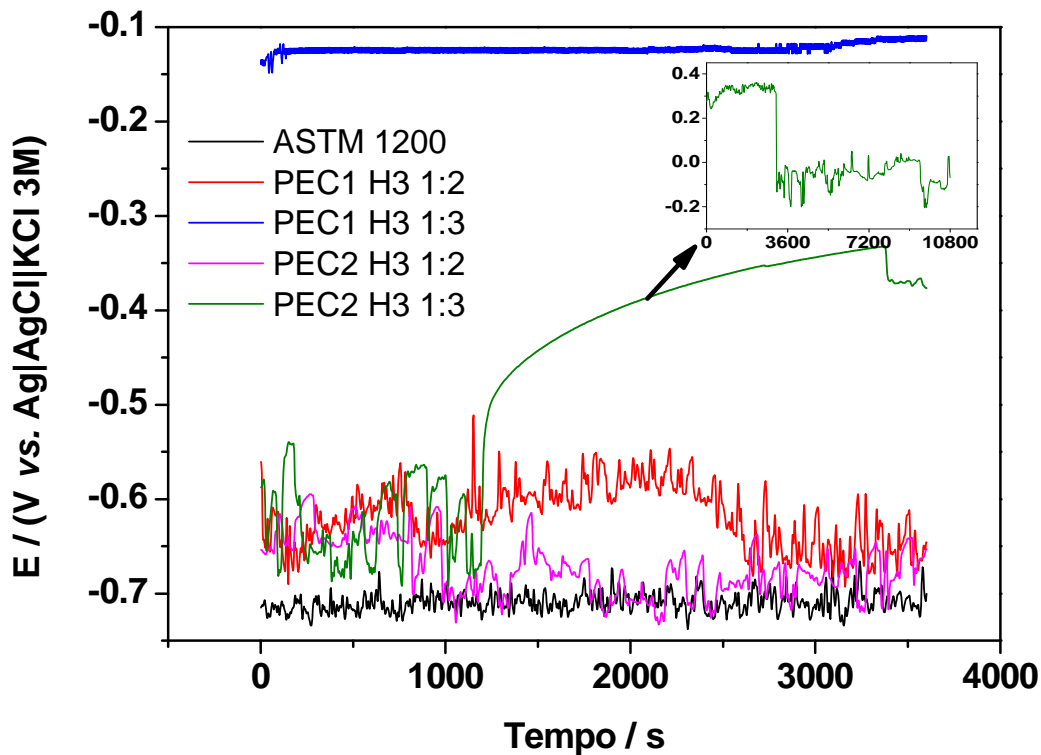


Figura 9 - E_{oc} versus tempo para ASTM 1200 (em solução oxigenada), PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3 em NaCl 3,5 %.

Tabela 7 - Valores de potenciais obtidos para as amostras de liga de alumínio sem revestimento e com revestimento após 1 h de imersão em NaCl 3,5 %

Amostra	E_{oc}/V
Liga ASTM 1200	-0,70
PEC1 H3 1:2	-0,68
PEC1 H3 1:3	-0,09
PEC2 H3 1:2	-0,65
PEC2 H3 1:3	-0,37

O valor de potencial em circuito aberto para a liga de alumínio ASTM 1200 foi de -0,70 V, mantendo-se estável. Tal comportamento é esperado para liga de alumínio em solução aerada. Os valores do potencial em circuito aberto para as ligas de alumínio revestidas mostraram-se superiores ao potencial da liga, indicando que em 1h de imersão, o revestimento protege a superfície, pois não se observa a resposta da liga (potencial da liga).

Os valores dos potenciais para os revestimentos **PEC1 e PEC2 H3 1:2** foram os que mais se aproximaram do valor do potencial da liga de alumínio ($\approx 0,70$ V). Isso evidencia que está ocorrendo à dissolução de óxidos superficiais do revestimento e a rápida penetração do eletrólito até atingir a liga de alumínio. Então, se sugere que tais revestimentos apresentarão menor proteção contra corrosão em relação aos demais revestimentos, pois em curto tempo de

imersão apresentaram comportamento similar ao alumínio e/ou já permitiram que o eletrólito penetrasse no revestimento e atingisse o substrato. Já os demais revestimentos **PEC1 e PEC3 H3 1:3** apresentaram valores de potencial em circuito aberto superiores ao potencial da liga de alumínio, mostrando que neste curto intervalo de tempo não se observa o comportamento da liga de alumínio, e sim somente a resposta do revestimento. Entretanto, não se pode afirmar que a resposta obtida em 1 h de imersão será a mesma num período de tempo maior, por este motivo utilizaram-se outras técnicas que permitirão medir a variação do potencial no decorrer do tempo de imersão, permitindo observar os fenômenos que ocorrerão na superfície do revestimento. Valores próximos ao do substrato evidenciam que está ocorrendo a dissolução de óxidos superficiais e a rápida penetração do eletrólito até atingir a liga de alumínio.

Curva de polarização linear (LP)

As curvas de polarização linear forneceram os valores de resistência de polarização (R_p) e o potencial de corrosão (E_{corr}). Na **Tabela 5** representam-se esses valores diretamente como são obtidos da curva pelo “fitting linear”, onde o coeficiente angular da reta refere-se ao o valor da resistência de polarização (R_p), o valor correspondente no eixo Y ao zero de corrente refere-se ao potencial de corrosão (E_{corr}).

