

## Estudo do desempenho do aço carbono AISI 1010 sob o efeito de barreira de revestimento epóxi/HDL-Zn-Al-NO<sub>2</sub>- como inibidor de corrosão, via espectroscopia de impedância eletroquímica

Study of the performance of carbon steel AISI 1010 under the effect of epoxy/LDH-Zn-Al-NO<sub>2</sub>- coating barrier as corrosion inhibitor by electrochemical impedance spectroscopy

Anelize Seniski<sup>1,2</sup>, Tassiane Apolinário de Oliveira<sup>1,2</sup>,  
Kleber Franke Portella<sup>1,2</sup>, Gilberto Carrera<sup>3</sup>,  
Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Paraná - Politécnico/PIPE/UFPR, Avenida Coronel Francisco Heráclito dos Santos, 100, CEP: 81531-980, Centro Politécnico Edifício Administrativo 2º andar, Jardim das Américas, Curitiba, PR, Brasil.

<sup>2</sup> Lactec – Lame - Rodovia BR-116, km 98, nº 8.813. Jardim das Américas. CEP: 81531-980, Curitiba, Paraná, Brasil.

<sup>3</sup> Centrais Elétricas do Pará, Av. Augusto Montenegro, s/n - KM 8,5, CEP: 66823-010, Coqueiro, Belém, PA, Brasil.

e-mail: pipe@ufpr.br, ane.seniski@gmail.com, tassioliveira88@gmail.com, portella@lactec.org.br, gilberto.carrera@equatorialenergia.com.br, mariana.portella@lactec.org.br

### RESUMO

Para estender a vida útil de materiais metálicos dos artefatos das linhas de distribuição e de transmissão de energia vem sendo estudado um cristal do tipo hidrotalcita que funciona como nanorreservatório, para inibidores de corrosão. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são denominados compostos do tipo hidrotalcita, que são permutadores de ânions. Estruturalmente, consistem em lamelas de hidróxidos de metais misturados com cargas positivas separadas por ânions e moléculas de água. Com a exposição a meios agressivos, estes trocam íons com o ambiente agressivo e, paralelamente, liberam um agente inibidor de corrosão intercalado entre as lamelas. Nesta pesquisa foram analisados, por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), aço carbono 1010, aço carbono 1010 revestido com resina epóxi e aço carbono 1010 revestido com resina epóxi e adição de 5% de HDL Zn-Al de nitrito (Zn-Al- NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). O HDL foi caracterizado pelas técnicas de difração de raio-X (XRD) e espectroscopia de vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos evidenciaram a viabilidade da utilização do HDL de Zn-Al- NO<sub>2</sub><sup>-</sup> nos artefatos metálicos das linhas de distribuição e de transmissão de energia, haja vista que conferiram uma maior resistência a corrosão frente à exposição e possível penetração de íons agressivos na matriz orgânica (resina).

**Palavras-chave:** Hidróxidos Duplos Lamelares, Nitrito, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

### ABSTRACT

To extend the useful life of power distribution and transmission lines metal artifacts, a hydrotalcite like nanomaterial has been studied because of its function as a nanocontainer for corrosion inhibition. The layered double hydroxides (LDH) are called hydrotalcite like material, which are anion exchangers. Structurally, they consist of metal hydroxides with mixed positive charges separated by anionic and water molecules. Upon aggressive exposures, they can exchange ions with the environment, releasing a corrosion inhibition agent. In this research, three materials, (carbon steel 1010, carbon steel 1010 with epoxy resin and carbon steel 1010 with epoxy resin and the addition of 5% of LDH Zn-Al- NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) was analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The LDH was characterized by X-ray diffraction (XRD) and with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results obtained evidenced the application of Zn-Al- NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in the elements

of the power distribution and transmission lines, since they did confer greater corrosion resistance to exposure and possible penetration of aggressive ions in the epoxy matrix (coating).

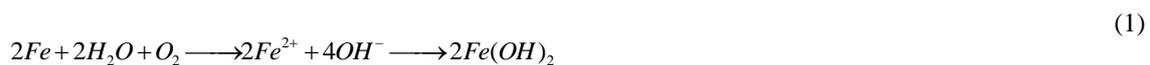
**Keywords:** Layered Double Hydroxides, Nitrite, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso da nanotecnologia vem aprimorando diversas áreas da ciência e da engenharia, melhorando as propriedades intrínsecas dos materiais e oferecendo novas potencialidades para seus usos. No setor elétrico, esta vem sendo estudada com o intuito de incorporar os nanomateriais e verificar os desempenhos dos artefatos das linhas de distribuição e de transmissão de energia, como torres, acessórios de rede, isoladores, postes, entre outros, bem como de produtos utilizados na comunicação de dados [1,2].

A maioria dos materiais, nas linhas de distribuição de energia, está exposto ao ambiente atmosférico, no qual encontra-se presente uma série de contaminantes iônicos e gasosos, como os íons cloretos e sulfatos, o dióxido de carbono, entre outros considerados nos ambientes rurais, urbanos, industriais, marinhos e marinho industrial, este último, normalmente, bem mais agressivo, por causa dos maiores teores emitidos na região. A presença isolada ou conjunta destes poluentes, em uma atmosfera com elevada umidade relativa do ar (normalmente da ordem de 80%) e com intensidades de ventos variadas, são fatores que podem facilitar o seu transporte e a sua deposição sobre as áreas expostas e, conseqüentemente, vir a propiciar os mecanismos de deterioração e de corrosão, tanto superficiais quanto volumétricos [2,3].

O processo corrosivo é espontâneo e destrutivo, onde, o ferro e o oxigênio dissolvido na água ou filme aquoso superficial (eletrólito) participam de uma reação do tipo óxido-redução, na qual, o primeiro, se oxida e, o segundo, se reduz, respectivamente, como representado nas Equações de (1 a 3) [3].



Na superfície do metal exposto, a deposição de partículas presentes na atmosfera, contendo uma elevada umidade relativa (da ordem de 80%) e temperaturas variadas que propiciem a condensação, forma-se uma película fina de eletrólito que favorece a reação eletroquímica. Assim, quando o ferro ou as ligas de aço carbono estão expostos, forma-se uma fina camada de magnetita ( $Fe_3O_4$ ), coberta por uma ou mais camadas de  $FeOOH$ , definida como camada passiva [3,4]. Porém, na presença de íons cloreto contaminantes, pode-se ter como produto adicional, o composto  $FeOCl$  (Equação 4), que desloca as camadas externas do filme passivo presente. Em contato com grandes concentrações de cloreto, esse composto tende a dissociar-se e formar  $Fe^{3+}$ , ocasionando em mais produto de corrosão e conseqüentemente em perda de massa do metal (5) [5,6].



