



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO EM AÇO
AISI 1020 UTILIZADO NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA EMPREGANDO
REVESTIMENTOS INTELIGENTES: INCORPORAÇÃO DE TROCADORES
IÔNICOS DO TIPO HDL-BTA EM MATRIZ EPOXÍDICA**

ANDREA RENATA DEIP

Curitiba

2017

ANDREA RENATA DEIP

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO EM AÇO
AISI 1020 UTILIZADO NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA EMPREGANDO
REVESTIMENTOS INTELIGENTES: INCORPORAÇÃO DE TROCADORES
IÔNICOS DO TIPO HDL-BTA EM MATRIZ EPOXÍDICA**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção de grau de Mestre em Ciências, Área de Concentração em Engenharia e Ciência dos Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cláudia Eliana Bruno Marino

Co-orientador: Dr. Marcos Antonio Coelho Berton

Curitiba

2017



INSTITUTO SENAI
DE INOVAÇÃO



D324e

Deip , Andrea Renata

Estudo da eficiência de proteção contra a corrosão em aço AISI 1020 utilizado na indústria petroquímica empregando revestimentos inteligentes: incorporação de trocadores iônicos do tipo HDL-BTA em matriz epoxídica / Andrea Renata Deip . – Curitiba, 2017.

117 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Cláudia Eliana Bruno Marino – Co-orientador: Marcos Antonio Coelho Berton, .

Bibliografia: p. 112-117.

1. Hidróxidos. 2. Resinas epoxi. 3. Análise espectral. 4. Benzotriazol. 5. Indústria petroquímica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marino , Cláudia Eliana Bruno. III. Berton, Marcos Antonio Coelho . IV. Título.

CDD: 620.162



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Código CAPES: 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ANDREA RENATA DEIP**, intitulada: "**Estudo da eficiência de proteção contra a corrosão em aço AISI 1020 utilizado na indústria petroquímica empregando revestimentos inteligentes: incorporação de trocadores iônicos do tipo HDL-BTA em matriz epoxídica**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 11 de Dezembro de 2017.

CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

GELSON BJSICAIA DE SOUZA
Avaliador Externo (UEPG)

KLEBER FRANKE PORTELLA
Avaliador Interno (UFPR)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº336

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia onze de Dezembro de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala Auditório do CESEC, Campus Politécnico da UFPR, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **ANDREA RENATA DEIP** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **Estudo da eficiência de proteção contra a corrosão em aço AISI 1020 utilizado na indústria petroquímica empregando revestimentos inteligentes: incorporação de trocadores iônicos do tipo HDL-BTA em matriz epoxídica**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO (UFPR), GELSON BISCAIA DE SOUZA (UEPG), KLEBER FRANKE PORTELLA (UFPR), . Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais. A Banca Examinadora, então, reuniu-se e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. A aprovação no rito de defesa deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais do programa. A outorga do título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 11 de Dezembro de 2017.

CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

GELSON BISCAIA DE SOUZA

Avaliador Externo (UEPG)

KLEBER FRANKE PORTELLA

Avaliador Interno (UFPR)

Dedico

Dedico esse trabalho aos meus amados pais, Nelson e Sirlei, ao meu irmão Rafael e ao meu noivo Luca.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por me guiar e iluminar meus passos, me dando força e me mostrando o caminho a seguir. Agradeço ao Senhor pelas pessoas que colocou em meu caminho durante esses dois anos de trabalho, que me inspiraram, me ajudaram e me encorajaram a ser cada dia melhor!

Agradeço aos meus pais, Nelson e Sirlei, e ao meu irmão, Rafael, que com seu amor incondicional me apoiaram com muito carinho.

Ao meu noivo, Luca, por seu amor e por estar sempre ao meu lado me apoiando e acreditando em mim.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Cláudia Eliana Bruno Marino, pelos seus ensinamentos, sua dedicação, seu comprometimento e sua amizade. Muito obrigada!

Ao meu co-orientador Dr. Marcos Antonio Coelho Berton pelos seus ensinamentos.

Ao prof. Mário Ferreira, Universidade de Aveiro em Portugal, pelos seus ensinamentos e sua dedicação neste projeto.

Aos colegas do grupo de Biomateriais e Eletroquímica, em especial à Luíza e à Débora, que me apoiaram e me ajudaram muito para concluir este trabalho. Que possamos passar mais momentos juntos!

À Aline Muniz e George Sakae, excelentes profissionais, por toda sua dedicação, comprometimento e amizade.

Aos profissionais do Instituto SENAI de Inovação em eletroquímica, em especial à Agne Carvalho e à Camila Peverari por toda sua dedicação e comprometimento com os ensaios realizados.

Aos colegas do grupo de Macromoléculas e Interfaces, em especial ao Bruno e à professora Izabel Vidotti pelos ensinamentos e disponibilidade em realizar os ensaios de UV-Vis.

À Renner Coatings e à Smallmatek, pelos materiais cedidos para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Frederico Maia, Smallmatek, pela parceria, pelos ensinamentos e pela confiança em meu trabalho.

Aos meus colegas e amigos da Renner Coatings, em especial ao pessoal do Laboratório, Produção e Assistência Técnica, que me apoiaram todos os dias.

Ao meu gestor Aduino Riva, por sempre me incentivar e confiar no meu trabalho. Muito obrigada!

Ao meu amigo Pierre Thurler, colega de profissão, por sua amizade e apoio durante esses dois anos. Conte comigo durante o seu mestrado!

À UFPR pela infraestrutura.

Aos professores da UFPR pelos ensinamentos.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais pela oportunidade.

Ao SENAI pela infraestrutura e parceria neste trabalho.

Ao projeto PVE-Capes pelas oportunidades que esse projeto me proporcionou.

RESUMO

A aplicação de tintas anticorrosivas é um dos métodos mais utilizados na proteção contra corrosão dos metais na indústria petroquímica, devido ao seu excelente custo benefício e a grande efetividade de seus mecanismos de proteção. No entanto, esses revestimentos apresentam um tempo de vida útil relativamente curto quando comparado às necessidades dessa indústria, exposta à ambientes altamente corrosivos. Estudos de proteção ativa, através de revestimentos inteligentes (*smart coatings*), estão mundialmente em expansão nos últimos anos, visto as limitações no uso das tintas anticorrosivas convencionais. Este tipo de revestimento é aditivado com material ativo, como inibidores de corrosão, encapsulado ou intercalado em micro ou nanopartículas. Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) apresentam eficiente propriedade de troca iônica e têm sido utilizados como “armadilhas” para íons agressivos como os cloretos e, como nanoreservatórios para inibidores de corrosão. Assim, este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento anticorrosivo de HDLs, contendo inibidor de corrosão benzotriazol (BTA), adicionados à matriz epoxídica de revestimento anticorrosivo comercial que atende norma PETROBRAS N-2630, em aço AISI 1020. Esse revestimento comercial é formado por resina epóxi curada com endurecedor poliamida e contém inibidor de corrosão fosfato de zinco. Os HDL-BTA foram caracterizados pelas técnicas de microscopia óptica, de varredura e de transmissão. A fim de analisar sua composição foi realizada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios X. A troca iônica entre o inibidor de corrosão, BTA, e os íons agressivos, Cl⁻, foi evidenciada por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível. Para avaliar a proteção contra corrosão do aço carbono AISI 1020 foram realizadas as técnicas eletroquímicas de Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os resultados para o revestimento intacto (sem simulação de defeito artificial), com espessura em torno de 290 μm mostraram que não houve reação/ interação do HDL-BTA com a resina epoxídica e a adição dos nanocontenores lamelares na forma de pasta seca atuou de forma ativa na proteção contra corrosão quando adicionados ao revestimento. O processo de troca iônica foi evidenciado a partir de 25 dias de imersão em meio salino (NaCl 3,5%). Após 100 dias de imersão, a amostra com adição de HDL-BTA apresentou potencial de equilíbrio de - 0,047 V e a resistência de polarização na magnitude de 10⁸ Ω·cm², conferindo substancial resistência e proteção contra a corrosão. Ao se avaliar revestimentos com defeito artificial, a ação ativa do HDL-BTA foi evidenciada após 24 h de imersão. Os testes de longa duração, usuais na indústria petroquímica, revelaram que a adição dos HDL-BTA aumentou a proteção ativa do sistema, reduzindo os processos corrosivos à longo prazo. A adição dos nanocontenores conferiu multi função ao revestimento inteligente, proporcionando além da proteção física (resina epóxi) e química (fosfato de zinco) já existente, uma proteção ativa por meio da troca iônica.

Palavras-chaves: hidróxidos duplos lamelares, benzotriazol, matriz epoxídica, espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

The application of anticorrosive coatings is one of the most used methods in the protection against corrosion of metals in the petrochemical industry, due to its excellent cost-effectiveness and the great effectiveness of its protection mechanisms. However, these coatings have a relatively short life when compared to the needs of the industry exposed to highly corrosive environments. Active protection studies, through smart coatings, have been expanding worldwide in recent years, given the limitations in the use of conventional anticorrosive paints. This type of coating is added with active material such as corrosion inhibitors, encapsulated or intercalated in micro or nanoparticles. Layered double hydroxides (LDHs) have an efficient ion exchange property and have been used as "traps" for aggressive ions such as chlorides and as nanocontainers for corrosion inhibitors. The objective of this study was to evaluate the anti-corrosion behavior of LDHs containing benzotriazole corrosion inhibitor (BTA), added to the commercial anticorrosion epoxy coating, that meets the PETROBRAS N-2630 standard requirements. Epoxy resin is cured with polyamide hardener and contains zinc phosphate as corrosion inhibitor. LDH-BTA were characterized by optical microscopy, scanning and transmission techniques. To analyze its composition, the technique of infrared spectroscopy with Fourier transform and X-ray diffraction was performed. The ion exchange between the corrosion inhibitor, BTA, and the aggressive ions, Cl⁻, was evidenced by absorption spectroscopy in the visible ultraviolet light. To evaluate the corrosion protection of AISI 1020 carbon steel, electrochemical Open Circuit Potential (OCP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) techniques were performed. The results for the intact coating (without artificial defect simulation) with a thickness around 290 μm showed no reaction / interaction of LDH-BTA with the epoxy resin and the addition of the nanocontainers as dry paste active in corrosion protection when added to the coating. The ion exchange process was evidenced after 25 days of immersion in saline medium (NaCl 3.5%). After 100 days of immersion, the sample with addition of LDH-BTA presented equilibrium potential of - 0,047 V and the polarization resistance in the magnitude of 10⁸ Ω.cm², giving substantial resistance and protection against corrosion. For coatings with artificial defect, the active function of LDH-BTA was evidenced after 24 h of immersion. Long-term tests, common in the petrochemical industry, have shown that the addition of LDH-BTA has increased the active protection of the system, reducing corrosive processes in the long run. The addition of nanocontainers gives multi-function to the intelligent coating, providing in addition to the existing physical protection (epoxy resin) and chemical (zinc phosphate), an active protection through ion exchange.

Keywords: layered double hydroxides, benzotriazole, epoxy, electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do benzotriazol (BTA).....	27
Figura 2: Desenho esquemático da subdivisão de um sistema de pintura: tinta de fundo (<i>primer</i>)/ intermediário/ acabamento.....	29
Figura 3: Reação química entre epícloridrina e o bisfenol A formando a resina epóxi.....	31
Figura 4: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de aço carbono leve, recobertas com tinta a base de resina epoxídica contendo partículas de zinco.....	34
Figura 5: Microcápsulas contendo materiais ativos encapsulados e dispersos na matriz do revestimento (a), revestimento foi danificado rompendo as microcápsulas e liberando o agente ativo e catalisador (b), agente ativo e o catalisador entraram em contato, iniciando a reação de polimerização (c), fissura na matriz do revestimento foi restaurada impedindo o desenvolvimento do processo corrosivo (d).....	40
Figura 6: Representação esquemática da estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares	42
Figura 7: Representação do equilíbrio entre as estruturas neutra e desprotonada do benzotriazol.....	48
Figura 8: Representação esquemática da síntese do nanocontentor HDL-BTA.....	48
Figura 9: Desenho esquemático da estrutura do nanocontentor HDL-BTA.....	49
Figura 10: Fotos ilustrativas do HDL-BTA pasta úmida (a), pasta seca (b) e pasta seca moída (c).....	50
Figura 11 – Aço carbono AISI 1020 nas dimensões de (100,0 x 200,0 x 2,0) mm antes (a) e após (b) realizada limpeza mecânica por jateamento abrasivo.....	55
Figura 12 – (a) Aparelho para medir grau de fineza da tinta – Grindômetro. (b) Desenho esquemático para interpretação da fineza obtida para a tinta em análise.....	56
Figura 13 – Aço carbono AISI 1020 revestido com <i>primer</i> epoxídico após secagem completa (a) e eletrodo de trabalho preparado para os ensaios eletroquímicos (b).....	57
Figura 14: Circuito de corrente alternada (AC): potencial aplicado e corrente resultante	60
Figura 15: Célula de Randles.....	61
Figura 16: Representação do Diagrama de Nyquist típico de um metal em solução.....	62

Figura 17: Representação do Diagrama de Bode típico de um metal em solução.....	63
Figura 18: Célula eletroquímica utilizada para eletrodo de trabalho com revestimento.....	64
Figura 19: Desenho esquemático de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizada para eletrodo de trabalho revestido e com defeito mecânico artificial.....	65
Figura 20: Desenho esquemático de uma câmara de névoa salina.....	66
Figura 21: Fluxograma das amostras preparadas e seus respectivos testes eletroquímicos.....	67
Figura 22: Fotomicrografias obtidas pela técnica de MO para os nanocontenores HDL-BTA pasta seca com aumento de (a) 50x e (b) 100x.....	68
Figura 23: Fotomicrografias obtidas pela técnica de MEV com sinal de elétrons retroespalhados para os nanocontenores HDL-BTA pasta seca com aumento de (a) 4000x e (b) 5000x.....	68
Figura 24: Fotomicrografia obtida pela técnica de MET para os nanocontenores HDL-BTA pasta seca com (a) 5000 x e (b) 15000 x de aumento.....	69
Figura 25: Espectro de FTIR para HDL-BTA pasta seca.....	70
Figura 26: Difractogramas obtidos para amostra HDL-BTA pasta seca e para o precursor HDL-NO ₃	71
Figura 27: Desenho esquemático representando a simetria do tipo romboédrica para o HDL-BTA.....	72
Figura 28: Curva analítica de Absorbância para o comprimento de onda de 259 nm em função da Concentração do inibidor de corrosão benzotriazol em solução aquosa de NaCl 3,5%.....	73
Figura 29: Concentração do inibidor de corrosão benzotriazol em solução aquosa de NaCl 3,5% em função do tempo de exposição.....	74
Figura 30: Avaliação do grau de fineza para as amostras PEFZ (a), PEFZ-PU (b) e PEFZ-PS (c), nas quais a linha tracejada indica a medida da fineza referente a cada uma.....	76
Figura 31: Amostra de aço carbono AISI 1020 recoberto com Primer Epóxi Fosfato de Zinco com adição dos nanocontenores forma pasta úmida (a) e Primer Epóxi Fosfato de Zinco com adição dos nanocontenores forma pasta seca (b), na qual as setas indicam a formação de aglomerados.....	77

Figura 32: Curva do Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) para as amostras de aço carbono AISI 1020 **sem revestimento** imerso em solução de NaCl (3,5%) (**SR**) e solução de NaCl 3,5% contendo HDL-BTA **pasta úmida (SR-PU)**. Eletrodo de referência Ag/AgCl.....79

Figura 33: Espectros de EIE: Representação de Nyquist para aço carbono AISI 1020 **sem revestimento** imerso em solução aquosa NaCl (3,5%) (a) e solução aquosa NaCl (3,5%) contendo **HDL-BTA pasta úmida (SR-PU)** (b) após 1 hora de imersão. Potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm². Eletrodo de referência Ag/AgCl.....81

Figura 34: Representação esquemática para o circuito elétrico equivalente para os sistemas de aço carbono AISI 1020 sem revestimento orgânico imerso em solução salina.....82

Figura 35: Acompanhamento visual do avanço da corrosão em 0 h (a) e após 7 dias (b) de imersão para as amostras de aço carbono AISI 1020 **sem revestimento** imerso em solução de NaCl (3,5%) (**SR**) e solução de NaCl 3,5% contendo HDL-BZT **pasta úmida (SR-PU)**.....84

Figura 36: Curva do Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) para as amostras de aço carbono AISI 1020 recoberto com os revestimentos **PEFZ, PEFZ-PU, PEFZ-PS** e sem revestimento **SR**, imersos em solução de NaCl (3,5%). Eletrodo de referência Ag/AgCl.....85

Figura 37: Espectros de EIE: Representação de Nyquist para o aço carbono revestido com **PEFZ, PEFZ-PU e PEFZ-PS** após 1 h (a) e 24 h (b) de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm². Eletrodo de referência Ag/AgCl.....86

Figura 38: Representação esquemática do circuito elétrico equivalente proposto para o *fitting* de dados dos sistemas de aço carbono AISI 1020 com revestimento orgânico nas primeiras 24 horas de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%).....87

Figura 39: Espectros de EIE: Representação de Bode-Fase para aço carbono revestido com **PEFZ, PEFZ-PU e PEFZ-PS** após 1 h (a) e 24 h (b) de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm². Eletrodo de referência Ag/AgCl.....89

Figura 40: Espectros de EIE: Representação de Bode-Módulo para aço carbono revestido com **PEFZ, PEFZ-PU e PEFZ-PS** após 1 h (a) e 24 h (b) de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm². Eletrodo de referência Ag/AgCl.....90

Figura 41: Espectros de EIE: Representação de Nyquist para aço carbono revestido com **PEFZ** entre 7 dias e 100 dias de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm². Eletrodo de referência Ag/AgCl.....94

Figura 42: Espectros de EIE: Representação de Nyquist para aço carbono revestido com PEFZ-PS entre 7 dias e 100 dias de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm ² . Eletrodo de referência Ag/AgCl.....	94
Figura 43: Representação esquemática para o circuito elétrico equivalente para os sistemas de aço carbono AISI 1020 com revestimento orgânico PEFZ (a) e PEFZ-PS (b).....	95
Figura 44: Gráfico de R_R em função do tempo de imersão para as amostras PEFZ e PEFZ-PS	98
Figura 45: Gráfico de R_p em função dos dias de imersão para as amostras PEFZ , e PEFZ-PS	100
Figura 46: Curva do Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) para as amostras de aço carbono AISI 1020 sem revestimento SR , recoberto com os revestimentos PEFZ e PEFZ-PS intacto e com defeito mecânico artificial, imersos em solução de NaCl (3,5%). Eletrodo de referência Ag/AgCl.....	103
Figura 47: Espectros de EIE: Representação de Nyquist para aço carbono revestido com DPEFZ e DPEFZ-PS com defeito mecânico artificial após 1 h e 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm ² . Eletrodo de referência Ag/AgCl.....	104
Figura 48: Amostras DPEFZ (a) e DPEFZ-PS (b) antes e após 1500 h exposição à névoa salina.....	105
Figura 49: Amostras DPEFZ (a) e DPEFZ-PS (b) antes e após 1500 h exposição à 100% de umidade relativa.....	108

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Benefícios da utilização de alguns inibidores de corrosão na indústria petroquímica.....26
- Tabela 2:** Composição básica do revestimento *Primer* epóxi fosfato de zinco **PEFZ**.....53
- Tabela 3:** Composição do aço carbono AISI 1020 fornecido pela empresa *Dunik*.....54
- Tabela 4:** Espessura dos revestimentos aplicados em aço AISI 1020 após processo de secagem ao ar.....78
- Tabela 5:** Valores para os parâmetros elétricos estudados, obtidos através do Diagrama de Nyquist e do *fitting* dos dados de EIE no *software NOVA 1.11* para as amostras de aço carbono AISI 1020 sem revestimento após 1 hora de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%) com (**SR-PU**) e sem (**SR**) HDL-BTA **pasta úmida**.....82
- Tabela 6:** Resultados dos parâmetros eletroquímicos obtidos após *fitting* dos dados de EIE para as amostras de aço carbono revestido com **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** após 1 h e 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%).....88
- Tabela 7:** Valores de Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) para as amostras de aço carbono AISI 1020 revestido com **PEFZ** e **PEFZ-PS** entre 7 dias e 100 dias de imersão em solução salina de NaCl 3,5%.....92
- Tabela 8:** Valores para os parâmetros eletroquímicos estudados, obtidos através do *fitting* dos dados de EIE no *software NOVA 1.11* para as amostras de aço carbono revestido com **PEFZ** e **PEFZ-PS** entre 7 e 100 dias de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%).....97
- Tabela 9:** Valores para os parâmetros eletroquímicos estudados, obtidos através do *fitting* dos dados de EIE no *software NOVA 1.11* para as amostras de aço carbono revestido com **DPEFZ** e **DPEFZ-PS** com defeito mecânico artificial após 1 h e 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%).....104

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

AC	Corrente alternada
AISI	American iron and steel institute
BTA	Benzotriazol
C_{DC}	Capacitância de dupla camada elétrica
cm	Centímetro
CPE	Elemento de fase constante
C_R	Capacitância do revestimento
DC	Corrente contínua
DRX	Difração de raios-X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
E_{CA}	Potencial de circuito aberto
f	Frequência em Hertz
g	Grama
H	Hegmann
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HDLs	Hidróxidos duplos lamelares
IV-TF	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
L	Litro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
mm	Milímetro
mg	Miligrama
MO	Microscopia óptica
nm	Nanómetro
PEFZ	Primer epóxi fosfato de zinco
PEFZ-PU	Primer epóxi fosfato de zinco com adição de pasta úmida
PEFZ-PS	Primer epóxi fosfato de zinco com adição de pasta seca

DPEFZ	Primer epóxi fosfato de zinco com defeito
DPEFZ-PS	Primer epóxi fosfato de zinco com adição de pasta seca e com defeito
R_P	Resistência de polarização
R_R	Resistência do revestimento
R_S	Resistência da solução
SR	Sem revestimento
SR-PU	Sem revestimento com adição de pasta úmida
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível
V	Volt
Z	Impedância
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância
°C	Celsius
θ	Ângulo de fase
ω	Frequência em radianos
μm	Micrometro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Corrosão.....	21
2.1.1 Corrosão na indústria petroquímica.....	22
2.2 Métodos de proteção contra a corrosão.....	25
2.2.1 Inibidores de Corrosão.....	25
2.2.2 Revestimentos protetores não metálicos orgânicos: tintas.....	28
2.3 Mecanismos de proteção anticorrosiva das tintas.....	32
2.3.1 Proteção por barreira.....	32
2.3.2 Proteção catódica ou por sacrifício.....	33
2.3.3 Proteção anódica.....	35
2.4 Revestimentos inteligentes.....	38
2.4.1 Hidróxidos duplos lamelares (HDLs).....	42
3. PESQUISAS NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO COM REVESTIMENTOS INTELIGENTES CONTENDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs).....	44
4. OBJETIVOS.....	47
4.1 Objetivos Gerais.....	47
4.2 Objetivos Específicos.....	47
5. METODOLOGIA.....	48
5.1 Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares.....	48
5.1.1 Materiais.....	48
5.1.2 Metodologia.....	49
5.2 Preparação e aplicação dos revestimentos para os ensaios eletroquímicos.....	53
5.2.1 Materiais.....	53
5.2.2 Metodologia de preparação do substrato metálico para aplicação dos revestimentos.....	54
5.2.3 Metodologia para preparação dos revestimentos com adição de HDL-BTA.....	55
5.2.4 Metodologia para aplicação dos revestimentos com e sem adição de HDL-BTA em substrato de aço carbono AISI 1020.....	56
5.3 Preparação dos substratos referência sem revestimento exposto em solução salina NaCl 3,5 % com e sem adição de HDL-BTA pasta úmida para os ensaios eletroquímicos.....	58

5.3.1 Materiais.....	58
5.3.2 Metodologia	58
5.4 Ensaio eletroquímicos	58
5.4.1 Potencial de Circuito Aberto (E_{CA})	58
5.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	60
5.5 Ensaio de longa duração.....	65
5.5.1 Ensaio de névoa salina ou <i>salt spray</i> (SS).....	65
5.5.2 Ensaio de umidade relativa (UR).....	66
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
6.1 Caracterização dos nanocontentores HDL-BTA	68
6.2 Avaliação superficial dos revestimentos com e sem adição de HDL-BTA	75
6.2.1 Avaliação de fineza dos revestimentos	75
6.2.2 Avaliação da aplicação dos revestimentos em aço carbono AISI 1020	76
6.3 Sistemas sem revestimento: Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 sem revestimento imerso em solução salina NaCl 3,5 % com e sem adição de HDL-BTA na forma pasta úmida.....	78
6.4 Sistemas com revestimento: sem defeito superficial	85
6.4.1 Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 recoberto com revestimento comercial contendo HDL-BTA, na forma pasta úmida ou pasta seca, imerso em solução salina NaCl 3,5% até 24 h.	85
6.4.2 Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 recoberto com revestimento comercial contendo HDL-BTA, na forma pasta seca, imerso em solução salina NaCl 3,5% até 100 dias.	92
6.5 Sistemas com revestimento: com defeito superficial.....	102
6.5.1 Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 recoberto com revestimento comercial com defeito artificial contendo HDL-BTA na forma pasta seca, imerso em solução salina NaCl 3,5% até 24 h.....	102
6.6 Testes de longa duração	106
6.6.1 Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 recoberto com revestimento comercial contendo HDL-BTA, na forma pasta seca, exposto à névoa salina – <i>Salt Spray</i> e 100% de umidade relativa	106
7. CONCLUSÕES.....	109
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	111
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais metálicos vem desde a pré-história, quando a descoberta do cobre possibilitou ao homem trocar as ferramentas de pedra lascada por materiais mais nobres (NUÑEZ, 2007). Existem, aproximadamente, oitenta metais puros, podendo-se obter a partir destes cerca de 40.000 ligas metálicas, cada uma com diferentes propriedades e custos. As propriedades das ligas dependem da sua composição, estrutura cristalina, tamanho e textura dos grãos que as formam. A adição de elementos de liga traz vantagens econômicas e estruturais, como uma maior resistência à tração e ao cisalhamento, maior dureza, rigidez e resistência à corrosão (ROBERGE, 1999).

Dentre todos os metais, o ferro e suas ligas são os mais utilizados. O ferro é o elemento mais abundante na Terra e o segundo mais abundante na crosta terrestre, depois do alumínio, sua propriedade polimórfica aliada a seu processamento relativamente simples, é um fator que explica sua vasta utilização em todos os setores da engenharia e da indústria (DAVES, 1996; MUNGER e VICENT, 1999). O processo da indústria siderúrgica brasileira e a disponibilidade de ligas ferrosas no Brasil têm sido um importante fator no desenvolvimento da indústria nacional. Mas, toda essa versatilidade e utilização enfrentam um desafio: a corrosão.

A corrosão é a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Esta diminui a vida útil dos produtos, ocasionando alterações como desgaste, variações químicas ou estruturais. Os problemas causados pela corrosão são frequentes em diversas áreas, desde indústrias químicas, de construção civil, automobilística até as áreas relacionadas à saúde como ortopedia e odontologia. Na indústria de petróleo é grande a incidência de problemas relacionados à corrosão, já que essa indústria apresenta ambientes altamente corrosivos, alguns destes exclusivos do processamento de petróleo (ROBERGE, 1999).

As perdas econômicas diretas e indiretas ocasionadas pelos processos de corrosão em estruturas metálicas são muito elevadas em todo o mundo. Estudos estimam que os custos da corrosão chegam a mais de 3,0% do PIB em países desenvolvidos e em desenvolvimento. Como forma de prevenção à corrosão existem alguns métodos já consagrados no mercado como a proteção catódica, a proteção anódica, a utilização de inibidores de corrosão, a adição de elementos de liga, os revestimentos protetores metálicos e os revestimentos protetores não metálicos (ROBERGE, 1999).

Dentre os revestimentos protetores não metálicos, destacam-se os orgânicos representados pelas tintas protetoras, também chamadas tintas industriais. A aplicação de tintas ou esquemas de pintura é um dos métodos de proteção contra a corrosão mais utilizados destacando-se por sua excelente relação custo benefício. No entanto, a degradação do revestimento pode ocorrer devido à ação de fatores externos como danos mecânicos, incidência de radiação ultravioleta, poluentes atmosféricos ou como em alguns casos, em que os revestimentos anticorrosivos são utilizados em condições de extrema agressividade, tais como em meio ácido, contendo CO_2 e H_2S , alta salinidade, temperaturas acima de 100°C e ciclos térmicos. A combinação desses fatores pode provocar a abertura de poros e propagar trincas no revestimento, por onde a água e os agentes corrosivos podem se difundir e alcançar a superfície do metal, provocando assim o início da corrosão (DAVES, 1996).

Neste contexto, com o intuito superar as limitações do uso das tintas anticorrosivas, há uma grande dedicação à pesquisa e ao desenvolvimento de uma proteção mais ativa e contínua, os chamados revestimentos inteligentes (*smart coatings*, tradução do termo em inglês).

Assim, este projeto de mestrado concentrou sua pesquisa no estudo da eficiência na proteção contra a corrosão em aços AISI 1020 a partir de um revestimento inteligente. Este é formado por nanoreservatórios Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) na presença de inibidor de corrosão benzotriazol. Os métodos de aplicação, bem como da eficiência na proteção contra a corrosão foram avaliados a partir de testes requeridos em norma da indústria petroquímica para revestimentos anticorrosivos e por meio das técnicas eletroquímicas, como o Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão

Os aços são ligas do ferro com até 2,11% de carbono e podem conter outros elementos de liga cromo, manganês, silício e níquel e elementos residuais provenientes do processo de fabricação, como fósforo e enxofre. Utilizados desde a confecção de peças e de utensílios do cotidiano até grandes estruturas, como pontes e edifícios, as diversas aplicações desses materiais devem-se ao baixo custo de obtenção e à possibilidade em obter diferentes propriedades a partir de pequenas variações na composição química, tratamento térmico e/ou processamento. Apesar de sua versatilidade e utilização, o aço está susceptível ao fenômeno da corrosão (LEIDHEISER, 1992).

A corrosão pode ser definida como o ataque destrutivo de um material através da reação com seu meio ambiente (ROBERGE, 1999). Muitos autores explicam a corrosão como um processo espontâneo, no qual ocorre a deterioração do material, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada, ou não, a esforços mecânicos. Com base em documentos da NACE – *National Association of Corrosion Engineers*, a corrosão é a destruição de uma substância, geralmente um metal, ou de suas propriedades devido à reação com o meio ambiente. Nesta definição não há o emprego dos termos “químico” ou “eletroquímico”, permitindo sua aplicação a muitos outros materiais que também se degradam devido a sua exposição em ambientes agressivos, tal como o concreto.

As perdas econômicas diretas e indiretas ocasionadas pelos processos de corrosão em estruturas metálicas são muito elevadas em todo o mundo. Segundo a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), no Brasil estima-se que os custos relacionados aos fenômenos de corrosão chegam a 3,5% do PIB. Enquanto que, nos Estados Unidos, segundo divulgado pela NACE em 2002, os custos anuais chegam a 3,1% do PIB, totalizando 276 bilhões de dólares de custos diretos e 552 bilhões de dólares para custos indiretos.

Os problemas ocasionados pela corrosão tornam o material impróprio para a sua utilização e causam grandes perdas sociais e econômicas. Essas perdas são classificadas como diretas quando relacionadas aos custos de manutenção, aliada ao custo da mão de obra para realizar essa atividade. Algumas consequências diretas da corrosão são por exemplo: a substituição de materiais, a paralisação do equipamento por falhas, a perda de eficiência dos equipamentos, entre outras. Já as perdas classificadas como indiretas

são mais difíceis de avaliar, mas alguns estudos mostram que essas podem ser infinitamente maiores que as diretas e na maioria dos casos, impossíveis de se quantificar. Os custos indiretos, como a interrupção no funcionamento de estabelecimentos industriais, a contaminação de produtos, os danos a equipamentos e os problemas de segurança como incêndios, explosões, liberação de produtos tóxicos, colapso de construções, acidentes pessoais com perda de vidas, aumentam exponencialmente a estimativa final dos prejuízos do processo corrosivo e são quase sempre irreparáveis (ROBERGE, 1999).

Os aços são classificados quanto à composição química em aços carbono, aços ligados e aços de alta resistência e baixa liga (ARBL). A maior utilização desses materiais pertence à categoria dos aços carbono, devido ao baixo custo, e uma ampla gama de propriedades obtida mediante a variação do teor de carbono. Esses aços são classificados de acordo com a concentração desse elemento em: baixo (0,25%), médio (entre 0,25% e 0,60%) e alto teor (acima de 0,60%), os quais estão diretamente relacionados às propriedades mecânicas apresentadas.

Os requisitos fundamentais para os aços destinados à construção de estruturas metálicas são: resistência mecânica, soldabilidade, disponibilidade no mercado e baixo custo. Neste sentido, os aços de baixo e médio teor de carbono são os mais utilizados, destacando-se o AISI 1020. Este tipo de aço é composto pelo elemento de liga manganês (0,30 – 0,60) e pelos elementos residuais de produção fósforo (máx. 0,040%) e enxofre (máx. 0,050%) (DAVIS, 1996).

Os mecanismos de corrosão podem ser classificados em: oxidação e corrosão a quente, corrosão em meios orgânicos, corrosão por metais líquidos e corrosão em meios aquosos, sendo esta a mais frequente, uma vez que a maioria dos processos corrosivos envolve a reação do substrato metálico com o meio ambiente em que o agente corrosivo é, em geral, líquido.

2.1.1 Corrosão na indústria petroquímica

Atualmente, o petróleo é o maior componente da matriz energética básica da sociedade industrial e é o elemento fundamental para o funcionamento da economia moderna. A indústria brasileira de petróleo e gás natural esteve em grande expansão nos últimos anos, em consequência do desenvolvimento de tecnologias que possibilitaram a exploração de reservatórios de petróleo em alto mar, denominados *offshore*. De acordo

com a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), as reservas brasileiras comprovadas somam, aproximadamente, 14 bilhões de barris. Entre 2000 e 2014, a participação do segmento de petróleo e gás natural no Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil aumentou de 3% para 13%. A PETROBRAS, empresa petrolífera de capital aberto, cujo acionista majoritário é o governo brasileiro, tem em curso um plano de investimento de US\$ 220,6 bilhões para o período entre 2014 e 2018, atingindo em 2020, a produção de 3,6 milhões de barris diários, segundo a Associação Nacional de Petróleo (ANP). Esse crescimento está fundamentado na necessidade de utilização de diversos materiais, principalmente os metais, presentes desde a fabricação de plataformas até tanques de armazenamento do petróleo e derivados.