Tabela 5 - Parâmetros obtidos pelo “fitting” no gráfico da curva de polarização linear onde têm-se E (V vs. Ag|AgCl|KCl 3 mol L⁻¹) vs. i / A cm⁻²

$R^2=0.98$	Valor	Erro
E_{corr}/V	-0.092	7.30×10^{-5}
$R_p/\Omega cm^2$	2.65×10^7	6.10×10^5

A **Tabela 6** apresenta os valores dos parâmetros obtidos das curvas de polarização linear para o substrato (ASTM 1200) e revestimentos.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos pelas curvas de polarização linear obtidas com 1 h de imersão, resistência de polarização, $R_p/\Omega cm^2$ e potencial de corrosão, $E_{corr}/(V vs. Ag|AgCl|KCl 3 mol L^{-1})$

Resistência de polarização, $R_p/\Omega cm^2$				
Amostra	1	2	3	Média ± DP
ASTM 1200	$4,6 \times 10^3$	$3,8 \times 10^3$	$3,7 \times 10^3$	$(4,0 \times 10^3 \pm 0,5 \times 10^3)$
PEC1 H3 1:2	$1,1 \times 10^8$	$1,1 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$	$(1,1 \times 10^8 \pm 0,0)$
PEC1 H3 1:3	$2,6 \times 10^7$	$2,6 \times 10^7$	$2,6 \times 10^7$	$(2,6 \times 10^7 \pm 0,0)$
PEC2 H3 1:2	$1,44 \times 10^8$	$1,44 \times 10^8$	$1,44 \times 10^8$	$(1,44 \times 10^8 \pm 0,0)$
PEC2 H3 1:3	$4,7 \times 10^7$	$4,8 \times 10^7$	$6,1 \times 10^7$	$(5,2 \times 10^7 \pm 0,8 \times 10^7)$
Potencial de corrosão, $E_{corr}/(V vs. Ag AgCl KCl 3 mol L^{-1})$				
Amostra	1	2	3	Média ± DP
ASTM 1200	-0,680	-0,680	-0,680	$(0,68 \pm 0,0)$
PEC1 H3 1:2	-0,071	-0,066	-0,065	$(0,067 \pm 0,003)$

PEC1 H3 1:3	-0,092	-0,090	-0,089	(0,090±0,002)
PEC2 H3 1:2	-0,124	-0,124	-0,124	(-0,124±0,0)
PEC2 H3 1:3	-0,37	-0,38	-0,37	(0,370±0,005)

A resistência de polarização da liga ASTM 1200 é da ordem de $4 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ enquanto que a resistência de polarização para os revestimentos é cerca de 4 ordens de grandeza maior: $2,6 \times 10^7$ e $5,2 \times 10^7$ respectivamente para PEC1 H3 1:3 e PEC2 H3 1:3. Esse resultado mostra que o filme orgânico protege o substrato contra uma corrosão generalizada. Na liga, após 1 hora de imersão, já se observa a formação de pites.

Conclusão semelhante pode ser obtida a partir dos valores do potencial de corrosão que são da ordem de 0,6 V maior que os da liga para o PEC1 H3 1:3, e 0,3 para o PEC2 H3 1:3. A diferença de potencial entre a PEC1 e PEC2 é atribuída à diferença na composição dos revestimentos. O PEC1 apresenta o TMP e AF que estendem a cadeia polimérica conferindo maior resistividade e estabilidade ao filme, enquanto a PEC2 apresenta somente óleo de crambe e o HDI em sua composição. Os revestimentos PEC1 e PEC2 na proporção 1:2 resultam em curvas de polarização similares às obtidas para liga metálica, isto é, apresentam grande oscilação de corrente ao redor do potencial de corrosão devido à formação de pites. Essa resposta pode estar relacionada ao fato de que, nestes revestimentos, a proporção de óleo de crambe é maior do que nos revestimentos PEC1 e PEC2 1:3. Isso deve resultar em menor crosslink e, portanto, menor extensão da cadeia polimérica. Na condição de 1 hora de imersão o revestimento PEC2 H3 1:3 apresentou a resistência de polarização ligeiramente superior ao respectivo PEC1, porém com o aumento do tempo de imersão este revestimento é menos protetor do que o PEC1.

Curva de polarização cíclica (CPP)

A obtenção dos parâmetros densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de repassivação (E_{rep}), quando for o caso, se ilustra na **Figura 11** e os valores estão na **Tabela 7**.