A fim de evitar a corrosão em superfícies metálicas, algumas estratégias são utilizadas, como: as proteções, catódica e anódica, os inibidores de corrosão, a utilização de revestimentos orgânicos ou inorgânicos e o desenvolvimento de ligas metálicas de maior resistência química. Entre esses métodos, destacam-se os revestimentos orgânicos, principalmente pela facilidade de aplicação, ter um bom efeito de barreira ao acesso de contaminantes ao metal e, normalmente, um menor custo. Esses revestimentos mantêm a durabilidade da estrutura metálica, melhorando a sua resistência à umidade, à abrasão e aos ataques químicos. As propriedades de barreira também funcionam inibindo o deslocamento de íons até a superfície metálica. Esse movimento é lento, porém, quando submerso em um eletrólito, a água pode causar solvatação ou inchaço do revestimento e a sua resistência cai com o tempo de exposição. A água pode ainda afetar a permeação de oxigênio e

outros agentes agressivos, levando assim à degradação, tanto do revestimento quanto do substrato metálico [7,8,10,11].

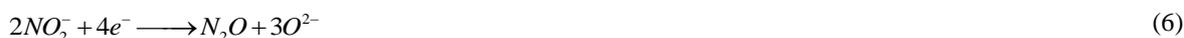
Segundo Mayne & Bhuiyan [11] a corrosão ocorre por um mecanismo eletroquímico entre o ânodo e o cátodo em diferentes locais do revestimento. Na sua pesquisa, os autores demonstraram que os filmes de tintas apresentavam dois tipos de áreas, sendo a primeira (denominada D), observada quando o revestimento estava submerso em um eletrólito por um curto período de tempo. Neste caso, foi verificado que algumas regiões do filme apresentavam uma condutividade proporcional à da solução, ou seja, com condução direta de corrente. Estas, foram consideradas como as regiões de baixa resistência e de alta condutividade, onde o ataque corrosivo aconteceu preferencialmente. Por outro lado, nas áreas com uma condutividade inversamente proporcional à do eletrólito, denominadas I, foi determinado que haviam somente água adsorvida do filme contrariamente à captação de íon medida na região D.

Em função destes principais fenômenos identificados, há diversos estudos envolvendo as formas de proteção superficial de metais para aumentar a sua vida útil, diminuindo a sua taxa de corrosão. Neste caso, e objeto deste estudo, têm-se os nanorreservatórios de hidróxidos duplos lamelares HDL, adicionados a resina epóxi, nos quais se intercalam em suas lamelas íons inibidores de corrosão para conferir uma dupla proteção ao substrato, pois ao mesmo tempo em que se capturam os íons agressivos livres no meio, liberam o seu inibidor intercalado. São materiais em que se utilizam na prática, a sua propriedade principal que é de troca iônica entre os íons de interesse no meio considerado [2, 12, 13, 14, 15, 16]. Estruturalmente, os HDL's consistem em lamelas de hidróxidos de metais separadas por ânions e moléculas de água. Podem ser representados pela fórmula:  $(M^{II}_{1-x}M_x^{III}(OH)_2(X^{n-}_{x/n} n.H_2O))$ , em que  $M^{II}$  e  $M^{III}$  representam as cargas dos metais presentes nas lamelas e são respectivamente metais divalente e trivalente, como  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e metal trivalente, como,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ . A camada interlamelar é representada por  $X^{q-}$ , que é um ânion com valência  $n$ , sendo o  $x$  definido como  $[M^{III}]/([M^{III}]+[M^{II}])$  [15].

Os HDL's mais estudados na inibição da corrosão são do tipo Zn-Al- $X^n$ , em que o hidróxido de zinco e alumínio se encontram nas lamelas. Neste caso,  $X^n$  representa um ânion com valência  $n$  [7,13,16,18,20].

Nessa investigação o HDL utilizado foi do tipo Zn-Al- $NO_2^-$ , em que no domínio interlamelar se encontram os ânions do inibidor de corrosão nitrito ( $NO_2^-$ ) [13].

O nitrito é um inibidor anódico, ele se reduz e se adsorve na superfície do metal, liberando  $O^{2-}$  (6). Em soluções neutras e básicas, esses íons de  $O^{2-}$  interagem com os íons de Fe (III), produzindo os compostos ilustrados pela Equação (7) e, assim, facilitando a formação do filme passivo [17].



O efeito de inibição do nitrito aumenta com a concentração dos ânions inibidores, porém, há uma concentração crítica que deve ser considerada e avaliada de acordo com o metal e a agressividade do meio. A adição de HDL's, na matriz polimérica (revestimento), como carreadores desses íons inibidores, facilita a dosagem do inibidor nos materiais, pois os íons  $NO_2^-$  são liberados sob demanda, evitando, assim, a alta dosagem na superfície metálica [20].

Na presente pesquisa, investigou-se uma importante área do setor de energia elétrica: a das ferragens das redes de distribuição (normalmente, fabricadas em aço carbono 1010) e a influência da adição de nanomateriais do tipo HDL de nitrito em uma matriz orgânica (tinta), na sua inibição do processo de corrosão. As placas com e sem revestimentos foram expostas por 160 h em solução contendo NaCl 5%. O HDL foi caracterizado pelas técnicas de XRD e FTIR. O sistema de pintura, assim como o aço carbono 1010 sem revestimento, foram analisados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para se obter a resistência a transferência de carga e conseqüentemente determinar a eficiência dos revestimentos em relação ao tempo de exposição.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Revestimento da superfície do aço carbono 1010 e caracterização do HDL- $NO_2^-$

O sistema de pintura nessa investigação consistiu em uma primeira demão (comumente chamado de prime),

com resina epóxi e adição de 5%, em massa, de HDL Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, enquanto a segunda demão, ou acabamento, foi realizada apenas com a resina epóxi. A eficiência desse revestimento foi testada em relação ao aço carbono 1010 sem revestimento, aço carbono 1010 pintado com duas demãos de resina epóxi.