Assim, dentre os desafios desse setor está a corrosão que, quando mal ou pouco monitorada, pode causar prejuízos de milhões de dólares aos processos de fabricação, além de danos irreparáveis ao meio ambiente e acidentes fatais (RAJENDRAN *et al*, 2014). Atualmente, não há registros dos custos causados pela corrosão na indústria petroquímica brasileira, devido à dificuldade de rastreamento desses valores, mas sabe-se que não são baixos e causam enormes prejuízos para este segmento.

Wood e colaboradores (2015) analisaram os relatórios dos acidentes ocorridos na Europa, decorrentes do processo de corrosão em equipamentos de refinarias de petróleo. Nesse estudo, o grupo constatou que, em geral, os acidentes ocorrem devido aos vários casos nos quais as condições típicas conducentes às falhas de corrosão, de alguma forma foram negligenciadas ou, se reconhecidas, não foram aplicadas precauções suficientes para evitar esses acidentes. Entre os vários fatores que podem contribuir para qualquer falha de corrosão na indústria petroquímica, ou aceleração na ocorrência desta falha, alguns foram destacados na pesquisa de Wood e colaboradores (2015) como: processos de alto risco com alta temperatura e/ou oscilação de temperatura, fluxo ou pressão e produtos com elevados teores de componentes ácidos; equipamentos com conexões chamadas “cotovelo”, cruzamentos “T” e seções soldadas que acentuam a vulnerabilidade ao processo de corrosão frente à demanda dos ambientes em que estão localizados esses acessórios, como vibrações e pressão externa de forças naturais (vento ou submersão). Também foram considerados os equipamentos de difícil acessibilidade, os quais não são inspecionados com a devida frequência.

Em virtude da necessidade de utilização de tecnologias mais seguras e adequadas, têm-se feito o uso de materiais mais resistentes à corrosão como os aços inoxidáveis do

tipo Duplex (22% de Cr e 5% de Ni), classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e austenítica. Esses aços têm elevada resistência mecânica e são resistentes a meios aquosos contendo cloretos, ambiente comum às indústrias petroquímicas. Porém, o aço carbono é ainda o mais utilizado em grande parte dos equipamentos nas plataformas, plantas de processamento, transporte e armazenamento (RAJENDRAN *et al*, 2014).

A ocorrência da corrosão na indústria petroquímica começou a ser estudada mais ativamente no final dos anos 40 e início dos anos 50, pois nessa época o petróleo passou a ser refinado com teor mais elevado de componentes ácidos, resultando em um aumento das perdas pelos processos corrosivos. Durante a produção de petróleo, a presença de gases como o sulfídrico (H_2S) e o carbônico (CO_2) causam o aumento da acidez, ou seja, conforme aumenta a concentração desses gases, o pH diminui e como consequência, as taxas de corrosão aumentam. Em alguns processos, como na extração, na qual ocorre o processo de acidificação para a dissolução dos minérios presentes na matriz rochosa, são utilizadas soluções ácidas de ácido clorídrico (HCl) ou fluorídrico (HF) que também contribuem para a ocorrência da corrosão (RAJENDRAN *et al*, 2014).

Os quatro tipos específicos de corrosão mais relevantes para essa indústria são: a corrosão atmosférica, que é provavelmente a forma mais comum de corrosão, a corrosão galvânica, que é uma forma de corrosão eletroquímica, a corrosão de alta temperatura, que envolve corrosão por gases e, também, a corrosão por stress mecânico (GARVERIK,1994).

Recentemente, as necessidades em se desenvolver novos e mais eficientes materiais e métodos de proteção contra a corrosão ganharam mais um desafio, o pré-sal, que é uma camada de rochas porosas localizada entre 5 e 6 mil metros abaixo do leito submarino, nas quais o petróleo e o gás estão armazenados. O petróleo extraído na região do pré-sal é transportado até às plataformas, através de uma tubulação composta por aços, chamada *riser*. De acordo com o Centro de Tecnologia em Dutos (CTDUT), essa tubulação está exposta às condições e meios agressivos como água de alta salinidade, dióxido de enxofre (SO_2) e dióxido de carbono (CO_2). Durante a extração, o petróleo pode entrar em contato com esses componentes, tornando-se uma solução altamente corrosiva ao *riser*. Nesse sentido, aumentam os esforços para o desenvolvimento de novos materiais mais resistentes à corrosão com foco na indústria petroquímica.

2.2 Métodos de proteção contra a corrosão

Devido às grandes perdas diretas e indiretas causadas pela corrosão, existem vários métodos de prevenção desse fenômeno em materiais metálicos. Atualmente, os principais são: proteção catódica, proteção anódica, revestimentos protetores metálicos, inibidores de corrosão, revestimentos protetores não metálicos inorgânicos, revestimentos protetores não metálicos orgânicos.

Dentre os métodos de controle dos processos corrosivos nas indústrias petroquímicas, destacam-se o uso de inibidores de corrosão e os revestimentos protetores não metálicos orgânicos.

2.2.1 Inibidores de Corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias ou misturas de substâncias químicas que, quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo, diminuem efetivamente a taxa de corrosão. A maioria dos inibidores foram desenvolvidos empiricamente e muitos deles são fabricados e patenteados, sem o conhecimento de sua composição química. Para que a utilização dos inibidores seja efetiva é preciso considerar alguns aspectos como: causas da corrosão no sistema, custo da utilização de inibidores, propriedades e mecanismos de ação e as condições adequadas de adição e controle (ROBERGE, 1999).

Os inibidores de corrosão são classificados, quanto à composição química, em orgânicos ou inorgânicos e quanto ao comportamento como anódicos, catódicos ou de adsorção. Inibidores anódicos retardam ou impedem a reação do ânodo, onde ocorre o processo de oxidação. A funcionalidade se baseia geralmente na reação do inibidor com o produto de corrosão que se formou inicialmente, ocasionando um filme aderente e insolúvel, na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica. Alguns inibidores anódicos são, por exemplo: cromatos, nitrito de sódio, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, entre outros. Os inibidores catódicos impedem as reações catódicas, evitando a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Alguns inibidores catódicos: sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel. A combinação de inibidores anódicos e catódicos também é possível. Já os inibidores classificados como de adsorção são eficazes mesmo em pequenas concentrações, funcionam como uma película protetora impedindo que o metal entre em contato com o meio corrosivo, interferindo

nas reações eletroquímicas. Substâncias orgânicas com grupos fortemente polares como colóides e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre formam películas por adsorção (ROBERGE, 1999).

Na indústria petroquímica, os inibidores são utilizados em grande escala por permitirem a substituição de materiais metálicos mais nobres como os aços inoxidáveis. Na Tabela 1, estão apresentados os benefícios da utilização de alguns inibidores em diferentes equipamentos desta indústria.

TABELA 1 – Benefícios da utilização de alguns inibidores de corrosão na indústria petroquímica. Fonte: FRAUCHES SANTOS, 2014.

Equipamentos	Benefícios da utilização de inibidores de corrosão
Poços de extração de óleo cru	Economia com a injeção de inibidores no líquido possibilitando substituir os tubos de aço com 9% de níquel, pelos de aço carbono, mais econômicos.
Poços de gás condensado	Economia com a diminuição dos prejuízos causados pelo CO ₂ , H ₂ S e ácidos orgânicos pelo emprego de inibidores, como o carbonato de sódio ou as aminas orgânicas complexas.
Poços de petróleo	Economia na manutenção de hastes, bombas e tubulações que frequentemente corroem. Adição de inibidores no óleo e na água diminui exponencialmente o processo de corrosão com a utilização de formulações à base de aminas graxas, ácidos graxos e etc.
Tubulações para gasolina e querosene	Economia na manutenção das tubulações, utilizando inibidores orgânicos como óleos sulfonados e inorgânicos como nitrito de sódio para evitar a corrosão na presença de água.
Processo de extração	Visando aumento de produtividade, são utilizados HCl ou misturas de HCl com HF para a dissolução dos minérios presentes na matriz rochosa, isso só é possível com a utilização de inibidores de corrosão para a proteção dessas tubulações.

Inibidores orgânicos de corrosão à base de misturas de aminas de alto peso molecular são os mais comercializados para indústrias de petróleo. As estruturas moleculares planas e os pares isolados de elétrons são características importantes que determinam a adsorção dessas moléculas sobre a superfície metálica. O aumento da

adsorção na superfície metálica tem sido relacionado com o aumento da massa molecular e do momento dipolar dos compostos orgânicos. Essa adsorção tem sido relacionada à presença de ligações insaturadas e heteroátomos nos compostos orgânicos, favorecendo a ligação com o orbital *d* do metal. Compostos heterocíclicos contendo heteroátomos tais como N, O e S, foram investigados e mostraram serem inibidores eficazes para a corrosão de aço carbono em meio ácido (ROBERGE, 1999).

Os compostos orgânicos usados como inibidores de corrosão na indústria petroquímica são as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos. Estes apresentam estruturas moleculares planas e os pares isolados de elétrons nos heteroátomos. A busca por inibidores orgânicos para a proteção contra o processo de corrosão na indústria de petróleo aumentou nos últimos anos, mas com a preocupação de que sejam inibidores eficientes e que não causem danos ao meio ambiente (RAJENDRAN *et al*, 2014).

Moléculas orgânicas à base de nitrogênio, tal como benzotriazol (BTA), têm sido amplamente utilizadas como inibidores de corrosão (FENG e CHENG, 2015). O BTA, cuja estrutura química está apresentada na Figura 1, é o mais simples da classe dos compostos triazólicos e é produzido pela reação entre a ortofenilenodiamina, o nitrito de sódio e o ácido acético. Este inibidor vem sendo utilizado principalmente para a proteção do cobre e suas ligas, mas também mais recentemente para o aço carbono. Trata-se de um inibidor solúvel em água e outros solventes orgânicos como o álcool etílico (C₂H₆O) e o benzeno (C₂H₆), é menos solúvel em pH < 7,0 e mais solúvel em pH > 7,0. (CUSTÓDIO, 2010).

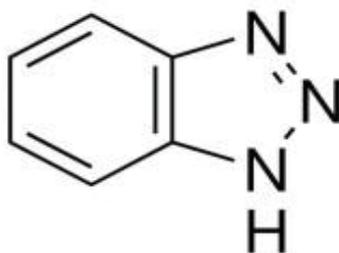


FIGURA 1 – Estrutura química do benzotriazol (BTA).
(Fonte: CUSTÓDIO, 2010)

De acordo com as pesquisas realizadas, as moléculas dos inibidores orgânicos de corrosão adsorvem-se à superfície dos metais e ligas metálicas em substituição das moléculas de água, formando uma camada protetora. Acredita-se que a propriedade

inibidora do BTA seja advinda de ligações insaturadas ou da presença do nitrogênio (MEHDIPOUR *et al*, 2014).

Feng e Cheng (2015) pesquisaram o efeito do inibidor BTA na corrosão do aço API 5L X65 utilizado em oleoduto imerso em solução de bicarbonato. Os aços API 5L X65 são do tipo ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) e sua composição química em massa é: ferro, carbono 0,04%, silício 0,2%, manganês 1,5%, fósforo 0,011%, enxofre 0,003% e molibdênio 0,02%. Como principais características apresentam boa tenacidade, conformidade, soldabilidade e resistência a trincas induzidas por hidrogênio. O trabalho de Feng e Cheng se baseou na imersão de chapas de aço X65 em solução 0,01 mol/L de bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , com adição de BTA nas seguintes concentrações: 0,005; 0,01 e 0,05 mol/L. Para a avaliação do inibidor foram utilizados os métodos de potencial de circuito aberto, curvas de polarização, espectroscopia por impedância eletroquímica e microscopia de força atômica. Os resultados obtidos indicaram que a adição do BTA é eficaz para a proteção contra a corrosão do aço tipo X65, sendo a proteção intensificada com o aumento da concentração deste inibidor. O valor da resistência de polarização para a amostra de aço X65 imersa em solução de bicarbonato de sódio sem adição de BTA foi de $1,5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. No entanto, quando imerso em solução com adição de BTA, na maior concentração estudada (0,05 mol/L), a resistência de polarização foi superior, $9,0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, evidenciando assim a proteção do substrato.

2.2.2 Revestimentos protetores não metálicos orgânicos: tintas

Dentre os revestimentos protetores não metálicos orgânicos, destacam-se as tintas. A aplicação desse polímero é uma das formas mais antigas e mais convenientes para a proteção das superfícies metálicas contra a corrosão aquosa. Esse revestimento não atua somente como uma barreira física contra as espécies agressivas ao substrato metálico, mas ainda mais importante, inibe a formação de um “caminho elétrico”, um dos componentes de uma célula de corrosão necessário para que o processo ocorra (NUÑEZ, 2007).

O Brasil é um dos seis maiores mercados mundiais de tinta e atua em todos os seguimentos em que o setor se divide, sendo esses: imobiliário, automotivo (montadoras), repintura automotiva e indústrias em geral, como eletrodomésticos, móveis, autopeças, naval, aeronáutica, tintas de manutenção, entre outras. Com tecnologia avançada e competência técnica compatível a dos mais avançados centros

mundiais de produção, esse ramo da indústria química obteve, segundo a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas - ABRAFATI, um faturamento líquido em 2016 de mais de 11 bilhões de reais, com cerca de 1,5 bilhão de litros produzidos. Destes valores, as tintas para indústria em geral corresponderam a 9,3% do volume e 17,3% do faturamento (ABRAFATI, 2017). Para Dílson Ferreira, presidente executivo da ABRAFATI, a indústria de tintas do Brasil está atualizada tecnologicamente e alinhada às grandes tendências internacionais. Para ele, uma das principais tendências desse mercado é a crescente valorização da qualidade das tintas. Ao longo dos últimos anos, aumentou muito o grau de conscientização e de exigência dos consumidores brasileiros e das empresas que utilizam as tintas em seus produtos e serviços. Desta forma, empresas que oferecem novas soluções e produtos com qualidade mantêm-se competitivas no mercado e tornam-se referência para os clientes.

Habitualmente, as aplicações das tintas protetoras são realizadas de acordo com os chamados “sistemas/esquema de pintura”. O sistema de pintura é um procedimento onde se especifica os detalhes técnicos envolvidos na aplicação, como por exemplo, o tipo de preparação e o grau de limpeza da superfície; intervalos de pintura entre demãos e método de aplicação das tintas; critérios para realização de retoques; ensaios de controle de qualidade que devem ser executados e as normas e procedimentos para cada atividade a ser realizada. Na Figura 2 está apresentada a subdivisão do sistema de pintura das tintas de acordo com suas posições em relação ao substrato, da seguinte forma: tinta de fundo (comumente chamado de *primer*), intermediária e de acabamento (FAZENDA, 2009).

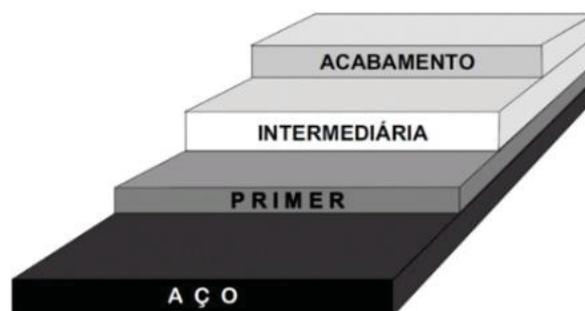


FIGURA 2 – Desenho esquemático da subdivisão de um sistema de pintura: tinta de fundo (*primer*)/ intermediária/ acabamento.
(Fonte: Adaptado NÚÑEZ, 2007)

As tintas são compostas por resinas (veículos fixos), solventes (veículos voláteis), pigmentos e aditivos (SCHWEITZER, 2006). A maioria das formulações de tintas contém

entre 10 e 20 componentes formados pelo arranjo desses quatro grupos de matérias primas fundamentais, cada um deles exercendo sua própria função no desempenho global do revestimento orgânico (FAZENDA, 2009). As resinas são consideradas como os constituintes principais na composição das tintas, em razão das características que fornecem aos revestimentos como a aderência ao substrato, a impermeabilidade e a flexibilidade. Denominada como matriz polimérica do revestimento é na resina que todos os demais componentes serão incorporados durante o processo de fabricação. Dentre as resinas mais importantes para fabricação das tintas estão as: alquídicas, acrílicas, epoxídicas e poliuretânicas (SCHWEITZER, 2006). Algumas das propriedades conferidas pelo tipo de resina que compõem a tinta, como aderência, impermeabilidade e flexibilidade, são consideradas relevantes para a ação efetiva dos revestimentos orgânicos de alto desempenho anticorrosivo. Se houver falha ou danos na película de tinta haverá exposição do metal, iniciando o processo de corrosão. Desta forma, a aderência é o fator predominante na contenção da expansão da corrosão para as demais áreas revestidas. Em relação à impermeabilidade, quanto mais impermeável o revestimento, menos exposto este estará aos agentes corrosivos do metal. Por fim, a flexibilidade, é a característica que permite a tinta se adaptar às oscilações dos substratos, evitando a formação de fissuras ou microfissuras no filme que possam desencadear o início da corrosão (ROBERGE, 1999).

Os pigmentos são pós com granulometria muito baixa, na ordem de micrômetros, classificados em três grupos: coloridos, anticorrosivos e inertes. Os pigmentos coloridos são responsáveis pela coloração das tintas, enquanto os pigmentos anticorrosivos são quimicamente ativos nos revestimentos curados. Devido ao fato de que nenhuma resina seja 100% impermeável, esses pigmentos ativos promovem a ação contra a corrosão, atenuando a agressividade do vapor de água ou gases corrosivos que possam vir a permear as camadas da tinta. Já os pigmentos inertes, também conhecidos como cargas, não trazem nenhuma das características dos pigmentos especificados anteriormente, sua importância está em proporcionar algumas propriedades específicas além da formação de barreira à corrosão, como melhorar a estabilidade na estocagem da tinta e diminuir o custo do produto final (FORSGREN, 2005).

Já os solventes são compostos orgânicos 100% voláteis com função principal de diluir a resina. Nas tintas, os solventes têm a finalidade de diminuir a viscosidade para facilitar a aplicação, melhorar a aderência e atuar no processo de secagem.

As resinas epoxídicas são utilizadas em conjunto com endurecedores, ou também chamados agentes de cura, formando assim, as chamadas tintas bicomponentes, nas quais o produto formado pela resina epóxi corresponde ao componente A e o produto formado pelo endurecedor corresponde ao componente B.

Os grupos glicídila, presentes nas extremidades da molécula de resina epoxídica, são muito reativos aos grupos funcionais que possuem átomos de hidrogênio ativos, tais como das poliamidas, poliaminas e isocianatos que são utilizados como agentes de cura. O cálculo estequiométrico para avaliar a proporção entre resina e o agente de cura é realizado através da classificação das resinas epoxídicas pelo parâmetro EEW (*equivalent epoxy weight*), ou seja, equivalente epoxídico, que é obtido pela razão entre o peso molecular da resina e o número de grupos epoxídicos (FAZENDA, 2009).

2.3 Mecanismos de proteção anticorrosiva das tintas

Os mecanismos de proteção das tintas anticorrosivas atuam por meio de proteção por barreira, catódica ou também denominada proteção por sacrifício, e anódica. (MAKHLOUF, 2014; JALILI *et al*, 2015; RAMEZANZADEH *et al*, 2015).

De maneira geral, todas as tintas exercem uma proteção ao substrato a partir do momento em que isolam o metal do meio corrosivo, porém, a presença de eletrólitos na interface entre o metal e a tinta pode resultar na formação de pilhas galvânicas, provocando a corrosão das áreas anódicas.

2.3.1 Proteção por barreira

Na proteção por barreira, que é o mecanismo fundamental nas tintas de acabamento, a sua principal função é a de atuar como uma espécie de obstáculo à água, ao oxigênio e aos íons e assim, impedir que a reação de formação de íons hidroxila ($H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$), ocorra sob o revestimento. A água presente na interface do revestimento ocasiona a corrosão eletroquímica por transferência de carga nas extremidades entre áreas anódicas e catódicas vizinhas ou por transferência, através do revestimento. Isso pode acontecer devido à permeabilidade do revestimento, poros, baixa densidade de reticulação do polímero e também às falhas e danos durante a sua vida útil (FORSGREN, 2006).

O que diferencia as tintas mais eficientes na proteção por barreira é a espessura em que os revestimentos são aplicados, o tipo de resina e os pigmentos que compõe a tinta.

Em geral, as mais eficientes são aquelas com espessura elevadas, da ordem de 100 μm , constituídas por resinas de alta impermeabilidade, aderência e flexibilidade, contendo pigmentos de estrutura lamelar. Óxido de ferro e dióxido de titânio são os pigmentos que se destacam por agir como uma barreira física, formando camadas como folhas microscópicas superpostas constituindo uma barreira efetiva. Quanto mais tempo o vapor de água, o oxigênio e os gases corrosivos levam para atravessar a película, melhor é a tinta. (LEIDHEISER, 1992; SELVARAJ e GURUVIAH, 2001).

No entanto, o envelhecimento do polímero juntamente com impactos mecânicos acidentais pode levar à formação de defeitos e interromper a ação da barreira possibilitando assim, a entrada direta das espécies corrosivas à superfície do metal, propagando-se a corrosão (ZEA *et al*, 2015).

2.3.2 Proteção catódica ou por sacrifício

Na proteção catódica, ou por sacrifício, são utilizadas as chamadas tintas ricas em zinco. Essa tecnologia, já utilizada há muitos anos, pode ser apresentada como *primer* rico em zinco ou como parte de um sistema de pintura com este *primer* em conjunto com um revestimento de acabamento. O processo baseia-se em tornar o aço catódico após contato com o zinco (anódico) que é um metal menos nobre, portanto revestimento de sacrifício. A proteção só funciona com alto teor de pigmento de zinco metálico na película seca, pois é o contato elétrico entre as partículas de zinco que promove a proteção catódica para o substrato de aço. Desta forma, enquanto houver zinco em quantidade suficiente na superfície, o aço não irá corroer (SCHAEFER, 2013).

Entretanto, a utilização de tintas ricas em zinco apresenta algumas desvantagens. Na fase inicial a proteção é catódica, porém em um período posterior variável de acordo com o grau de agressividade do meio, ocorre a formação de produtos da corrosão do zinco, tais como óxido de zinco e /ou hidróxido de zinco. Esses produtos formados preenchem os espaços do filme diminuindo assim, o contato elétrico entre as próprias partículas de zinco ou entre essas partículas e o substrato de aço, levando à redução da proteção catódica. Além disso, o alto teor de pigmento de zinco necessário na formulação, em torno de 70%, resulta em revestimentos com propriedades mecânicas inferiores e uma fração significativa desse teor de zinco não é utilizada durante o tempo de vida do revestimento em decorrência da formação dos seus produtos de corrosão (SCHAEFER, 2013).

Essas desvantagens incentivaram algumas pesquisas e estudos com o objetivo de melhorar o desempenho e aumentar a duração da proteção catódica das tintas ricas em zinco, por meio de modificações, como a redução das partículas de zinco e a incorporação de aditivos e outros pigmentos na formulação do revestimento (PARK, 2012).

Schaefer e Mischczyk (2013) avaliaram a ação eletroquímica em tintas ricas em zinco pela adição de nanopartículas de zinco, com a intenção de obter uma conexão elétrica adicional entre as já presentes micropartículas esféricas, com as nanopartículas adicionadas e o substrato de aço carbono leve, a fim de aumentar o período de proteção catódica. Foram produzidas duas amostras de tintas epoxídicas com concentrações de 5% e 10% de nanopartículas de zinco com diâmetro médio abaixo de 50 nm, onde essas nanopartículas tiveram seus tamanhos regulados de maneira que fossem pequenas o suficiente para não causar a separação das micropartículas de zinco. A dispersão dessas partículas no revestimento epoxídico foi examinada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Essas amostras, juntamente com um padrão de referência, foram expostas a uma solução de NaCl (3,0%) por um período de 200 h. Na Figura 4 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV.

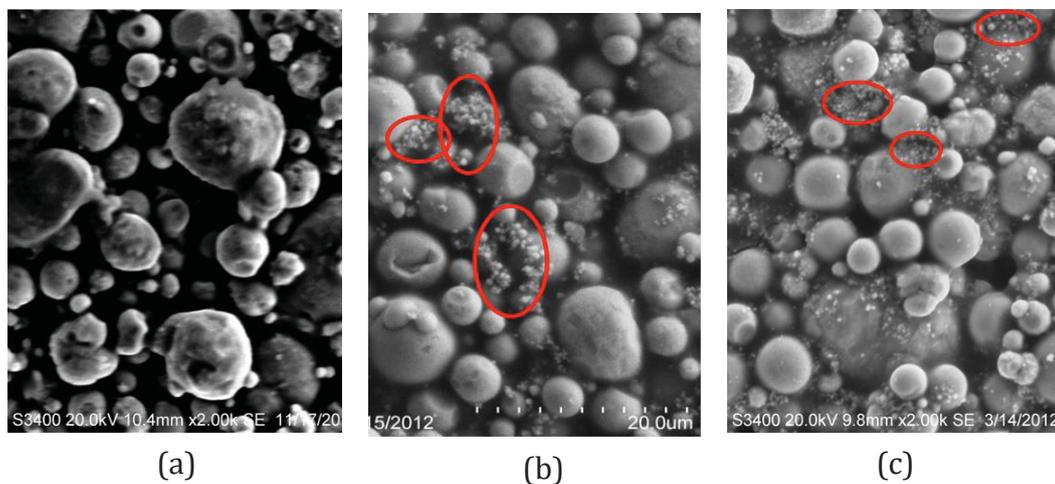


FIGURA 4 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de aço carbono leve, recobertas com tinta a base de resina epoxídica contendo partículas de zinco. (Fonte: Adaptado de SCHAEFER E MISZCZYK, 2013)

Observou-se na Figura 4 (a) que o revestimento rico em zinco com micropartículas de zinco dispersas, em (b) revestimento rico em zinco contendo 5% em massa de nanopartículas de zinco após exposição em solução de NaCl (3,0%) e em (c) revestimento rico em zinco contendo 10% em massa de nanopartículas de zinco após exposição em NaCl (3,0%). Nas áreas circuladas, que indicam a aglomeração das nanopartículas, nota-

se que essas não causaram a separação das micropartículas de zinco. As amostras também foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e medidas do potencial de circuito aberto (E_{CA}), os quais mostraram que com a presença das nanopartículas de zinco (5 e 10% em massa) obteve-se melhores resultados na proteção catódica após as 200 h de imersão em NaCl, quando comparadas ao seu respectivo padrão. O uso de baixas concentrações de nanopartículas também retardou a formação dos produtos de oxidação do zinco (SCHAEFER, 2013).

2.3.3 Proteção anódica

Uma forma de aumentar a vida útil do revestimento é por meio da proteção por inibidores químicos, definida como anódica. Nesta são incorporadas espécies ativas capazes de dificultar o desenvolvimento do processo de corrosão (FAZENDA, 2009; RAMEZANZADEH *et al*, 2015).

Os pigmentos são um dos componentes mais utilizados na composição das tintas, em média de 10% - 20%, e alguns desses podem atuar como inibidores, aumentando a resistência à corrosão dos metais. Esses pigmentos inibidores, também chamados de pigmentos anticorrosivos, liberam constantemente substâncias ativas que controlam a corrosão por inibição anódica. Essa proteção possibilita alterar a agressividade do meio corrosivo e formar camadas isolantes junto ao metal (GHASEMI *et al*, 2016; RAMEZANZADEH *et al*, 2015).

O exemplo mais representativo dos inibidores de corrosão utilizados em revestimentos é o cromato de zinco. A grande eficiência dos revestimentos orgânicos pigmentados com cromatos é atribuída a fatores como alta eficiência do cromo na inibição e solubilidade adequada deste elemento em eletrólitos corrosivos aquosos (RAMEZANZADEH *et al*, 2015; ZEA *et al*, 2015). O cromato reage rapidamente com ácidos para formar produtos solúveis como, por exemplo, o dicromato, passivando a superfície metálica e reduzindo a taxa de corrosão. Mas, constatou-se que os cromatos representam uma ameaça ambiental e à saúde dos seres humanos e, desde 2007, há restrição do seu uso em alguns países (SAJI *et al*, 2012).

Pesquisadores têm avaliado a substituição do cromato de zinco por pigmentos inibidores de corrosão ecológicos, tais como fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$).

O fosfato de zinco é o pigmento anticorrosivo não-tóxico mais comum e de maior sucesso comercial utilizado em formulações de tintas anticorrosivas. Dentre os principais

fatores de sua vasta utilização estão o baixo custo e a sua fácil aplicação. Entretanto, este pigmento apresenta um menor desempenho de inibição a longo prazo devido a sua baixa solubilidade.

Apesar dessa substituição dos cromatos não ser plenamente efetiva, o fosfato de zinco e compostos relacionados foram mundialmente aceitos. Para Lima-Neto e colaboradores (2008), é importante destacar que apesar de a literatura científica considerar esse pigmento ambientalmente aceitável, o fosfato de zinco é considerado não perigoso para saúde humana, no entanto é considerado muito tóxico em ambientes aquáticos. Assim, as preocupações ambientais em relação à utilização do fosfato aumentaram em decorrência do descarte desses materiais no meio ambiente que culminou no aumento no nível de fosfatos na água, desencadeando o processo de eutrofização (DEYÀ *et al*, 2012). Esse fenômeno é causado pelo excesso de nutrientes, provocando a proliferação de algas que como consequência, gera um aumento da biomassa acarretando diminuição do oxigênio dissolvido, provocando a morte e a decomposição de muitos micro-organismos (SEVIOUR *et al*, 2003).

Deyà e colaboradores, em 2012, avaliaram a incorporação de dois tipos de microesferas de cerâmica comerciais em matriz alquídica, a fim de diminuir o teor de fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2$) sem prejudicar as propriedades anticorrosivas do revestimento para a proteção do aço carbono AISI 1010. As microesferas, fabricadas pela empresa 3M, foram compostas por diferentes porcentagens de dióxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), sendo denominadas: *Gray Grades* com 53,6% SiO_2 e 38,6% Al_2O_3 e *White Grades* com 58,5% SiO_2 e 26,0% Al_2O_3 . Essas microesferas foram adicionadas em diferentes proporções (35,4%; 25,5% e 17,7%) na matriz do revestimento juntamente com 10% (em massa) de pigmento anticorrosivo fosfato de zinco. Para a avaliação foram realizados ensaios em névoa salina e umidade relativa comparativamente às referências contendo 10% e 30% (em massa) de fosfato de zinco. Os resultados obtidos mostraram que o revestimento elaborado com a menor proporção da amostra *Gray Grades* (17,7%) e fosfato de zinco (10%) apresentou melhor desempenho na proteção contra a corrosão em relação ao padrão composto por 30% desse pigmento anticorrosivo. Para os autores, tintas com teores mais baixos de fosfato podem ser formuladas com sucesso por meio da seleção adequada do tipo e quantidade dessas microesferas desenvolvidas.

Em 2013, Hao e colaboradores estudaram por meio de uma série de medidas analíticas, o mecanismo de inibição do fosfato de zinco na superfície metálica recoberta por um revestimento epoxídico. Foram utilizados substratos metálicos de aço Q235, revestidos com sistema epóxi de espessura média 320 μm , composto por 30 % em volume de fosfato de zinco. Após 60 dias de imersão das amostras em água do mar artificial a 40°C verificou-se pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), a formação de um filme de inibição sobre o aço revestido, composto principalmente de FePO_4 , Fe_2O_3 e FeO . Com o transcorrer do tempo de imersão, o fosfato de zinco liberou PO_4^{3-} com o auxílio da água absorvida pelo revestimento, e então o aço reagiu com PO_4^{3-} na presença do oxigênio dissolvido e formou um filme fosfatizado, confirmando assim a função de fosfatização do pigmento anticorrosivo fosfato de zinco. Este filme de inibição formado pode cobrir os produtos da corrosão formados no início do tempo de imersão e prevenir contra a corrosão. Por difração de raios X (XRD) foi possível detectar picos de fosfato de zinco na superfície do metal, indicando que esse pigmento pode formar uma película de blindagem. Desta forma, concluiu-se que o mecanismo de inibição do fosfato de zinco ocorre por dois aspectos: fosfatização e efeito de blindagem do substrato (HAO *et al*, 2013).

Apesar dos revestimentos orgânicos anticorrosivos convencionais serem consagrados no mercado em virtude de seu excelente custo benefício e grande efetividade na proteção contra a corrosão, decorrentes de seus diferentes mecanismos de proteção, esses revestimentos não são suficientes para resistir, por um longo período de tempo, às intempéries, aos danos por ações mecânicas ou às condições de extrema agressividade como meios ácidos, alta salinidade, alta temperatura, alta pressão e ciclos térmicos. Somam-se também, as novas necessidades do mercado relacionadas à saúde, segurança e ao meio ambiente, e, como visto anteriormente, em alguns casos esses revestimentos anticorrosivos estão na contramão destes requisitos. Assim, visto as limitações do uso das tintas anticorrosivas, nos últimos anos iniciaram-se novas pesquisas e o desenvolvimento de novas tecnologias em revestimentos orgânicos mais eficientes na proteção contra a corrosão, sendo os mais atuais os chamados revestimentos inteligentes (*smart coatings*, tradução do termo em inglês) (MONTEMOR, 2014; SAJI *et al*, 2012).

2.4 Revestimentos inteligentes

Os revestimentos inteligentes possuem propriedades estímulo responsivas e/ou regenerativas, capazes de reagir a estímulos externos e/ou internos e deste modo, estender o tempo de vida útil das estruturas por meio de funcionalidades adicionais proporcionadas aos sistemas de revestimento. Isso é possível, devido à incorporação de micro ou nanoreservatórios com material ativo encapsulado, diretamente na matriz do revestimento, evitando-se assim, o contato direto entre esses componentes, assegurando-se a atuação do inibidor e o controle e/ou ausência de reações concorrentes (ZHELUDKEVICH *et al*, 2012).

O desenvolvimento de revestimentos modificados com partículas portadoras de material ativo, especialmente idealizadas face a natureza do fenômeno de corrosão, iniciou-se por volta dos anos 2000. Tanto em escala micro ou nano, os reservatórios são também definidos na literatura científica como *containers* ou contentores. Essas partículas são uniformemente distribuídas na matriz do revestimento, possuem uma superfície com permeabilidade controlada (especificamente para estímulos pré-determinados), e carregam agentes ativos, os quais devem estar retidos e apenas serão liberados em forma de resposta à um determinado estímulo, como danos por ações mecânicas, variação no gradiente de pH, processo de troca iônica, mudança no potencial eletroquímico, irradiação de luz, variação de temperatura, entre outros. Várias funcionalidades podem ser conferidas aos revestimentos, variando desde a liberação controlada das substâncias ativas até uma ruptura total dos reservatórios, como na classe dos revestimentos inteligentes de auto-cura (*self healing*, tradução do termo em inglês), amplamente estudada nos últimos anos (MONTEMOR, 2014).