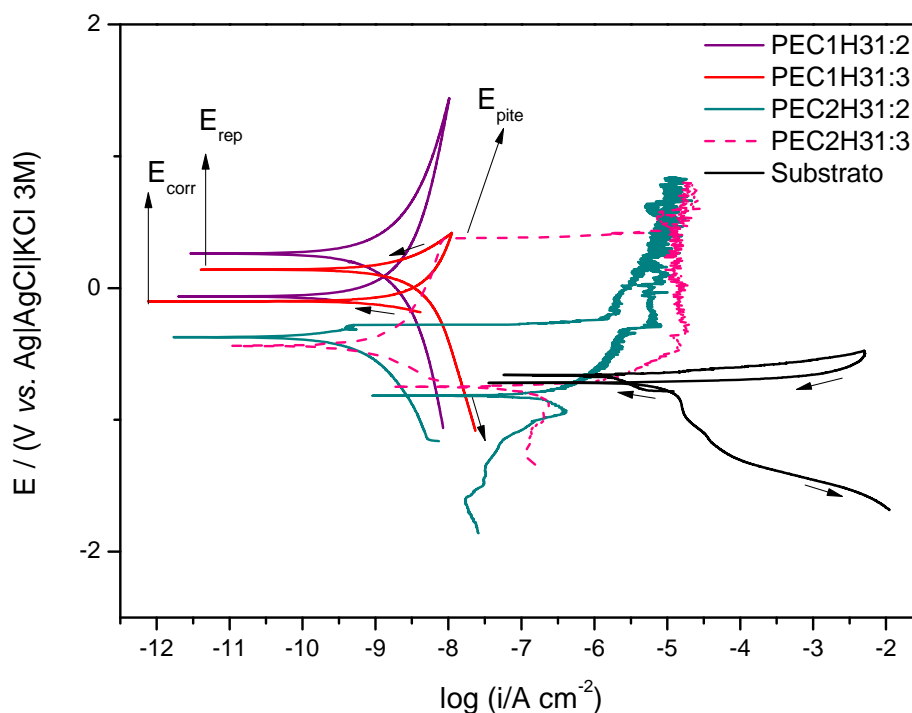


Figura 11 - Curva de polarização cíclica ($v=1 \text{ mV s}^{-1}$) para a liga ASTM 1200 e os revestimentos estudados.

Conforme os parâmetros obtidos pelas curvas de polarização cíclica (Tabela 7) nota-se que apenas os revestimentos PEC1 mostraram potencial de repassivação, enquanto os demais apresentaram um potencial mais negativo após a inversão do sentido da varredura, o que indica que houve a formação de pites ou houve a ruptura do revestimento. A corrente de corrosão para os revestimentos é cerca de 5 ordens de grandeza menor do que para o substrato e os potenciais de corrosão para os revestimentos são muito superiores ao do substrato indicando boa proteção contra a corrosão em solução de NaCl após 1 hora de imersão.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos pelas curvas de polarização cíclica

Amostra	$i_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}} /$ (V/Ag AgCl KCl 3 mol L^{-1})	$E_{\text{rep}} /$ (V/Ag AgCl KCl 3 mol L^{-1})	$E_{\text{corrsubst}} /$ (V/Ag AgCl KCl 3 mol L^{-1})
ASTM 1200	1×10^{-5}	-0,725	-	$\approx -0,8$
PEC1 H3 1:2	$2,5 \times 10^{-10}$	-0,069	0,258	-
PEC1 H3 1:3	$5,0 \times 10^{-10}$	-0,093	0,139	-
PEC2 H3 1:2	$2,0 \times 10^{-10}$	-0,364	-	-0,811
PEC2 H3 1:3	$5,0 \times 10^{-10}$	-0,420	-	-0,758

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)
Liga de alumínio ASTM 1200

A **Figura 12** mostra os diagramas de impedância para a liga de alumínio, onde se observa dispersão em média e baixa frequência, indicando que o sistema não é estável no tempo de medida devido ao processo de corrosão. O que se observa neste diagrama de bode que há uma dispersão de pontos muito grande para frequências < 1 Hz. Isso significa que o sistema está instável devido à formação de pites, impedindo que esses dados sejam tratados nessa região de frequência. Já na região de alta frequência, onde não há dispersão de pontos, é possível fazer o tratamento do diagrama de EIS usando um circuito elétrico equivalente. Observa-se ainda nesta região que o ângulo de fase é -90 graus, o que indica que é um sistema bastante capacitivo devido ao óxido e se o sistema mantivesse a resposta obtida em alta frequência (“inserte”) daria uma resistência enorme.