A resina epóxi utilizada foi composta de dois componentes o componente A e B, em que o componente A é composto por Bisfenol A e o componente B, o endurecedor à base de amina. Os nanorreservatórios Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> utilizados foram todos comerciais. O Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> foi adicionado na proporção de 5% (m/m) ao componente A, homogeneizando-se a mistura manualmente por, aproximadamente, 5 min e, após, adicionado o componente B, sendo também homogeneizado por, aproximadamente, 5 min. A aplicação da resina sobre a superfície metálica foi efetuada por meio de pistola do tipo sucção com bico de 1,8 mm.

O HDL-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> foi adquirido em forma de pastas (suspensão aquosa 30%) e para realizar as análises de difratometria de raios X (XRD) e de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a amostra foi seca em estufa por 12 h a 80 °C. A estrutura cristalina do HDL-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> foi caracterizada pela técnica de XRD, utilizando equipamento de difração de raios X de pó da Bruker D8 ADVANCED ECO (radiação Cu K $\alpha$ , passo 0,02°, tempo de exposição ~0,01 s por passo) em temperatura ambiente.

Para realizar a análise de FTIR a amostra de HDL-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> foi preparada na forma de pastilha, juntamente com KBr em um espectrômetro da BOMEM MB-100 na região de 5000 a 500 cm<sup>-1</sup>. O espectro foi obtido com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## 2.2 Exposição e análise eletroquímica

As superfícies dos metais recobertos com as camadas de pintura foram expostas a uma solução contendo 5% de cloreto de sódio (NaCl) por um período de 160 h. Pelo emprego da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) pode-se investigar a interface entre os materiais e o eletrólito, de forma não-destrutiva e progressiva, proporcionando a avaliação do aço carbono 1010 sem revestimentos e dos revestidos com e sem as adições quando expostos ao meio agressivo, em função do tempo.

As análises de EIS foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT100 da Metrohm Autolab em um sistema de três eletrodos, sendo: i) as amostras de aço carbono 1010 usadas como eletrodo de trabalho com área de 1,76 cm<sup>2</sup>; ii) o eletrodo de calomelano saturado utilizado como referência; e iii) um contra eletrodo de platina com área de, aproximadamente, 5 cm<sup>2</sup>. As análises foram obtidas com uma varredura de frequência na faixa de 100 kHz a 10 mHz, com 10 mV de amplitude de perturbação. Para estabilizar a célula eletroquímica as amostras foram submersas no eletrólito por 60 min antes de realizar os testes em idade inicial de exposição.

Com base nos estudos de HAN *et al.* [21], a Equação 8 foi utilizada para calcular a eficiência dos revestimentos em relação ao aço carbono, utilizando os parâmetros adquiridos pelo ajuste ou *fitting* dos dados de EIS em circuitos elétricos equivalentes. O *fit* foi realizado no software NOVA 2.1 da Metrohm Autolab, utilizando modelos de circuitos elétricos equivalentes.

$$\eta(\%) = 100 \cdot \left( \frac{R_{ct, \text{revestimento}}}{R_{ct, \text{branco}} + R_{ct, \text{revestimento}}} \right) \quad (8)$$

Em que  $R_{ct, \text{branco}}$  é a resistência a transferência de carga do aço carbono, e  $R_{ct, \text{revestimento}}$  é a resistência a transferência de carga das amostras revestidas com resina epóxi com e sem adição de HDL.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Caracterização do HDL-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Na Figura 1, está apresentado o difratograma de raios X da amostra de HDL-Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Na Figura 2, o gráfico resultante da espectroscopia de FTIR.

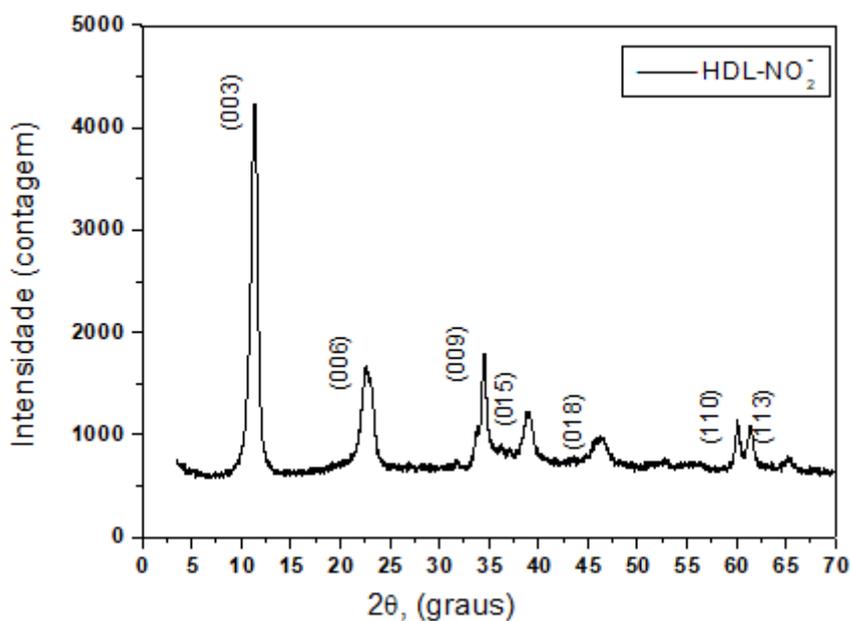


Figura 1: Difratoograma de raios X padrão para o HDL intercalado com Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> obtido comercialmente e seco em estufa em laboratório.