O primeiro revestimento de auto-cura foi desenvolvido por White e colaboradores em 2001. Nesta pesquisa, considerada um grande avanço tecnológico no campo de revestimentos inteligentes, os autores armazenaram o agente ativo dicloropentadieno – DCPD, ($C_{10}H_{12}$), em microcápsulas formadas de poli(ureia-fomaldeído). Essas microcápsulas foram incorporadas na matriz de um revestimento de base epoxídica, no qual partículas de um catalisador estavam dispersas. Após ocorrer um dano por estímulo mecânico, a autorreparação do revestimento iniciou-se a partir da reação de polimerização entre o agente ativo DCPD e o catalisador envolvido na matriz do revestimento, sem nenhuma intervenção externa.

A partir do sucesso demonstrado nas pesquisas de White e colaboradores (2001), outros materiais com propriedades de autorreparação começaram a ser pesquisados e o conceito de auto-cura, baseado no encapsulamento de agentes ativos, estendeu-se para o armazenamento de compostos inibidores de corrosão, pois estes apresentavam muitas limitações quando incorporados diretamente na matriz do revestimento.

Carregar inibidores de corrosão nos revestimentos orgânicos é uma maneira de se obter uma proteção ativa dos substratos metálicos. No entanto, a introdução direta desses inibidores pode gerar inúmeras limitações. A incorporação de inibidores com baixa solubilidade resulta na falta de agente ativo, enquanto a incorporação de inibidores com alta solubilidade leva ao seu rápido esgotamento devido à lixiviação contínua e incontrolada. Essa introdução direta também pode gerar alteração no processo de cura do revestimento, causando prejuízos em sua aderência ao substrato e a formação de bolhas devido às forças de pressão osmótica que permitem a passagem de água na forma de vapor destruindo assim, a proteção por barreira. Além disso, essa restrição deve-se também ao fato de que a maioria dos inibidores orgânicos têm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, que podem interagir com as funcionalidades da matriz do revestimento, enfraquecendo suas propriedades de barreira devido à redução de densidade de reticulação. Ainda, a interação dos inibidores com a matriz pode também resultar na desativação completa das suas substâncias ativas. Desta forma, a possibilidade de utilização desses componentes incorporando-os em micro ou nanoreservatórios foi um grande avanço nos estudos relacionados aos revestimentos inteligentes (MONTEMOR, 2014; SAJI *et al*, 2012; RAMEZANZADEH *et al*, 2015; TIWARI *et al*, 2015).

Nos últimos anos, esses revestimentos foram classificados em três grupos, conforme os seus diferentes mecanismos para armazenar as substâncias ativas de autorreparação, são estes: sistemas baseados em cápsulas, nas quais em seu interior estão armazenados os componentes ativos; sistemas vasculares, onde a substância ativa está localizada em canais ocos ou fibras e polímeros de cura intrínseca, que não possuem um armazenamento de agente ativo, mas apresentam uma funcionalidade latente de autorreparação (TOOHEY *et al*, 2009; BLAISZIK *et al*, 2010).

Dentre esses sistemas, o baseado em cápsulas é um dos métodos mais estudados na literatura científica. Na Figura 5 está apresentado um esquema de restauração de um revestimento baseado em microcápsulas, contendo agente ativo encapsulado (representado em amarelo) e catalisador (representado em azul), ambos dispersos na matriz do revestimento.

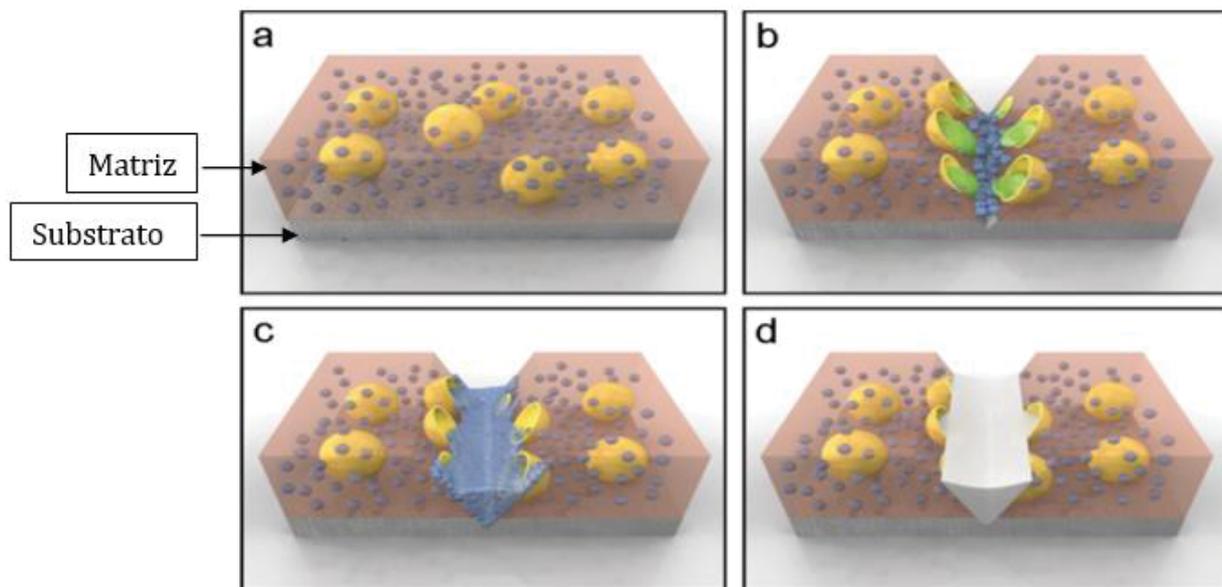


FIGURA 5 – Microcápsulas contendo materiais ativos encapsulados e dispersos na matriz do revestimento (a), revestimento foi danificado rompendo as microcápsulas e liberando o agente ativo e catalisador (b), agente ativo e o catalisador entraram em contato, iniciando a reação de polimerização (c), fissura na matriz do revestimento foi restaurada impedindo o desenvolvimento do processo corrosivo (d).

(Fonte: Adaptado de SOO *et al*, 2007)

Observa-se na Figura 5 (b) que ao ser danificado o revestimento, as microcápsulas nesta região rompem-se liberando o agente ativo antes encapsulado. Após, conforme visto em (c), o agente ativo e o catalisador entram em contato e inicia-se, então, a reação de polimerização. Com isso, a fissura na matriz do revestimento é restaurada impedindo a ação do processo corrosivo, representado em (d).

As cápsulas, assim como os sistemas vasculares citados, devem ser resistentes o suficiente para manterem-se intactas durante o processo de transporte, enquanto o revestimento está em fase líquida, e por outro lado, devem ser capazes de romper-se quando houver o estímulo, para a liberação dos agentes de núcleo. Além disso, necessitam ser estáveis e compatíveis com a matriz do revestimento no qual estarão imersas, com o

agente de cura e com o ambiente onde o revestimento será exposto (BLAISZIK *et al*, 2010; TIWARI *et al*, 2015).

As microcápsulas são partículas com diâmetro entre 1 e 1000 μm , formadas por um revestimento externo chamado de casca ou material de parede, o qual armazena em seu interior um agente ativo, também definido como material de núcleo, geralmente formado de uma resina que irá curar na presença de um catalisador. Microcápsulas, cuja casca é composta por poli(ureia-fomaldeído) – PUF, são amplamente utilizadas nos materiais de autorreparação. Esse composto, PUF, é robusto o suficiente para suportar a fabricação das cápsulas, entretanto, estas são facilmente rompidas na propagação de fissuras (SAMADZADEH *et al*, 2010; TIWARI *et al*, 2015).

Essa microencapsulação do material proporciona diversas vantagens, entre elas o controle na liberação das substâncias ativas e a separação de componentes ativos, extremamente importante para o armazenamento de inibidores de corrosão, os quais podem em contato com a matriz do revestimento, interagir com as funcionalidades desta e tornarem-se inativos. Existem diversos métodos de síntese das microcápsulas, como a coacervação, o *spray drying*, a polimerização interfacial e a polimerização interfacial *in situ*, sendo esta última a mais comum para materiais de autorreparação, pois não necessita de alta tecnologia para ser desenvolvida (SAMADZADEH *et al*, 2010; TIWARI *et al*, 2015).

Atualmente, os polieletrólitos têm sido extensivamente utilizados como sistemas de encapsulação. Por meio da técnica de automontagem camada por camada (*Layer-by-Layer - LbL*), os polieletrólitos de cargas opostas se adsorvem alternadamente na superfície de um substrato formando multicamadas em torno de um inibidor de corrosão. Esse sistema responde ao estímulo de variação no gradiente de pH, onde caso ocorra uma variação, o inibidor é liberado conferindo proteção contra o processo de corrosão (MAKHLOUF, 2014).

Alguns minerais naturais, classificados como trocadores iônicos, também têm sido estudados e apresentados na literatura científica como reservatórios para inibidores de corrosão. Em geral são compostos de argilas, zeólitos ou hidrotalcitas, como os hidróxidos duplos lamelares (*Layered Double Hydroxides - LDHs*). Esse sistema tem como principal vantagem, além da atuação contra a corrosão, melhorar as propriedades mecânicas do revestimento (MAKHLOUF, 2014; SUN *et al*, 2015).

2.4.1 Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

Os hidróxidos duplos lamelares, HDLs, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita ou como argilas aniônicas estão presentes na natureza e também podem ser sintetizados em laboratório por rotas simples e de baixo custo, como a co-precipitação. Esses compostos possuem água e espécies aniônicas em seu domínio interlamelar, cuja função é estabilizar a carga elétrica da estrutura, com possibilidade de troca do ânion interlamelar por outro mais estável dentro da estrutura lamelar: propriedade de troca iônica (CUNHA *et al*, 2010).

A estrutura mais comum dos HDLs é semelhante à estrutura da brucita, ($Mg(OH)_2$). Na Figura 6 está apresentada uma representação esquemática deste hidróxido duplo lamelar.

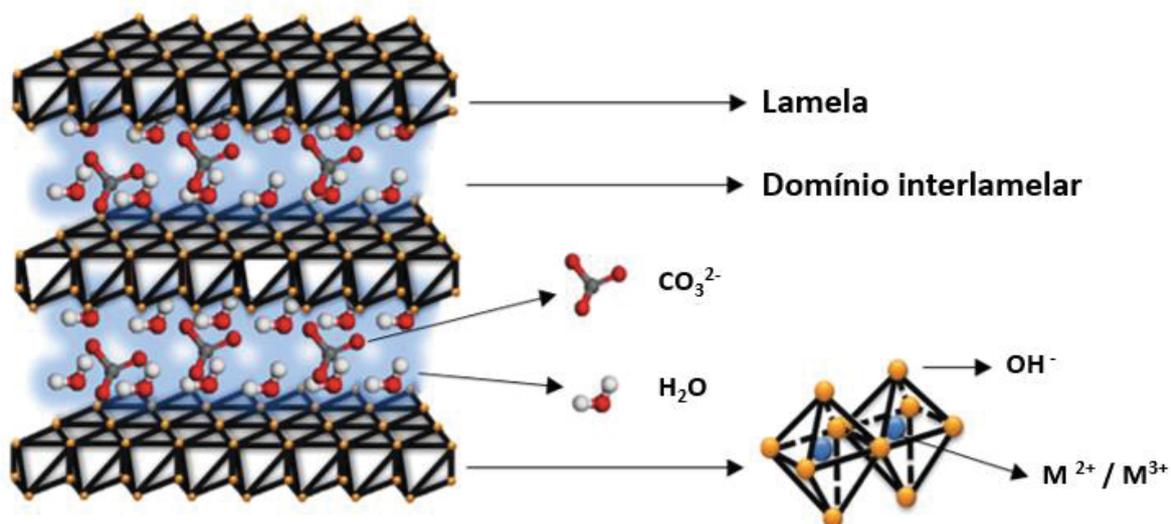


FIGURA 6 - Representação esquemática da estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.
(Fonte: Adaptado de CUNHA, V. *et al*, 2010)

Nessa estrutura, os cátions de magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila que compartilham suas arestas formando camadas planas unidas por pontes de hidrogênio. Durante a síntese, alguns cátions Mg^{2+} (bivalentes), são substituídos por cátions Al^{3+} (trivalentes), assim as lamelas tornam-se positivamente carregadas. A presença de ânions entre as lamelas se faz necessário para que o sistema adquira eletroneutralidade. Esses ânions juntamente com as moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo. Assim, as lamelas são mantidas unidas não apenas pelas pontes de hidrogênio, mas também pela atração

eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares (SUN *et al*, 2015; CUNHA *et al*, 2010; CARDOSO, 2006).

A fórmula geral dos HDLs é $[M_{II}^{(1-x)} M_{III}^{(x)} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot m H_2O$, onde M_{II} é um metal divalente como Mg, Zn, Ni, Co e Ca; M_{III} é um metal trivalente como Al, Fe, Ga e Cr; A^{n-} é um ânion com valência n ; e x , definido como $[M_{III}] / ([M_{III}] + [M_{II}])$, está usualmente entre 0,25 e 0,33.

Miyata (1983) propôs uma série de preferência para os ânions, A^{n-} , sendo essa: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^-$. Enquanto o ânion carbonato, CO_3^{2-} , lidera essa série de ânions inorgânicos em termos de preferência pela intercalação, o ânion nitrato, NO_3^- , que é praticamente igual em tamanho, mas com metade da carga de carbonato está no final dessa série. Portanto, os HDLs contendo nitrato são comumente usados como compostos precursores, ou seja, os HDLs formados por nitratos de várias composições catiônicas podem ser facilmente sintetizados e depois intercalados com o ânion desejado pelo método de troca iônica.

A razão entre os cátions di e trivalentes determina a densidade de carga na lamela do hidróxido duplo lamelar. Quanto menor for essa razão, maior será a densidade de carga que implica em uma maior intercalação de ânions, influenciando positivamente na síntese pela técnica de troca iônica. Em decorrência das diferenças dos ânions interlamelares, a estrutura dos HDLs é influenciada pelo tipo e pela distribuição dos ânions intercalados. A utilização de hidróxidos duplos lamelares com lamelas formadas pelos cátions Zn^{2+} e Al^{3+} e ânions de inibidores anticorrosivos tem sido largamente estudada nos últimos anos (TEDIM *et al*, 2012; SUN *et al*, 2015).

Devido à eficiente propriedade de troca iônica dos HDLs, estas estruturas são usadas como “armadilhas” para íons agressivos como os cloretos e, em pesquisas mais recentes, demonstrou-se que também podem ser utilizados como reservatórios de inibidores de corrosão orgânicos ou inorgânicos no seu domínio interlamelar. Desta forma os HDLs acabam por gerar uma dupla proteção contra corrosão, pois removem os agentes agressivos e liberam inibidores para proteção do substrato metálico (SUN *et al*, 2015; GHASEMI, 2016).

3. PESQUISAS NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO COM REVESTIMENTOS INTELIGENTES CONTENDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)

Os pioneiros em pesquisas utilizando HDLs foram os grupos de Buchheit (2003), seguidos pelos grupos de Willians e McMurray (2004), Kendig (2005) e mais recentemente o grupo do professor Mario Ferreira da Universidade de Aveiro, em Portugal.

Tedim e colaboradores (2010), integrantes do grupo de pesquisa do professor Mário G. S. Ferreira, intercalaram em HDLs constituídos por Zn-Al, os inibidores de corrosão vanadato (VOx) e 2-mercaptobenzotiazol (MBT) para o estudo da proteção contra corrosão da liga de alumínio 2024. O sistema de pintura aplicado para o estudo foi constituído de um pré-tratamento sol gel seguido de primer e acabamento epoxídico base água. Foram preparadas amostras com adição dos nanocontentores no sol-gel, no *primer* ou em ambos, sendo a amostra (I) com HDL-MBT e HDL-VOx adicionados ao *primer*; (II) somente HDL-MBT adicionado ao pré-tratamento sol-gel; (III) HDL-MBT adicionado ao sol-gel, enquanto o HDL-Vox ao *primer*, e por fim amostra (IV), com nanocontentor HDL-MBT adicionado ao sol-gel e também ao *primer*. Essas amostras foram imersas em solução NaCl 0,5 M durante 30 dias e avaliadas por ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e inspeções visuais. Os resultados obtidos revelaram que o sistema (III) apresentou os melhores resultados na proteção contra a corrosão do substrato. Isso foi possível, porque a interface entre a película superior da liga de alumínio e o revestimento sol-gel liberou prontamente o inibidor MBT, enquanto que uma proteção a longo prazo ocorre por meio dos ânions VOx. Para os autores, a combinação HDLs contendo diferentes tipos de inibidores representou uma alternativa para o desenvolvimento de sistemas de proteção contra a corrosão com desempenho superior.

Mais recentemente, em 2015, Tedim e colaboradores estudaram o comportamento da proteção contra corrosão ainda da liga de alumínio 2024 pela utilização de nanoreservatórios de HDLs formados por Zn-Al contendo o inibidor de corrosão 2-mercaptobenzotiazol (MBT) intercalado na camada interlamelar e, também, inibidor nitrato de cério (III) fixado entre camadas de polieletrólito sobre a superfície dos HDL-MBT pelo método camada por camada (*Layer by Layer*). Os resultados mostraram que a modificação dos HDLs com polieletrólitos alterou as principais condições que

desencadeiam a liberação do inibidor MBT intercalado. Durante o método *LbL* constatou-se a perda parcial de 2-mercaptobenzotiazol, mas foram detectados HDLs modificados com cério e polieletrólitos que protegeram a liga de alumínio 2024, em solução de NaCl (5% em massa). Então, é possível melhorar o conteúdo de carga de inibidor e esses resultados incentivam o desenvolvimento de revestimentos inteligentes com liberação dupla de espécies ativas, visando melhorar a funcionalidade específica ou ainda combinar diferentes funcionalidades para proteção das ligas de alumínio.

Existem diversos estudos relacionados à proteção contra a corrosão de ligas de alumínio utilizando HDLs, no entanto poucos estudos foram realizados a fim de avaliar a eficiência das hidrotalcitas contendo inibidores de corrosão para proteção do aço carbono (OLIVIER *et al*, 2016).

Em 2012, Hang e colaboradores estudaram a proteção contra corrosão do aço carbono utilizando HDLs formados por Mg e Al contendo ácido succínico benzotiazolítico (BTSA) como inibidor de corrosão. Esses nanocontentores foram incorporados em matriz epoxídica, na proporção de 3,0% em massa. Os resultados obtidos utilizando a técnica de EIE, após 35 dias de exposição ao meio salino, 0,5 M de NaCl, revelaram que o revestimento com adição do nanocontentor HDL-BTSA apresentaram maior proteção contra a corrosão do aço carbono estudado. Também, visando a proteção do aço carbono, Ramezanzadeh e colaboradores (2017), adicionaram HDLs formados por Zn e Al, contendo inibidor de corrosão fosfato em primer à base de silano recebendo um acabamento a base de resina epoxídica, totalizando uma espessura de 95 μm . A amostra foi avaliada pela técnica de EIE e verificou-se que a resistência do revestimento aumentou e resultou na formação de um filme inibidor nas áreas com defeito artificial.

Anualmente, os prejuízos causados pela corrosão na indústria petroquímica são muito elevados e o crescimento deste segmento impulsiona pesquisas e desenvolvimento de novos materiais, que proporcionem maior resistência à corrosão para os substratos metálicos utilizados em diferentes processos desta indústria. Com base nas pesquisas apresentadas na literatura científica, a adição de hidróxidos duplos lamelares contendo inibidores de corrosão aumenta a proteção anticorrosiva dos revestimentos. Os inibidores, são liberados dos HDLs quando na presença de íons agressivos ao processo de corrosão, tal como os cloretos. A principal função dos HDLs é o armazenamento e liberação de inibidores sob demanda, como resultado da troca iônica entre as espécies inibidoras e os íons cloreto da solução eletrolítica. Em paralelo à liberação do inibidor,

uma quantidade equivalente de cloretos é adsorvida pelos HDLs. Desta forma, a adição dos HDLs potencializa a ação dos revestimentos orgânicos na proteção contra corrosão do substrato metálico.

Visto isso, este trabalho teve como proposta estudar o comportamento dos HDLs adicionados à matriz epoxídica de um revestimento comercial que atende aos requisitos exigidos na norma Petrobras N-2630: Tinta Epóxi - Fosfato de Zinco de alta espessura. Esta norma apresenta os parâmetros referentes ao produto antes da aplicação, como massa específica e teor de pigmentos, e após sua aplicação, como o comportamento na proteção anticorrosiva do aço carbono AISI 1020 quando exposto à testes em câmara de névoa salina e de umidade relativa.

Este trabalho foi realizado com a colaboração do grupo do professor Mário Guerreiro da Silva Ferreira da Universidade de Aveiro (Portugal), Laboratório CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, por meio do programa Professor Visitante do Exterior (PVE) promovido pela CAPES (nº 88881.064969/2014-01) (2014-2017).

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivos Gerais

Avaliar a eficiência na proteção anticorrosiva do aço carbono AISI 1020 utilizando nanocontenores hidróxidos duplos lamelares (HDLs) constituídos por zinco e alumínio, que contém em seu domínio interlamelar o inibidor de corrosão benzotriazol. Esses nanocontenores foram adicionados em revestimentos à base de resina epoxídica e a avaliação quanto à resistência anticorrosiva foi realizada por meio de técnicas eletroquímicas e testes exigidos em normas da indústria petroquímica para revestimentos orgânicos anticorrosivos.

4.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os nanocontenores HDLs, contendo inibidor de corrosão benzotriazol na camada interlamelar, que foram incorporados no revestimento.
- Preparar o revestimento com a adição de nanocontenores HDLs em resina epoxídica base solvente.
- Avaliar a compatibilidade dos nanocontenores HDLs após serem incorporados na resina epoxídica (revestimento) e após reação com agente endurecedor, por meio de avaliação visual.
- Estudar e avaliar a resistência à corrosão do substrato de aço AISI 1020 recoberto por revestimento aditivado com os HDLs em comparação ao revestimento comercial comum, por meio das técnicas eletroquímicas de Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).
- Estudar e avaliar a resistência à corrosão do substrato de aço AISI 1020 recoberto por revestimento aditivado com os nanocontenores HDLs em comparação ao revestimento comercial comum, por meio de testes de longa duração exigidos em normas da indústria petroquímica para revestimentos orgânicos anticorrosivos, tais como *salt spray* e 100 % de umidade relativa.

5. METODOLOGIA

5.1 Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares

5.1.1 Materiais

Os nanocontentores hidróxidos duplos lamelares estudados foram fornecidos pela empresa *Smallmatek*®, situada na cidade de Aveiro, em Portugal, uma parceria estabelecida pelo projeto PVE-CAPES (n° 88881.064969/2014-01) (2014-2017). Esse composto do tipo hidrotalcita, identificado nesta pesquisa como **HDL-BTA**, contém o inibidor de corrosão benzotriazol na sua forma aniônica, em seu domínio interlamelar. Na Figura 7 está apresentado o equilíbrio entre as estruturas neutra e desprotonada do benzotriazol.

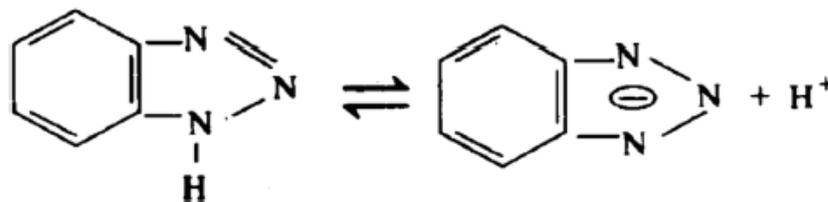


FIGURA 7 – Representação do equilíbrio entre as estruturas neutra e desprotonada do benzotriazol.
(FONTE: adaptado de **GHASEMI et al, 2016**)

Os HDL-BTA foram sintetizados pela empresa *Smallmatek*® através do método indireto de troca iônica. Esse método constituiu-se na substituição dos ânions interlamelares nitratos do HDL precursor (HDL-NO₃), pelos ânions do inibidor de corrosão benzotriazol. Na Figura 8 está apresentado um desenho esquemático da síntese dos HDL-BTA.

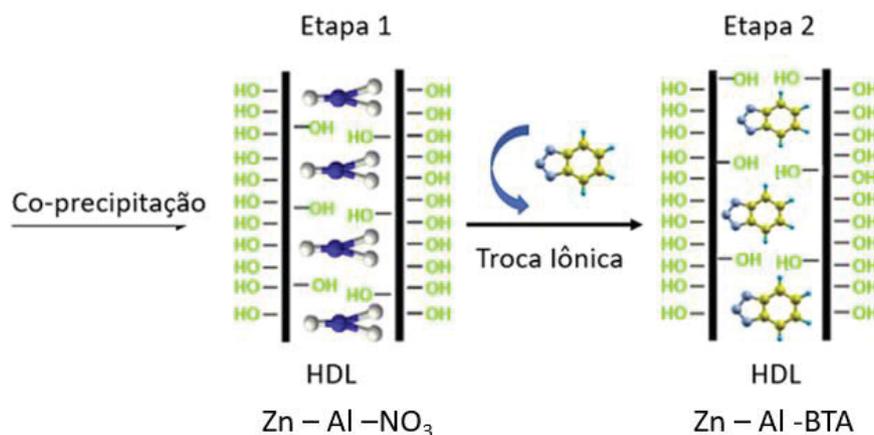


FIGURA 8 – Representação esquemática da síntese do nanocontentor HDL-BTA.

A etapa 1 apresentada na Figura 8, representa esquematicamente o precursor HDL-NO₃ previamente preparado pelo método de síntese direta por co-precipitação e após, na etapa 2, o ânion benzotriazol intercalado por troca iônica. O método utilizado para substituição do ânion interlamelar pode ser resumido na Equação 1:



Onde M²⁺ representa o cátion bivalente Zn²⁺; M³⁺ o cátion trivalente Al³⁺; X o ânion nitrato e Y o ânion benzotriazol.

Na Figura 9 apresenta-se um desenho esquemático do HDL-BTA sintetizado pela empresa *Smallmatek*®.

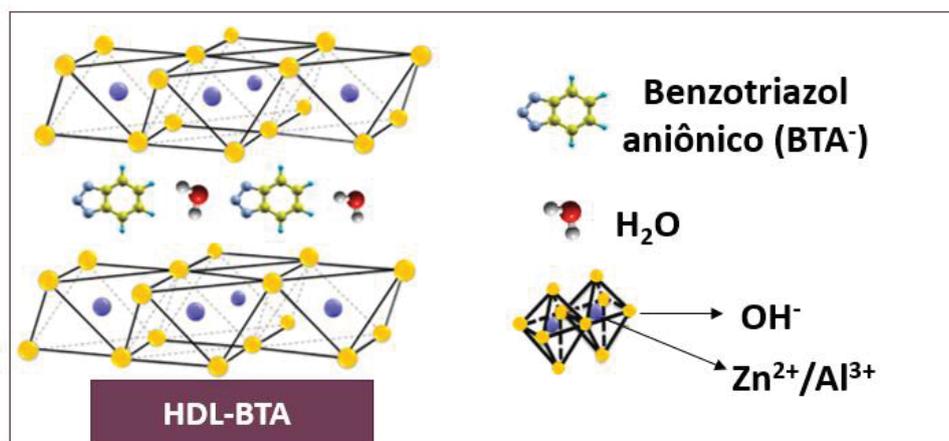


FIGURA 9 – Desenho esquemático da estrutura do nanocontendor HDL-BTA.
(FONTE: Adaptado de CUNHA, V. *et al*, 2010)

Observa-se na Figura 9, que o nanocontendor HDL-BTA é formado por lamelas com estruturas octaédricas, as quais são compostas por cátions de Zn²⁺, raio iônico 0,74 Å, e cátions de Al³⁺, raio iônico 0,50 Å. Nos vértices dos octaedros estão presentes os ânions hidroxilas formando camadas planas unidas por pontes de hidrogênio e entre as lamelas estão intercaladas as moléculas de água e os ânions do inibidor de corrosão benzotriazol.

Os HDL-BTA foram fornecidos em solução denominada **pasta úmida**, composta por 32,5 % de sólidos e com composição volátil de xileno e propanol na proporção 80:20.

5.1.2 Metodologia

A **pasta úmida** foi seca em estufa de 60°C e cominuída utilizando-se pistilo e almofariz de ágata até obter-se um pó fino. As amostras obtidas nas etapas desses processos estão representadas na Figura 10.

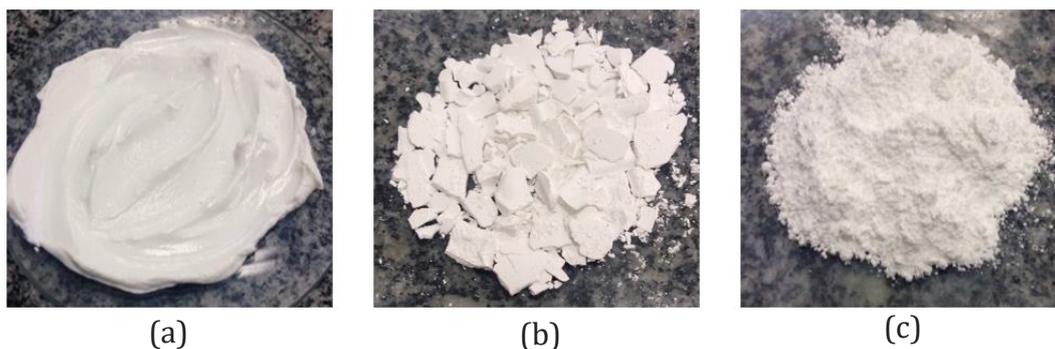


FIGURA 10 – Fotos ilustrativas do HDL-BTA **pasta úmida** (a), **pasta seca** (b) e **pasta seca** moída (c).

Na Figura 10, em (a) está apresentada a amostra de HDL-BTA no padrão fornecido, denominado **pasta úmida**. Após realizado o processo de secagem em estufa de 60°C, as amostras tornaram-se pequenos blocos compactos e quebradiços, Figura 10 (b), essa característica também foi verificada para as amostras de pasta úmida quando secas ao ar. A forma intermediária do HDL-BTA foi moída para a redução do tamanho das partículas, que foram então denominadas **pasta seca**, conforme apresentado na Figura 10 em (c).

Os nanocontenores HDL-BTA foram caracterizados em sua forma **pasta seca** por meio das técnicas de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia por Difração de raios-X (DRX). Essas técnicas não foram utilizadas para caracterização dos HDL-BTA na forma de **pasta úmida**, pois são técnicas nas quais a amostra analisada deve estar seca. Como visto, as amostras de nanocontenores HDL-BTA na forma de **pasta úmida**, mesmo quando secas ao ar, não apresentam aspecto adequado para a análise, conforme verificado na Figura 10 (b). Já a caracterização pela técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS) foi realizada somente para o HDL-BTA na forma de **pasta úmida**, para facilitar a homogeneização da amostra em solução de NaCl (3,5%). Os procedimentos utilizados para cada uma das técnicas de caracterização realizadas estão descritos nos subtópicos a seguir.

5.1.2.1 Microscopia Óptica (MO)

Com o objetivo de verificar a morfologia dos HDL-BTA **pasta seca**, esses nanocontenores foram caracterizados pela técnica de microscopia óptica, com

microscópio óptico Zeiss Imager Z2m operando com software de manipulação de imagens Axio Visio. SE64.

Aproximadamente 0,5 g da amostra foram adicionadas e espalhadas sobre uma lâmina de vidro. A lâmina preparada foi colocada no suporte do equipamento, alinhada com a lente e fotomicrografias foram obtidas para a amostra de HDL-BTA **pasta seca** com aumento de 5 e 10 vezes.

5.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de verificar a morfologia dos HDL-BTA **pasta seca**. Para isso foi utilizado o equipamento de bancada HITACHI modelo TM-300.

Uma amostra de HDL-BTA **pasta seca** foi depositada sobre a superfície de uma fita adesiva de carbono para torná-la condutora possibilitando a realização da análise. Essa amostra preparada foi inserida no porta amostra do equipamento e fotomicrografias foram obtidas com aumento de 4000 vezes.

5.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A fim de verificar a geometria dos HDL-BTA **pasta seca** foi realizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão com o equipamento JEOL, modelo JEM 1200 EX-II, com energia de feixe de 120 kV.

Para realizar a análise, HDL-BTA **pasta seca** foi dispersa em etanol. Uma alíquota da suspensão em etanol foi disposta no *grid* de cobre, e deixou-se secar à temperatura ambiente. Após secagem o *grid* com amostra foi colocado no Microscópio Eletrônico de Transmissão e realizou-se a análise.

5.1.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Para analisar a composição dos HDL-BTA **pasta seca**, esses nanocontentores foram caracterizados pela técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Para isso foi utilizado o equipamento Bruker, modelo Vertex 70, 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} , em uma faixa espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

A amostra **pasta seca** foi preparada em pastilha KBr, adicionando-se 1 mg da amostra em 100 mg de KBr. Essa mistura foi homogeneizada e triturada formando um pó. Em seguida, foi preparada uma pastilha com essa mistura e realizada a análise.

5.1.2.5 Difração de raios-X (DRX)

Para verificar a presença do inibidor de corrosão benzotriazol no HDL-BTA, a análise de difração de Raios-X para amostra na forma de **pasta seca** foi processada em um difratômetro de bancada Brucker modelo D2 Phaser.

Os HDLs foram analisados com uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1540 \text{ nm}$), com corrente de 10 mA e tensão de 30 kV. O difratograma foi obtido em ângulo de varredura de 5° a 70° (2θ), com amplitude de passo $0,02^\circ$.

A análise dos dados obtidos para o HDL-BTA foi realizada em relação nanocontentor precursor. Para isso utilizou-se o difratograma do HDL- NO_3 fornecido pela empresa *Smallmatek*®.

5.1.2.6 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

A fim de evidenciar a troca iônica entre o benzotriazol contido na camada interlamelar dos HDLs e os íons cloreto presentes na solução salina, análises de espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) foram realizadas utilizando Espectrofotômetro de UV-Vis, modelo Shimadzu UV-1601.

Inicialmente foram preparadas amostras com as seguintes concentrações do inibidor de corrosão benzotriazol em solução de NaCl 3,5%: 2,0 mg/L, 5,0 mg/L, 10,0 mg/L, 15,0 mg/L e 20,0 mg/L. Em seguida essas amostras foram analisadas por espectrometria de UV-Vis na faixa de comprimento de onda de 225 a 325 nm. Para todas as concentrações medidas, a maior intensidade de absorbância verificada foi em 259 nm. A partir dos resultados encontrados foi estabelecida a curva analítica para o experimento, e as medidas de absorção no UV-Vis para a análise de troca iônica dos HDLs foram realizadas nesse comprimento de onda.

