GABRIELA SILVA FERREIRA CARVAS

**Efeito autorreparador em primer carregado com inibidor de corrosão
encapsulado em haloisita**

São Paulo

2019

GABRIELA SILVA FERREIRA CARVAS

**Efeito autorreparador em primer carregado com inibidor de corrosão
encapsulado em haloisita**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo
2019

GABRIELA SILVA FERREIRA CARVAS

**Efeito autorreparador em primer carregado com inibidor de corrosão
encapsulado em haloisita**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki

**São Paulo
2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Carvas, Gabriela

Efeito autorreparador em primer carregado com inibidor de corrosão encapsulado em haloisita / G. Carvas -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
111 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Corrosão 2. Revestimento autorreparador 3. Haloisita 4. Dodecilamina
5. EIS I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Dedico este trabalho à minha família, e em especial ao meu esposo pelo apoio fundamental ao longo dele.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Professora Dra. Idalina Vieira Aoki, pela oportunidade de realizar esta pesquisa, por me permitir em seu laboratório, pela orientação, por me apresentar ao mundo da corrosão durante a graduação e por todo o aprendizado proporcionado.

Agradeço à empresa Akzo Nobel e às minhas gestoras, Graciele Rocha, Wilma Yoshida e Elaine Poço, pelo incentivo aos estudos e principalmente pelo tempo concedido desde o início do curso para que eu pudesse me dedicar a este trabalho. Agradecimento especial à Graciele por não me deixar desistir.

Agradeço aos meus pais, Rubens e Rosana, por todos os ensinamentos, por torcerem por mim e por todas as oportunidades ao longo da minha vida. Nada disso seria possível sem vocês.

Agradeço ao meu esposo, Rafael, pela parceria, amor, carinho, paciência, incentivo, suporte essencial em todos os momentos. Obrigada também pelas chapas lixadas e, é claro, pelos muitos fins de semana no laboratório – só você para me acompanhar em todas as horas!

Agradeço a toda a minha família, amigos e colegas de trabalho, em especial Rafa, Blan, vovó, tia Denise, Regina, Tati, Sheila e Ewerton, pelo apoio, preocupação, discussões e incentivos quando nada parecia dar certo.

Agradeço aos colegas do laboratório de Eletroquímica e Corrosão pelo auxílio e dicas em diversos momentos. Agradeço ao Sergio por me apresentar ao potenciostato, me acompanhando nos primeiros ensaios, à Bruna pelo incentivo logo no início, à Suelen por toda a ajuda e todos os ensinamentos (muito obrigada!), à Brunela e ao Tiago pelas imagens no MEV. Muito obrigada a todos que sempre se mostraram disponíveis nos meus horários alternativos.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito autorreparador de um primer alquídico base solvente (SB) e um primer acrílico base água (WB) aditivados com nanocontainers de haloisita carregados com inibidor de corrosão dodecilamina (DDA) aplicados em aço carbono. O efeito inibidor da dodecilamina foi avaliado através de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em diferentes condições, sendo verificada que a sua eficiência aumenta em meio ácido. Com o intuito de aumentar o lúmen da haloisita, gerando mais capacidade de carregamento de inibidor, a haloisita foi tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L por 6 h a 55 °C. A haloisita tratada foi caracterizada através de análises termogravimétricas (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em seguida, a dodecilamina foi carregada em haloisita tratada, através da técnica de pulso de vácuo. A cinética de liberação do inibidor de dentro da haloisita foi estudada através da técnica de EIS, onde foi constatada que a sua atuação é dependente do pH, com maior velocidade de liberação em pH 2. Os nanocontainers foram adicionados em um primer alquídico base solvente e um primer acrílico base água para a avaliação da resistência à corrosão dos sistemas através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET) e ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina (SSC). A aderência dos dois sistemas foi avaliada através do ensaio de aderência por tração (*pull-off*). Para os dois sistemas avaliados foi possível verificar o efeito autorreparador, porém ele não foi tão longo, provavelmente devido à baixa eficiência no carregamento da dodecilamina na haloisita. A análise de custo da haloisita carregada com dodecilamina mostrou a necessidade de otimização dos processos de carregamento a fim de viabilizar o projeto na indústria de tintas.