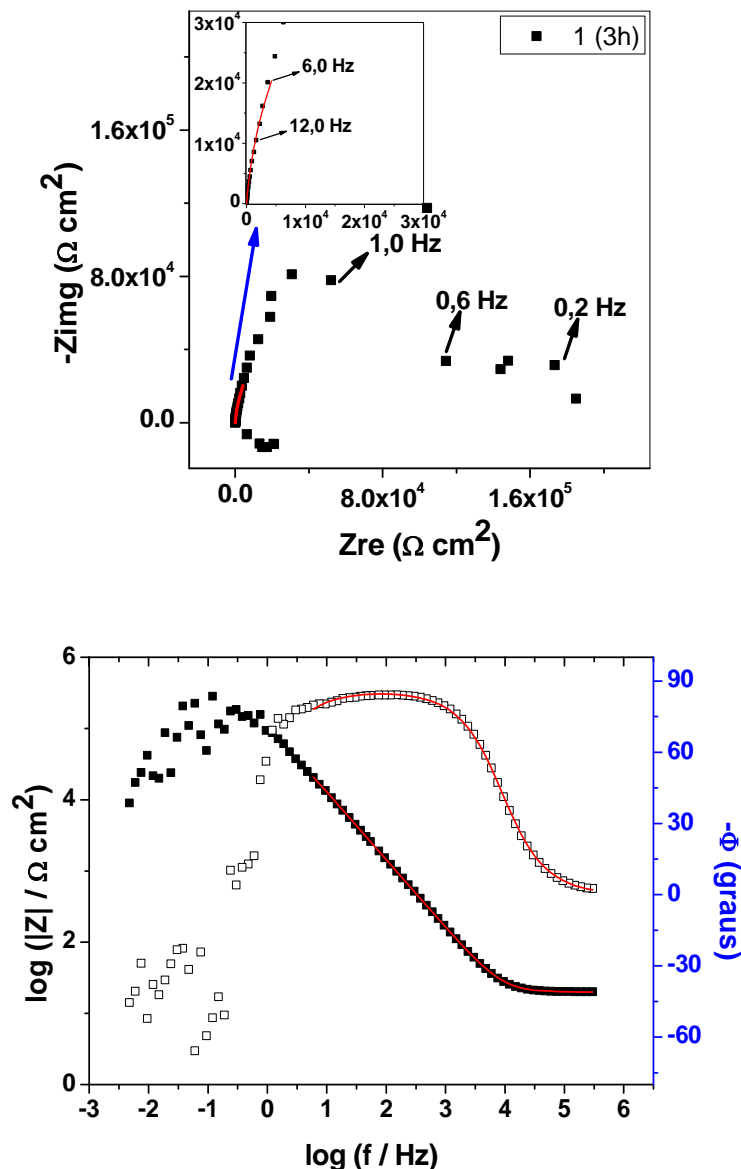


Figura 12 - Diagrama de impedância para liga de alumínio em 3 h de imersão.

A **Figura 13** representa o circuito elétrico equivalente que se ajusta aos dados experimentais de impedância obtidos para a liga de alumínio após 3 h de imersão em NaCl 3,5 %, e os parâmetros do circuito encontram-se na **Tabela 8**. O programa empregado foi o Zview.

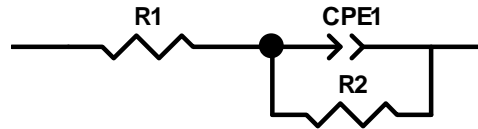


Figura 13. Circuito elétrico equivalente que se ajusta aos dados experimentais de impedância obtidos para a liga de Al ASTM 1200 após 3 h de imersão em NaCl 3,5 %.

Esse circuito elétrico equivalente forneceu o melhor ajuste, menores erros relativos de cada parâmetro, menor χ^2 , e é coerente com a natureza química e física do sistema em alta frequência. Este ajuste representa o alumínio com o filme de óxido na superfície.

O ajuste do circuito elétrico equivalente é de grande importância, pois por meio deste, têm-se informações sobre o que está ocorrendo no revestimento. O valor de **PE1-P** ($=\alpha$) próximo ou igual a 0,5 indica um revestimento poroso, ou seja, pode permitir que o eletrólito penetre até a superfície da liga.

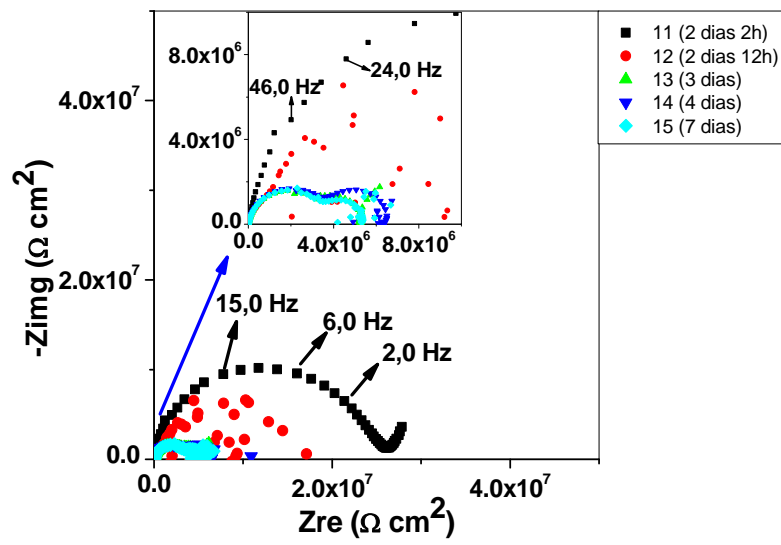
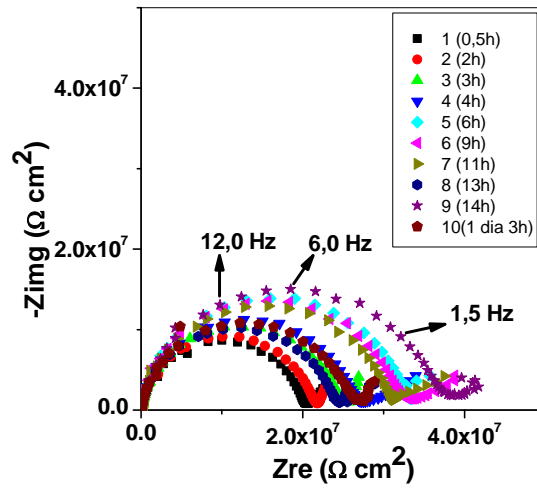
Observa-se na **Figura 12**, diagrama de Nyquist, que a liga de alumínio apresenta um menor arco capacitivo em relação às amostras revestidas (**Fig. 16**). Isso evidencia que o revestimento altera as propriedades eletroquímicas do sistema garantindo proteção contra a corrosão.