A elaboração da amostra de HDL-BTA em solução salina foi realizada com HDL-BTA na forma **pasta úmida**, com o objetivo de favorecer a homogeneização e evitar a decantação característica dos nanocontentores na forma **pasta seca**. Foram

adicionados 520,0 mg de HDL-BTA **pasta úmida**, que correspondem à 168,7 mg de HDL-BTA, em 1,0 L de NaCl (3,5%). Essa solução foi homogeneizada e permaneceu sob agitação magnética durante todo o teste. Alíquotas de aproximadamente 10,0 ml foram retiradas a cada hora, durante 6 h, e centrifugadas separando-se os HDLs da solução salina, para então realizar-se a medida de absorção em 259 nm no UV-Vis para essas soluções sobrenadantes.

5.2 Preparação e aplicação dos revestimentos para os ensaios eletroquímicos

5.2.1 Materiais

No preparo das amostras para os testes eletroquímicos foram utilizadas chapas de aço carbono tipo AISI 1020 e revestimentos comerciais fornecidos pela empresa *Renner Coatings*. O revestimento comercial utilizado para preparar as amostras foi identificado como *Primer* Epóxi Fosfato de Zinco – **PEFZ**. Esse revestimento é formado por duas partes, uma referente à composição com resina epóxi (Componente A) e outra referente à composição com endurecedor a base de poliamida (Componente B). Na Tabela 2 está identificada a composição básica desse revestimento.

TABELA 2 – Composição básica do revestimento *primer* epóxi fosfato de zinco – PEFZ.

Revestimento	Componente A				Componente B
	Resina	Solvente	Pigmentos para coloração	Pigmentos anticorrosivos	Agente de cura
PEFZ	Bisfenol A	Xileno	Dióxido de Titânio	Fosfato de zinco	Poliamida

O revestimento **PEFZ** atende aos requisitos da norma **PETROBRAS N-2630: Tinta Epóxi - Fosfato de Zinco de alta espessura**. Essa norma fixa as características exigidas, verificáveis em laboratório, para essa tinta.

O teor de fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2$) na composição total deste *primer* é superior à 10% (em massa) em acordo com as especificações da norma, o percentual total exato está sob sigilo industrial. Ao revestimento **PEFZ** foram adicionados os HDL-BTA **pasta úmida** e **pasta seca** para a realização das análises eletroquímicas.

A aplicação dos revestimentos com e sem adição de HDL-BTA foi realizada sobre aço carbono AISI 1020 por ser este o tipo de substrato requerido na norma PETROBRAS N-2630. As chapas de aço carbono AISI 1020 utilizadas possuem dimensões

de (100,0 x 200,0 x 2,0) mm e foram obtidos na empresa *Dunik*. A composição química do material está descrita na Tabela 3, estando em acordo com os requisitos exigidos para sua classificação.

TABELA 3 – Composição do aço carbono AISI 1020 fornecido pela empresa *Dunik* (procedência *CSN – Companhia Siderúrgica Nacional*).

Elemento químico	Fe	C	Mn	P	S	Si
% em peso	99,16	0,20	0,60	0,013	0,012	0,013

5.2.2 Metodologia de preparação do substrato metálico para aplicação dos

revestimentos

As chapas de aço carbono AISI 1020 nas dimensões de (100,0 x 200,0 x 2,0) mm foram recebidas do fornecedor *DUNIK* com uma camada de óleo lubrificante inibidor de ferrugem para proteção anticorrosiva durante transporte e armazenagem. A preparação da superfície do substrato teve como um dos objetivos remover o óleo de proteção e outros possíveis contaminantes, como a gordura do contato das chapas com as mãos, graxa e até mesmo produtos de corrosão que possivelmente podem formar-se durante a estocagem.

Primeiramente as chapas foram lavadas com detergente biodegradável em água corrente, e em seguida secas ao ar. Após essa lavagem, passou-se um pano limpo embebido em solvente (xileno), para retirar o máximo possível de impurezas. Esse procedimento de limpeza foi baseado na norma ABNT NBR 15158 – Limpeza de superfícies de aço por compostos químicos.

Além da limpeza superficial da chapa, a preparação também passou por um tratamento mecânico para remoção da camada de óxidos e substâncias depositadas sobre a superfície, também com objetivo de criar um perfil de rugosidade que promova a ancoragem mecânica do revestimento à superfície metálica. Para isso foi realizada a limpeza mecânica por jateamento abrasivo seco na empresa *Renner Coatings*. Nessa etapa, as chapas foram colocadas em um equipamento manual, no qual granalhas de aço foram projetadas em alta velocidade (com ar comprimido) sobre as mesmas até atingir grau de limpeza grau Sa 2 ½ e o perfil de rugosidade entre 30,0 a 70,0 µm, exigido na norma PETROBRAS N-2630. O perfil de rugosidade das chapas jateadas foi medido por meio do equipamento Positector 6000 – DeFelsko. Na Figura 11 apresenta-se a chapa de aço carbono antes e após o jateamento.



FIGURA 11 – Aço carbono AISI 1020 nas dimensões de (100,0 x 200,0 x 2,0) mm antes (a) e após (b) realizada limpeza mecânica por jateamento abrasivo.

5.2.3 Metodologia para preparação dos revestimentos com adição de HDL-BTA

Os HDL-BTA na forma **pasta úmida** e **pasta seca** foram adicionados ao Componente A do **PEFZ** na proporção de 5,0% (m/m) sob agitação mecânica durante 15 minutos para uma completa homogeneização. Como a **pasta úmida** apresentava-se em solução, composta por 32,5% de sólidos, a cada 100 g de Componente A do *primer* foram adicionados 15,4 g da **pasta úmida**, que totalizaram 5,0 g de sólidos HDL-BTA. As amostras preparadas com adição dos HDL-BTA e o padrão para comparação estão identificadas a seguir:

PEFZ: *primer* epóxi fosfato de zinco comercial

PEFZ-PU: *primer* epóxi fosfato de zinco com adição de 5,0% (m/m) de pasta úmida

PEFZ-PS: *primer* epóxi fosfato de zinco com adição de 5,0% (m/m) de pasta seca

Após preparadas as amostras, determinou-se o tamanho das partículas na tinta por meio do equipamento denominado grindômetro, apresentado na Figura 12. Nesse método se analisa o grau de dispersão ou a eficiência de moagem dos pigmentos no Componente A do produto. Este é estendido com um rapador sobre o equipamento, da

maior para menor espessura, na escala estudada, e assim possíveis partículas ou aglomerados podem ser verificados. Observa-se então no aparelho o valor onde se inicia a visualização dessas partículas, chamado de grau de fineza da tinta, que pode ser expresso em μm ou Hegmann (H).

Na Figura 12 (a) está indicado no grindômetro a direção em que a amostra de tinta em análise deve ser aplicada e em (b) apresenta-se o desenho esquemático de um grindômetro (vista superior) para a leitura da fineza da tinta. Nesta figura é possível observar a formação de aglomerados na tinta a partir de 50 μm ou aproximadamente 4 H. Para atender aos requisitos da norma PETROBRAS N-2630 os revestimentos devem apresentar fineza de no máximo 50 μm , ou seja, 4 H. O valor encontrado na Figura 12 (b) foi interpretado de acordo com a norma NBR 7135: Pigmentos - Grau de dispersão do veículo na tinta.

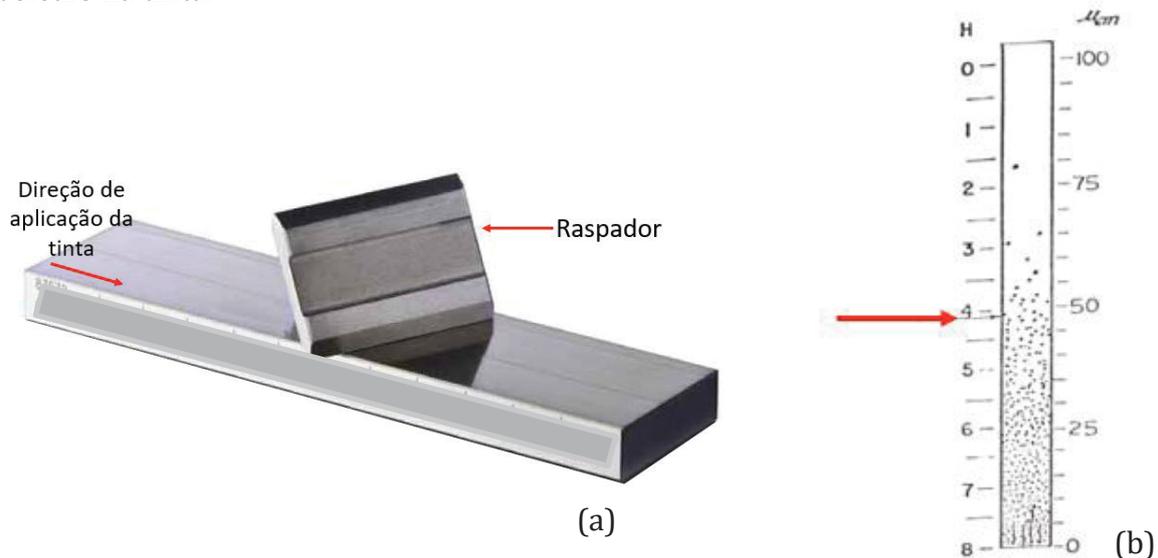


FIGURA 12 – (a) Aparelho para medir grau de fineza da tinta – Grindômetro. (b) Desenho esquemático para interpretação da fineza obtida para a tinta em análise.

5.2.4 Metodologia para aplicação dos revestimentos com e sem adição de HDL-BTA em substrato de aço carbono AISI 1020

A cada 100,0 g de Componente A de cada revestimento foram adicionadas 101,0 g do Componente B de acordo com as recomendações do fornecedor. Após adição do Componente B, a mistura foi colocada em um agitador mecânico para uma completa homogeneização.

Todos os revestimentos com e sem adição de HDL-BTA foram preparados de maneira semelhante e após a homogeneização foram aplicados nas chapas de aço previamente preparadas, com pistola de ar comprimido modelo DeVibiss JGA 502 EX 67 com pressão de pulverização de $3,5 \text{ Kgf/cm}^2$ em cabine de pintura na empresa *Renner Coatings*. O revestimento foi aplicado até se atingir a média de espessura requerida pela norma PETROBRAS N-2630 entre $280,0 \mu\text{m}$ – $320,0 \mu\text{m}$. Em seguida, as chapas com os revestimentos foram estocadas em ambiente com temperatura entre 20°C e 25°C durante 10 dias para secagem completa. Após a etapa de secagem, as amostras foram preparadas para as análises eletroquímicas de Potencial de Circuito Aberto (ECA) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), nas quais fixaram-se sobre os revestimentos recipientes de poliestireno de volume igual a $80,0 \text{ ml}$, com resina epóxi EpoxiCure™ marca Buehler, seguindo protocolo para ensaios eletroquímicos no laboratório do Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica - ISI. As amostras preparadas com e sem revestimento foram denominadas eletrodo de trabalho. Na Figura 13 apresenta-se a chapa de aço carbono com revestimento *primer* epoxídico aplicado (a) e a amostra já preparada para os ensaios eletroquímicos (b).

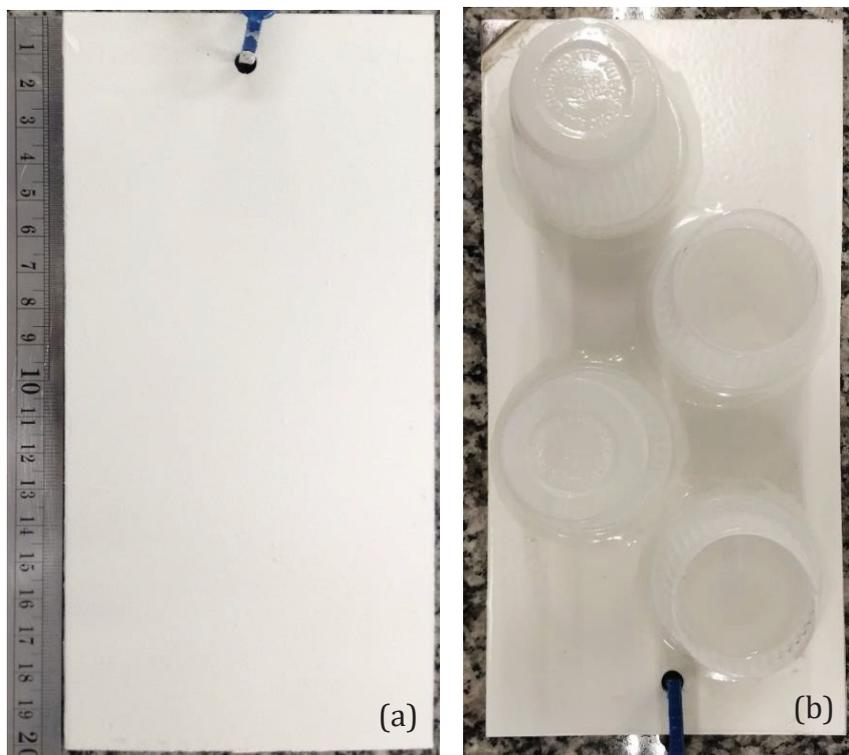


FIGURA 13 – Aço carbono AISI 1020 revestido com *primer* epoxídico após secagem completa (a) e eletrodo de trabalho preparado para os ensaios eletroquímicos (b).

5.3 Preparação dos substratos referência sem revestimento exposto em solução salina NaCl 3,5 % com e sem adição de HDL-BTA pasta úmida para os ensaios eletroquímicos

5.3.1 Materiais

Foram utilizadas chapas de aço carbono AISI 1020 previamente preparadas com jateamento abrasivo conforme especificado no item 5.2.2 e solução NaCl 3,5% preparadas com e sem adição HDL-BTA **pasta úmida**. Para realizar as análises foram utilizados nanocontentores somente na forma de **pasta úmida** com objetivo de favorecer a homogeneização e evitar a decantação característica dos nanocontentores na forma **pasta seca**.

5.3.2 Metodologia

Para a elaboração da suspensão de **pasta úmida** foram adicionadas 32,5 g deste HDL-BTA em 100,0 ml de solução NaCl, mantendo-se a preparação de 5,0% de nanoreservatórios. Em seguida a suspensão formada foi agitada. A chapa de aço carbono sem revestimento foi então imersa nesta suspensão e as análises de Potencial de Circuito Aberto e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas. Como referência, também foram realizadas medidas em substrato sem revestimento imerso em solução salina NaCl 3,5% sem a adição dos nanocontentores. As amostras estão identificadas a seguir:

SR: substrato sem revestimento imerso em solução salina NaCl 3,5%;

SR-PU: substrato sem revestimento imerso em solução salina NaCl 3,5% com adição de HDL-BTA **pasta úmida**.

5.4 Ensaio eletroquímicos

5.4.1 Potencial de Circuito Aberto (E_{CA})

Quando exposto à uma solução de baixa resistividade, o metal inicia o processo de corrosão assumindo um potencial característico. Dentre os parâmetros eletroquímicos, o

Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) é o de mais fácil determinação experimental, pois como se trata de um potencial assumido pelo metal, basta proceder sua medida direta em relação à um eletrodo de referência. As medidas de potencial de circuito aberto fornecem informações relevantes para investigar o processo corrosivo e também para avaliar as técnicas de proteção contra a corrosão (WALTER, 1986; SAKER *et al*, 2015).

O metal, cujo potencial se pretende medir é chamado de eletrodo de trabalho. Esse juntamente com o eletrodo de referência são conectados aos terminais de um multímetro possibilitando medir diretamente o valor do potencial. O multímetro pode ser conectado à um registrador para casos em que se pretende acompanhar o valor do potencial ao longo do tempo (MACDONALD *et al*, 1998).

O acompanhamento da evolução do E_{CA} é um método para monitorar a modificação eletroquímica na interface entre o metal e seu ambiente. Por meio desse processo espontâneo pode-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para sua estabilização obtendo-se assim, o valor referente ao estado estacionário, ou seja, o potencial de equilíbrio. Valores mais positivos, chamados mais nobres, do potencial de equilíbrio podem sugerir maior tendência termodinâmica de resistência à corrosão do metal, se confirmada por outras técnicas. Enquanto valores mais negativos, menos nobres, indicam maior tendência termodinâmica ao processo de corrosão (SAKER *et al*, 2015).

Neste trabalho as medidas do Potencial de Circuito Aberto foram obtidas utilizando potenciostato, que pode funcionar como um multímetro, da marca Autolab-Metrohm, modelo Modular Line PGSTAT 302 F. As medidas foram realizadas com o objetivo de analisar o processo de corrosão em aço carbono AISI 1020 **sem revestimento** e para investigar a proteção do aço contra a corrosão quando recobertos com revestimento contendo os HDL-BTA.

Os eletrodos de trabalho preparados **com** e **sem revestimento** foram imersos nas soluções salinas de estudo e mediu-se o potencial de circuito aberto em função do tempo. Inicialmente obteve-se a curva de estabilização do potencial a partir das medidas de sua variação na interface metal/solução, em função do tempo de exposição do aço ao meio salino. Essas medidas foram realizadas em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl até atingir seu estado estacionário, o potencial de equilíbrio. Admitiu-se como sendo o estado estacionário, o valor obtido quando a variação do potencial era inferior a 1 mV a cada 20 minutos.

5.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é útil para o estudo de metais revestidos, pois é uma técnica não destrutiva, que permite acompanhar a deterioração do revestimento orgânico exposto ao meio corrosivo e, ao mesmo tempo, o aumento na taxa de corrosão do substrato metálico sob esse revestimento (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

Para circuitos de corrente contínua (DC), a resistência é definida pela Lei de Ohm, sendo o resistor o único elemento que impede o fluxo de elétrons. Já em circuitos de corrente alternada (AC), a resistência à passagem de elétrons é chamada de impedância, na qual além dos resistores, os capacitores e os indutores também dificultam o fluxo de uma corrente elétrica variável no tempo. A relação entre o potencial (E) e a corrente (I) pode ser expressa por uma equação análoga à Lei de Ohm, apresentada na Equação 2 (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005):

$$E(t) = Z \cdot I(t) \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde Z representa a impedância, similar à resistência, também medida em ohms (Ω).

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) consiste na perturbação de um sistema eletroquímico com a aplicação de um sinal alternado (de potencial ou de corrente) de pequena amplitude, em uma faixa de frequência estabelecida. A pequena amplitude da perturbação, geralmente entre 5 mV e 10 mV, é necessária para garantir as condições de linearidade. Assim, a impedância independe da amplitude do sinal e varia de acordo com a frequência (MACDONALD *et al*, 1998).

Na Figura 14, o gráfico apresenta uma onda senoidal de tensão (E) e a corrente elétrica (I) de um circuito de corrente alternada, em função do tempo. Nota-se que as ondas são diferentes não só na amplitude, mas também na variação do tempo, ou seja, estão defasadas (PAR, 1985).

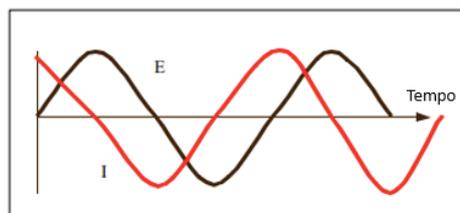


FIGURA 14 –Circuito de corrente alternada (AC): potencial aplicado e corrente resultante. (Fonte: Adaptado de PAR, 1985).

A impedância total é expressa como um vetor em termos de números complexos, onde Z' representa a componente real e Z'' a componente imaginária, de acordo com a Equação 3.

$$Z_{TOTAL} = Z' + jZ'' \quad \text{onde } j = \sqrt{-1} \quad \text{Eq. (3)}$$

O módulo da impedância, $|Z|$, é dado por:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{Eq. (4)}$$

O ângulo de fase, θ , que mede a defasagem da corrente em relação ao potencial, conforme apresentado na Figura 14, é dado por:

$$\theta = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Eq. (5)}$$

Uma melhor visualização e análise dos dados experimentais fornecidos pela técnica de EIE, pode ser obtida por meio de representações gráficas, como Espectros ou Diagramas de Nyquist (Plano Complexo) e Bode. A partir dessas representações é possível propor circuitos elétricos equivalentes e determinar os valores dos parâmetros elétricos para os sistemas estudados. Na Figura 15 apresenta-se um modelo simples de célula eletroquímica, também denominado célula de Randles (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

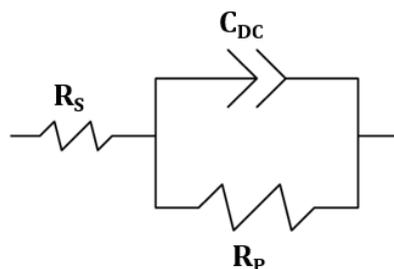


FIGURA 15 – Célula de Randles.

(Fonte: Adaptado de PAR, 1985).

Na célula de Randles, Figura 15, R_s é a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, R_p é a resistência de polarização ou a resistência de transferência de carga na interface eletrodo/solução e C_{DC} é capacitância de dupla camada na interface. Em situações reais, normalmente utiliza-se o chamado elemento de fase constante (CPE) em substituição ao capacitor ideal no circuito equivalente, com objetivo de melhorar o ajuste do circuito aos dados de EIE, e também para fornecer informações mais detalhadas sobre as propriedades dielétricas não ideais dos

revestimentos orgânicos. Nas Figuras 16 e 17 estão apresentados os Diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, referente ao modelo da célula de Randles (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

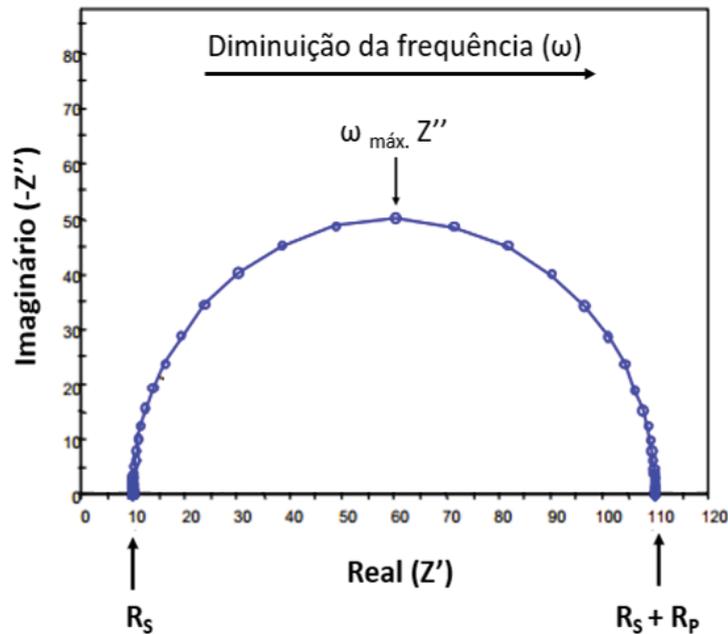


FIGURA 16 – Representação do Diagrama de Nyquist típico de um metal em solução.
(Fonte: Adaptado de PAR, 1985)

No Diagrama de Nyquist, Figura 16, a abscissa corresponde à componente real da impedância (Z') e a ordenada à componente imaginária da impedância (Z''). Nota-se que para valores de frequência (ω) tendendo ao infinito, no extremo esquerdo do semicírculo, o arco intercepta o eixo real (Z'). Neste ponto a impedância é praticamente criada pela resistência da solução (R_s), ou seja, a resistência que o eletrólito apresenta para a mobilidade dos íons do interior da solução à superfície do metal.

Os valores de baixa frequência estão representados no lado direito do semicírculo, e quando tende a 0, o arco intercepta o eixo real (Z'), permitindo determinar a soma da resistência da solução (R_s) e da resistência de polarização (R_p). Apesar da resistência da solução (R_s) e da resistência de polarização (R_p) poderem ser obtidas facilmente no Diagrama de Nyquist, este apresenta algumas desvantagens, como a frequência não ser representada de forma explícita, e ainda, o valor da capacitância só pode ser calculado após obter as informações da frequência. A partir do valor de frequência correspondente ao máximo valor da impedância imaginária apresentado na Figura 16, $\omega_{MÁX} Z''$, o valor da capacitância, C , pode ser calculado quando a R_p for conhecida a partir da equação 6:

$$\omega_{MÁX Z''} = \frac{1}{C \cdot R_P} \quad \text{Eq. (6)}$$

Outra representação bastante utilizada é o Diagrama de Bode, apresentado na Figura 17. Esse espectro consiste de duas curvas, uma de $\log |Z|$ versus $\log \omega$, e outra de $-\Theta$ versus $\log \omega$, sendo ω a frequência dada em radianos por segundo (rad/s) ou Hertz (Hz).

Pela curva $\log |Z|$ versus $\log \omega$ no Diagrama de Bode (Figura 17) pode-se obter os valores de R_S , R_P e C_{DC} . Em frequências intermediárias a extrapolação da reta com inclinação -1 para $\text{Log } \omega = 0$, permite calcular o valor da capacitância de dupla camada, C_{DC} , a partir da Equação 7.

$$|Z| = \frac{1}{C_{DC}} \quad \text{Eq. (7)}$$

Para frequências altas e baixas, o módulo da impedância $|Z|$ não depende da frequência, ω . Desta forma, determina-se diretamente no diagrama, a partir do patamar horizontal superior a soma da resistência da solução e da resistência de polarização ($R_S + R_P$) e pelo patamar inferior a resistência da solução (R_S). Já pela curva $-\Theta$ versus $\log \omega$, em frequências intermediárias encontra-se o máximo ângulo de fase (WALTER, 1986).

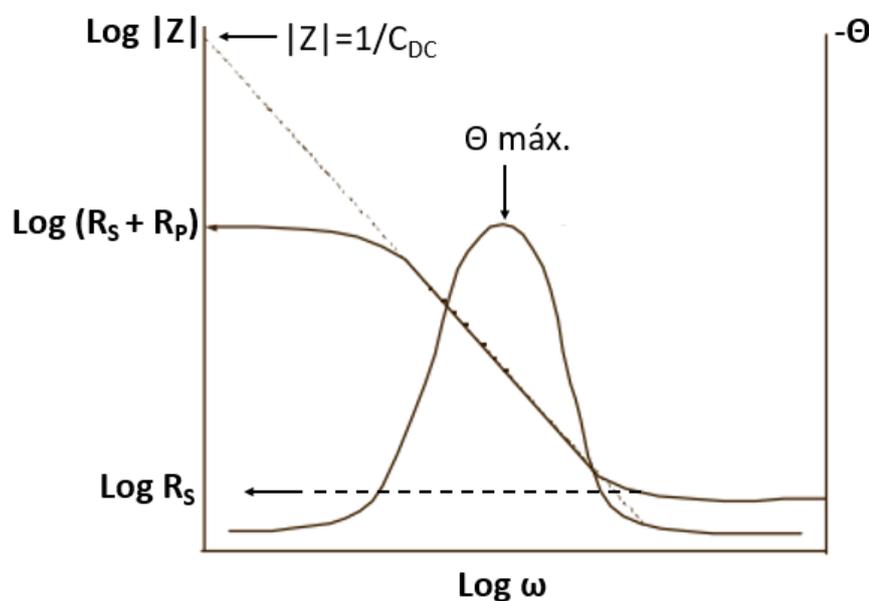


FIGURA 17 – Representação do Diagrama de Bode típico de um metal em solução.
(Fonte: Adaptado de PAR, 1985)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é útil para o estudo de metais revestidos, pois é uma técnica não destrutiva, que permite acompanhar a deterioração do

revestimento orgânico exposto ao meio corrosivo e, ao mesmo tempo, o aumento na taxa de corrosão do substrato metálico sob esse revestimento (WALTER, 1986).

Para analisar a resposta anticorrosiva dos HDL-BTA aplicou-se a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para o aço carbono AISI 1020 **sem revestimento**, como uma referência, e **com revestimento** comercial *Primer* Epóxi Fosfato de Zinco com e sem adição dos nanocontentores.

A técnica de EIE também foi realizada para os revestimentos **PEFZ** e **PEFZ-PS** com defeito mecânico artificial formado por uma incisão na película, feita com uma lâmina, até se atingir o substrato. O defeito foi provocado em forma de risco com, aproximadamente, 20 mm formando um "X".

As medidas de EIE foram realizadas com potencial DC igual ao potencial de circuito aberto medido a cada nova análise, impondo-se uma perturbação senoidal em intervalos de frequência entre 10^4 e 10^{-1} Hz, onde foram adquiridos 10 pontos por década com amplitude AC de ± 10 mV. Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos sendo: eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de rede de platina e como eletrodo de trabalho as amostras com e sem revestimento com área e exposição de $17,35 \text{ cm}^2$. Na Figura 18 apresenta-se a célula eletroquímica utilizada, neste caso, para o eletrodo de trabalho com revestimento e na Figura 19 observa-se um desenho esquemático da célula eletroquímica para eletrodo de trabalho revestido e com defeito artificial.

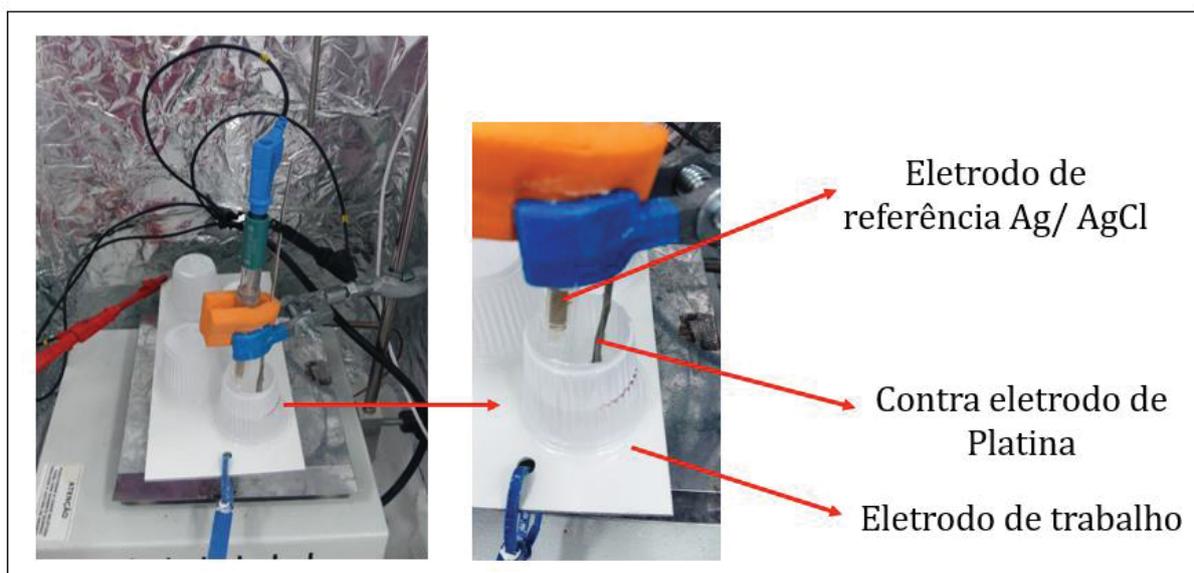


FIGURA 18 – Célula eletroquímica utilizada para eletrodo de trabalho com revestimento.

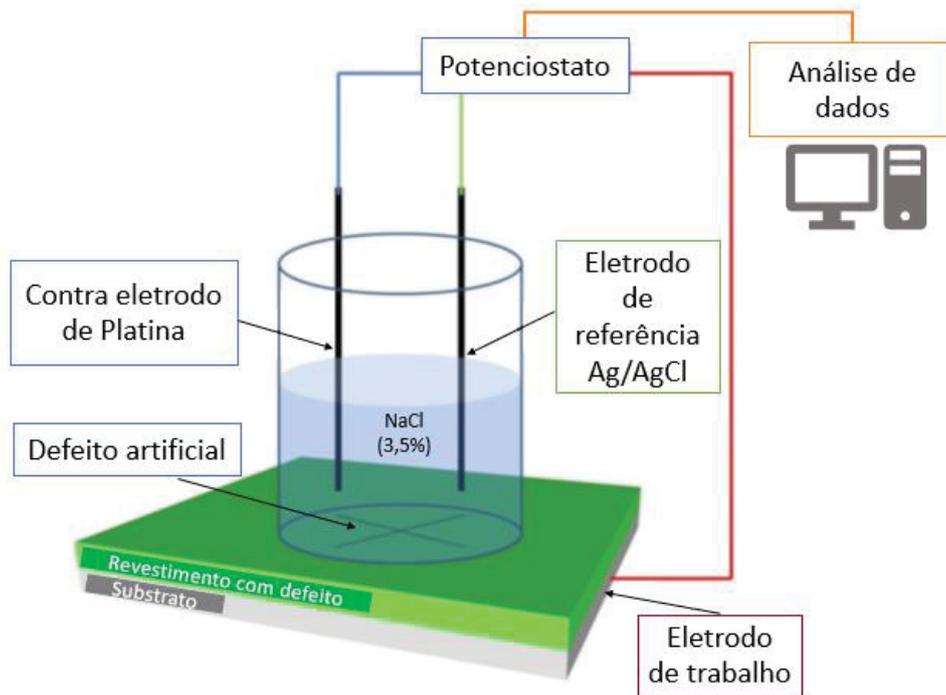


FIGURA 19 – Desenho esquemático de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizada para eletrodo de trabalho revestido e com defeito mecânico artificial. (FONTE: adaptado de YANG e HUANG, 2014)

5.5 Ensaios de longa duração

Ensaios de longa duração requeridos pela norma PETROBRAS N-2630 foram realizados para os substratos de aço carbono revestidos com *primer* epóxi fosfato de zinco sem (PEFZ) e com (PEFZ-PS) adição dos nanocontentores HDL-BTA na forma de **pasta seca**, para simular o comportamento desses revestimentos na proteção contra corrosão do substrato quando expostos à ambientes com condições de extrema agressividade durante um longo período de tempo.

5.5.1 Ensaio de névoa salina ou *salt spray* (SS)

Para realizar o ensaio de exposição à névoa salina, primeiramente provocou-se um defeito mecânico artificial, paralelo à maior dimensão das chapas, no centro dos revestimentos estudados PEFZ e PEFZ-PS. Esse defeito foi realizado com o objetivo de avaliar o progresso da corrosão a partir de uma falha no revestimento. Em seguida, as amostras foram colocadas verticalmente e com uma inclinação de 30° em uma câmara, onde uma solução de 5% de NaCl foi constantemente pulverizada. A temperatura de operação da câmara foi mantida entre 33°C e 37°C. Neste ensaio a névoa salina é

pulverizada sobre as amostras simulando um ambiente de extrema agressividade. Na Figura 20 apresenta-se um desenho esquemático de uma câmara de névoa salina convencional. De acordo com o requerido na norma de referência (PETROBRAS N-2630), o ensaio foi realizado durante 1500 h e ao final deste período de exposição, as amostras foram retiradas da câmara, lavadas em água corrente para eliminar possíveis depósitos de sal na superfície e analisadas, após remoção da película de tinta adjacente ao defeito por meio de raspagem, quanto ao avanço de corrosão no substrato de aço carbono.