Palavras-chave: Corrosão, revestimento autorreparador, nanocontainer, haloisita, dodecilamina, EIS.

ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the self-healing effect of a solvent based (SB) alkyd primer and a water based (WB) acrylic primer loaded with dodecylamine (DDA) corrosion inhibitor encapsulated in halloysite nanocontainers on carbon steel. The inhibitor effect of dodecylamine was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) under different conditions, and it was verified that its efficiency increases in acid medium. To enlarge halloysite lumen and increase its loading capacity, halloysite was treated with 2 mol/L sulfuric acid for 6 h at 55 °C. Halloysite before and after treatment was characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Thereafter, the dodecylamine was loaded into treated halloysite by the vacuum pulse technique. The release kinetics of the inhibitor from within halloysite nanotubes were studied through the EIS technique where it was found that the action of halloysite is pH-dependent, with a higher release kinetics at pH 2. The nanocontainers were loaded in a solvent based alkyd primer and a water based acrylic primer for the evaluation of the corrosion resistance of the systems through electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning vibration electrode technique (SVET) and accelerated corrosion tests in a salt spray chamber (SSC). The adhesion of the two systems was evaluated through the pull-off adhesion test. For the two systems evaluated, it was possible to verify the self-healing effect, but this effect was not long, probably due to the low loading efficiency of dodecylamine in halloysite nanotubes. The cost analysis of halloysite loaded with dodecylamine showed that the loading process needs an optimization in order to make this project feasible in the coating industry.

Key words: Corrosion, self-healing coating, nanocontainer, halloysite, dodecylamine, EIS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das etapas de formação de filme de um látex.	25
Figura 2 - Inibidor de corrosão por adsorção com cauda molecular hidrofóbica longe da superfície do metal.	30
Figura 3 - Número de publicações sobre revestimento autorreparador entre 1984 e 2014, segundo dados fornecidos pela Scopus.	34
Figura 4. Resultado de Salt Spray para revestimento epóxi puro (A, 1000 h), revestimento epóxi com koratin SMK (B, 500 h) e revestimento epóxi carregado com nanotubos de haloisita com koratin SMK (C, 1000 h).	36
Figura 5 - Formação de microcápsulas por emulsificação.	37
Figura 6 - Formação de nanocontainer pela técnica <i>Layer-by-layer</i> (LbL).	38
Figura 7 - Representação esquemática da síntese de sílica mesoporosa.	40
Figura 8 - (a) Rocha de haloisita. (b) Pó de haloisita. (c) Imagem por TEM (microscopia eletrônica de transmissão). (d) Imagem por SEM (microscopia eletrônica de varredura). (e) Representação esquemática da estrutura cristalina da haloisita.	41
Figura 9 - Ataque ácido do lúmen da haloisita.	42
Figura 10 - Representação de Nyquist (acima) e de Bode (abaixo).	46
Figura 11 - Circuito elétrico equivalente geral para revestimentos orgânicos em metais.	47
Figura 12 - Curvas de Bode para revestimentos com (a) cápsulas vazias e (b) com cápsulas contendo inibidor de corrosão (TEA) em solução de NaCl 0,05 mol/L (fechado: impedância, aberto: ângulo de fase).	48
Figura 13 - Diagramas de Bode de $\log Z \times \log f$ (esquerda) e $\theta \times \log f$ (direita) para aço carbono recoberto com tinta epóxi base água aditivada com 0 e 15% em massa seca de microcápsulas contendo óleo de linhaça encapsulado com e sem defeito provocado, após 1h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.	49
Figura 14 - Diagramas de Bode de $\log Z \times \log f$ (esquerda) e $\theta \times \log f$ (direita) para aço carbono recoberto com tinta alquídica base solvente aditivada com 0 e 10% m/m de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada com e sem defeito provocado, após 8h de imersão em NaCl 0,01 mol/L.	50