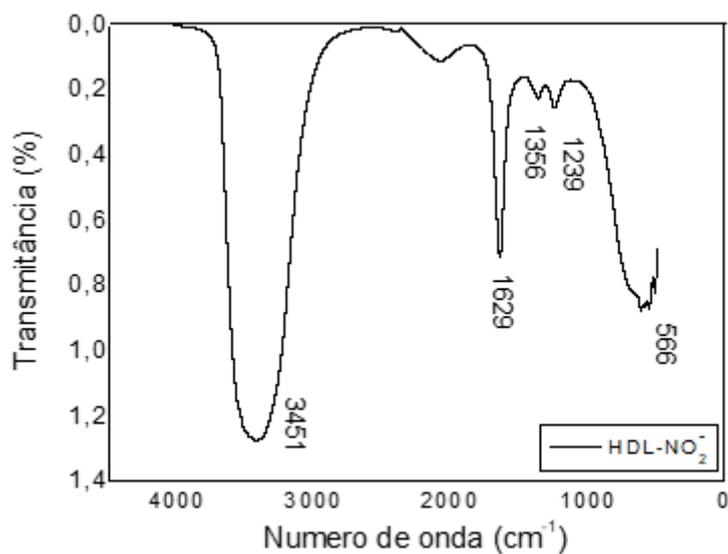
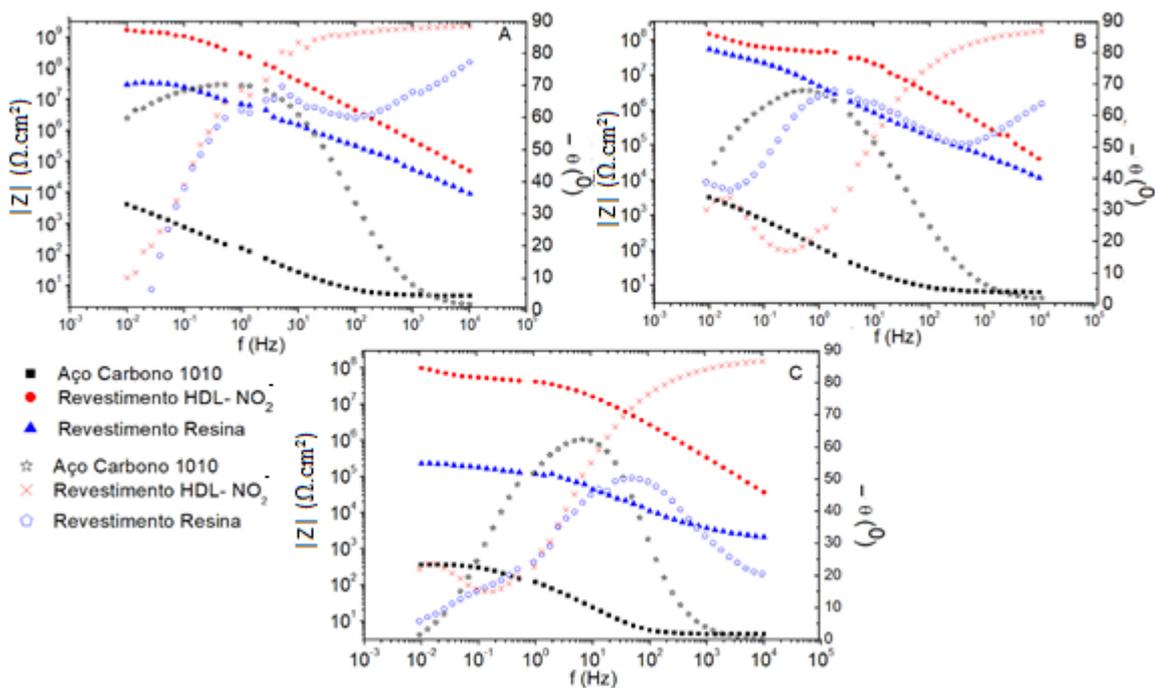


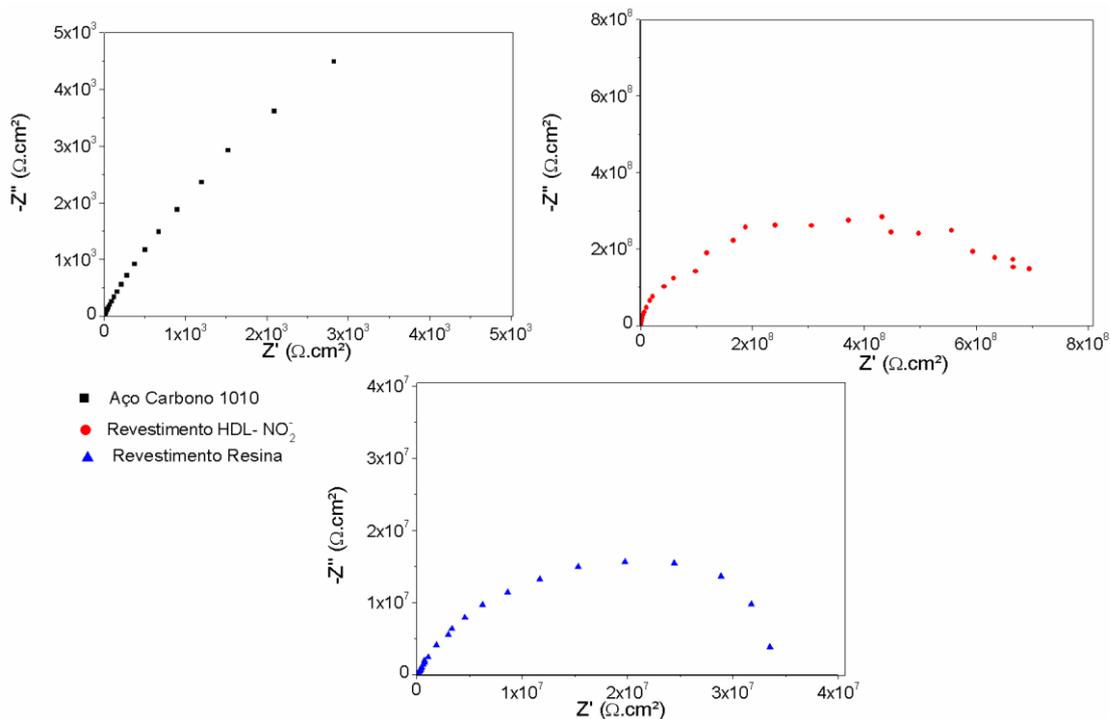
Figura 2: Espectro de FTIR do HDL intercalado com Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, obtido comercialmente e seco em estufa, em laboratório.