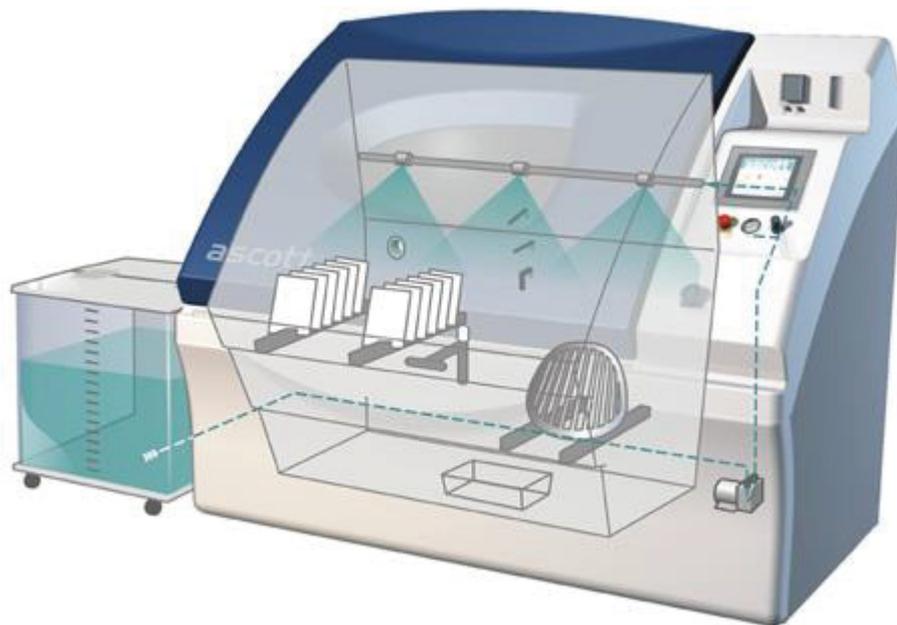


FIGURA 20 – Desenho esquemático de uma câmara de névoa salina.
(FONTE: <http://www.ascott-analytical.co.uk/acc30illo2.html#multispray>)

5.5.2 Ensaio de umidade relativa (UR)

No ensaio de exposição à ambiente de alta umidade, as amostras **PEFZ** e **PEFZ-PS** foram colocadas em uma câmara na qual a umidade relativa do ar é de 100% e a temperatura é mantida entre 37°C a 43°C. Nesta câmara ocorre a evaporação da água do fundo e a condensação do vapor nas placas que ficam suspensas na parte superior. As amostras permaneceram na câmara por 1500 h, conforme recomendação da norma de referência (PETROBRAS N-2630), e após esse período foram retiradas e analisadas.

Na Figura 21 estão apresentadas as amostras preparadas e todos os ensaios eletroquímicos e de longa duração realizados.

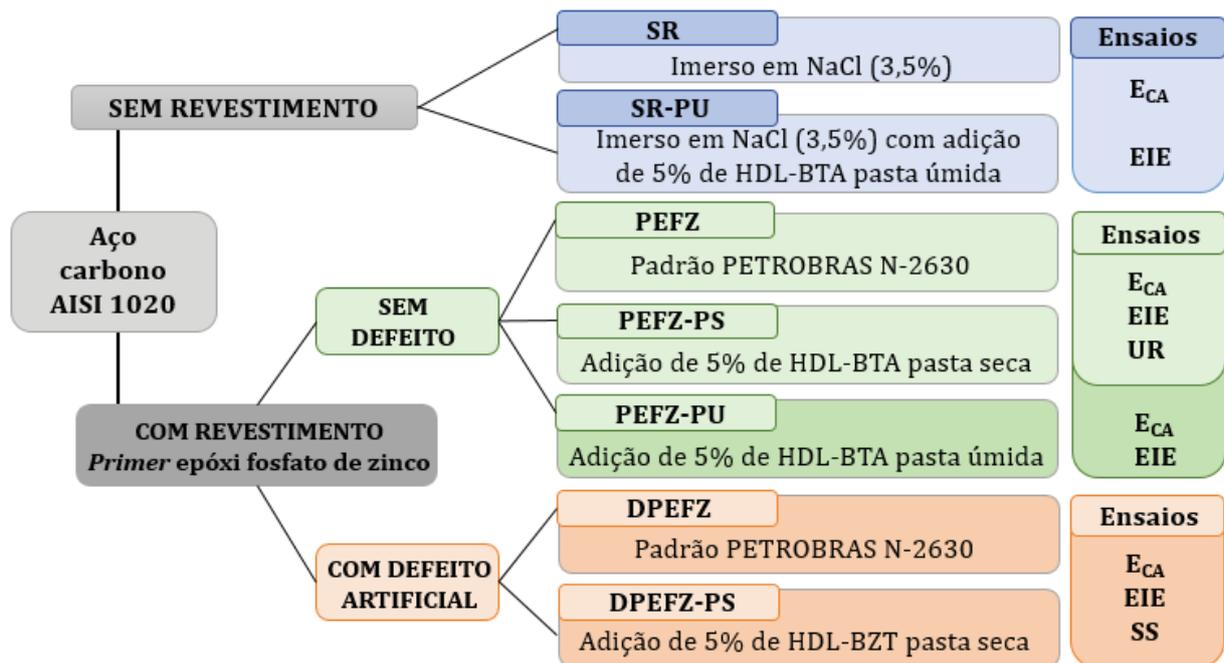


FIGURA 21 – Fluxograma das amostras preparadas e seus respectivos testes eletroquímicos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização dos nanocontenores HDL-BTA

Os HDL-BTA **pasta seca** foram caracterizados utilizando as técnicas de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fim de verificar a morfologia desses nanocontenores.

Na Figura 22 apresentam-se as fotomicrografias obtidas pela Microscopia Óptica para os HDL-BTA na forma de **pasta seca**, com aumento de (a) 50 e (b) 100 vezes.

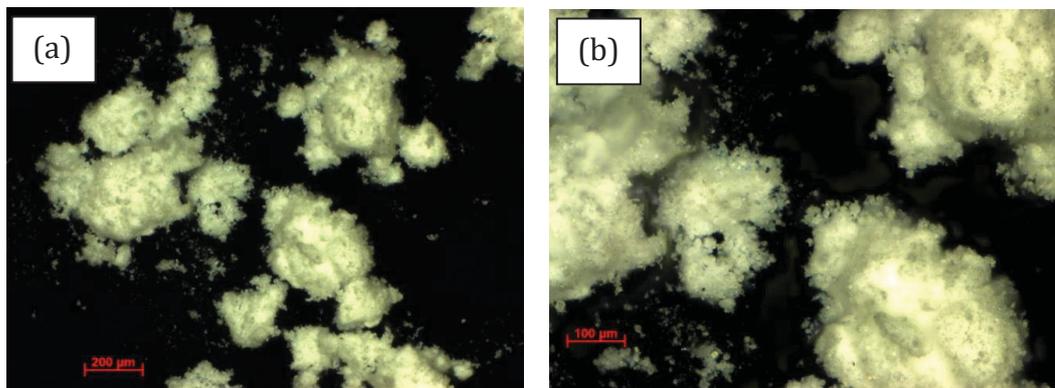


FIGURA 22 – Fotomicrografias obtidas pela técnica de MO para os nanocontenores HDL-BTA **pasta seca** com aumento de (a) 50x e (b) 100x.

Nas fotomicrografias obtidas por MO (Figura 22) observou-se que os nanocontenores HDL-BTA apresentaram formação de aglomerados. Essa aglomeração foi confirmada a partir da análise das imagens obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura apresentada na Figura 23 com aumento de (a) 4000x e (b) 5000x.

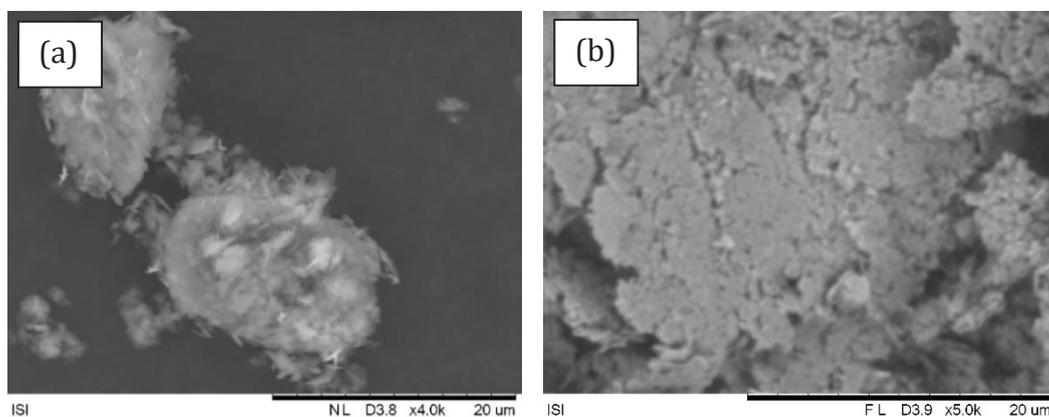


FIGURA 23 – Fotomicrografias obtidas pela técnica de MEV com sinal de elétrons retroespalhados para os nanocontenores HDL-BTA **pasta seca** com aumento de (a) 4000x e (b) 5000x.

A partir da análise da amostra dos HDL-BTA **pasta seca** por meio da técnica de MEV, observou-se que os nanocontentores apresentam morfologia “achatada”, corroborando com estudos apresentados na literatura científica (ZHELUDKEVICH *et al*, 2010; TEDIM *et al*, 2010). Essa morfologia achatada (*plate like*, tradução do termo em inglês) é característica dos hidróxidos duplos lamelares e típica para os compostos sintetizados pela rota de co-precipitação (PARIDA *et al*, 2012).

Os nanocontentores HDL-BTA em **pasta seca** também foram caracterizados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão a fim de avaliar sua geometria. Na Figura 24 estão apresentadas as fotomicrografias da amostra com aumentos de (a) 5000x e (b) 15000x.

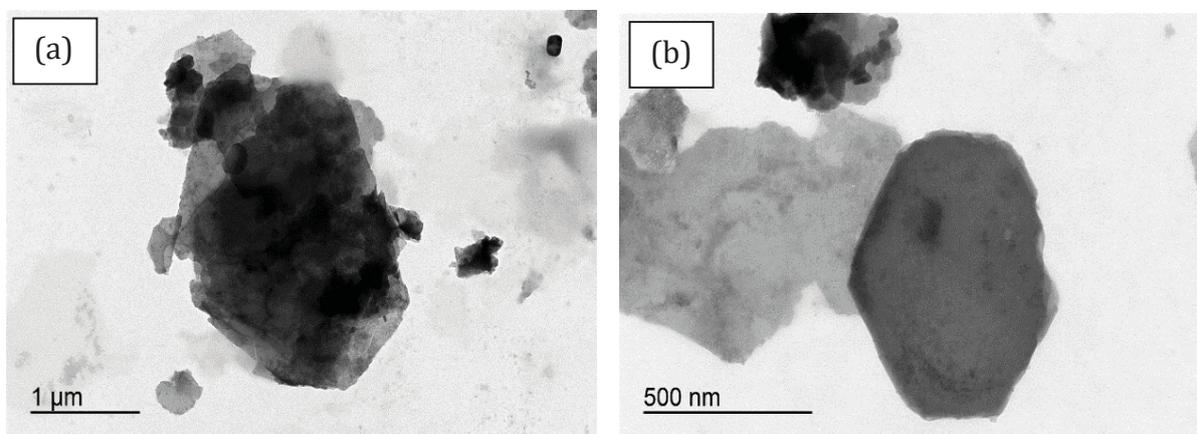


FIGURA 24 – Fotomicrografia obtida pela técnica de MET para os nanocontentores HDL-BTA pasta seca com (a) 5000 x e (b) 15000 x de aumento.

A partir da técnica de MET observou-se que o HDL-BTA **pasta seca** apresentam geometria hexagonal regular e tamanho em escala nanométrica. Esta geometria é similar à apresentada pelo seu precursor, HDL-NO₃ (TEDIM *et al*, 2010).

Com o objetivo de constatar a presença do inibidor de corrosão benzotriazol nos hidróxidos duplos lamelares em estudo e avaliar a sua composição foi realizada análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para **pasta seca**. Na Figura 25 apresenta-se o espectro obtido para amostra HDL-BTA **pasta seca** em comparação ao seu precursor HDL-NO₃ e ao inibidor de corrosão benzotriazol.

Analisando o espectro referente à amostra de HDL-BTA (Figura 25) em relação ao espectro do seu precursor, HDL-NO₃, verificou-se a presença de uma banda de absorção em 3450 cm⁻¹ referente às vibrações de estiramento da ligação O-H, devido à presença de água no nanocontentor. As moléculas de água estão presentes na camada interlamelar

dos HDL-BTA e também são adsorvidas em sua superfície devido à umidade no meio ambiente. O espectro apresentou ainda a banda de absorção em 1387 cm^{-1} referente ao estiramento N-O dos ânions nitrato localizados na camada interlamelar, o que permite concluir que a troca iônica entre o nitrato e o inibidor benzotriazol não foi total, restando ainda nitratos não substituídos.

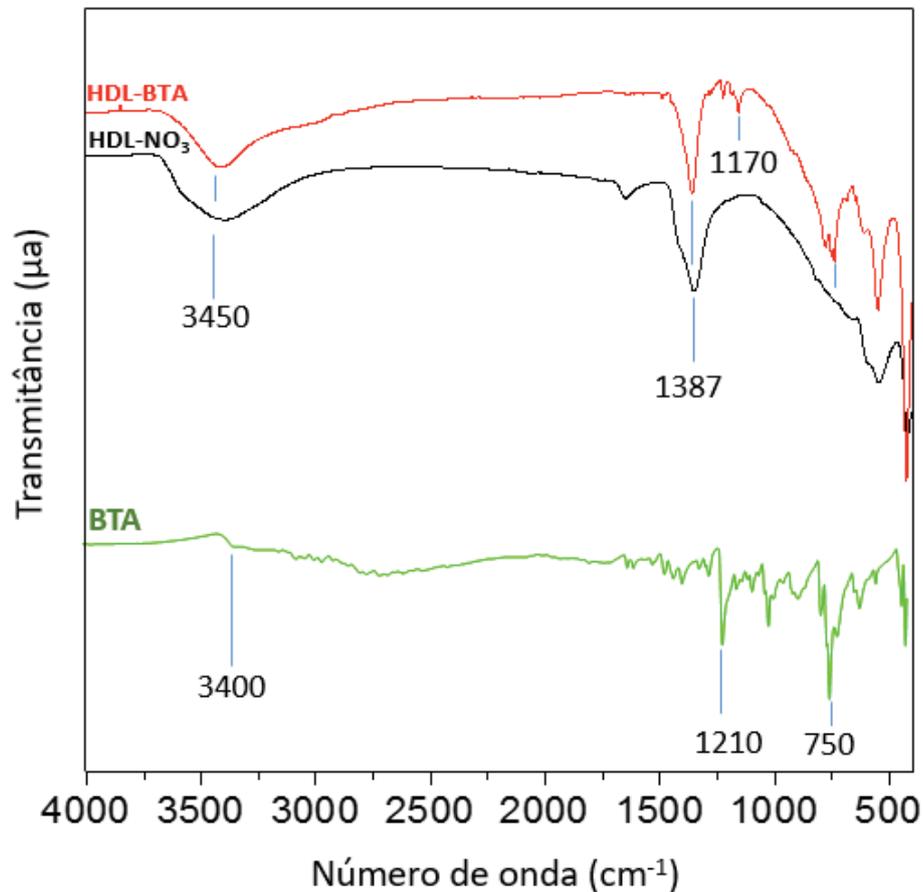


FIGURA 25 – Espectro de FTIR para HDL-BTA pasta seca

No espectro obtido para o inibidor de corrosão BTA, de acordo com a literatura, a banda de absorção em 3400 cm^{-1} refere-se à ligação -NH, 1210 cm^{-1} à vibração da ligação -N=N-, entre 2700 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} corresponde à ligação -C-N- e a banda 750 cm^{-1} é atribuída à ligação =C-H do anel aromático deste composto (RAMEZANZADEH *et al*, 2015).

Para o HDL-BTA observou-se a banda de absorção em 750 cm^{-1} referente à ligação =C-H. Como o benzotriazol presente nos HDLs está em sua forma desprotonada, as bandas referentes às ligações -NH e -N=N-, 3400 cm^{-1} e 1210 cm^{-1} , respectivamente, não

foram verificadas no espectro, porém um novo pico foi formado em 1170 cm^{-1} , que pode estar relacionado

à alta afinidade do heteroátomo nitrogênio, do benzotriazol, em formar quelatos com metais de transição como o Zn^{2+} , presente nas lamelas dos HDLs (RAMAZANZADEH *et al*, 2015).

Ainda com o objetivo de confirmar a presença do benzotriazol nos nanocontenitores realizou-se a técnica de Difração de raios X (DRX) e Espectroscopia de Absorção no UV Visível (UV-VIS).

Segundo a literatura, a técnica de Difração de raios X é muito importante no estudo dos hidróxidos duplos lamelares, pois fornece informações sobre a estrutura lamelar. Os difratogramas dos compostos do tipo hidrotalcita são bastante característicos, devido às reflexões dos picos basais (003), (006), (012) e (110), possibilitando uma identificação com precisão (BEBER *et al*, 2015). Na Figura 26 está representado o difratograma para amostra de HDL-BTA **pasta seca** obtido por DRX e também o difratograma referente ao nanocontenitor precursor HDL- NO_3 para uma análise comparativa.

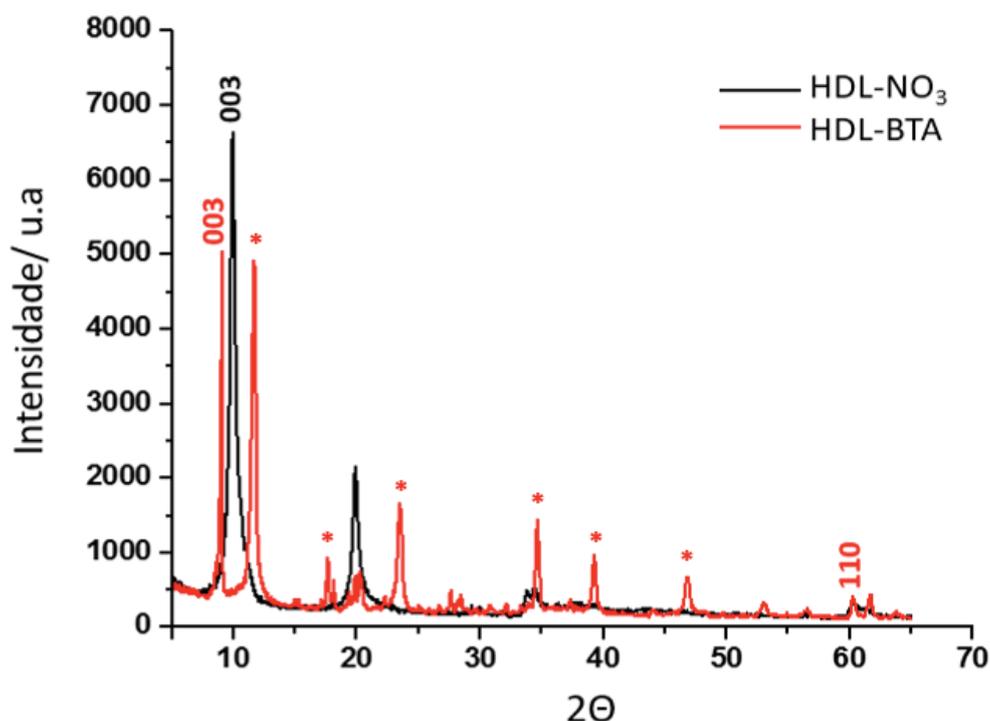


FIGURA 26 – Difratogramas obtidos para amostra HDL-BTA **pasta seca** e para o precursor HDL- NO_3 .

O perfil apresentado para a amostra HDL-BTA **pasta seca** corrobora com o perfil obtido por Tedim e colaboradores em 2016, para HDLs (Zn/Al) com a incorporação do inibidor de corrosão benzotriazol no domínio interlamelar. O difratograma apresentado

confirmou que a amostra HDL-BTA estudada corresponde à uma estrutura lamelar, pois apresentou características comuns de materiais em camadas, tais como picos estreitos e de alta intensidade em valores baixos de 2θ , assim como picos de menor intensidade em ângulos superiores. Essas características indicam um sistema de rede hexagonal com uma simetria romboédrica, ou seja, grupo espacial R-3m. Esse grupo espacial é frequentemente utilizado para os HDLs (BEBER *et al*, 2015).

Os picos definidos em $9,03^\circ$ e $23,85^\circ$ (Figura 25) para o HDL-BTA correspondem à difração pelos planos (003) e (006), respectivamente. A substituição dos ânions nitratos, pelos ânions do inibidor de corrosão benzotriazol deslocou a reflexão (003) da amostra HDL-BTA para um ângulo inferior em relação à amostra HDL- NO_3 , indicando aumento no espaçamento basal e que os ânions do benzotriazol foram intercalados.

A partir do pico de difração de maior intensidade (003) foi possível calcular o parâmetro de rede “c” e o espaçamento basal “d”, esquematizados na Figura 27 (CREPALDI *et al*, 1998).

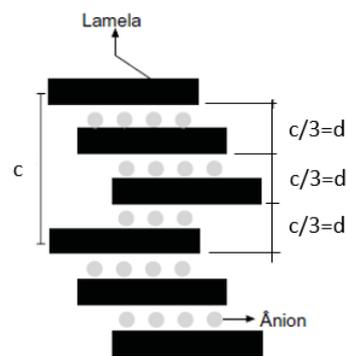


FIGURA 27 – Desenho esquemático representando a simetria do tipo romboédrica para o HDL-BTA. (FONTE: adaptado de CREPALDI *et al*, 1998)

O desenho esquemático apresentado na Figura 27 identifica a sequência de empilhamento para lamelas na simetria romboédrica. O espaçamento basal, “d”, foi determinado utilizando a Equação de Bragg, apresentada na sequência (BUCHHEIT *et al*, 2003):

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde: λ é o comprimento de onda dos raios X, $\text{CuK}\alpha = 0,1540 \text{ nm}$ e θ é o ângulo de difração de maior intensidade.

O pico de difração de maior intensidade, (003), para o nanocontendor HDL-BTA foi de $2\theta = 9,03^\circ$ e substituindo-se na Equação de Bragg, o valor do espaçamento basal

encontrado é foi de 0,978 nm. O espaçamento interlamelar foi determinado subtraindo-se o valor encontrado para o espaçamento basal do HDL-BTA, da espessura da camada de hidróxidos formada por Zn/Al, considerada 0,477 nm (BUCHHEIT *et al*, 2003). Desta forma, a camada interlamelar correspondeu a 0,501 nm. No difratograma da amostra do HDL-BTA (Figura 26) foi possível verificar na região de 2θ entre 10° e 55° a formação de outros picos identificados na Figura 26 por (*). De acordo com os estudos realizados por Tedim e colaboradores, 2016, a intercalação dos ânions BTA pode resultar na substituição dos nitratos por hidroxilas e uma decomposição parcial do HDL precursor, seguida pela formação de fases à base de óxidos/ hidróxidos de zinco, explicando assim a presença desses outros picos (*). Por fim, observou-se que a troca iônica entre NO_3^- e BTA^- não causou alteração na reflexão (110). Como o parâmetro “a” é função do tamanho e do raio dos cátions Al^{3+} e Zn^{2+} , sendo $a=2d_{(110)}=0,306$ nm, inferiu-se que a composição química das lamelas dos HDLs não foi alterada.

Em busca de evidenciar a ocorrência da troca iônica entre o inibidor de corrosão benzotriazol contido na camada interlamelar dos HDLs e os íons cloreto presentes na solução salina, foram realizadas análises de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis). Para isso, primeiramente preparou-se amostras com diferentes concentrações de benzotriazol em solução salina de NaCl 3,5% e estas foram analisadas por Espectrometria de UV-Vis na faixa de comprimento de onda de 225 a 325 nm, verificando-se a maior intensidade de absorbância em 259 nm. A partir desses resultados foi obtida a curva analítica de Absorbância *versus* Concentração, apresentada na Figura 28.

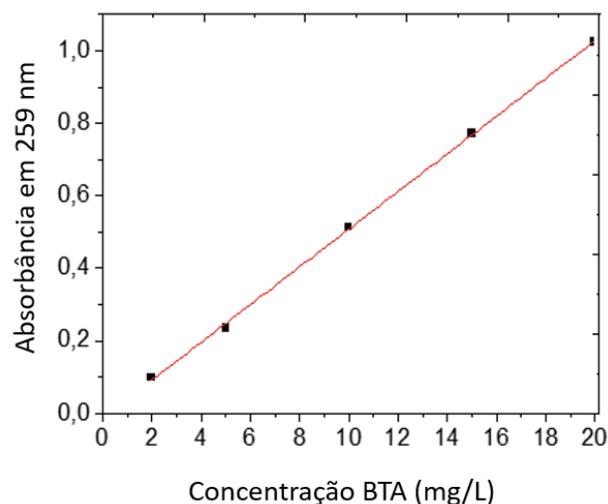


FIGURA 28 – Curva analítica de Absorbância para o comprimento de onda de 259 nm em função da Concentração do inibidor de corrosão benzotriazol em solução aquosa de NaCl 3,5%.

A partir do método matemático de regressão linear encontrou-se a equação da reta para a curva analítica apresentada na Figura 28, sendo:

$$A = -0,01232 + 0,05201C \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde A é a absorvância e C corresponde à concentração. A equação obtida apresenta coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,99954.

Conhecendo-se a maior intensidade de absorvância para o benzotriazol, o sobrenadante das alíquotas da solução de HDL-BTA **pasta úmida** em NaCl (3,5%), retiradas durante 6 h de teste, foram analisadas por espectroscopia de UV-Vis na faixa de comprimento de onda de 259 nm. Os valores de absorvância medidos foram então substituídos na Equação 9, para se obter a concentração de benzotriazol presente na solução salina. Na Figura 29 apresenta-se no gráfico a concentração de BTA em função do tempo de imersão do HDL-BTA em solução salina.

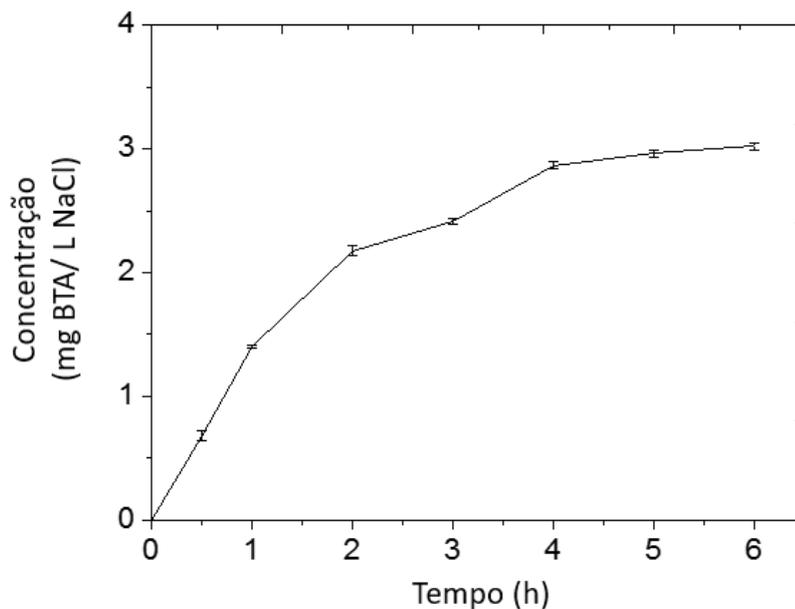


FIGURA 29 –Concentração do inibidor de corrosão benzotriazol em solução aquosa de NaCl 3,5% em função do tempo de exposição.

Os dados apresentados na Figura 29 revelam que a liberação do inibidor de corrosão benzotriazol quando em contato com eletrólito corrosivo inicia já na primeira medida realizada após 30 minutos de exposição dos HDL-BTA ao meio corrosivo, evidenciando a presença do inibidor nos HDLs. Com isso também se confirmou a função de troca iônica do nanocontentor, pois se os ânions de BTA estão sendo liberados, os íons cloreto devem estar sendo absorvidos para a estabilização da carga iônica dos HDLs.

De acordo com o fornecedor dos HDL-BTA, *Smallmatek*®, a % em massa do inibidor BTA inserida no nanocontentor é de 25%, dado obtido pela técnica de Cromatografia de Líquidos (HPLA). Assim, estima-se que a solução de NaCl (3,5%) com a adição de 168,7 mg de HDL-BTA para análise em UV-Vis, contenha aproximadamente 42,2 mg do inibidor de corrosão BTA. Nota-se no gráfico de *Concentração x Tempo*, Figura 29, que nas primeiras horas de imersão dos HDLs em solução salina, a concentração do inibidor BTA aumentou gradativamente atingindo em 6 h de teste o máximo de 3,02 mg de BTA/L de solução de NaCl. Até a 6ª h de análise estimou-se, com base na concentração inicial, que 36,75% do BTA intercalado tenha sido liberado através do processo de troca iônica realizado pelos HDLs,

A resposta ativa de troca iônica realizada pelos HDLs já nas primeiras horas de exposição ao meio agressivo é atrativa para a adição dos HDL-BTA em revestimentos orgânicos, haja visto que o aprisionamento dos cloretos antes que atinjam o substrato metálico e conseqüentemente a liberação do inibidor de corrosão, pode assumir um papel importante em retardar os fenômenos relacionados à corrosão.

6.2 Avaliação superficial dos revestimentos com e sem adição de HDL-BTA

6.2.1 Avaliação de fineza dos revestimentos

O grau de fineza para as amostras **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** foi analisado para avaliar a dispersão dos nanocontentores HDL-BTA no *primer* epóxi fosfato de zinco. As amostras estudadas foram estendidas no aparelho grindômetro e os resultados estão apresentados na Figura 30.

Nas imagens apresentadas na Figura 30, a linha tracejada indica a medida da fineza referente a cada amostra, sendo: 30 µm para **PEFZ**, 50 µm para **PEFZ-PU** e 95 µm para **PEFZ-PS**. Para as amostras **PEFZ** e **PEFZ-PU**, Figura 30 (a) e (b), respectivamente, os valores de fineza obtidos estão de acordo com a norma PETROBRAS N-2630, na qual a recomendação é para valor de fineza de no máximo 50 µm.

Para a amostra **PEFZ-PS**, a partir do resultado obtido de 95 µm e da análise visual, Figura 30 (c), concluiu-se que a adição dos HDL-BTA **pasta seca** formam aglomerados no filme. Assim, somente o processo de homogeneização mecânica não foi suficiente para evitar a formação desses aglomerados, que possivelmente pode ser eliminada a partir do

processo de moagem da tinta em moinho do tipo vertical, no entanto, por ser um processo robusto optou-se por não realizá-lo evitando interferir nas propriedades dos HDLs.

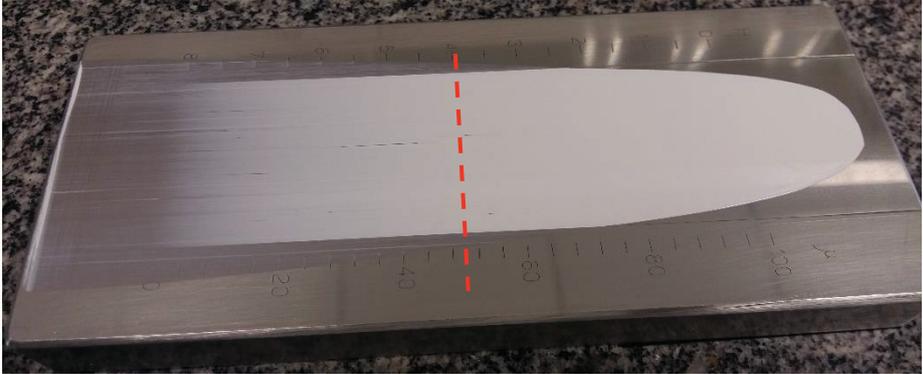
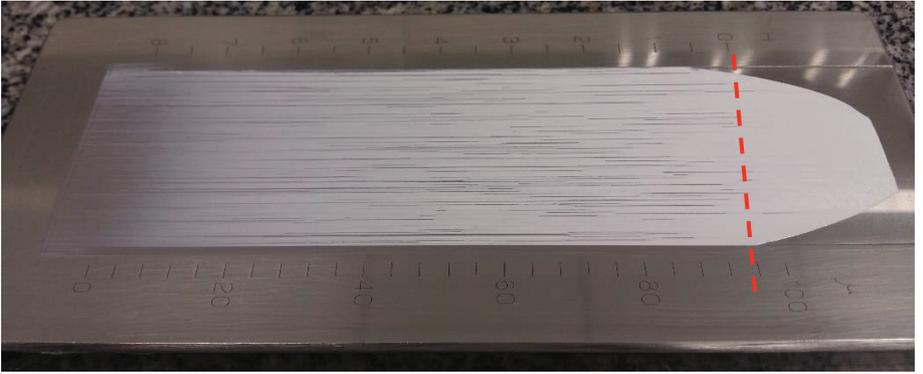
Amostra	Avaliação da Fineza
PEFZ (a)	
PEFZ-PU (b)	
PEFZ-PS (c)	

FIGURA 30 – Avaliação do grau de fineza para as amostras PEFZ (a), PEFZ-PU (b) e PEFZ-PS (c), nas quais a linha tracejada indica a medida da fineza referente a cada uma.

6.2.2 Avaliação da aplicação dos revestimentos em aço carbono AISI 1020

Para a preparação dos substratos conforme as exigências da norma PETROBRAS N-2630, as chapas de aço carbono AISI 1020 foram submetidas ao processo de jateamento abrasivo com granalhas de aço. Após o jateamento, o perfil de rugosidade das

chapas foi medido obtendo-se média de 60,0 μm , estando de acordo ao requerido pela norma, que delimita a rugosidade média entre 30,0 μm e 70,0 μm .

Sobre os substratos de aço carbono jateados foram aplicados os revestimentos de estudo com e sem adição de HDL-BTA. Na Figura 31 estão apresentados os revestimentos *Primer* Epóxi Fosfato de Zinco com adição dos nanocontentores HDL-BTA **pasta úmida** (a) e *Primer* Epóxi Fosfato de Zinco com adição dos nanocontentores HDL-BTA **pasta seca** (b).