Tabela 8 - Valores obtidos para os elementos do circuito elétrico equivalente que ajustam os dados experimentais de EIS obtidos para as amostras de liga de alumínio.

Elementos	Valores
R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	19,86 (0,22)
CPE1-T ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)	$1,49 \times 10^{-6}$ (0,48)
CPE1-P ($=\alpha$)	0,95 (0,06)
R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	$1,57 \times 10^5$ (4,19)
χ^2	$4,69 \times 10^{-4}$

Revestimento PEC1 H3 1:2

A **Figura 14** apresenta os diagramas de Nyquist e Bode para o revestimento PEC1 H3 1:2 obtidos durante o tempo de imersão. No diagrama de Nyquist, nas 4 h iniciais de imersão, nota-se pelo menos duas constantes de tempo: a primeira bem definida relacionada ao filme e a segunda que provavelmente devida ao processo que ocorre no substrato.



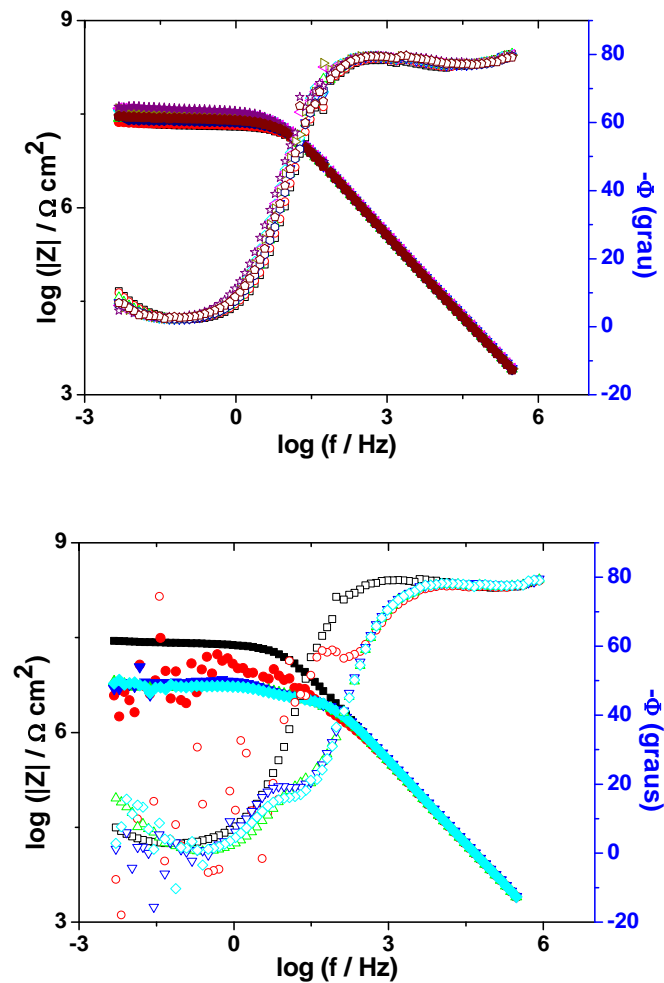


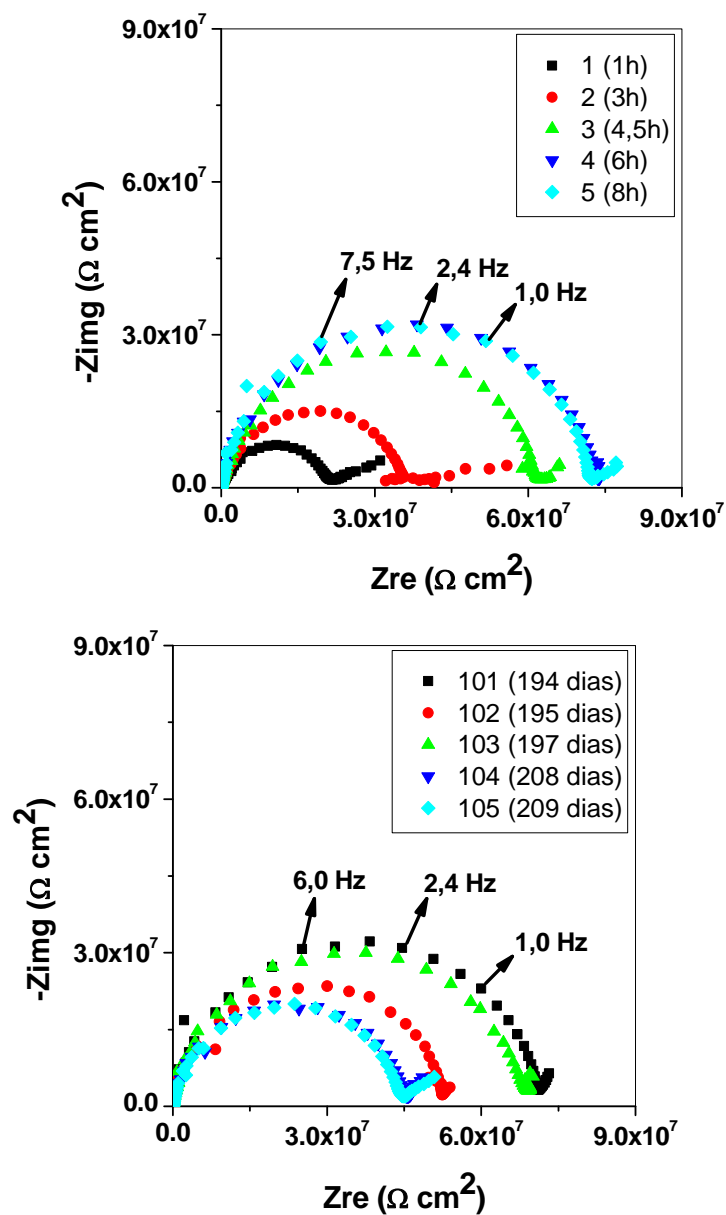
Figura 14 - Diagrama de impedância para a amostra PEC1 H3 1:2 em 7 dias de imersão.