### 3.2 Resultados eletroquímicos para as placas metálicas com e sem revestimento

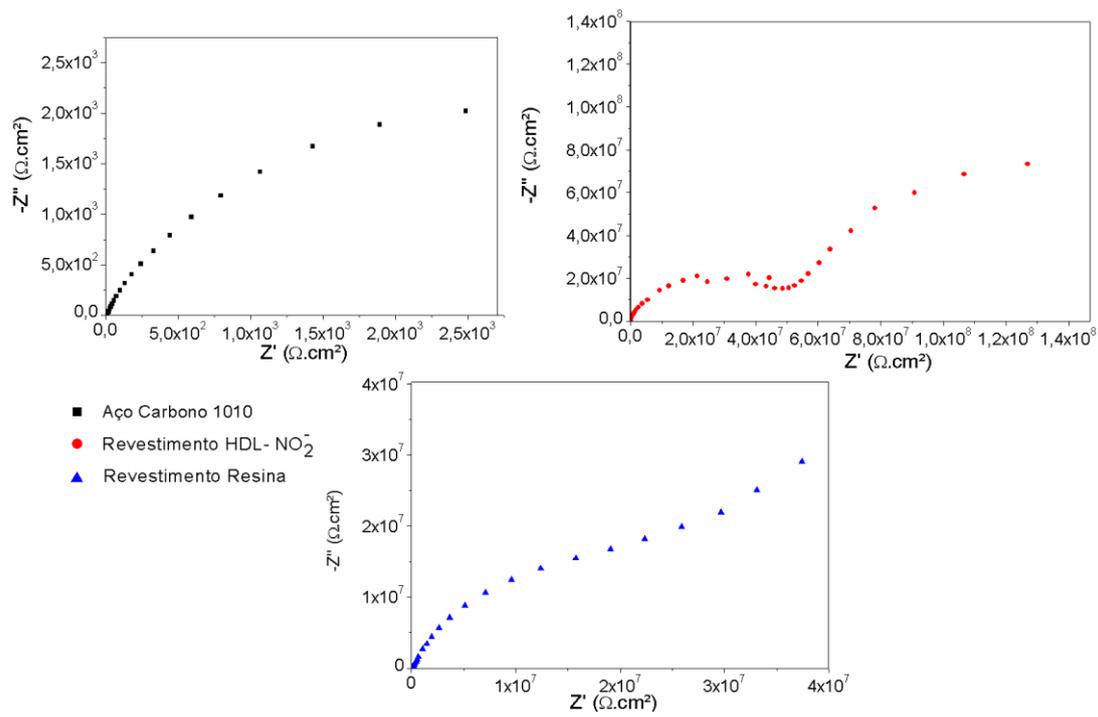
Os resultados obtidos por EIS para os sistemas de pintura e para o aço carbono 1010 estão apresentados no diagrama de Bode da Figura 3 e Nyquist da Figura 4, 5 e 6 para os tempos de exposição inicial, 24 h e 160 h respectivamente.



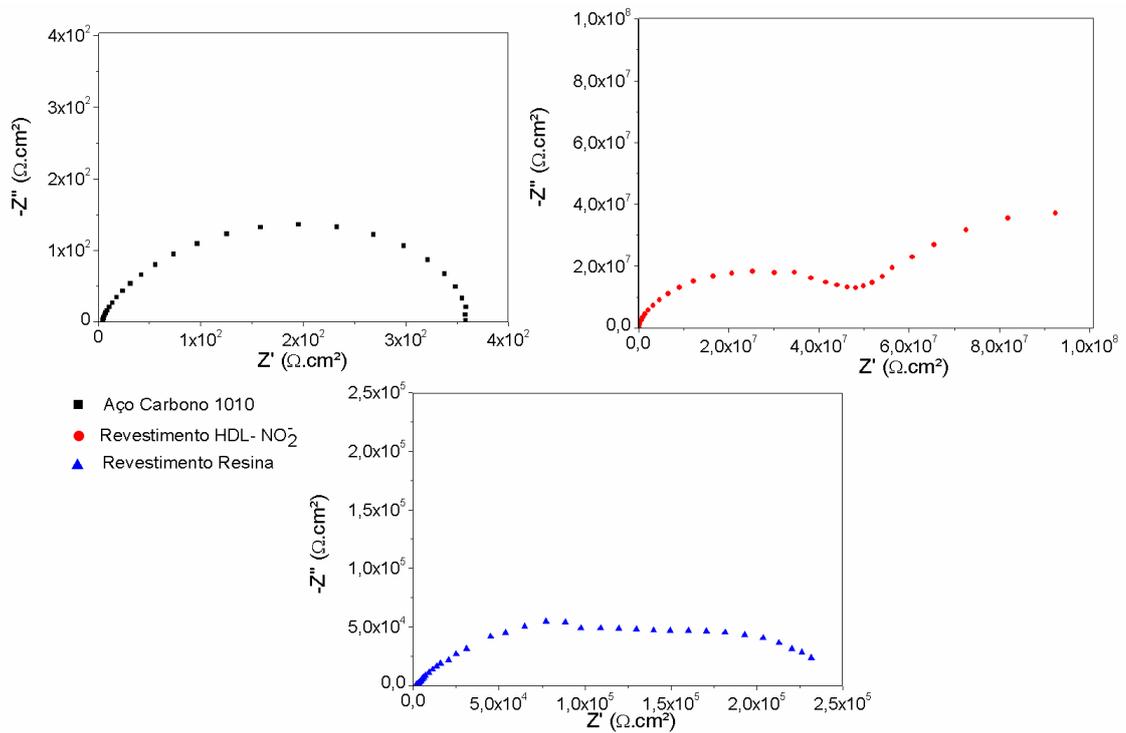
**Figura 3:** Gráficos EIS representados pelo diagrama de Bode para o aço carbono 1010, para o aço carbono 1010 revestido com resina epóxi e para o aço carbono 1010 revestido de resina epóxi com adição de 5% (m/m) de HDL Zn-Al-NO<sub>2</sub>, mantidos em solução de NaCl (5%), sendo: em A) para o tempo inicial de exposição, em B) tempo de 24 h de exposição, e, em C) para um tempo de 160 h de exposição.



**Figura 4:** Gráficos EIS, representados pelos diagramas de Nyquist para o aço carbono 1010 (A), aço carbono 1010 revestido de resina epóxi com adição de 5% (m/m) de HDL Zn-Al-NO<sub>2</sub> (B) e aço carbono 1010 revestido com resina epóxi (C), mantidos em solução de NaCl (5%), no tempo inicial de exposição.

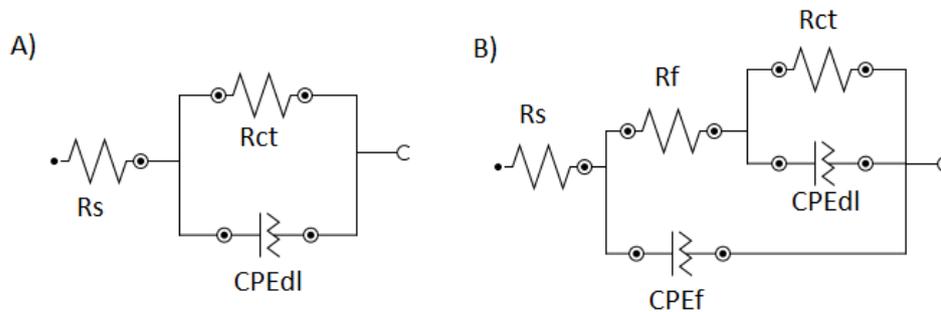


**Figura 5:** Gráficos EIS, representados pelos diagramas de Nyquist para o aço carbono 1010 (A), aço carbono 1010 revestido de resi-na epóxi com adição de 5% (m/m) de HDL Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (B) e aço carbono 1010 revestido com resina epóxi (C), mantidos em solução de NaCl (5%) por 24 h.