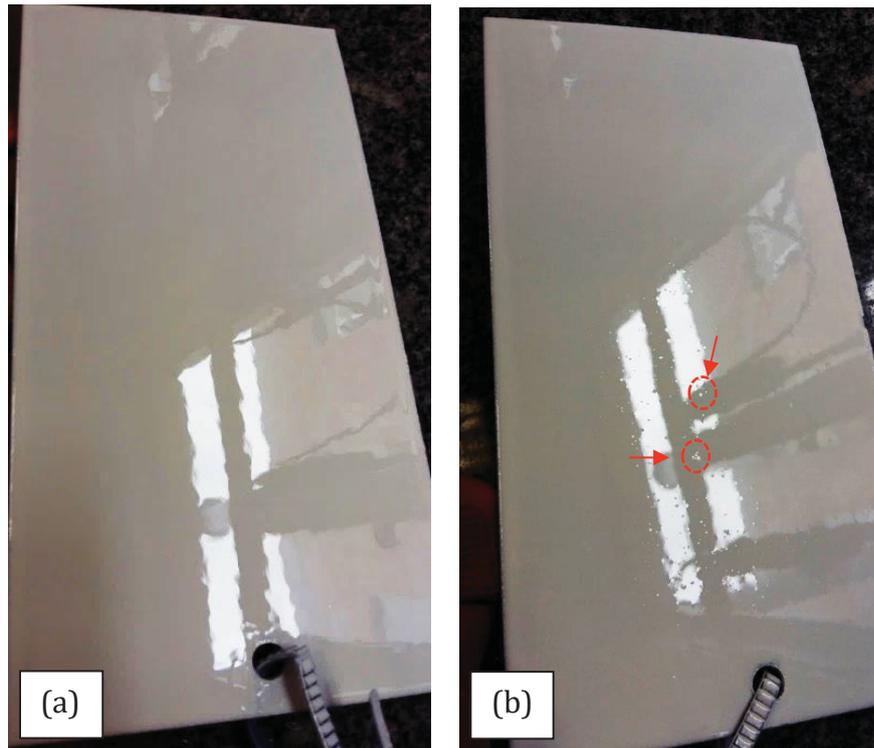


FIGURA 31 – Amostra de aço carbono AISI 1020 recoberto com Primer Epóxi Fosfato de Zinco com adição dos nanocontentores forma **pasta úmida** (a) e Primer Epóxi Fosfato de Zinco com adição dos nanocontentores forma **pasta seca** (b), na qual as setas indicam a formação de aglomerados.

Na amostra com a adição dos HDL-BTA na forma de **pasta úmida (PEFZ-PU)**, Figura 31 (a), não foi identificado por verificação visual a formação de aglomerados. A adição em **pasta úmida** facilitou o processo industrial, pois eliminou uma etapa de dispersão dos nanocontentores em pó na matriz do revestimento, requerendo apenas uma homogeneização simples para incorporá-los ao *primer*. Já para a adição dos HDL-BTA na forma de **pasta seca (PEFZ-PS)** é possível observar em destaque na imagem da Figura 31 (b), a presença de aglomerados formados pelos HDL-BTA que não foram completamente homogeneizados no **PEFZ-PS** pelo processo de dispersão como evidenciado também pela avaliação da fineza anteriormente apresentada.

Após a secagem completa dos revestimentos a espessura foi medida e apresenta-se na Tabela 4.

TABELA 4: Espessura dos revestimentos aplicados em aço AISI 1020 após processo de secagem ao ar.

Amostras	Média de espessura seca (μm)
PEFZ: Primer epóxi fosfato de zinco	296 \pm 5
PEFZ - PU: Primer epóxi fosfato de zinco com adição de 5 % (m/m) de pasta úmida	288 \pm 5
PEFZ - PS: Primer epóxi fosfato de zinco com adição de 5 % (m/m) de pasta seca	298 \pm 5

A média da espessura dos revestimentos aplicados, apresentadas na Tabela 4, está de acordo com a requerida pela norma PETROBRAS N-2630, que é de 280,0 μm – 320,0 μm . A princípio, com uma espessura média de 294 μm , os revestimentos devem se comportar como uma eficiente barreira protetiva para o substrato metálico de aço carbono. Em revestimentos sem falhas e ainda não danificados expostos ao meio corrosivo, a alta espessura retarda o contato dos eletrólitos corrosivos com o substrato, aumentando o tempo de vida útil do revestimento (MAHAJANAM, 2006).

6.3 Sistemas sem revestimento: Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 sem revestimento imerso em solução salina NaCl 3,5 % com e sem adição de HDL-BTA na forma pasta úmida

Para analisar o comportamento eletroquímico do processo de corrosão do aço carbono AISI 1020 **sem revestimento (SR)**, quando imerso em solução salina de NaCl (3,5%), medidas de Potencial de Circuito Aberto (ECA) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas até e após o sistema atingir o equilíbrio (1h), respectivamente. Essas medidas também foram realizadas para o aço carbono **sem revestimento** imerso em solução salina NaCl 3,5% contendo 5% em massa de **HDL-BTA pasta úmida (SR-PU)**. As análises foram realizadas somente para essa forma do nanocontendor, a fim de favorecer a homogeneização e evitar a decantação característica dos HDL-BTA na forma de **pasta seca**.

Na Figura 32 está apresentado o perfil do potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras de aço carbono **sem revestimento SR** e **SR-PU**. De acordo com alguns autores, o potencial de circuito aberto é uma análise simples para entender o

fenômeno eletroquímico correspondente à dinâmica de troca iônica dos hidróxidos duplos lamelares (RAMEZANZADEH *et al*, 2017).

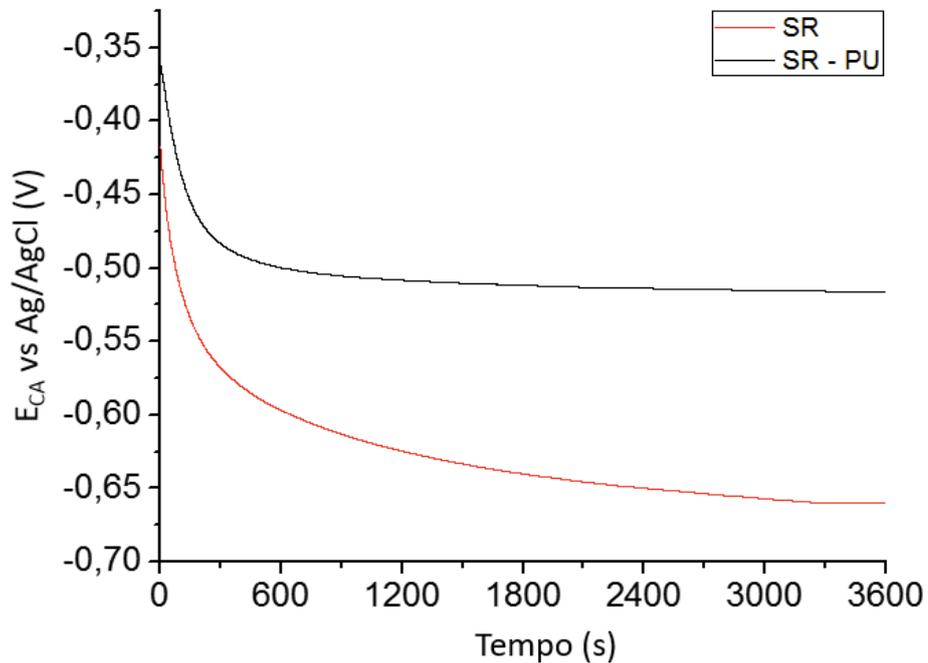
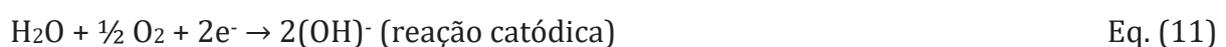


FIGURA 32 – Curva do Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) para as amostras de aço carbono AISI 1020 **sem revestimento** imerso em solução de NaCl (3,5%) (**SR**) e solução de NaCl 3,5% contendo HDL-BTA **pasta úmida** (**SR-PU**). Eletrodo de referência Ag/ AgCl.

O perfil mostrado na Figura 32 para a amostra **sem revestimento SR** apresentou diminuição no potencial de corrosão mais acentuada nos primeiros 500 segundos de imersão do aço ao meio salino, passando de -0,430 V para -0,600 V. Esse comportamento ocorreu como resultado da adsorção dos íons cloreto na superfície do metal (SAKER *et al*, 2015). O valor do potencial de equilíbrio obtido após a amostra atingir o estado estacionário foi de -0,650 V, indicando tendência termodinâmica ao processo de dissolução do aço de baixa liga.

Após o aço carbono ser exposto à solução de NaCl, o processo de corrosão (dissolução) do ferro inicia e se desenvolve de acordo com as semi reações eletroquímicas representadas a seguir (ROBERGE, 1999):



Antes da camada de “ferrugem” se formar, os íons cloreto são facilmente adsorvidos na superfície metálica acelerando a dissolução do ferro e desta forma

facilitam a corrosão do aço carbono. A reação anódica (Eq.10) é induzida pelos íons cloreto para formar $[\text{FeCl}_2]$, o qual é hidrolisado formando $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ conforme apresentado nas equações 12 e 13, respectivamente (HU *et al*, 2014).



A formação de hidróxido ferroso $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ compõe a camada através da qual o gás O_2 irá se difundir, sua coloração é normalmente verde a verde escuro.

Na superfície do filme formado, o oxigênio dissolvido converte o hidróxido ferroso $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ em hidróxido férrico $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, de acordo com a seguinte reação:



O hidróxido férrico possui uma coloração laranja a marrom avermelhado, forma mais conhecida da ferrugem e a solução saturada deste composto possui pH próximo ao neutro (ROBERGE, 1999).

Na presença dos nanocontentores HDL-BTA **pasta úmida (SR-PU)** em solução salina, a queda de potencial termodinâmico, característica no período inicial de imersão foi menor em relação à amostra **SR**, conforme verificado na Figura 32. A adição dos HDLs manteve o potencial menos negativo, e após estabelecido o equilíbrio, o valor obtido foi - 0,521 V. O valor de potencial termodinâmico de estado estacionário menos negativo para a amostra na presença dos nanocontentores, sugere que as reações anódicas do aço carbono exposto aos íons Cl^- foram afetadas tornando o processo de oxidação mais lento. O valor de E_{CA} obtido indicou que a adição dos HDL- BTA pode diminuir a dissolução do aço carbono, mas não foi suficiente para prevenir que esse processo ocorresse, já que foi ainda muito negativo.

Para estudar a ação anticorrosiva dos nanocontentores, por meio dos parâmetros elétricos, quando em contato direto com o meio corrosivo, a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi realizada. Os espectros obtidos para o aço carbono **sem revestimento** imerso em solução salina NaCl (3,5%) na presença e na ausência de **HDL-BTA pasta úmida** estão apresentados na Figura 33 em diagramas de Nyquist, ou também chamado Plano Complexo.

As medidas foram realizadas em tempos de imersão superiores à 1 h, para garantir o estado estacionário em condições de circuito aberto, mas também com atenção aos produtos da corrosão formados na superfície e uma possível decantação dos HDL-BTA, em função do eletrodo de trabalho estar disposto horizontalmente, que poderiam influenciar nas medidas elétricas.

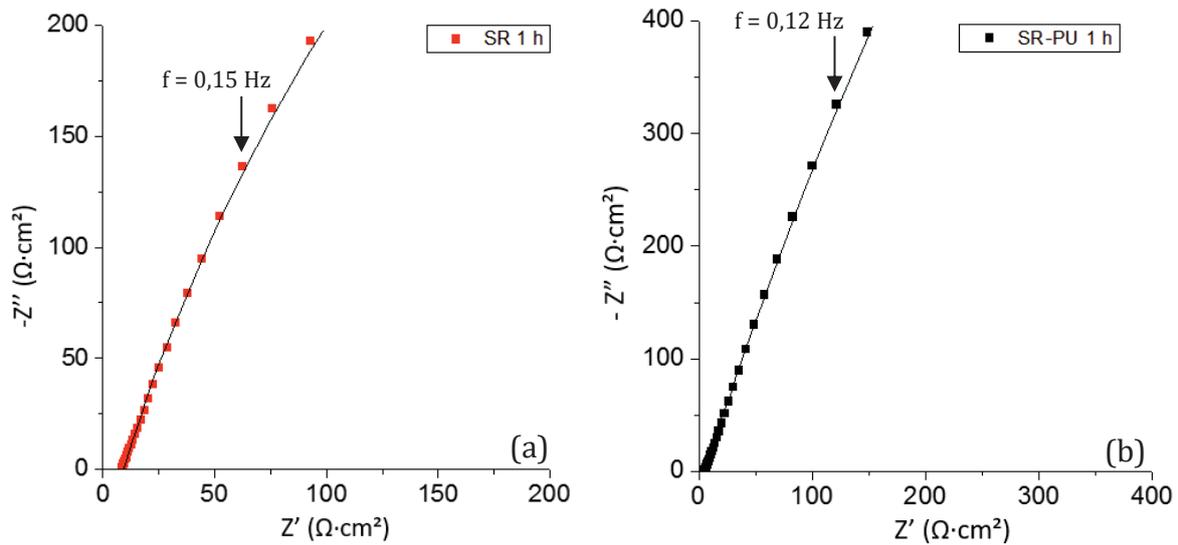


FIGURA 33 – Espectros de EIE: Representação de Nyquist para aço carbono AISI 1020 **sem revestimento** imerso em solução aquosa NaCl (3,5%) (a) e solução aquosa NaCl (3,5%) contendo **HDL-BTA pasta úmida (SR-PU)** (b) após 1 hora de imersão. Potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm². Eletrodo de referência Ag/AgCl.

Nos diagramas de Nyquist, Figura 33 (a) e (b), o eixo da abcissa corresponde à componente real da impedância (Z'), o eixo das ordenadas, à componente imaginária ($-Z''$), onde a frequência está implícita. Neste diagrama pode-se analisar o comportamento resistivo e/ou capacitivo do sistema eletroquímico em estudo, além de obter a magnitude das resistências do revestimento superficial e por fim, correlacionar à sua resistência à corrosão. A resistência da solução é definida na região de altas frequências, ou seja, à esquerda no eixo Z' e a resistência de polarização à direita do eixo Z' . Já a capacitância é definida em frequências intermediárias.

Para as amostras de aço carbono AISI 1020 **sem revestimento, SR e SR-PU**, apresentadas na Figura 33 (a) e (b), respectivamente, verificou-se que houve o desvio de uma forma circular, que pode ser atribuído à rugosidade e à não homogeneidade da superfície (SHIHAB *et al*, 2016).

O circuito equivalente proposto para as amostras estudadas **SR** e **SR-PU** foi o de Randles apresentado na Figura 34. Esse circuito é bastante comum para metais sem revestimento, no qual R_s representa a resistência da solução, R_p a resistência de polarização ou transferência de carga e C_{DL} a capacitância de dupla camada.

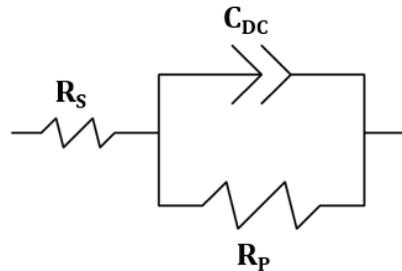


FIGURA 34 – Representação esquemática para o circuito elétrico equivalente para os sistemas de aço carbono AISI 1020 sem revestimento orgânico imerso em solução salina.

Os valores obtidos para os parâmetros elétricos apresentados na Figura 34 estão na Tabela 5.

TABELA 5: Valores para os parâmetros elétricos estudados, obtidos por meio do Diagrama de Nyquist e do *fitting* dos dados de EIE no *software NOVA 1.11* para as amostras de aço carbono AISI 1020 sem revestimento após 1 h de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%) com (**SR-PU**) e sem (**SR**) HDL-BTA pasta úmida.

Amostra	Tempo de imersão	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{DC} (F/cm^2)
SR	1 h	8,50	1,58	$1,0 \cdot 10^{-3}$
SR-PU	1 h	5,03	6,95	$2,3 \cdot 10^{-4}$

*erro: 0,2%

A resistência da solução (R_s) é a resistência do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Essa resistência não depende somente da resistividade do eletrólito (concentração iônica, tipo de íons e temperatura), mas também depende da geometria da área na qual a corrente que é carregada (RAMEZANZADEH *et al*, 2017). A resistência da solução (R_s) para a amostra de aço carbono AISI 1020 **sem revestimento (SR)** imerso em solução aquosa de NaCl (3,5%) apresentou valor de $8,50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (SHIHAB *et al*, 2016). Esse resultado foi obtido no Diagrama de Nyquist (Figura 33), pela intercepção do arco no eixo real (Z') para o valor de frequência máxima, extremo esquerdo do semicírculo. Comparativamente, o valor obtido da mesma forma para a resistência da solução da amostra **SR-PU** foi menor, $5,03 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Essa redução pode estar relacionada a uma mudança na concentração iônica, ou seja, os íons Cl^- podem estar

sendo capturados pelos nanocontentores, diminuindo a concentração de íons na solução acarretando assim a diminuição da resistência da solução.

Quanto aos valores de resistência de polarização (R_p), estes foram obtidos por meio da extrapolação dos dados ao eixo real (Z') para o valor de frequência mínima, extremo direito do diagrama. Como esperado para metais sem revestimento, devido aos baixos valores do potencial termodinâmico do estado estacionário, a resistência de polarização (R_p) das amostras de aço carbono sem revestimento **SR** e **SR-PU** foi de apenas $1,58 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ e $6,95 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivamente. Nota-se que para a amostra de aço carbono imersa em solução salina contendo HDL-BTA na forma de **pasta úmida** a R_p foi, praticamente, 4,5 vezes maior em relação ao valor obtido para amostra de aço imersa em solução salina sem adição de nanocontentores.

Conforme verificado pela técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), o inibidor de corrosão benzotriazol é liberado pelos HDL-BTA **pasta úmida** no processo de troca iônica já na primeira hora de imersão em solução de NaCl (3,5%). Assim, supõem-se que os ânions de benzotriazol liberados possam estar formando uma camada de proteção no substrato metálico, explicando o maior valor encontrado para a resistência de polarização da amostra **SR-PU**.

Os valores obtidos para a resistência de polarização foram utilizados para calcular a porcentagem da eficiência (E) do inibidor utilizando-se a Equação 15 (HANG *et al*, 2012):

$$E (\%) = \frac{(R_p)_0 - (R_p)}{(R_p)_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde $(R_p)_0$ e (R_p) representam a resistência de polarização na presença e na ausência do inibidor de corrosão, respectivamente. Desta forma, para a concentração de 5,0 g HDL-BTA/ L de solução a eficiência do inibidor foi em torno de 77%, o que representa uma excelente eficiência no processo de proteção contra a corrosão, em respostas imediatas.

Os valores de capacitância para as amostras foram obtidos através do *fitting* realizado pelo *software* NOVA 1.11. Analisando os dados de capacitância de dupla camada (C_{DC}) verificou-se que a amostra **SR-PU** apresentou menor valor, referindo-se ao menor acúmulo de cargas na interface metal/ eletrólito. Esse comportamento também pode

estar relacionado ao aprisionamento dos íons cloreto pelos nanocontenores HDLs (GOPI, 2014).

Com base nos resultados obtidos pode-se inferir que os HDL-BTA possivelmente estão realizando o processo de troca iônica, liberando os ânions do inibidor de corrosão benzotriazol e recolhendo os íons cloreto presentes na solução salina, para assim compensar a carga de suas lamelas. Quando em solução salina de NaCl 3,5%, o inibidor BTA provavelmente se adsorve sobre a superfície do aço por meio do compartilhamento dos pares de elétrons não ligantes do heteroátomo nitrogênio (CAO *et al*, 2002).

No entanto, verificou-se nas imagens apresentadas na Figura 35 após 7 dias de imersão do aço carbono AISI 1020 nas soluções salinas com e sem adição dos HDL-BTA, que o processo de corrosão se desenvolveu, mesmo na presença dos nanocontenores, devido a agressividade do meio. Assim, apenas a utilização dos nanocontenores não foi suficiente para proteger o substrato do processo de corrosão por longos períodos, sendo necessário também a presença de uma proteção de barreira como os revestimentos orgânicos.

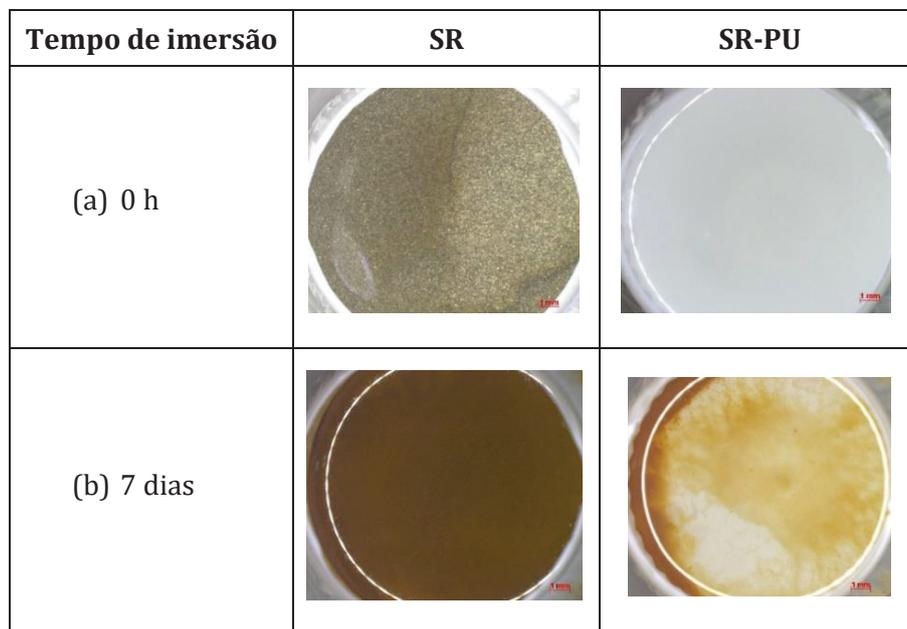


FIGURA 35 – Acompanhamento visual do avanço da corrosão em 0 h (a) e após 7 dias (b) de imersão para as amostras de aço carbono AISI 1020 **sem revestimento** imerso em solução de NaCl (3,5%) (SR) e solução de NaCl 3,5% contendo HDL-BZT **pasta úmida** (SR-PU).

6.4 Sistemas com revestimento: sem defeito superficial

6.4.1 Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 recoberto com revestimento comercial contendo HDL-BTA, na forma pasta úmida ou pasta seca, imerso em solução salina NaCl 3,5% até 24 h.

Com intuito de avaliar a proteção do aço carbono AISI 1020, recoberto com revestimento orgânico *Primer* Epóxi Fosfato de Zinco (PETROBRAS N-2630) com adição dos HDL-BTA na forma de **pasta úmida** ou **pasta seca**, foram realizadas análises eletroquímicas pelas técnicas de Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para o estudo do processo de proteção contra corrosão. As amostras com a adição dos nanocontentores e o seu padrão para comparação estão identificadas a seguir:

PEFZ: Primer epóxi fosfato de zinco – Padrão (PETROBRAS N-2630)

PEFZ-PU: Primer epóxi fosfato de zinco com adição de 5% (m/m) de pasta úmida

PEFZ-PS: Primer epóxi fosfato de zinco com adição de 5% (m/m) de pasta seca

Na Figura 36 está apresentada a curva de estabilização do potencial de circuito aberto para as amostras revestidas **PEFZ**, **PEFZ-PU**, **PEFZ-PS** e para a amostra de aço sem revestimento **SR**, imersas em solução aquosa de NaCl 3,5%. Essas medidas foram realizadas em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl até se atingir o estado estacionário.

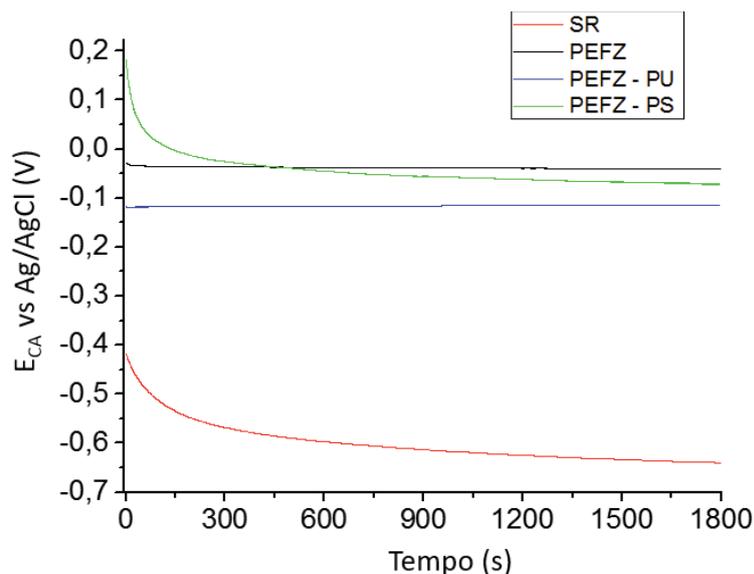


FIGURA 36 – Curva do Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) para as amostras de aço carbono AISI 1020 recoberto com os revestimentos **PEFZ**, **PEFZ-PU**, **PEFZ-PS** e sem revestimento **SR**, imersos em solução de NaCl (3,5%). Eletrodo de referência Ag/AgCl.

A partir dos valores obtidos pela técnica de potencial de circuito aberto foi possível verificar na Figura 36, que os substratos de aço carbono recobertos com revestimento **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** apresentaram potenciais mais nobres em comparação com o valor de potencial de circuito aberto obtido para o aço sem revestimento, **SR**. Ao se revestir o substrato metálico, a tendência ao processo de corrosão diminuiu significativamente devido à proteção física que os revestimentos apresentam, chamada de proteção por barreira.

Ainda, pelos perfis apresentados na Figura 36, após as amostras revestidas atingirem o estado estacionário, o potencial de equilíbrio obtido foi - 0,114 V para **PEFZ-PU**, - 0,099 V para **PEFZ-PS** e - 0,044 V para **PEFZ**. Essa variação indicou que inicialmente essas amostras podem apresentar tendência termodinâmica semelhante ao processo de proteção contra a corrosão. Após 24 h de imersão o valor do potencial de equilíbrio manteve-se em - 0,044 V para **PEFZ** e reduziu para - 0,106 V e - 0,157 V para as amostras **PEFZ-PS** e **PEFZ-PU**, respectivamente, indicando uma estabilidade termodinâmica dos revestimentos.

Os dados de EIE obtidos para as amostras **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** após 1 h e 24 h de imersão em solução salina estão apresentados na Figura 37 em diagramas de Nyquist.

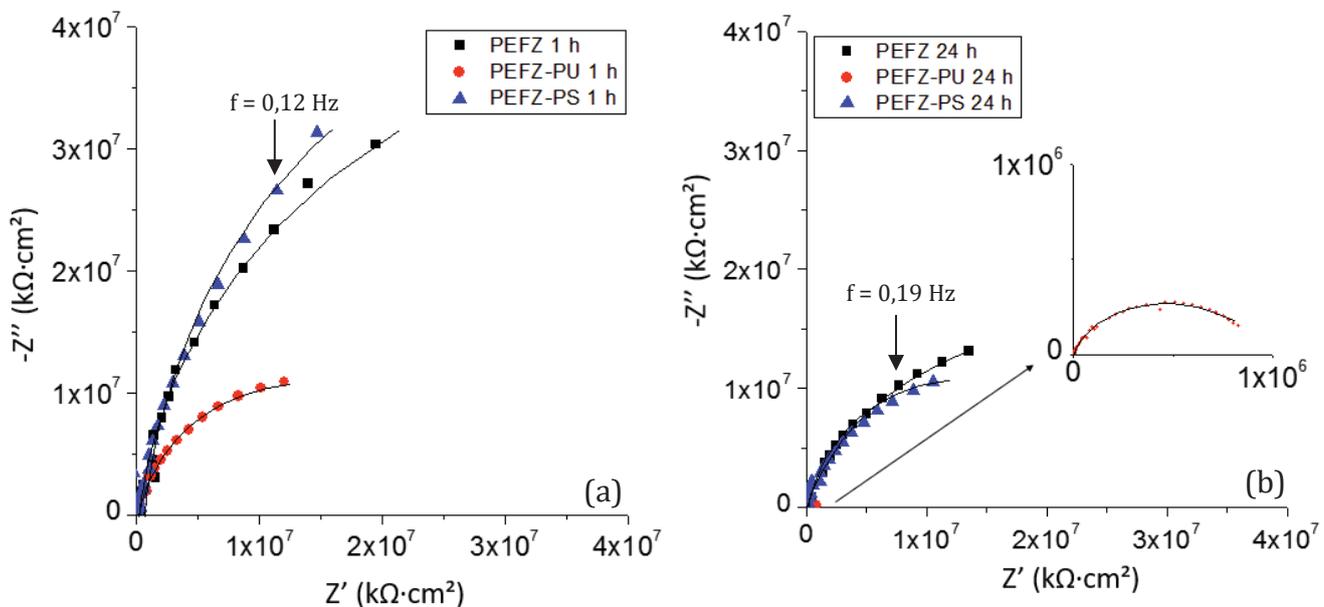


FIGURA 37 – Espectros de EIE: Representação de Nyquist para o aço carbono revestido com **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** após 1 h (a) e 24 h (b) de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm². Eletrodo de referência Ag/AgCl.

Observou-se pelo plano complexo apresentado na Figura 37, a tendência à formação de um semicírculo no diagrama de Nyquist para as amostras **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** no tempo inicial (a) e após 24 h de imersão (b), caracterizando apenas uma constante do tempo, ou seja, apenas um processo cinético está sendo detectado. Com a extrapolação do semicírculo ao eixo da impedância real, notou-se uma diminuição no diâmetro do semicírculo para as três amostras após 24 h de imersão, possivelmente devido à permeação dos eletrólitos no revestimento. A aplicação de revestimentos orgânicos a base de resina epóxi é muito utilizada na proteção contra corrosão, principalmente devido à sua alta capacidade de aderência em superfícies metálicas e sua baixa porosidade. No entanto sabe-se que os revestimentos são permeáveis à água, oxigênio e eletrólitos, em maior ou menor grau, e a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é capaz de detectar essa permeação de eletrólitos mesmo nas primeiras horas de imersão (FORSGREN, 2006).

Antes da imersão em solução aquosa de NaCl 3,5%, revestimentos com excelentes propriedades de barreira estão fortemente aderidos ao substrato metálico, se comportando como um capacitor puro e nesse estágio, o revestimento pode apresentar alta resistência sendo superior a $10^7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Ao entrar em contato com a solução, os eletrólitos permeiam gradativamente o revestimento, diminuindo assim sua resistência. O circuito equivalente proposto para o *fitting* de dados, após curtos tempos de imersão, para os revestimentos intactos está apresentado na Figura 38 (MAHAJANAM, 2006).

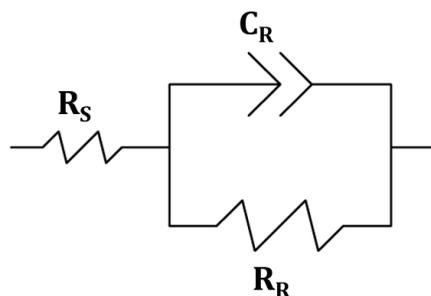


FIGURA 38 – Representação esquemática do circuito elétrico equivalente proposto para o *fitting* de dados dos sistemas de aço carbono AISI 1020 com revestimento orgânico nas primeiras 24 horas de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%).

O modelo de circuito equivalente simples $R(RC)$ é comumente utilizado para representar sistemas com uma constante do tempo. Na Figura 38, R_s representa a resistência da solução, R_R a resistência do revestimento e C_R a capacitância do

revestimento (RAMEZANZADEH *et al*, 2016). Na Tabela 6 apresentam-se os valores para R_S e R_P obtidos no *software NOVA 1.11* a partir do *fitting* dos dados de EIE.

A resistência da solução (R_S), $8,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, foi obtida a partir dos dados de EIE da amostra sem revestimento (**SR**) imersa em solução aquosa de NaCl (3,5%) estudada no tópico 6.3 e fixada para o *fitting* dos dados de EIE das amostras com revestimento **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS**.

TABELA 6: Resultados dos parâmetros eletroquímicos obtidos após *fitting* dos dados de EIE para as amostras de aço carbono revestido com **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** após 1 h e 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%).

Amostra	Tempo de exposição	R_R ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_R (F/cm^2)
PEFZ	1 h	$8,02 \cdot 10^7$	$1,55 \cdot 10^{-11}$
	24 h	$3,99 \cdot 10^7$	$4,98 \cdot 10^{-11}$
PEFZ-PU	1 h	$2,13 \cdot 10^7$	$5,47 \cdot 10^{-11}$
	24 h	$9,32 \cdot 10^5$	$1,78 \cdot 10^{-10}$
PEFZ-PS	1 h	$1,55 \cdot 10^8$	$1,09 \cdot 10^{-11}$
	24 h	$3,19 \cdot 10^7$	$4,03 \cdot 10^{-11}$

*erro: 0,2%

É possível verificar pelos valores obtidos apresentados na Tabela 6, que as amostras revestidas estudadas **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** apresentaram alta resistência de revestimento (R_R) na primeira hora de imersão, com magnitude na ordem de $10^7 - 10^8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Dentre essas amostras, o *primer* com adição de HDL-BTA **pasta seca** apresentou maior valor para R_R , $1,55 \cdot 10^8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Esse resultado provavelmente é devido aos aglomerados formados pelos HDL-BTA **pasta seca** quando adicionados ao revestimento, e também à morfologia achatada (*plate like*) característica dos HDLs verificada a partir das técnicas de microscopia. Os aglomerados podem dificultar a permeação dos eletrólitos corrosivos através do revestimento **PEFZ-PS**, atuando no início da imersão como barreira física adicional.

Após 24 h de imersão, a resistência dos revestimentos decresceu em função da permeação dos eletrólitos, sendo o decréscimo mais acentuado para a amostra com adição de HDL-BTA **pasta úmida**, passando de $2,13 \cdot 10^7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ para $9,32 \cdot 10^5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Essa redução em duas ordens de magnitude juntamente com o menor potencial termodinâmico de estado estacionário dentre as amostras estudadas, - 0,157 V, indica

que possivelmente o *primer* com adição de **pasta úmida** pode apresentar maior tendência termodinâmica e agora também cinética ao processo de corrosão.

Os dados de EIE para as amostras **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** após 1 hora e 24 h de imersão em solução salina também estão apresentados em diagramas do tipo Bode-Fase e Bode-Módulo nas Figuras 39 e 40, respectivamente.