A impedância deste sistema aumenta ligeiramente e depois diminui, mantendo este comportamento oscilatório, sempre com impedância relativamente elevada. Este comportamento oscilatório da impedância pode ser devido à: (a) presença de poros no filme que são bloqueados por produtos de corrosão; (b) continuidade do processo de cura por ação do eletrólito com reações de hidrólise; (c) penetração de eletrólito no filme que modifica a condutividade e a permitividade do mesmo. Estas últimas duas suposições ganham importância quando se observa que em tempos curtos nenhum revestimento mostra formação de pites. Para este revestimento, a partir do segundo dia de imersão a impedância diminui continuamente, evidenciando que predomina a penetração do eletrólito nos poros com degradação do substrato e evidencia que está ocorrendo o ataque localizado na superfície. E a dispersão de pontos confirma que já ocorreu o ataque ao substrato em poucos dias de imersão; por este motivo que se registra a curva de potencial tempo no decorrer dos dias em imersão. No entanto, pelos resultados iniciais de potencial em circuito aberto e curvas de polarização

linear e cíclica, este revestimento parecia ser o melhor sistema para proteção contra corrosão, entretanto, com o tempo de imersão em NaCl 3,5 % o revestimento degradou-se e permitiu a chegada do eletrólito à superfície do substrato após cerca de 7 dias, degradando o revestimento e levando a um potencial final da ordem de -0,70 V, típico para alumínio e suas ligas em meio com cloreto e oxigênio.

Revestimento PEC1 H3 1:3

A **Figura 16** mostra alguns diagramas de impedância para o revestimento PEC1 H3 1:3 obtidos no decorrer dos primeiros dias de imersão até os dias mais atuais totalizando 9 meses de imersão. Até o presente momento não se verificou nenhuma mudança significativa durante as medidas de EIS, tal informação também é notada no gráfico de potencial tempo registrado antes e após das medidas de EIS.



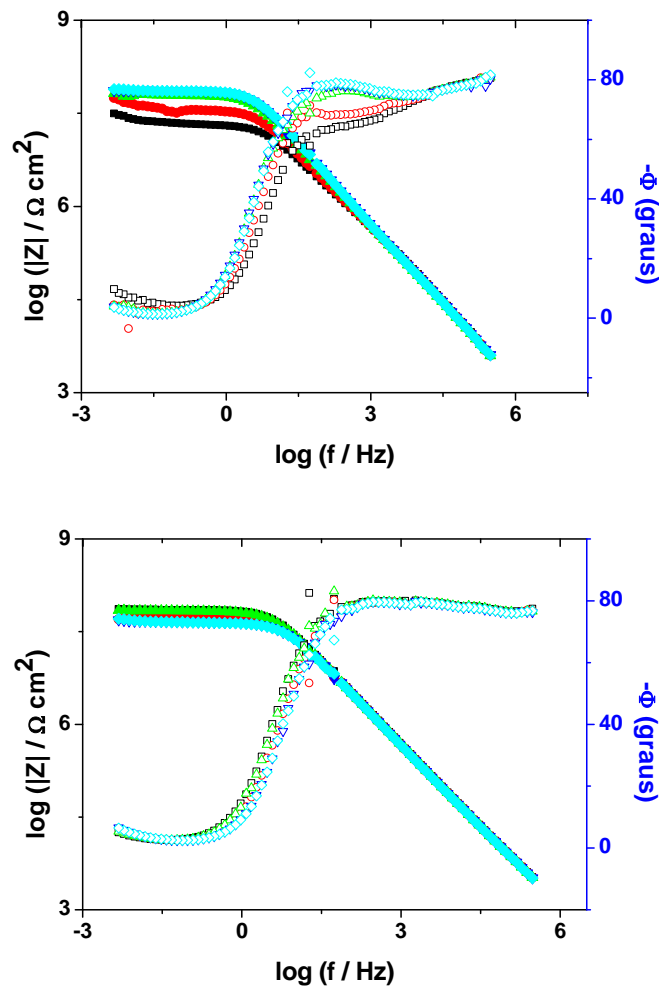


Figura 16 - Diagramas de impedância para a amostra PEC1 H3 1:3 obtidos em NaCl 3,5 % (209 dias de imersão).