**Figura 6:** Gráficos EIS, representados pelos diagramas de Nyquist para o aço carbono 1010 (A), aço carbono 1010 revestido de resi-na epóxi com adição de 5% (m/m) de HDL Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (B) e aço carbono 1010 revestido com resina epóxi (C), mantidos em solução de NaCl (5%) por 160 h.

Na Figura 7 estão apresentados os modelos dos circuitos elétricos equivalentes utilizados para a realização do ajuste dos dados e para a obtenção dos parâmetros da técnica de impedância. O circuito elétrico utilizado, para as amostras com revestimento, foi baseado no trabalho de Beaunier *et al.* [12], para o estudo de revestimentos orgânicos. Os autores propuseram este modelo de circuito elétrico equivalente para a interpretação dos resultados obtidos para o ferro com cobertura orgânica, o qual foi utilizado em diversos outros trabalhos na literatura [20, 21, 22, 23]. Na Figura 7,  $R_s$  representa a resistência da solução,  $R_{ct}$  resistência a transferência de carga,  $CPE_{dl}$  a capacitância da dupla camada,  $R_f$  resistência do filme do revestimento, e  $CPE_f$  capacitância do filme do revestimento.



**Figura 7:** Modelo de circuito elétrico equivalente utilizado na pesquisa, segundo modelo ajustado por Beaunier *et al.* [12]. Em (a) para o aço carbono na solução teste em (b) com revestimento a base de resina epóxi e  $Zn-Al-NO_2^-$

Na Tabela 1, estão apresentados os parâmetros da impedância obtidos pelo ajuste dos dados de EIS, utilizando os circuitos elétricos equivalentes da Figura 7.

**Tabela 1:** Resultados dos parâmetros elétricos obtidos para os sistemas de pintura, mantidos em solução de NaCl (5%), no tempo inicial, 24 h e em 160 h de exposição, após o ajuste dos dados de EIS

Amostras	Tempo	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_f$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE_f$ (F/ $cm^2$ )	$CPE_{dl}$ (F/ $cm^2$ )	Erro
Aço carbono 1010	Inicial	8,3424	--	$3,56 \times 10^4$	--	$8,30 \times 10^{-4}$	0,0194
	24 h	11,3872	--	$1,09 \times 10^4$	--	$1,11 \times 10^{-4}$	0,084
	160 h	10,472	--	1151,04	--	$1,03 \times 10^{-3}$	0,479
Revestimento Resina	Inicial	$9,45 \times 10^3$	$6,18 \times 10^7$	$1,95 \times 10^8$	$9,60 \times 10^{-9}$	$1,02 \times 10^{-9}$	0,017
	24 h	$3,36 \times 10^3$	$2,32 \times 10^7$	$1,81 \times 10^8$	$3,79 \times 10^{-8}$	$1,57 \times 10^{-7}$	0,271
	160 h	$3,43 \times 10^3$	$7,53 \times 10^4$	$6,71 \times 10^5$	$2,31 \times 10^{-7}$	$9,43 \times 10^{-7}$	0,093
Revestimento HDL- $NO_2^-$	Inicial	$2,43 \times 10^3$	$4,28 \times 10^8$	$2,82 \times 10^9$	$2,39 \times 10^{-10}$	$2,64 \times 10^{-10}$	0,006
	24 h	$4,00 \times 10^3$	$8,20 \times 10^7$	$2,24 \times 10^8$	$5,27 \times 10^{-10}$	$3,41 \times 10^{-8}$	0,047
	160 h	$3,94 \times 10^3$	$5,42 \times 10^7$	$1,61 \times 10^8$	$6,65 \times 10^{-10}$	$3,30 \times 10^{-8}$	0,028

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados da eficiência dos revestimentos, calculados pela Equação 8.

**Tabela 2:** Eficiência dos revestimentos aço carbono 1010, aço carbono 1010 revestido com resina epóxi e aço carbono 1010 revestido de resina epóxi com adição de 5% (m/m) de HDL  $Zn-Al-NO_2^-$ , após o ajuste dos dados de EIS

Amostras	Resina epóxi	Revestimento HDL- $NO_2^-$
$\eta_{infcio}$ (%)	99,98	99,99
$\eta_{24h}$ (%)	99,98	99,98
$\eta_{160h}$ (%)	94,96	99,98

## 4. DISCUSSÃO

### 4.1 Discussão dos resultados da caracterização do HDL-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Na Figura 1 os picos representados pelos planos (003), (006), (009), (110) e (113) foram característicos dos compostos do tipo hidrotalcita. Com a equação de Bragg foi possível calcular a distância basal das lamelas. Pelo valor da distância, foi possível determinar os íons possíveis de serem intercalados nas lamelas do HDL, considerando o raio atômico [23]. A distância foi calculada pela posição do pico referente ao plano (006) e o valor obtido de 0,782 nm, condiz com os valores encontrados na literatura para o HDL intercalado com NO<sub>2</sub><sup>-</sup> [18, 23].

Na Figura 2, observou-se uma banda larga na região de 3451 cm<sup>-1</sup>, geralmente atribuída as vibrações do grupamento hidroxila, que se encontram nas lamelas do HDL. As bandas em regiões mais baixas, 566 cm<sup>-1</sup>, foram atribuídas às vibrações de ligação dos metais com oxigênio nas lamelas (O-M-O, M-O-M e M-OH). As bandas em 1262 e 1388 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas à ligação do nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), íon presente no interior das lamelas de HDL e a banda em 1629 cm<sup>-1</sup> foi correspondente à vibração do grupo H-OH [23].

### 4.2 Discussão dos resultados eletroquímicos para as placas metálicas com e sem revestimento

Na Tabela 1, estão representados os dados obtidos pelo *fit*, utilizando os circuitos elétricos equivalentes da Figura 7. Observou-se um aumento dos valores de R<sub>s</sub> para as amostras contendo revestimento em relação ao aço carbono sem revestimento, o que foi atribuído ser resultante de uma possível absorção iônica tanto pelo revestimento orgânico puro quanto e principalmente pelas composições com os nanoreservatórios, conforme já observado na literatura [16, 24].