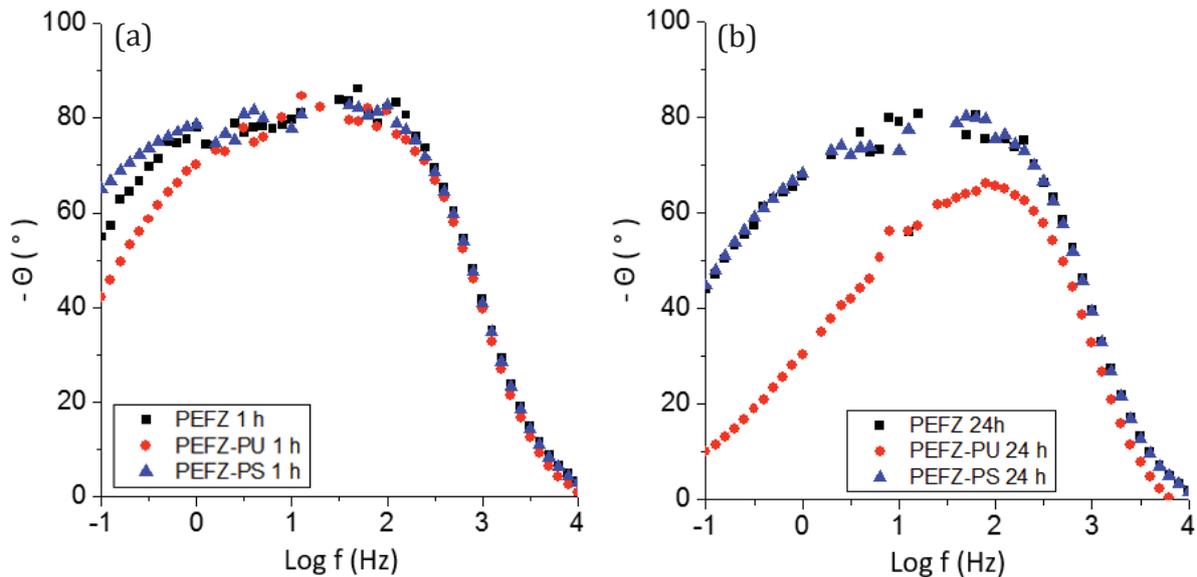


FIGURA 39 – Espectros de EIE: Representação de Bode-Fase para aço carbono revestido com **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** após 1 h (a) e 24 h (b) de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm². Eletrodo de referência Ag/AgCl.

A partir do espectro de Bode de $-\theta$ em função de $\text{Log } f$ foram obtidos os ângulos de fase máximos na região de média frequência, característicos da capacitância do sistema. Na Figura 39 (a) observou-se que os revestimentos estudados apresentaram, na faixa de média frequência, ângulo de fase similares e próximos a -80° , apresentando um indicativo de alta proteção do substrato por barreira. No entanto, após 24 h de imersão em meio salino, Figura 39 (b), o máximo valor do ângulo de fase para a amostra **PEFZ-PU** diminuiu para -65° , enquanto o máximo valor do ângulo de fase para as amostras **PEFZ** e **PEFZ-PS** diminuiu para, aproximadamente, -75° indicando maior proteção por barreira para esses revestimentos. O aumento dos valores de capacitância do revestimento (C_R) está diretamente relacionado à absorção de solução aquosa. Devido à hidrofiliabilidade da resina epóxi, revestimentos com essa matriz podem absorver uma grande quantidade de água. O aumento da C_R é regido pelas seguintes propriedades físicas e químicas apresentadas na Equação 16 (HOSSEINI *et al*, 2011).

$$C_R = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{t} \quad \text{Eq.(16)}$$

Onde ε é a constante dielétrica relativa do revestimento; ε_0 a constante dielétrica no vácuo $8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm²; A corresponde a área da superfície imersa e t a espessura do revestimento.

Como a maioria dos revestimentos possuem espessura relativamente alta, sua capacitância tende a ser baixa e aumentar como resultado à permeação da água, uma vez que as moléculas de água apresentam constante dielétrica maior em relação à constante dielétrica do revestimento (HOSSEINI *et al*, 2011).

Os resultados apresentados na Tabela 6 para a capacitância do revestimento, indicaram que a absorção da solução aquosa após 24 h de imersão foi menos acentuada para os revestimentos **PEFZ-PS**, seguido do revestimento **PEFZ** e mais acentuada para o **PEFZ-PU**, comprovando a maior permeação dos eletrólitos nesse revestimento já evidenciada anteriormente pelo decréscimo na resistência do revestimento (R_R).

A partir dos diagramas de Bode-Módulo apresentados na Figura 40 (a) e (b) foi possível verificar o decaimento nos valores de $\text{Log } |Z|$ em baixa frequência ($\text{Log } f = -1$ Hz) após 24 h de imersão das amostras **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** em solução aquosa de NaCl (3,5%) possivelmente devido à permeação dos eletrólitos nesses revestimentos.

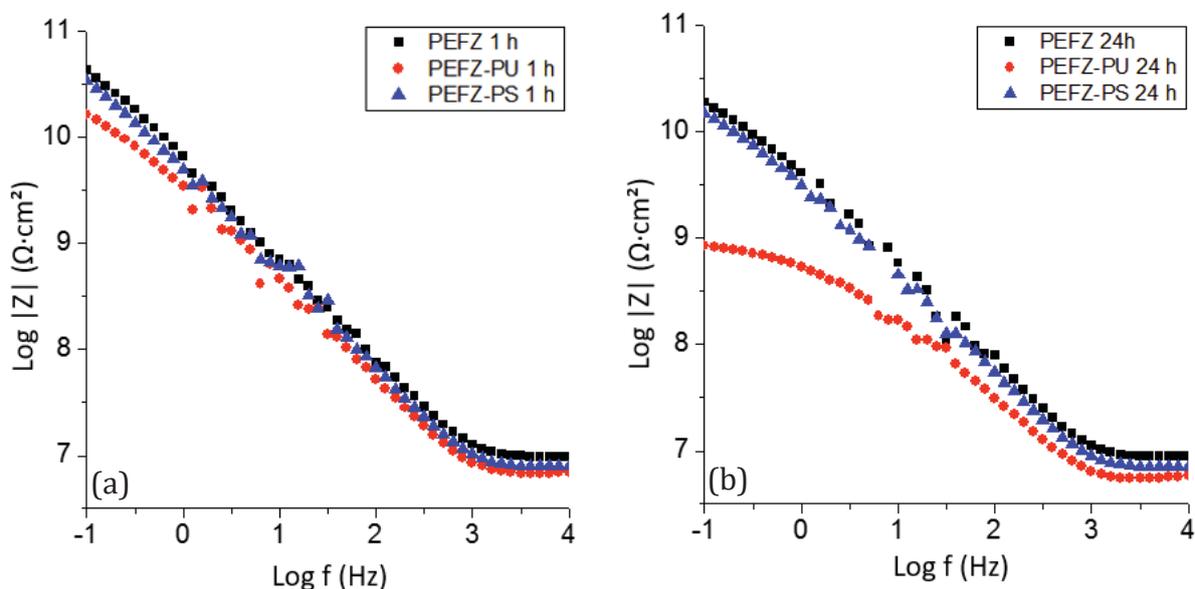


FIGURA 40 – Espectros de EIE: Representação de Bode-Módulo para aço carbono revestido com **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** após 1 h (a) e 24 h (b) de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho 17,35 cm². Eletrodo de referência Ag/AgCl.

A permeação dos eletrólitos também foi confirmada ao se observar a presença de oscilações em frequência entre 1 e 100 Hz ($0 \text{ Hz} < \text{Log } f < 2 \text{ Hz}$). Essa característica pode indicar possíveis interações dos eletrólitos com os próprios pigmentos da composição do *primer*. Estudos correlatos em revestimentos com matriz epoxídica verificaram a presença de oscilações na mesma faixa de frequência para as amostras aqui estudadas (FLÓREZ *et al*, 2012).

Por meio do espectro de Bode-Módulo (Figura 40) confirmou-se que os revestimentos **PEFZ** e **PEFZ-PS** apresentam boas propriedades anticorrosivas com valores de impedância superiores à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 24 h de imersão, indicando que nas primeiras 24 h de imersão, os revestimentos apresentaram baixo índice de porosidade e não apresentaram defeitos que exponham o metal. Já para o revestimento com **pasta úmida (PEFZ-PU)** o valor da impedância foi inferior à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando capacidade inferior de proteção contra corrosão do substrato metálico quando comparado aos demais revestimentos estudados, embora ainda suficientemente alta e protetiva (SCHULLY *et al*, 1993).

Por fim, pelas medidas eletroquímicas obtidas até 24 h de imersão das amostras **PEFZ**, **PEFZ-PU** e **PEFZ-PS** ao meio agressivo, pode-se supor uma alta resistência anticorrosiva em razão da proteção por barreira advinda principalmente da alta espessura desses revestimentos epoxídicos, média 294,0 μm . Neste período de análise não foi possível verificar a ação ativa do pigmento anticorrosivo fosfato de zinco ou a troca iônica nos nanocontentores HDL-BTA, visto que não houve aumento nas medidas da resistência do revestimento, R_R , ou redução nos valores da capacitância do revestimento, C_R .

Pelos dados apresentados na Tabela 6 observou-se que até 24 h de imersão, um aço revestido com *primer* comercial contendo HDL-BTA **pasta seca (PEFZ-PS)** foi tão protetivo quanto uma superfície de aço revestida com o mesmo *primer* comercial sem adição dos nanocontentores (**PEFZ**), ambos apresentaram valores muito próximos para R_R , na ordem de $10^7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, e para C_R , na ordem de $10^{-11} \text{ F}/\text{cm}^2$.

Já o revestimento com adição de **pasta úmida (PEFZ-PU)**, mesmo apresentando melhor aspecto visual final na aplicação, não indicou, comparativamente, resultados satisfatórios nas análises eletroquímicas. Supõem-se que esse comportamento seja devido à maior formação de poros no revestimento. Ao se aplicar o revestimento **PEFZ-PU** sobre as chapas de aço, inicia-se o processo de cura do filme, e com isso os

solventes que compõem a **pasta úmida**, xileno e propanol, evaporam. Com a evaporação desses solventes podem estar sendo formados espaços vazios, chamados poros, que aumentam a permeação dos eletrólitos no revestimento, diminuindo assim sua resistência contra corrosão. Além disso, essa composição tornou-se inviável para a comercialização pela empresa Smallmatek®, pois existem algumas restrições na legislação do transporte de produto inflamáveis em países europeus.

Em consequência das limitações constatadas na adição de HDL-BTA **pasta úmida** no revestimento, os demais ensaios para avaliação da adição dos HDL-BTA no revestimento *primer* epóxi fosfato de zinco foram realizados apenas para a forma **pasta seca** desses nanocontentores.

6.4.2 Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 recoberto com revestimento comercial contendo HDL-BTA, na forma pasta seca, imerso em solução salina NaCl 3,5% até 100 dias.

As avaliações eletroquímicas para as amostras **PEFZ** e **PEFZ-PS** foram realizadas até o 100º dia (2400 h) de imersão dos revestimentos no meio salino. Na Tabela 7, estão apresentados os valores das medidas de estabilização do Potencial de Circuito Aberto após 7, 15, 25, 50, 75 e 100 dias de imersão, em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, até se atingir o estado estacionário.

TABELA 7: Valores de Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) para as amostras de aço carbono AISI 1020 revestido com **PEFZ** e **PEFZ-PS** entre 7 dias e 100 dias de imersão em solução salina de NaCl 3,5%.

Tempo de imersão	Potencial de circuito aberto	
	PEFZ	PEFZ-PS
7 dias	- 0,068 V	- 0,069 V
15 dias	- 0,070 V	- 0,054 V
25 dias	- 0,070 V	- 0,049 V
50 dias	- 0,072 V	- 0,055 V
75 dias	- 0,062 V	- 0,042 V
100 dias	- 0,068 V	- 0,047 V

*erro: 0,2%

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7, observou-se que as amostras **PEFZ** e **PEFZ-PS** apresentaram valores próximos para o Potencial de Circuito Aberto,

indicando que esses revestimentos provavelmente possuem tendência termodinâmica ao processo de proteção contra corrosão semelhante.

A amostra **PEFZ** apresentou estabilização nos valores do potencial termodinâmico de estado estacionário entre 7 dias e 100 dias de imersão, com variação inferior à - 0,004 V. Já para a amostra **PEFZ-PS** o valor do potencial aumentou com o transcorrer do tempo de imersão, tornando-se menos negativo nos primeiros 25 dias de análise. Nas medidas seguintes, observou-se que o potencial de equilíbrio apresentou pequena oscilação, supondo-se assim, uma oscilação na tendência de corrosão do substrato revestido com *primer* epóxi fosfato de zinco na presença dos HDL-BTA **pasta seca**. No entanto, a partir de 15 dias de imersão em solução salina, o potencial de equilíbrio do sistema **PEFZ-PS** foi menos negativo que o medido para o sistema revestido com o *primer* comercial sem adição de nanocontentores, **PEFZ**. Esse comportamento sugeriu que a presença dos HDL-BTA pode conferir uma proteção extra ao revestimento, onde permanecem à espera do estímulo e necessidade de troca iônica, podendo prorrogar o tempo de proteção contra a corrosão.

Os dados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica obtidos para as amostras **PEFZ** e **PEFZ-PS** entre 7 e 100 dias de imersão em solução salina estão apresentados nas Figuras 41 e 42, respectivamente. Nessas Figuras estão representados os diagramas de Nyquist. Os diagramas do tipo Bode-Módulo não serão apresentados, pois não fornecem informações adicionais sobre as propriedades de barreira do revestimento e os diagramas do tipo Bode-Fase não serão apresentados já que os parâmetros obtidos nesta representação são correlatos aos apresentados no Plano Complexo (TEDIM *et al*, 2010).

No plano complexo apresentado na Figura 41 observou-se a redução no semicírculo até 25 dias (600 h) de imersão da amostra de *primer* epóxi comercial sem adição dos nanocontentores HDL-BTA, ou seja, o comportamento resistivo decresceu. Entre 50 dias (1200 h) e 100 dias (2400 h) de análise o sistema se estabilizou apresentando semicírculos praticamente sobrepostos, possivelmente em função da resposta ativa do pigmento anticorrosivo fosfato de zinco. Já para a amostra do *primer* contendo HDL-BTA (**PEFZ-PS**), Figura 42, o diâmetro do semicírculo em 25 dias (600 h) de imersão, obtido por meio de sua extrapolação ao eixo da impedância real (Z') aumentou, o que pode estar expressando a resposta ativa do HDL que começou a ser evidenciada.

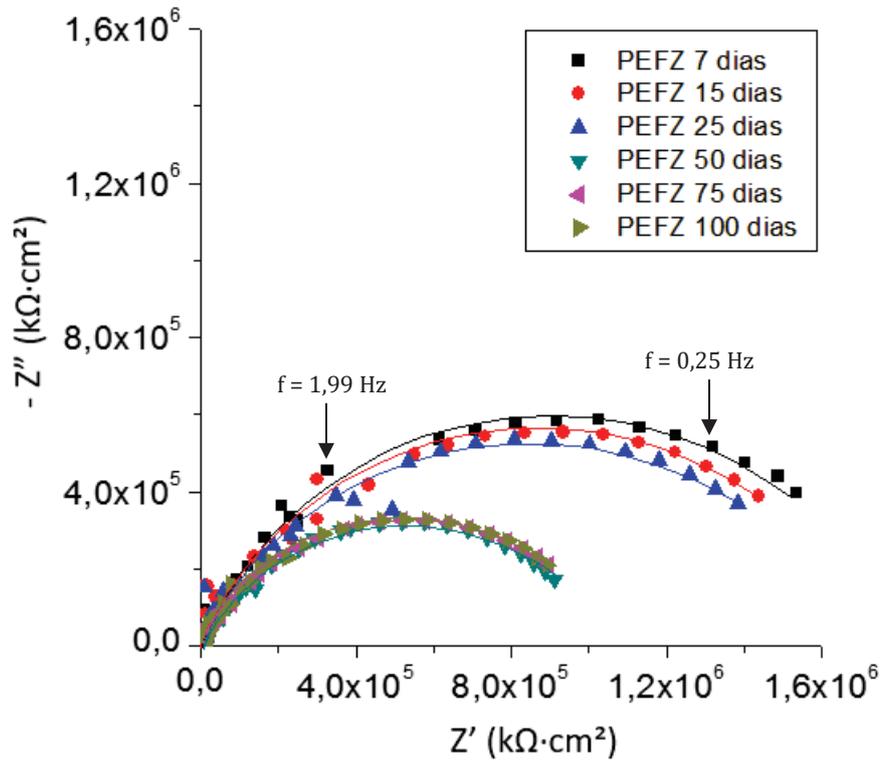


FIGURA 41 – Espectros de EIE: Representação de Nyquist para aço carbono revestido com **PEFZ** entre 7 dias e 100 dias de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho $17,35 \text{ cm}^2$. Eletrodo de referência Ag/AgCl.

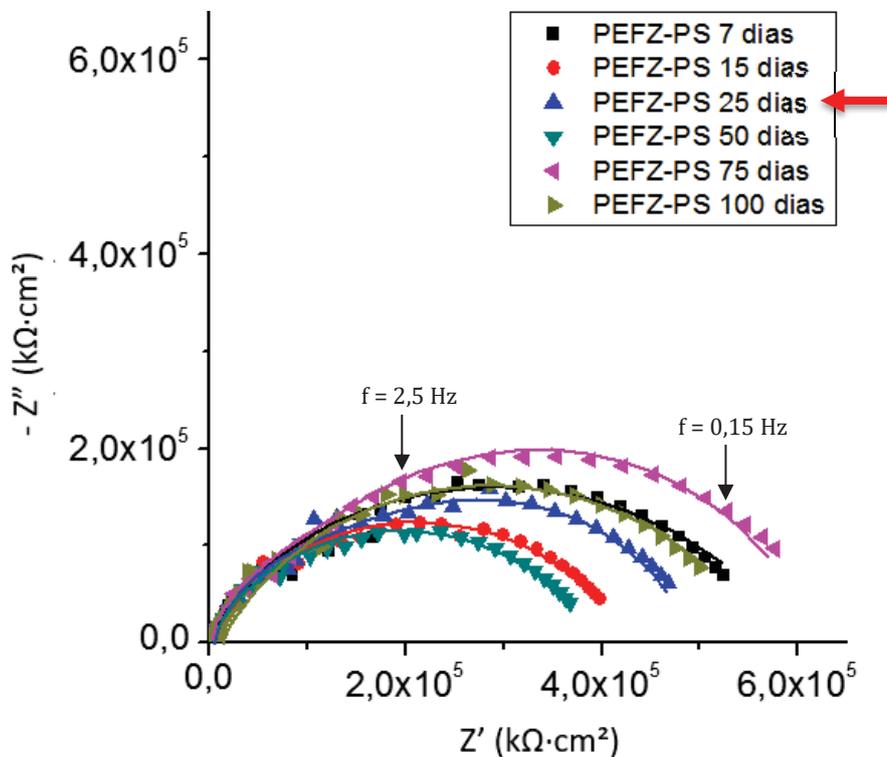


FIGURA 42 – Espectros de EIE: Representação de Nyquist para aço carbono revestido com **PEFZ-PS** entre 7 dias e 100 dias de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho $17,35 \text{ cm}^2$. Eletrodo de referência Ag/AgCl.

O *fitting* dos dados de EIE para as amostras de aço carbono recoberto com revestimento orgânico foi realizado no *software NOVA 1.11*, utilizando o circuito elétrico equivalente referente aos tempos de imersão mais longos, esquematizado na Figura 43 para as amostras **PEFZ** (a) e **PEFZ-PS** (b) (MAHAJANAM, 2006).

No desenho esquemático apresentado na Figura 43, os parâmetros do circuito elétrico equivalente proposto referem-se ao metal com revestimento imerso em meio corrosivo, no qual R_S corresponde à resistência da solução, R_R resistência do revestimento, C_R capacitância do revestimento, C_{DC} capacitância de dupla camada e R_P resistência de polarização.

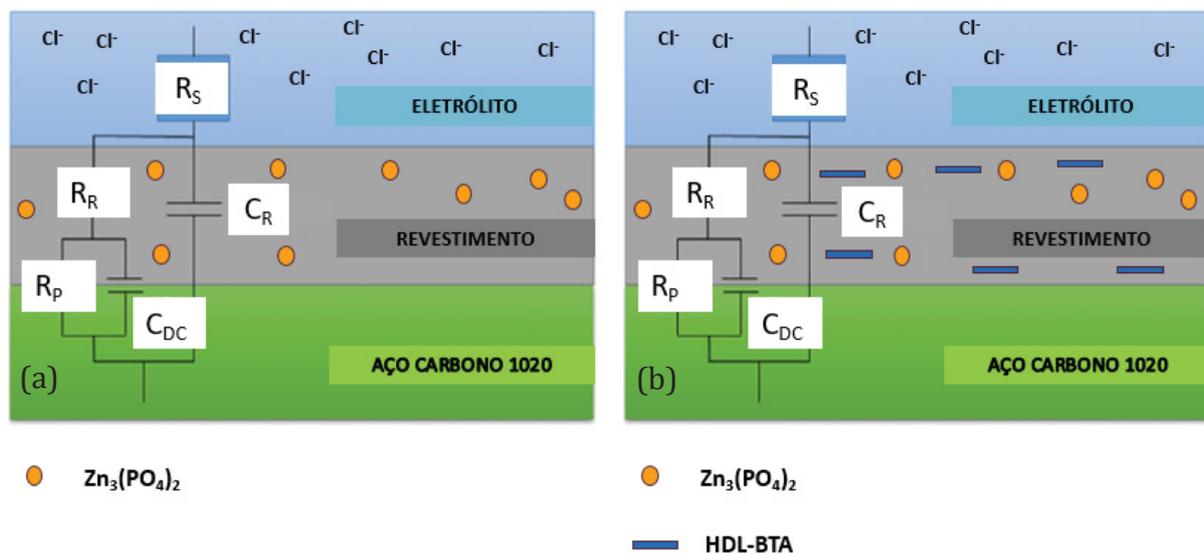


FIGURA 43 – Representação esquemática para o circuito elétrico equivalente para os sistemas de aço carbono AISI 1020 com revestimento orgânico **PEFZ** (a) e **PEFZ-PS** (b).

(FONTE: o autor)

Diagramas de Nyquist para o circuito elétrico mostrado na Figura 43 são formados por dois semicírculos. O primeiro, na região de altas frequências, relaciona-se à constante do tempo para o revestimento orgânico, τ_R . Enquanto o segundo, na região de baixa frequência, relaciona-se às reações que ocorrem entre o eletrólito corrosivo e o metal através dos defeitos e poros no revestimento, τ_M . Os dois semicírculos formados serão detectados separadamente no diagrama de Nyquist, quando obedecerem aos seguintes critérios (WALTER, 1986):

- **1º:** $0,2 \leq (R_P/R_R) \leq 5$; implica que os diâmetros dos semicírculos não são semelhantes.

- 2º: $\tau_M / \tau_R \geq 20$; implica que a frequência na qual a componente imaginária da impedância atinge seu máximo valor para os semicírculos, não podem estar próximas.

Caso o segundo critério não seja seguido, os dois semicírculos irão se sobrepor, implicando em limitações na separação das componentes do circuito equivalente (WALTER, 1986).

Os espectros apresentados nas Figuras 41 e 42 não apresentam separação evidente para as componentes do revestimento e do substrato, no entanto o *fitting* dos dados apresentou maior representatividade e precisão quando se utilizou o circuito elétrico exposto na Figura 43. Isso indica que esse sistema não atendeu o segundo requisito relatado na literatura científica para definição de dois semicírculos, mas os parâmetros eletroquímicos à que esses se referem podem ser mensurados e, desta forma, assegura-se que estão sobrepostos.

Na Tabela 8 apresentam-se os valores de resistência do revestimento (R_R) e resistência de polarização (R_P), obtidos através do *fitting* dos dados de EIE no *software NOVA 1.11*, para as amostras **PEFZ** e **PEFZ-PS**, após 7, 15, 25, 50, 75 e 100 dias de imersão em solução de NaCl (3,5%). A resistência da solução (R_s) foi obtida a partir dos dados de EIE da amostra sem revestimento (**SR**) imersa em solução aquosa de NaCl (3,5%) estudada no tópico 6.3, e fixada para o *fitting* dos dados de EIE das amostras com revestimento **PEFZ** e **PEFZ-PS** em R_s igual a $8,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

A resistência do revestimento (R_R), cujos valores foram obtidos a partir do circuito elétrico, Figura 43, representa a medida da porosidade e da degradação do filme. Esse é um parâmetro importante a ser avaliado ao estudar a adição de hidróxidos duplos lamelares em revestimentos orgânicos, pois está relacionado às propriedades de barreira e o esperado é que essa não seja prejudicada pela adição dos nanocontentores (MONTEMOR *et al*, 2012).

O valor de R_R para a amostra **PEFZ** após 24 h de imersão em solução salina foi de $3,99 \cdot 10^7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, conforme apresentado anteriormente na Tabela 6. Após 7 dias de imersão verificou-se que houve um decréscimo na resistência do revestimento, passando para $3,23 \cdot 10^4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, apresentado na Tabela 8. Esse decréscimo nos primeiros 7 dias de teste também foi constatado para a amostra **PEFZ-PS**, reduzindo de $3,19 \cdot 10^7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ para $1,83 \cdot 10^4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. A redução significativa da R_R para as amostras estudadas, nos primeiros

7 dias de imersão, indicou que a água e os eletrólitos corrosivos continuaram a permear o revestimento durante esse tempo de análise, provavelmente devido à hidroflicidade da resina epóxi e através de poros menores e menos acessíveis presentes no filme (RAHSEPAR *et al*, 2017). Esses poros possivelmente são formados em função da dissolução do pigmento anticorrosivo fosfato de zinco, e então a água da solução em que o revestimento está imerso pode ocupar os espaços que se tornam livres com a dissolução desse pigmento (NADERI *et al*, 2013).

TABELA 8: Valores para os parâmetros eletroquímicos estudados, obtidos através do *fitting* dos dados de EIE no *software NOVA 1.11* para as amostras de aço carbono revestido com **PEFZ** e **PEFZ-PS** entre 7 e 100 dias de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%).

Amostra	Tempo de imersão (dias)	R_R ($k\Omega \cdot cm^2$)	R_P ($k\Omega \cdot cm^2$)
PEFZ	7	$3,23 \cdot 10^4$	$1,87 \cdot 10^6$
	15	$2,67 \cdot 10^4$	$1,74 \cdot 10^6$
	25	$2,38 \cdot 10^4$	$1,71 \cdot 10^6$
	50	$2,12 \cdot 10^4$	$1,06 \cdot 10^6$
	75	$2,06 \cdot 10^4$	$1,08 \cdot 10^6$
	100	$1,61 \cdot 10^4$	$1,07 \cdot 10^6$
PEFZ-PS	7	$1,84 \cdot 10^4$	$5,94 \cdot 10^5$
	15	$1,84 \cdot 10^4$	$4,11 \cdot 10^5$
	25	$1,75 \cdot 10^4$	$5,01 \cdot 10^5$
	50	$1,67 \cdot 10^4$	$3,80 \cdot 10^5$
	75	$1,73 \cdot 10^4$	$6,60 \cdot 10^5$
	100	$1,73 \cdot 10^4$	$5,41 \cdot 10^5$

*erro: 0,2%

Ambos os revestimentos estudados apresentaram após 7 dias R_R com ordem de grandeza em $10^4 k\Omega \cdot cm^2$, ou seja, muito resistentes e protetores. A obtenção de magnitudes próximas revelou ainda que os HDL-BTA possuem boa compatibilidade com a matriz epoxídica na qual foram adicionados e não interferiram na adesão entre metal e revestimento (MONTEMOR *et al*, 2012).

Conforme verificado nas análises de fineza das amostras e pela avaliação visual da aplicação do filme, apesar do revestimento **PEFZ-PS** apresentar formação de aglomerados, essa não causou alterações significativas na resistência do revestimento, apenas uma redução em R_R é constatada pelos dados apresentados na Tabela 8.

Na Figura 44, o gráfico apresenta a variação de R_R em função do tempo de imersão entre 7 dias e 100 dias, para os revestimentos *primer* epóxi fosfato de zinco com e sem adição dos nanocontentores HDL-BTA **pasta seca**.

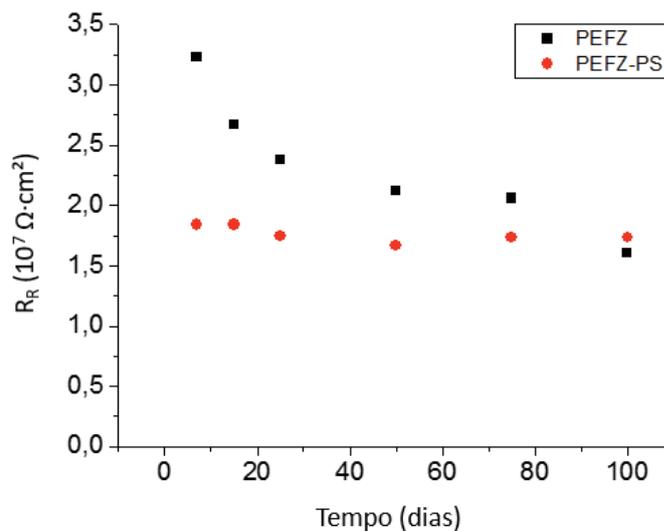


FIGURA 44 – Gráfico de R_R em função do tempo de imersão para as amostras **PEFZ** e **PEFZ-PS**.

Entre 7 dias e 100 dias de imersão observou-se no gráfico apresentado na Figura 44, que a resistência do revestimento **PEFZ** reduziu gradativamente enquanto que para amostra **PEFZ-PS**, manteve-se praticamente constante. Esse comportamento possivelmente está relacionado à permeabilidade da água e eletrólitos, que pode ser mais rápida durante o tempo de análise para o *primer* sem adição dos nanocontentores HDL-BTA, inferindo-se assim que os HDLs podem estar atuando como uma barreira à permeação dos eletrólitos ao longo do tempo de imersão.

Quanto ao parâmetro de resistência de polarização (R_P), para o revestimento epoxídico comercial contendo fosfato de zinco e sem adição de HDL-BTA (**PEFZ**), a R_P decresceu nos primeiros 25 dias (600 h) de imersão, como evidenciado na redução do diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist (Figura 41), e a partir daí manteve-se constante até 100 dias de análise. Esse comportamento pode estar relacionado com o início da atuação do pigmento anticorrosivo fosfato de zinco.

Existem muitas pesquisas com foco na atuação anticorrosiva do fosfato de zinco, porém o mecanismo de inibição deste pigmento não está ainda completamente compreendido pelos pesquisadores (BEIRO *et al*, 2003; HAO *et al*, 2013; GHASEMI *et al*, 2016). Para Beiro e colaboradores (2003), o mecanismo de atuação contra a corrosão deve-se à formação de uma película de fosfato de zinco que atua como blindagem ao aço. Já Blustein e colaboradores (2005), atribuíram o mecanismo à fosfatização da superfície de aço, que permite a formação de complexos dos componentes no substrato. E ainda para outros pesquisadores, a proteção por barreira apresentada pelo pigmento se destaca mais que sua atuação como inibidor devido à sua baixa solubilidade (GHASEMI *et al*, 2016).

Embora o fosfato de zinco apresente um bom desempenho anticorrosivo em campo, sendo um dos principais pigmentos utilizados em substituição aos cromatos, alguns pesquisadores relatam o desempenho inferior desses pigmentos em testes acelerados. De acordo com Vetere e Romagnoli (1995), a resposta anticorrosiva é afetada devido à baixa solubilidade deste composto. Em testes acelerados, a taxa de difusão dos íons agressivos é altamente acelerada, no entanto a taxa de solubilidade de fosfato de zinco não é. A quantidade de íons agressivos excede assim a capacidade de proteção do ânion fosfato. Os autores relatam que a atuação desse inibidor não é imediata, porém em um teste acelerado, a quantidade de íons que iniciam a corrosão aumenta desde o início e os processos de corrosão podem ser iniciados antes da atuação do fosfato de zinco. Na exposição em campo, esse período de atraso pode não ser uma limitação, pois a permeação das espécies agressivas também é mais lenta.

Os pigmentos inibidores de corrosão não atuam a menos que apresentem certa solubilidade em água. O fosfato de zinco é extremamente insolúvel, onde na presença de água apenas uma pequena fração do pigmento é dissolvida, o que o torna disponível na interface metal/ revestimento. Para permitir a ação do agente anticorrosivo dissolvido para a interface metal revestimento, a matriz do revestimento deve ser suficientemente permeável à água. Esse requisito contradiz outro requisito de revestimentos protetores de corrosão, isto é, impedir o acesso de água como agente corrosivo à superfície metálica. Conseqüentemente, o fosfato de zinco hidrolisa continuamente e, eventualmente, será perdido por lixiviação do filme de tinta.

A R_p para o revestimento contendo HDL-BTA (**PEFZ-PS**) após 7 dias de imersão foi de $5,94 \cdot 10^5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, apresentado na Tabela 8. Essa redução mais acentuada da R_p em

relação ao revestimento **PEFZ** pode indicar que a ação passiva de barreira promovida pelo HDL-BTA pode acabar reduzindo a lixiviação do fosfato de zinco, reduzindo a ação deste pigmento anticorrosivo. No entanto, cabe ressaltar, que R_p continua em alta magnitude $10^6 - 10^5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, conferindo ainda substancial resistência e proteção contra a corrosão.

Na Figura 45, está apresentado o gráfico da variação da R_p em função do tempo de imersão dos revestimentos *primer* epóxi fosfato de zinco com e sem adição dos nanocontentores HDL-BTA **pasta seca**.

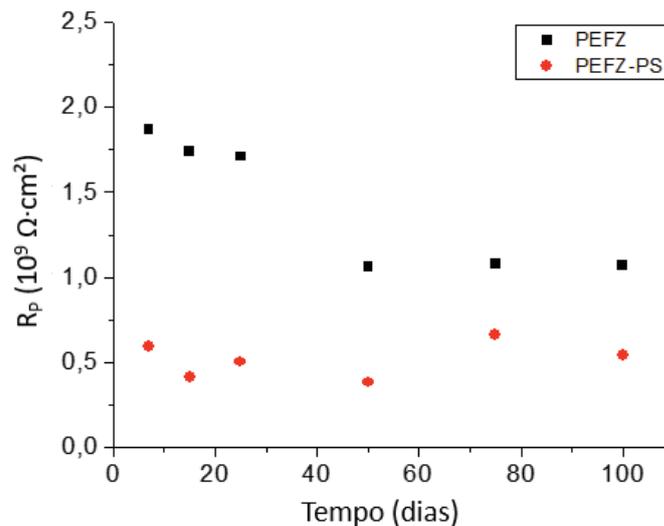


FIGURA 45 – Gráfico de R_p em função dos dias de imersão para as amostras **PEFZ**, e **PEFZ-PS**.