No diagrama de Nyquist na **Figura 16** os valores de impedância são da ordem de $3 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ e o arco capacitivo aumentam e diminuem, no entanto, permanece sempre na ordem de $10^8 \Omega \text{ cm}^2$. Esses resultados indicam que esse filme apresenta elevado efeito barreira e pode proteger o substrato por muito tempo em meio agressivo. No diagrama de Bode nota-se que os valores do $|Z|$ oscilam ao redor do valor de $10^7 \Omega \text{ cm}^2$, significando que a resistência do filme está bastante elevada. Vale ressaltar que o estudo baseia-se numa região de 1 cm^2 na liga revestida, podendo ser ligeiramente diferente em outras regiões do filme para verificar e/ou confirmar se é este comportamento prevalece em outras regiões. Tal requisito que diferencia este revestimento dos demais, assim como as propriedades eletroquímicas é que na sua composição apresentam maior proporção de trimetilpropano (TMP) e anidrido ftálico (AF) responsáveis por aumentar a cadeia polimérica e entrecruzar os grupos funcionais, resultando assim numa maior rigidez do revestimento.

Revestimento PEC2 H3 1:2

A **Figura 18** mostra os diagramas de impedância para o revestimento PEC2 H3 1:2 em alguns tempos de imersão em NaCl 3,5 %. Os valores de impedância são da ordem de 6×10^7

$\Omega \text{ cm}^2$ e aumentam e diminuem ao redor desse valor com o tempo de imersão. O diagrama de Bode confirma o observado no diagrama de Nyquist, ambos apresentam dispersão de pontos em baixas frequências evidenciando a degradação do revestimento. Vale lembrar que durante as medidas de E_{oc} , esta amostra apresentou potencial baixo desde o início da imersão do revestimento em NaCl 3,5 %. Na **Figura 19** ilustra-se a curva de potencial tempo realizada antes e após as medidas de EIS, e já durante os primeiros instantes de imersão o revestimento apresentou comportamento similar ao da liga de alumínio em solução oxigenada, $E \approx -0,70 \text{ V}$.

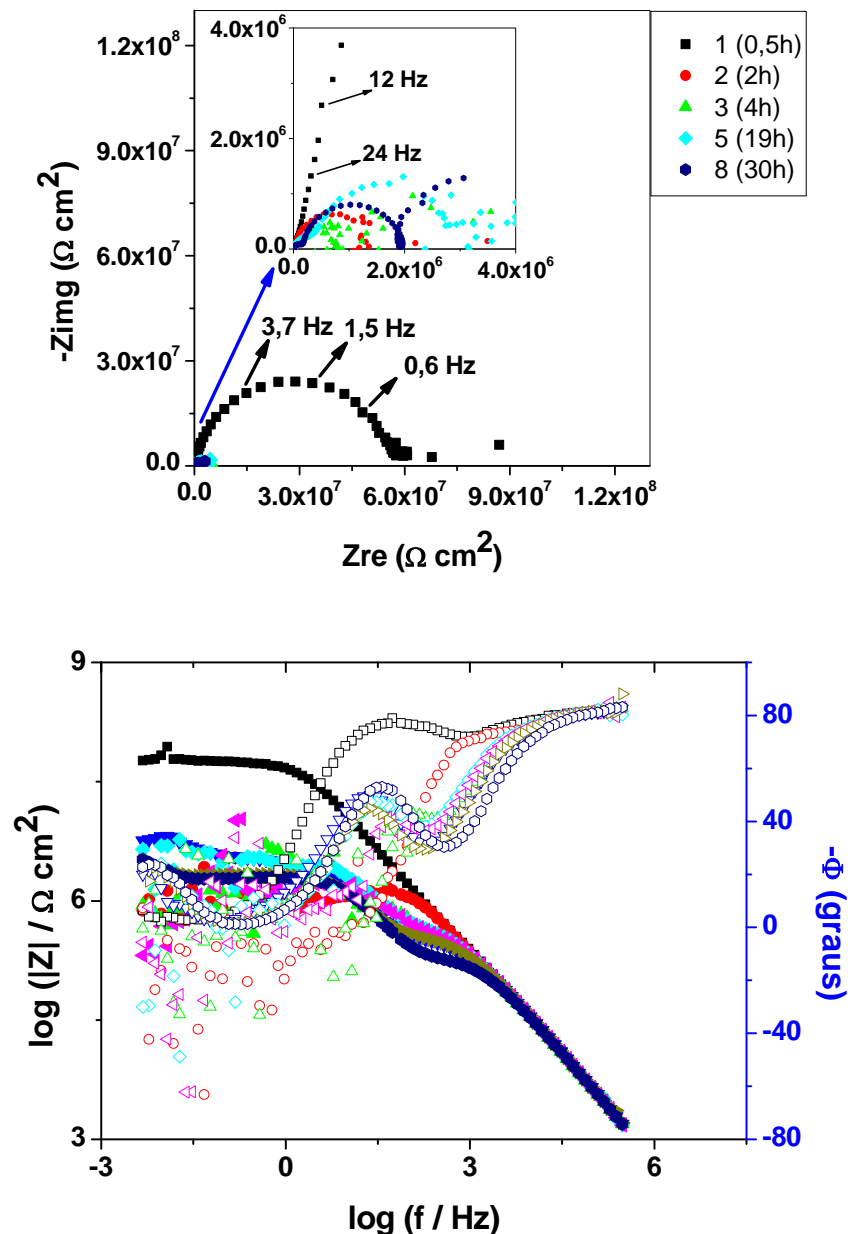


Figura 18 - Diagramas de impedância para a amostra PEC2 H3 1:2 obtidos em solução de NaCl 3,5 %