Os espectros de impedância podem ser divididos em duas partes, altas frequências (acima de 10<sup>1</sup> Hz) e baixas frequências (abaixo de 10<sup>1</sup> Hz). Em altas frequências, foram associados, os parâmetros do circuito elétrico equivalente (Figura 7B) resistência e a capacitância do filme (R<sub>f</sub> e CPE<sub>f</sub>) do revestimento que representam as propriedades de barreira do filme. Em baixas frequências estão os parâmetros que representam as reações que ocorrem nos poros do revestimento, assim como a dupla camada elétrica.

Na Figura 3A foi possível verificar, para as regiões de altas frequências, o aumento da resistência média da resina, com e sem a adição de HDL Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, em relação ao aço carbono 1010 sem revestimento 1,60x10<sup>9</sup>, 2,19x10<sup>7</sup>, 2,82x10<sup>3</sup> Ω.cm<sup>2</sup> respectivamente. Esse aumento representou o efeito de barreira que a resina epóxi proporcionou à superfície metálica. Dentre as amostras estudadas, o revestimento contendo HDL apresentou uma maior resistência média (1,60x10<sup>9</sup> Ω.cm<sup>2</sup>), o que também, pode ser visto na Figura 4B, pois o semicírculo formado para o revestimento contendo HDL apresentou um raio maior que o das demais amostras. Ainda, sobre a Figura 3A, para a amostra contendo apenas resina epóxi, logo no início da exposição, foi possível observar a formação de um segundo ângulo de fase, o que pode indicar uma maior permeação de eletrólito e conseqüentemente de íons agressivos, comparado com o revestimento contendo HDL.

Após 24 h de exposição (Figura 3B) o valor de impedância em baixas frequências (abaixo de 10<sup>1</sup> Hz), para todas as amostras, decresceu para 2,49x10<sup>3</sup> Ω.cm<sup>2</sup> para o aço carbono, 1,27x10<sup>8</sup> Ω.cm<sup>2</sup> para a resina com adição de HDL e 4,28x10<sup>7</sup> para a resina epóxi sem adição, em decorrência de uma possível penetração do eletrólito nos poros e nos defeitos do revestimento chegando ao substrato metálico. O revestimento com Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> apresentou um maior valor de impedância em relação às demais amostras, o que pode corresponder a um possível tamponamento de poros da resina, fazendo com que houvesse a troca iônica entre os íons cloreto da solução e do HDL.

Ainda, em altas frequências (acima de 10<sup>1</sup> Hz) e na Figura 3 (B), com 24 h de exposição, o ângulo de fase do revestimento contendo Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, continuou apresentando características capacitivas (~90°), o que indicou uma alta resistência à passagem de corrente. Porém, foi verificada a presença de duas constantes de tempo, indicando a permeação de água e dos íons agressivos, processo que ocorreu no início da exposição do revestimento apenas de resina epóxi. Por outro lado, amostra com revestimento contendo apenas resina epóxi passaram de um ângulo de fase de 77°, no tempo inicial de exposição, para 63° após 24 h de exposição, indicando uma perda de eficiência. Corroborando com os resultados obtidos pelo *fitting* dos dados de impedância, em que o R<sub>f</sub> (resistência do filme) apresentou decréscimo comparado com os valores obtidos para o tempo inicial de exposição, passando de 6,18x10<sup>7</sup> para 2,32x10<sup>7</sup> Ω.cm<sup>2</sup>.

Para as regiões de altas frequências (acima de 10<sup>1</sup> Hz), com 160 h de exposição (Figura 3C), a amostra contendo Zn-Al-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> continuou apresentando um comportamento capacitivo (~90°), enquanto que a amostra apenas com resina epóxi mostrou desempenho similar ao do aço carbono sem revestimento. Indicando

uma possível degradação e a perda das suas propriedades de barreira.

Ainda, na Figura 3C, mas em baixas frequências (abaixo de  $10^1$  Hz), o ângulo de fase para o revestimento contendo  $Zn-Al-NO_2^-$  apresentou mais uma constante de tempo, mostrando que a difusão de íons cloreto no revestimento ainda estava ocorrendo, podendo assim, indicar um atraso na difusão tanto da água quanto dos íons cloreto, quando comparados com os resultados obtidos pelo revestimento contendo apenas resina epóxi. Esse atraso na difusão está relacionado com o HDL e a sua propriedade de troca iônica, que com o estímulo, capturou os íons cloreto e liberou o nitrito, que por sua vez inibiu a corrosão do aço carbono reagindo com o oxigênio difundido no eletrólito.

O valor de  $CPE_f$  indica a absorção de eletrólito de um revestimento, quando as amostras são expostas o valor da capacitância do filme tende a aumentar, devido ao aumento de eletrólito absorvida pelo revestimento. Com os valores obtidos pelo *fitting* dos dados de EIS (Tabela 1), foi possível verificar a tendência do revestimento contendo apenas resina epóxi em absorver mais eletrólito, pois o valor inicial da capacitância do filme era de  $9,60 \times 10^{-9}$  F/cm<sup>2</sup>, após 24 h de exposição esse valor aumentou para  $3,90 \times 10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup> e com 160 h de exposição aumentou para  $2,31 \times 10^{-7}$  F/cm<sup>2</sup>, enquanto que o revestimento contendo HDL permaneceu com seu valor de capacitância praticamente constante ( $\sim 10^{-10}$  F/cm<sup>2</sup>). Com o aumento da capacitância do filme, a resistência ( $R_f$ ) tendeu a decair, para o revestimento contendo apenas a resina epóxi, passando de  $6,18 \times 10^7$   $\Omega \cdot cm^2$  para  $7,53 \times 10^4$   $\Omega \cdot cm^2$  com 160 h de exposição. Já, o revestimento contendo HDL passou de  $4,28 \times 10^8$   $\Omega \cdot cm^2$  para  $5,42 \times 10^7$   $\Omega \cdot cm^2$ .

A eficiência foi calculada com os dados de resistência a transferência de carga ( $R_{ct}$ ) das amostras aço carbono (branco) e dos revestimentos. Observou-se que a amostra apenas com resina epóxi já conferiu proteção a corrosão, tendo uma eficiência de 94,96% em relação ao aço carbono. Porém, quando adicionado o HDL de  $Zn-Al-NO_2^-$ , essa eficiência passou para 99,98%, indicando que mesmo em 160 h esse revestimento se manteve com alta eficiência em sua propriedade de barreira e de inibidora da corrosão.