No gráfico apresentado na Figura 45, verificou-se o decaimento mais acentuado na resistência de polarização para os dois sistemas estudados, **PEFZ** e **PEFZ-PS**, nos primeiros dias de imersão. Esse comportamento é comum para revestimentos orgânicos. O decaimento na resistência de polarização continua para o revestimento **PEFZ** até se estabilizar após 50 dias de imersão. Já para a amostra **PEFZ-PS** foi possível verificar que existe uma oscilação da R_p com o transcorrer do tempo de imersão, mais precisamente a partir de 15 dias (360 h) de imersão. Após a R_p decrescer até 15 dias, volta a aumentar em 25 dias e mantém essa oscilação até o tempo de avaliação de 100 dias, diferentemente dos resultados de estabilização apresentados para o revestimento **PEFZ**, após 50 dias de imersão. Infere-se assim, que os nanocontentores HDL-BTA podem estar realizando a troca iônica, capturando os íons cloreto e liberando os ânions do inibidor de corrosão benzotriazol. A cada aumento na permeação dos cloretos no sistema com o aumento no

tempo de imersão da amostra **PEFZ-PS**, os nanocontentores passam a atuar reduzindo a concentração de Cl^- e conseqüentemente aumentando a R_p .

Em síntese, possivelmente, os HDL-BTA estão realizando a troca iônica, absorvendo os íons cloreto e liberando o inibidor de corrosão benzotriazol. No entanto, como a espessura de aplicação dos revestimentos **PEFZ** e **PEFZ-PS** é alta infere-se que o inibidor apresenta dificuldade em atingir o substrato para que se adsorva à superfície metálica, formando uma película protetora. Para alguns autores, uma das formas de otimizar, quando necessário, a proteção contra corrosão com adição de nanocontentores no revestimento, é mantê-los próximos ao substrato para que a absorção do inibidor ocorra (TEDIM *et al*, 2010).

A capacitância de dupla camada é a medida da área sobre a qual o revestimento foi deteriorado. O aumento no valor da C_{dc} está relacionado a permeação da solução aquosa NaCl na interface metal/ revestimento e uma C_{dc} estável indica uma interface estável (HAO *et al*, 2013). Os valores para a capacitância de dupla camada dos sistemas estudados, **PEFZ** e **PEFZ-PS**, foram constantes e muito similares, na ordem de 10^{-11} F/cm^2 , indicando que o acúmulo de cargas na interface metal/eletrólito foi similar para ambos os revestimentos. Esse comportamento é positivo para a adição dos nanocontentores HDL-BTA ao *primer*, pois mesmo com a permeação dos eletrólitos semelhante à do revestimento **PEFZ**, a resistência de polarização está aumentando evidenciando a adsorção dos íons cloretos.

A partir dos resultados obtidos até 100 dias (2400 h) de imersão dos revestimentos com e sem adição dos nanocontentores HDL-BTA constatou-se que ambos os revestimentos apresentaram alta R_p , na magnitude de $10^6 - 10^5$ $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, conferindo excelente resistência e proteção contra a corrosão. Para o revestimento com adição dos HDL-BTA, a R_p apresentou tendência a aumentar com o transcorrer da análise, enquanto que sem a adição dos nanocontentores a R_p apenas apresentou decaimento.

Visto isso, pode-se inferir que possivelmente os HDL-BTA não interferiram na estabilidade e proteção do tipo barreira das resinas epoxídicas, que quando estimulados pela presença dos íons cloreto estão realizando a troca iônica, absorvendo os íons cloreto e liberando o inibidor de corrosão benzotriazol e desta forma, potencializam a proteção anticorrosiva a longo prazo. Destacando que o tempo de proteção contra a corrosão é o grande e constante desafio da área de corrosão em materiais metálicos.

6.5 Sistemas com revestimento: com defeito superficial

6.5.1 Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 recoberto com revestimento comercial com defeito artificial contendo HDL-BTA na forma pasta seca, imerso em solução salina NaCl 3,5% até 24 h

Com o objetivo de avaliar a resposta dos HDL-BTA adicionados ao *primer* epóxi fosfato de zinco quando imerso em solução salina, após provocado um defeito mecânico artificial no revestimento, as medidas de Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas após 1 h e 24 h de imersão. Uma amostra de aço carbono revestida com *primer* comercial sem adição dos HDLs, mas com defeito artificial foi estudada como uma referência para comparação. As amostras com defeito artificial provocado no *primer* foram identificadas como **DPRFZ** e **DPEFZ-PS**, que representam o *primer* epóxi fosfato de zinco sem adição de nanocontentores (padrão comercial) e o *primer* epóxi fosfato de zinco com adição dos HDL-BTA, respectivamente.

Na Figura 46 está apresentada a curva de estabilização do potencial de circuito aberto para a amostra sem revestimento **SR**, item 6.3, e para as amostras com revestimento intacto **PEFZ** e **PEFZ-PS**, item 6.4.1, comparativamente às amostras com defeito artificial **DPEFZ** e **DPEFZ-PS**, imersas em solução aquosa de NaCl 3,5%. Essas medidas de potencial de equilíbrio foram realizadas em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl até se atingir o estado estacionário.

O perfil do potencial de circuito aberto apresentado na Figura 46, indica que os substratos de aço carbono com revestimento *primer* epóxi fosfato de zinco, mesmo com o defeito provocado artificialmente, apresentaram potenciais mais nobres em relação ao substrato sem revestimento, indicando a presença da proteção física fornecida pelo revestimento, ainda que danificado.

As amostras atingiram o estado estacionário pós 30 minutos de imersão, e observou-se que o potencial de equilíbrio para os revestimentos com defeito foi mais negativo em relação aos revestimentos intactos, reduzindo de -0,044 V para - 0,108 V no caso do **DPEFZ**, e de -0,099 V para -0,349 V, para a amostra **DPEFZ-PS**. Essa redução no potencial de equilíbrio pode indicar que ao se expor os revestimentos danificados ao meio corrosivo, a tendência termodinâmica ao processo de corrosão aumentou, já que a

solução salina possivelmente entrou em contato direto com o substrato, iniciando o processo de dissolução do aço.

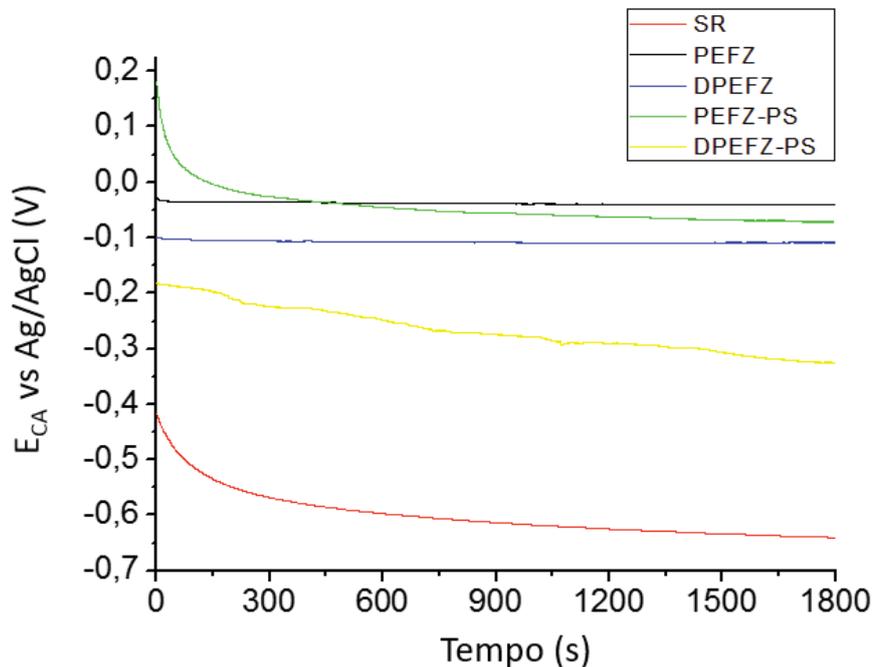


FIGURA 46 – Curva do Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) para as amostras de aço carbono AISI 1020 sem revestimento **SR**, recoberto com os revestimentos **PEFZ** e **PEFZ-PS** intacto e com defeito mecânico artificial, imersos em solução de NaCl (3,5%). Eletrodo de referência Ag/AgCl.

Após 24 h de imersão, o potencial de equilíbrio para a amostra de *primer* epóxi fosfato de zinco comercial, **DPEFZ**, diminuiu para -0,141 V, indicando que possivelmente os íons cloreto estão se adsorvendo à superfície metálica acelerando a dissolução do aço carbono. Já para a amostra com adição dos HDL-BTA, **DPEFZ-PS**, após 24 h de imersão, o potencial de equilíbrio tornou-se mais nobre, -0,136 V, indicando que a tendência ao processo de corrosão foi menor. Esse comportamento sugere a ação ativa dos HDL-BTA, os quais podem estar reduzindo a concentração de íons cloreto por meio do processo de troca iônica e com isso reduzindo a dissolução do aço carbono.

Em relação à análise cinética, de acordo com a literatura, o método de EIE tem sido estudado para avaliar o desempenho de proteção contra a corrosão em revestimentos com defeito artificial em curtos períodos de tempo (RAMEZANZADEH *et al*, 2017). Na Figura 47 apresenta-se no diagrama de Nyquist, os dados de EIE obtidos para as amostras com defeito mecânico artificial **DPEFZ** e **DPEFZ-PS**, após 1 h e 24 h de imersão em solução salina. O *fitting* dos dados de EIE para as amostras com defeito, Figuras 47, foi realizado no *software NOVA 1.11* utilizando o circuito elétrico equivalente esquematizado

na Figura 43 e os valores referentes aos parâmetros de resistência do revestimento (R_R) e resistência de polarização (R_P) estão apresentados na Tabela 9. Novamente, a resistência da solução (R_s) foi fixada em $8,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, para o *fitting* dos dados de EIE das amostras.

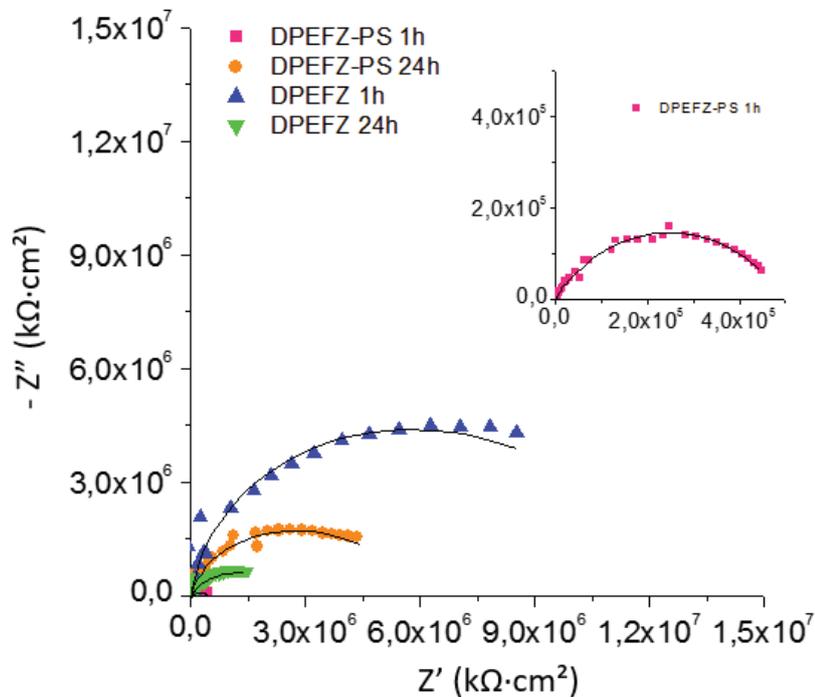


FIGURA 47 – Espectros de EIE: Representação de Nyquist para aço carbono revestido com **DPEFZ** e **DPEFZ-PS com defeito mecânico artificial** após 1 h e 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto. Área de trabalho $17,35 \text{ cm}^2$. Eletrodo de referência Ag/AgCl.

TABELA 9: Valores para os parâmetros eletroquímicos estudados, obtidos através do *fitting* dos dados de EIE no *software NOVA 1.11* para as amostras de aço carbono revestido com **DPEFZ** e **DPEFZ-PS** com defeito mecânico artificial após 1 h e 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl (3,5%).

Amostra	Tempo de exposição	R_R ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_P ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
DPEFZ	1 h	$2,05 \cdot 10^4$	$1,42 \cdot 10^7$
	24 h	$1,74 \cdot 10^4$	$2,50 \cdot 10^6$
DPEFZ-PS	1 h	$3,73 \cdot 10^4$	$4,92 \cdot 10^5$
	24 h	$2,06 \cdot 10^4$	$6,58 \cdot 10^6$

*erro: 0,2%

Os valores da resistência do revestimento (R_R) para as amostras de *primer* com (**DPEFZ-PS**) e sem (**DPEFZ**) adição dos nanocontentores HDL-BTA após 1 h e 24 h de imersão foram semelhantes, onde ambas as amostras apresentaram magnitude na ordem

de $10^4 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, indicando novamente que a adição dos HDLs não alterou as propriedades do revestimento epoxídico ao qual foi adicionado, como visto nas análises de impedância para as amostras revestidas sem defeito.

A presença de um defeito artificial no revestimento epoxídico foi o responsável pelos valores de impedância mais baixos quando comparados aos obtidos para as amostras intactas expostas ao meio corrosivo (Tabela 6). O defeito está diretamente exposto ao meio agressivo e, com o aumento do tempo de exposição, pode ocorrer a delaminação do revestimento e a formação de produtos da corrosão.

Analisando o diagrama de Nyquist, Figura 47, e os valores de resistência de polarização (R_p) obtidos pelo *fitting* dos dados a partir do circuito elétrico equivalente apresentados na Tabela 9, observou-se que houve uma redução no diâmetro do semicírculo apresentado e um decréscimo de uma ordem de magnitude na R_p para a amostra sem adição dos HDL-BTA: **DPEFZ** variando de $1,42\cdot 10^7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para $2,50\cdot 10^6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Essa observação indica que o revestimento aplicado sobre o aço carbono AISI 1020 sem a adição dos nanocontenores está perdendo sua proteção anticorrosiva durante a imersão, e o processo de corrosão pode estar ocorrendo no defeito artificial provocado. No entanto, o diagrama de Nyquist para o revestimento com a adição dos nanocontenores, **DPEFZ-PS**, apresentou aumento no diâmetro do semicírculo e um aumento da R_p em uma ordem de magnitude, variando de $4,92\cdot 10^5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para $6,58\cdot 10^6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Esse comportamento pode estar relacionado à atuação ativa de troca iônica realizada pelos dos HDLs já nas primeiras horas de imersão.

Ao entrar em contato com o meio corrosivo possivelmente os HDLs da amostra **DPEFZ-PS** iniciaram o processo de troca iônica, absorvendo os íons cloreto, e assim reduzindo a dissolução do metal, em paralelo à liberação do inibidor de corrosão benzotriazol, que pode ter se adsorvido ao substrato metálico formando uma proteção física.

A partir das análises eletroquímicas realizadas para os revestimentos com defeito artificial, **DPEFZ** e **DPEFZ-PS**, verificou-se que os HDL-BTA apresentaram resposta ativa já nas primeiras 24 h, quando o substrato metálico foi diretamente exposto ao meio salino devido à um defeito provocado no *primer*. Os resultados indicaram que a adição dos nanocontenores proporcionou uma dupla proteção, aumentando o valor da resistência de polarização, inferindo-se assim, que os HDL-BTA melhoraram o desempenho anticorrosivo do *primer*.

6.6 Testes de longa duração

6.6.1 Avaliação da corrosão do aço carbono AISI 1020 recoberto com revestimento comercial contendo HDL-BTA, na forma pasta seca, exposto à névoa salina – *Salt Spray* e 100% de umidade relativa

Após 1500 h de exposição à névoa salina, os substratos revestidos com *primer* epóxi fosfato de zinco com e sem adição dos HDL-BTA na forma de **pasta seca** foram analisados quanto ao avanço de corrosão no defeito. Como foram provocados defeitos artificiais nas amostras, estas também foram identificadas como **DPEFZ** e **DPEFZ-PS**. Na Figura 48 estão apresentadas as amostras estudadas antes e após 1500 h de exposição à névoa salina. Foi possível avaliar visualmente, após a remoção da película de tinta adjacente ao defeito, um menor avanço da corrosão para a amostra com a adição dos nanocontentores, **DPEFZ-PS**. Com isso infere-se que a ação ativa de troca iônica dos HDL-BTA está sendo realizada, diminuindo assim a corrosão formada no substrato de aço carbono AISI 1020. Enquanto a solubilidade do fosfato de zinco é baixa, a troca iônica realizada pelos HDL-BTA inicia-se nas primeiras horas de exposição ao meio corrosivo, como verificado pelas técnicas de UV-Vis e EIE para revestimentos com defeito. Assim, o benzotriazol pode estar se adsorvendo ao metal e formando uma camada protetora com maior rapidez quando comparado ao revestimento contendo apenas o fosfato de zinco como inibidor de corrosão.

As amostras expostas à 100% de umidade relativa foram avaliadas após 1500 h, e estão apresentadas na Figura 49. Como essas amostras não possuem defeito artificial, foram identificadas como **PEFZ** e **PEFZ-PS**. Por meio de avaliação visual e a partir das imagens apresentadas na Figura 49 foi possível verificar que para as duas amostras estudadas, com e sem a adição dos HDL-BTA, não houve a formação de corrosão aparente, degradação ou delaminação do *primer* ou formação de bolhas no filme, conhecida como empolamento. Esse resultado confirma as avaliações anteriores de que a adição dos nanocontentores não prejudicou as características do *primer* comercial como a adesão ao substrato e as reações de polimerização.

Os resultados satisfatórios obtidos nos testes de longa duração representam que a adição dos HDL-BTA aumentou a proteção ativa do sistema, reduzindo os processos corrosivos à longo prazo.



FIGURA 48 – Amostras **DPEFZ** (a) e **DPEFZ-PS** (b) antes e após 1500 h exposição à névoa salina.



FIGURA 49 – Amostras **DPEFZ** (a) e **DPEFZ-PS** (b) antes e após 1500 h exposição à 100% de umidade relativa.

7. CONCLUSÕES

A corrosão é um desafio na indústria petroquímica e os revestimentos inteligentes podem conferir uma proteção ativa para aumentar o tempo de proteção dos substratos metálicos contra a degradação face ao processo de corrosão. Considerando os objetivos propostos neste trabalho verificou-se por técnicas de caracterização que a morfologia e a geometria encontradas para os nanocontenedores estudados correspondem à compostos do tipo hidrotalcita e que há a presença do inibidor de corrosão benzotriazol contido entre as lamelas do HDL estudado. Seguindo processos industriais de aplicação de tintas anticorrosivas comerciais, os HDL-BTA na forma de pasta úmida apresentaram boa homogeneização na matriz e possibilitaram um bom grau de fineza do revestimento epoxídico. No entanto, os resultados eletroquímicos não foram satisfatórios em relação aos obtidos para as amostras com adição dos HDL-BTA na forma de pasta seca. Empregando técnicas eletroquímicas para avaliar a proteção contra a corrosão em revestimentos comerciais com adição dos nanocontenedores HDL-BTA pasta seca, ou seja, revestimentos inteligentes, foi possível observar a partir de 25 dias (600 h) de exposição ao meio salino NaCl (3,5%), o aumento da resistência de polarização, possivelmente devido à ação ativa dos nanocontenedores, além da proteção por barreira advinda da morfologia dos HDLs. As análises eletroquímicas realizadas em revestimentos com defeito artificial, expondo imediatamente o substrato metálico ao meio corrosivo revelou a ação ativa dos HDLs já nas primeiras 24 h de imersão. A partir dos testes de longa duração, usuais na indústria de tintas para avaliar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos, verificou-se que a adição dos HDLs aumentou a proteção contra corrosão a longo prazo, até 1500 h. Conclui-se assim, que a adição dos HDL-BTA ao revestimento primer epóxi fosfato de zinco atua de forma ativa na proteção contra corrosão, quando os íons cloreto permeiam o revestimento, esses compostos iniciam a troca iônica, protegendo o substrato por tempos mais longos. Em síntese, é possível conferir uma proteção extra aos revestimentos anticorrosivos tradicionais e comerciais, à base de resina epóxi, seguindo métodos industriais regulamentados de aplicação, com a adição de sistemas lamelares de troca iônica contendo inibidor de corrosão. A presença de nano/microarmadilhas de Cl⁻ conferem características de revestimentos inteligentes proporcionando um significativo aumento do tempo de proteção em sistemas e estruturas metálicas. Visto isso, pode-se inferir que possivelmente os HDL-BTA não

interferirem na estabilidade e proteção do tipo barreira das resinas epoxídicas, que quando estimulados pela presença dos íons cloreto estão realizando a troca iônica, absorvendo os íons cloreto e liberando o inibidor de corrosão benzotriazol e desta forma, potencializam a proteção anticorrosiva a longo prazo.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes cíclicos de longa duração, alternando a exposição à névoa salina, à umidade relativa e à luz ultra violeta, dos substratos metálicos com revestimento comercial padrão (PEFZ) e revestimento com adição dos HDL-BTA na forma de pasta seca (PEFZ-PS).
- Avaliar a adição dos nanocontentores HDL-BTA em revestimentos com diferentes matrizes e em revestimentos com composição base água.
- Avaliar o comportamento de proteção contra corrosão de revestimentos com adição dos nanocontentores HDL-BTA em diferentes substratos como alumínio e aço galvanizado, por meio de ensaios eletroquímicos e de longa duração.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFATI. Indicadores de mercado. Disponível em: <www.abrafati.com.br>. Acesso em: 13 Out. 2017.

ABNT NBR 15158 – Limpeza de superfícies de aço por compostos químicos.

ABNT NBR 7135 – Pigmentos – Grau de dispersão do veículo na tinta.

BERBER, M. R.; HAFEZ, I. H. **Recent Advances in Layered Double Hydroxide Based Composites: synthesis, properties and potential applications**. 1º Edição. USA: Nova Science Publishers Inc, 2015.

BEIRO, M.; COLLAZO, A.; IZQUIERDO, M.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. Characterization of barrier properties of organic paints, the zinc phosphate effectiveness. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, p. 97-106, 2003.

BLAISZIK, B.J.; KRAMER, S.L.B.; OLUGEBEFOLA, S.C.; MOORE, J.S.; SOTTOS, N.R.; WHITE, S.R. Self healing polymers and composites. **Annual Review of materials research**, v. 40, p. 179-211, 2010.

BLUSTEIN, G.; DEYA, M. C.; ROMAGNOLI, R.; AMO, B. Three generations of inorganic phosphate in solvent and water-born paints: a synergism case. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1386-1397, 2005.

BUCHHEIT, R. G.; GUAN, H.; MAHAJANAM, S.; WONG, F. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 174-182, 2003.

CAO, P.; GU, R.; TIAN, Z. Electrochemical and surface enhanced Raman Spectroscopy studies on inhibition of iron corrosion by benzotriazole. **Langmuir**, v. 18, p. 7609-7615, 2002.

CARDOSO, L. P. **Estudo da aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na remoção e Liberação lenta de pesticidas**. São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

CUNHA, V.; FERREIRA, A.M.C.; CONSTANTINO, V.R.L.; TRONTO, J.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, p. 159-171, 2010.

CUSTÓDIO, J. **Estudos de interfaces eletroquímicas envolvendo aço carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de Benzotriazol**. São Paulo, 2010. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.

DAVIS, J. R.; *et al.* **ASM Specialty Handbook: Carbon and Alloy Steels**, USA, 1996.

DEYÀ C. *et al.* Ceramic microspheres to improve anticorrosive performance of phosphate paints. **Ceramics International**, v.38, p. 2637-2646, 2012.

- FAZENDA, J. M. R. **Tintas – Ciência e Tecnologia**. 4ª Edição. São Paulo: Blucher, 2009.
- FENG, Y; CHENG, F. Inhibitive performance of benzotriazole for steel corrosion studied by electrochemical and AFM characterization, **ASM International**, v. 24, p. 4997-5001, 2015.
- FENG, Y; CHENG, F. An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 537-551, 2017.
- FLÓREZ, O. J.; LUQUE, M. M. T. Resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica. **Ingeniería y Universidad**, v. 16, p. 43-58, 2012.
- FORSGREN, A. Corrosion control through organic coatings, 1ª Edição. Boca Raton: Taylor e Francis Group, 2006.
- FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 293-309, 2014.
- GHASEMI, E.; ASKARI, F.; RAMEZANZADEH, B.; MAHDAVIAN, M. Synthesis and characterization of the fourth generation of zinc phosphate pigment in the presence of benzotriazole. **Dyes and Pigments**, v. 124, p. 18-26, 2016.
- GARVERIK, L. **Corrosion in the petrochemical Industry**. ASM: 1994
- HANG, T. T. X.; TRUC, T. A.; DUONG, N. T.; PÉBÈRE, N.; OLIVIER, M.G. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 343-348, 2012.
- HANG, T. T. X.; TRUC, T. A.; DUONG N. T.; VU, P. G.; HOANG, T. Preparation and characterization of nanocontainers of corrosion inhibitor based on layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 67, p. 18 – 25, 2012.
- HAO, Y.; LIU, F.; HAN, E.; ANJUM, S.; XU, G. The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating, **Corrosion Science**, v. 69, p. 77-86, 2013.
- HOSSEINI, M. G.; JAFARI, M.; NAJJAR, R. Effect of polyaniline-montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 280-286, 2011.
- HU, F.; CAO, S.; GAO, Y. Electrochemical study on the corrosion of rusted carbon steel in dilute NaCl solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 61, p. 139-145, 2014.
- JALILI, M; ROSTAMI, M; RAMEZANZADEH, B. An investigation of the electrochemical action of the epoxy zinc-rich coatings containing surface modified aluminum nanoparticle. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 95-108, 2015.
- KENDIG, M.; HOM, M. A hydrotalcite-like pigment containing an organic anion corrosion inhibitor. **Electrochem Solid-State Lett**, v. 8, p. B10-B11, 2005.
- LEIDHEISER. H. Fundamentals of corrosion protection in aqueous Solutions – Introduction. In: **ASM Handbook**. 9. ed., v. 13, p. 857-862, 1992.

LI, H.; DUAN, J.; MIN, X. Comparative studies on the initial stage of arc-sprayed and zinc rich powder coatings in sulfur-rich environment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 14-25, 2014.

LIMA-NETO, P.; ARAÚJO, A. P.; ARAÚJO, W. S.; CORREIA, A. N. Study of anticorrosive behavior of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 344-350, 2008.

MAHAJANAM, S. P. V. **Application of hydrotalcites as corrosion inhibiting pigments in organic Coatings**. Ohio, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – The Ohio State University, Ohio, 2006.

MAKHLOUF, A.; **Handbook of smart coatings for materials protection**, 2014.

MACDONALD, D. D.; SIKORA, E.; ENGELHARDT, G. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 87-107, 1998.

MACDONALD J. R.; BARSOUKOV E. **Impedance Spectroscopy – Theory, Experiment and Applications**, 2005.

MEHDIPOUR, M; NADERI, R ; MARKHALI, B. Electrochemical study of effect of the concentration ofazole derivatives on corrosion behavior of stainless steel in H₂SO₄. **Organic Coatings**, v. 77, p. 1761-1767, 2014.

MIYATA, S. Anion exchange properties of hydrotalcite like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, p. 305-311, 1983.

MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17-37, 2014.

MONTEMOR, M. F.; SNIHIROVA, D. V.; TARYBA, M. G.; LAMAKA, S. V.; KARTSONAKIS, I. A.; BALASKAS A. C.; KORDAS, G. C.; TEDIM, J.; KUZNETSOVA A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 31-40, 2012.

MUNGER, C.; VICENT, L. **Corrosion Protection by Protective Coatings**. 2^o Edição. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1999.

NADERI, R.; MARKHALI, B. P.; MAHDAVIAN M.; SAYEBANI, M.; ARMAN, S. Y. Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acid media. **Corrosion Science**, v. 75, p. 269-279, 2013.

NADERI, R.; MAHDAVIAN, M.; DARVISH, A. Electrochemical examining behavior of epoxy coating incorporating zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment. **Progress in Organic Coating**, v. 76, p. 302-306, 2013.

NUÑEZ, M. **Prevention of Metal Corrosion: New Research**. 1^o Edição. New York: Nova Science Publishers, 2007.

OLIVIER, M. G.; DUONG, N. T.; HANG, T. T. X.; NICOLAY, A.; PAINT, Y. Corrosion protection of carbono steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with diferente organic corrosion inhibitors. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 331-341, 2016.

PAR – Princeton Applied Research. **Application Note AC-1: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy**, p. 1-13, 1985.

PARIDA, K. M.; MOHAPATRA, L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: a novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of ozo dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 131 – 139, 2012.

PARK, J.H. The improvement of anticorrosion properties of zinc-rich organic coating by incorporating surface modified zinc particle. **Organic Coatings**, v. 74, p. 25-35, 2012.

PETROBRAS. Disponível em: <www.brasil.gov.br/economia>. Acesso em: 25 jun. 2016

PETROBRAS N – 2630 11/2012 - Tinta Epóxi - Fosfato de Zinco de Alta Espessura.

RAJENDRAN, S; PRABHA, S. S.; RATHISH. R. J.; DOROTHY, R.; BRINDHA, G.; PANDIARAJAN, M.; AL-HASHEM, A. Corrosion problems in petroleum industry and their solution. **European Chemical Bulletin**, v. 3, p. 300-307, 2014.

RAHSEPAR, M.; MOHEBBI, F.; HAYATDAVOUDI, H. Synthesis and characterization of inhibitor-loaded silica nanospheres for active corrosion protection of carbon steel substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 519-530, 2017.

RAMEZANZADEH, B; GHASEMI, E; ASKARI, F.; MAHDAVIAN, M. Syntesis and characterization of a new generation of inhibitive pigment based on zinc acetate/ benzotriazole: Solution phase and coating phase studies. **Dyes and Pigments**, v. 122, p. 331-345, 2015.

RAMEZANZADEH, B.; AHMADI, A.; MAHDAVIAN, M. Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets. **Corrosion Science**, v. 109, p. 182-205, 2016.

RAMEZANZADEH, B.; ALIBAKHSHI, E.; GHASEMI, E.; MAHDAVIAN, M. A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al-layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat. **Corrosion Science**, v. 115, p. 159-174, 2017.

ROBERGE, P. R., **Handbook of Corrosion Engineering**, 1999.

SAJI, V.; COOK, V. **Corrosion protection and control using nanomaterials**. Oxford: WP – Woodhead Publishing, 2012.

SALAK, A.; SERDECHNOVA, M.; BARBOSA, F.; VIEIRA, D.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M.; TEDIM, J. Interlayer intercalation and arrangement of 2-mercaptobenzothiazolate and 1,2,3-benzotriazolite anions in layered double hydroxides: in situ X-ray diffraction study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 233, p. 158-165, 2016.

SAKER, S.; ALIOUANE, N.; HAMMACHE, H.; CHAFAA, S.; BOUET, G. Tetraphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3 % NaCl aqueous solution. **Ionics**, v. 21, p. 2079-2090, 2015.

SAMADZADEH, M; BOURA, S. H.; PEIKARI, M.; KASIRIHA, S. M.; ASHRAFI, A. A review on self healing coatingsbased on micro/nanocapsules. **Progressin Organic Coatings**, v. 68, p. 159-164, 2010.

SCHAEFER, K; MISZCZYK, A. Improvement of electrochemical actin of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc. **Corrosion Science**, v. 66, p. 380-391, 2013.

SCHWEITZER, P.A. **Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance**. Florida: Taylor & Francis Group, 2006.

SCHWEITZER, P.A. **Corrosion Control Through Organic Coatings**. CRC Press, 2006.

SCHULLY, J. R.; SILVERMAN, D. C.; KENDIG, M. W. Electrochemical impedance. 1993.

SELVARAJ, M; GURUVIAH, S. Electrochemical aspects of protection afforded by finish coat on zinc rich primers. **Pigment and resin technology**, v. 30, p. 374-379, 2001.

SEVIOUR, R.; MINO, T.; ONUKI, M. The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge system. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 27, p. 99-127, 2003.

SHIHAB, M. S.; ALSHUKRAWI, A. H.; ALDAHMAN, W. H. Study of inhibition effect of carboxylic salt derivative on corrosion of C1010 carbon steel in saline solution. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 52, p. 1086-1092, 2016.

SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; JAMALI, A. A.; DUBEY, S. K.; KALE, S. S.; PINJARI, D. V.; KULKARNI, R. D.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole. **Chemical Engineering Journal**, v. 180 - 190, p. 464-472, 2012.

SOO, C.H.; SCOTT, R.W.; PAUL, V.B. Self-Healing Polymer Coatings, **Advanced Materials**, v. 21, p. 645-649, 2007.

SUN, X.; NEUPERGER, E.; DEY, S. Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 1. Optimization and controlled synthesis of chloride-intercalated LDH. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 459, p. 264-272, 2015.

TEDIM, J.; POZNYAK, S. K.; KUZNETSOVA, A.; RAPS, D.; HACK, T.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers. **Applied Materials & Interfaces**, v.2, n°5, p. 1528-1535, 2010.

TEDIM, J. Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. **Corrosion Science**, v. 55, p. 1-4, 2012.

TEDIM, J.; CARNEIRO, J.; CAETANO, A. F.; KUZNETSOVA, A.; MAIA, F.; SALAK, A.; SCHARNAGL, N.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Polyelectrolyte-modified layered double hydroxide nanocontainers as vehicles for combined inhibitors. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 39916-39929, 2015.

TOOHEY, K.S.; SOTTOS, N.R.; WHITE S.R. Characterization of Microvascular based self healing coatings. **Experimental Mechanics**, v.49, p. 707-717, 2009.

TIWARI, A.; RAWLINS, J.; HIHARA, L. **Intelligent Coatings for Corrosion Control**. 1° Edição, Massachusetts: Elsevier, 2015.

WALTER, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, p. 681-703, 1986.

WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R.; GEUBELLE, P. H.; MOORE, J. S.; KESSLER, M. R.; SIRIRAM S. R.; BROWN E. N.; VISWANATHAN, S. Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, p. 794-797, 2001.

WILLIAMS, G.; MCMURRAY, H. N. Inhibition of filiform corrosion on Polymer coated AA-2024 T3 hydrotalcite-like pigments incorporating organic anions. **Electrochem Solid-State Lett**, v. 7, p. B13-B15, 2004.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

WOOD, Maureen Heraty; Gyenes, Zsuzsanna. Lessons learned from corrosion-related accidents in petroleum refineries. **Chemical Engineers**. Loss Prevention Bulletin, v. 246. p. 12-15, 2015.

YANG, J.; HUANG, M. Salt Spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 168-175, 2014.

ZEA, C.; GARCÍA, R. B.; CHICO, B.; MORCILLO, M; Smart Mesoporous Silica Nanocapsules as Environmentally Friendly Anticorrosive Pigments. **International Journal of Corrosion**, v. 2015, p. 1-8, 2015.

ZHELUDKEVICH, M. L.; POZNYAK, S. K.; RODRIGUES, L. M.; RAPS, D.; HACK, T.; DICK, L. F.; NUNES, T.; FERREIRA, M. G. S. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion protection. **Corrosion Science**, v, 52, p. 602 – 611, 2010.

ZHELUDKEVICH, M. L; TEDIM, J; FERREIRA, M. G. S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 314-322, 2012.