Figura 15 - Curvas de cinética de liberação em pH 2, 6.2 e 9 para haloisita tratada com ácido a 75 °C por 14 h, a 90 °C por 10 h e a mistura 50/50 dessas condições. 51

Figura 16 - (a) Par galvânico zinco-ferro imerso em NaCl 5 mM. (b) Esquema com a posição dos mapas XY e XZ. (c) Mapas de potencial em solução obtidos com SRET. (d) Mapas de densidades de corrente medidos por SVET. (e) Interpretação dos processos a ocorrer em termos químicos. (f) Interpretação em termos elétricos.53

Figura 17 – Imagem do corpo de prova e mapas de densidade de corrente para revestimento alquídico aditivado com 10 % m/m de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L.....55

Figura 18 - Fluxograma para preparação da solução de inibidor para a sua avaliação de eficiência.58

Figura 19 - Fluxograma para tratamento ácido da haloisita.59

Figura 20 - Fluxograma carregamento haloisita com dodecilamina.59

Figura 21 - Fluxograma para aditivação da haloisita na tinta.61

Figura 22 - Descrição dos sistemas de pintura avaliados.62

Figura 23. Desenho esquemático para interpretação dos resultados de aderência por tração (*pull-off*).64

Figura 24 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6) sem inibidor (branco), com 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm e 800 ppm de dodecilamina.67

Figura 25. Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 9) sem inibidor (branco), com 200 ppm, 400ppm, 600 ppm e 800 ppm de dodecilamina.68

Figura 26 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 2) sem inibidor, com 50 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm e 800 ppm de dodecilamina.70

Figura 27 - Diagrama Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de HCl 2 mol/L sem inibidor e com 200 ppm de dodecilamina.71

Figura 28 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6) sem inibidor (branco), com 400 ppm e 800 ppm de benzotriazol.72

Figura 29 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 2) sem inibidor (branco), com 400 ppm e 800 ppm de benzotriazol.	72
Figura 30 – Imagens obtidos por MEV da haloisita bruta (esquerda) e da haloisita após tratamento com ácido sulfúrico.	74
Figura 31 - Curvas termogravimétricas (TGA) e derivadas (DTG) para haloisitas bruta e tratada sem e com dodecilamina.	75
Figura 32 - Haloisita tratada sem (esquerda) e com (direita) inibidor de corrosão em solução de NaCl 0,1mol/L pH 6.....	77
Figura 33 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 2) com 1 % m/m de haloisita tratada sem inibidor de corrosão.....	78
Figura 34 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 2) com 1 % m/m de haloisita tratada carregada com dodecilamina....	79
Figura 35 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6) com 1 % m/m de haloisita tratada sem inibidor de corrosão.....	80
Figura 36 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6) com 1 % m/m de haloisita tratada carregada com dodecilamina....	80
Figura 37 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 9) com 1 % m/m de haloisita tratada sem inibidor de corrosão.....	81
Figura 38 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 9) com 1 % m/m de haloisita tratada carregada com dodecilamina....	81
Figura 39 - Curvas de cinética de atuação da dodecilamina carregada em haloisita em uma solução de NaCl 0,1 mol/L para diferentes valores de pH (2, 6 ,9).	82
Figura 40 – Corpos de prova (CP) e pinos após teste de aderência pelo método de <i>pull-off</i> para revestimentos alquídico base solvente (SB) e acrílico base água (WB).	87
Figura 41 - Defeitos provocados através de microbroca para o sistema base solvente com 0 % de haloisita (esquerda), 5 % de haloisita sem inibidor (meio) e 5 % de haloisita com inibidor (direita).....	88
Figura 42 - Diagramas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase) para o aço carbono revestido com sistema alquídico base solvente aditivado com 0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina com e sem defeito provocado, para 3 h e 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L pH 6.	89

Figura 43 - Diagramas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase) para o aço carbono revestido com sistema acrílico base água aditivado com 0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina com e sem defeito provocado, para 3 h e 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L pH 6.92