## 5. CONCLUSÃO

A adição dos nanoreservatórios de HDL do tipo  $Zn-Al-NO_2^-$  não prejudicou a aplicabilidade da resina no substrato metálico e mostrou-se eficiente quanto a sua diminuição em absorver o eletrólito, valores calculados pelo  $CPE_f$ . A presença do HDL na resina aumentou a resistência ao processo de corrosão, com o tempo de exposição, aumentando os valores de impedância em pelo menos uma ordem de grandeza, em relação ao da resina sem a adição e apresentou uma eficiência de 99,98% nas 160 h em que as amostras ficaram expostas em solução de NaCl 5%.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à infraestrutura e apoios em recursos humanos e financeiros à CELPA/CEMAR, projeto P&D 0371-0023/2016, à ANEEL, ao CNPq (8010-90) e bolsa em desenvolvimento tecnológico DT 1, processo 302672/2016-8, ao Lactec, e à Universidade Federal do Paraná (PIPE e PPGECC).

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] ROCO, M. C., BAINBRIDGE, W. S., “Societal implications of nanoscience and nanotechnology: Maximizing human benefit”, *Journal of Nanoparticle Research*, v. 7, pp. 1-13, 2005.
- [2] PORTELLA, M. O. G., PORTELLA, K. F., PEREIRA, P. A. M., *et al.*, “Atmospheric Corrosion Rates of Copper, Galvanized Steel, Carbon Steel and Aluminum in the Metropolitan Region of Salvador, BA, Northeast Brazil”, *Procedia Engineering*, v. 42, pp. 171-185, 2012.
- [3] FONTANA, M. G., *Corrosion Engineering*. 3. ed., Singapura, McGraw-Hill, 1987.
- [4] POPOV, B. N. *Corrosion Principles and Solved Problems*, Corrosion Principles and Solved, 2015.
- [5] ANAISSI, F. J., *et al.*, “Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado  $\beta$ -FeOOH/bentonita”, *Química Nova*, v. 32, n. 8, pp. 2006-2010, 2009.
- [6] LI, S., HIHARA, L. H., “The comparison of the corrosion of ultrapure iron and low-carbon steel under NaCl-electrolyte droplets”, *Corrosion Science*, v. 108, pp. 200-204, 2016.
- [7] ZHELUDKEVICH, M. L., POZNYAK, S. K., RODRIGUES, L. M., *et al.*, “Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor”, *Corrosion Science*, v. 52, pp. 602-611, 2010.

- [8] SAMADZADEH, M., HATAMI BOURA, S., PEIKARI, M., *et al.*, “A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules”, *Progress in Organic Coatings*, v. 68, pp. 159-164, 2010.
- [9] SYKES, J.M., WHYTE, E.P, YU, X., “Sharer Sahir, Z. Does “coating resistance” control corrosion?”, *Progress In Organic Coatings*, v. 102, p.82-87, jan. 2017.
- [10] LYON, S.B., BINGHAM, R., MILLS, D.J., “Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know”, *Progress In Organic Coatings*, v. 102, pp.2-7, jan. 2017.
- [11] MAYNE, J.E.O., BHUIYAN, M.S.H. “Mechanisms of Protection by Paints. Reference Module In Materials”, *Science And Materials Engineering*, pp.2666-2677, 2016.
- [12] BEAUNIER, L, EPELBOIN, I, LESTRADE, J.C, *et al.*, “Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture” *Surface Technology*, [s.l.], pp. 237-254, 1976.
- [13] TEDIM, J., KUZNETSOVA, A., SALAK, A. N., *et al.*, “Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings”, *Corrosion Science*, v. 55, pp. 1-4, 2012.
- [14] ZHOU, X., YANG, H., WANG, F., “Ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution”, *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 11, pp. 4268–4275, apr. 2011.
- [15] FORANO, C., COSTANTINO, U., PRÉVOT, V., *et al.*, “Layered Double Hydroxides (LDH)”, *Developments in Clay Science*, pp. 745-782, 2013.
- [16] ALIBAKHSHIA, E., GHASEMI, E., MAHDAVIAN, M., *et al.*, “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, pp. 159-174, 2017.
- [17] LEE, D. Y., KIM, W. C., KIM, J. G., “Effect of nitrite concentration on the corrosion behaviour of carbon steel pipelines in synthetic tap water”, *Corrosion Science*, v. 64, pp. 105–114, 2012.
- [18] YUWAN, T., CHAOFANG, D., GUI, W., *et al.*, L.Zn–Al–NO<sub>2</sub> layered double hydroxide as a controlled-release corrosion inhibitor for steel reinforcements. *Materials Letters*, v. 236, pp.517-520, fev. 2019.
- [19] VALCARCE, M. B., VAZQUEZ, M., “Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions”, *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 15, pp. 5007–5015, jun. 2008.
- [20] YU, D., WEN, S., YANG, J., *et al.*, “RGO modified ZnAl-LDH as epoxy nanostructure filler: A novel synthetic approach to anticorrosive waterborne coating”, *Surface and Coatings Technology*, v. 326, pp.207-215, out. 2017.
- [21] HAN, P., LI, W., TIAN, H., *et al.*, “Designing and fabricating of time-depend self-strengthening inhibitor film: Synergistic inhibition of sodium dodecyl sulfate and 4-mercaptopyridine for mild steel. *Journal Of Molecular Liquids*, v. 268, pp.425-437, out. 2018.
- [22] LEAL, D. A., RIEGEL-VIDOTTI, I. C., FERREIRA, M. G. S., *et al.*, “Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection”, *Corrosion Science*, v. 130, pp.56-63, jan. 2018.
- [23] XU, J., SONG, Y., TAN, Q., JIANG, L., “Chloride absorption by nitrate, nitrite and aminobenzoate intercalated layered double hydroxides”, *Journal of Materials Science*. v. 52, pp. 5908-5916, feb. 2017.
- [24] SHI, X., NGUYEN, T. A., SUO, Z., *et al.*, “Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating”, *Surface and Coatings Technology*, v. 204, pp.237-245, out. 2009.

#### ORCID

Anelize Seniski

<https://orcid.org/0000-0001-9482-661X>

Tassiane Apolinário de Oliveira

<https://orcid.org/0000-0002-7269-9186>

Kleber Franke Portella

<https://orcid.org/0000-0002-0631-9990>

Gilberto Carrera

<https://orcid.org/0000-0001-7524-7137>

Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança

<https://orcid.org/0000-0002-2702-7196>