Revestimento PEC2 H3 1:3

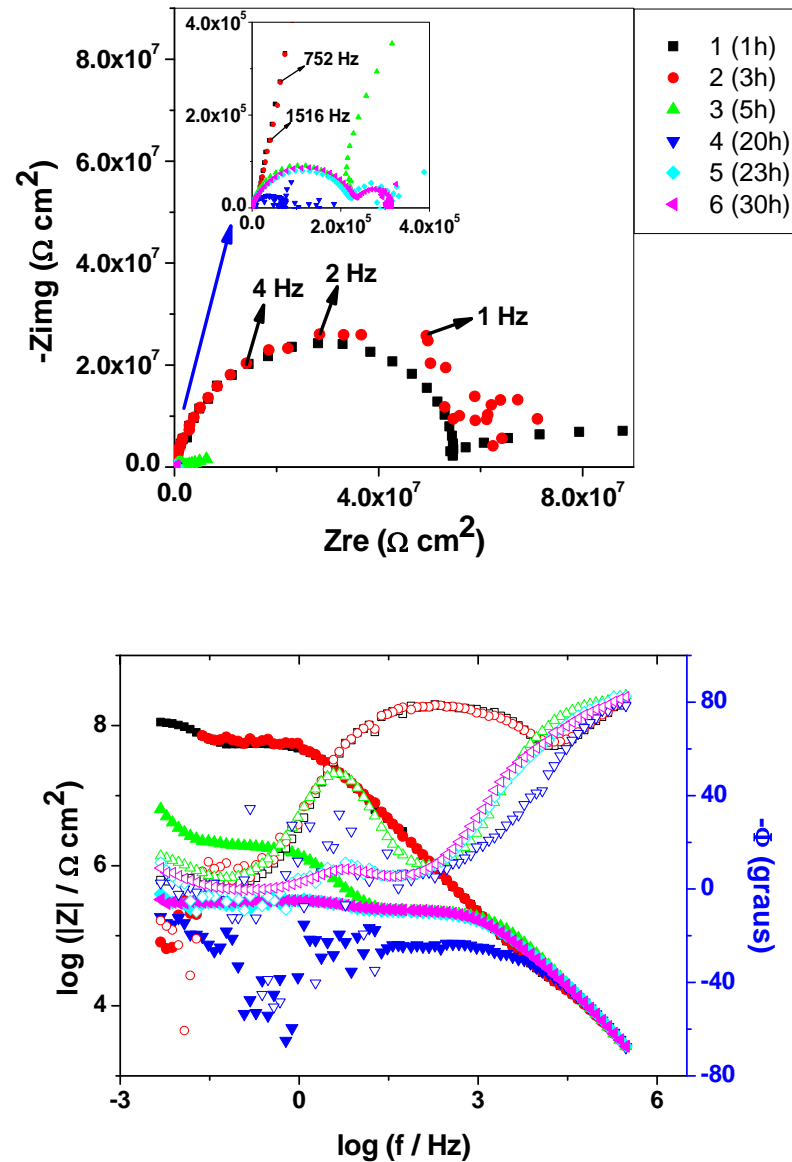


Figura 20 - Diagramas de impedância para a amostra PEC2 H3 1:3 obtidos em solução de NaCl 3,5 %

Conclusões

- O filme polimérico melhora a aparência da superfície da liga de alumínio;
- Os revestimentos orgânicos denominados de PEC1 e PEC2 protegem a superfície da liga de alumínio ASTM 1200 contra a corrosão em NaCl 3,5% aquoso;

- Os revestimentos denominados PEC1 protegem por maior tempo o substrato do que os PEC2 devido à composição química do revestimento PEC1 que apresenta cadeias mais longas e com maior ramificação, gerando um filme mais compacto;
- Entre os filmes PEC1 os que apresentam óleo de crambe e pré-polímero na proporção 1:3 mostraram maior efeito barreira do que os preparados na proporção 1:2;
- O filme polimérico PEC1 H3 1:3 é o mais efetivo na proteção do substrato entre os estudados até o momento, tendo garantido a integridade do substrato por mais de 8 meses, tornando-se assim uma boa alternativa a outros revestimentos (eletrodepósitos, filmes híbridos orgânicos inorgânicos etc.) quando se deseja proteger essa liga contra corrosão em meio contendo cloreto.

Referências bibliográficas

- (1) MUNDIALLI METAIS. Mundialli Negócios Internacionais e produtos alumínio Ltda (2009).
- (2) MINATEL, R. Um estudo comparativo sobre a recristalização de chapas de alumínio AA1200 e AA3003 obtidas por lingotamento contínuo (*twin roll caster*) e por fundição de placas (*direct chill*). 2009. 63 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo (2009).
- (3) PAR - Princeton applied Research. Electrochemical accessories, Flat Cell kit (2012).
- (4) PINTO, E. R. P. Modificação de óleos vegetais e de origem animal para síntese de poliésteres e poliuretanos com baixo teor de compostos orgânicos voláteis. 2012. 203 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara (2012).