Figura 44 – Aço carbono revestido com sistema acrílico base água (WB) aditivado com 0 % de haloisita (branco), 5 % de haloisita sem inibidor (HTV) e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina (HTC) com e sem defeito após 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L pH 6.93

Figura 45 – Mapas de densidades de correntes iônicas e imagens capturadas durante ensaio de SVET para aço carbono revestido com sistema acrílico base água (WB) aditivado com 0 % de haloisita (branco), 5% de haloisita sem inibidor (HTV) e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina (HTC) com defeito após 1 h, 12 h e 24 h de imersão em NaCl 0,01 mol/L.95

Figura 46 - Corpos de prova sistema base solvente com 0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor após 90 h e 500 h em câmara de névoa salina.97

Figura 47 - Corpos de prova sistema base água com 0 % de haloisita, 5 % de haloisita bruta sem inibidor, 5 % de haloisita tratada sem inibidor, 5 % de haloisita bruta com inibidor e 5 % de haloisita tratada com inibidor após 0 h e 500 h em câmara de névoa salina.98

Figura 48 - Alastramento da corrosão a partir do defeito após remoção da tinta submetida à 500 h de câmara de névoa salina para os diferentes sistemas avaliados.99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de polímeros nas formas de solução, dispersão coloidal e emulsão aquosas.	23
Tabela 2 - Eficiência da dodecilamina para aço em diferentes meios e concentrações.	32
Tabela 3 - Composição das diferentes camadas de cada sistema avaliado.	62
Tabela 4 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 6 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.	68
Tabela 5 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 9 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.	69
Tabela 6 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 2 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.	70
Tabela 7 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de HCl 2 mol/L a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.	71
Tabela 8 - Eficiência do benzotriazol para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 6 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.	72
Tabela 9 - Eficiência do benzotriazol para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 2 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.	73
Tabela 10 - Perda de massa (%) em cada etapa para a haloisita bruta, tratada com e sem inibidor.	76
Tabela 11 - Valores de rugosidades Rz média (em micrômetros) e desvios para corpos de prova de aço carbono após jateamento.	83
Tabela 12 - Espessuras de camada seca final (em micrômetros) para corpos de prova de aço carbono aplicados com sistema base solvente (1-12) e sistema base água (16-33) para ensaio em câmara de névoa salina.	84

Tabela 13 - Espessuras de camada seca final (em micrômetros) para corpos de prova de aço carbono aplicados com sistema base solvente (3-15) e sistema base água (18-36) para ensaio de impedância eletroquímica e aderência (*pull-off*).....85

Tabela 14 - Espessuras de camada seca final (em micrômetros) para corpos de prova de aço carbono aplicados com sistema base água (21-37) para ensaio de varredura com eletrodo vibratório (SVET).....86

Tabela 15 – Tensão de arrancamento (MPa) e tipo de falha em teste de aderência pelo método de *pull-off* para revestimentos sistema alquídico base solvente (SB) e acrílico base água (WB).....87

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivos específicos.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Tintas	21
3.1.1 Tintas à base de água	22
3.1.2 Sistemas acrílicos	24
3.1.3 Sistemas alquídicos	27
3.2 Inibidores de corrosão	29
3.2.1 Inibidores de corrosão por adsorção	29
3.2.2 Mistura de amina e ácido carboxílico em água	33
3.3 Revestimentos com efeito de autorreparação ou <i>self-healing</i>	33
3.3.1 Tipos de nanocontainers.....	36
3.3.1.1 Cápsulas poliméricas	37
3.3.1.2 Nanocontainer à base de polieletrólitos	37
3.3.1.3 Nanocontainers de sílica mesoporosa	39
3.3.1.4 Nanocontainers de haloisita	40
3.4 Técnicas eletroquímicas em corrosão	44
3.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	44
3.4.2 Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET).....	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 Materiais.....	56
4.1.1 Inibidores de corrosão	56
4.1.2 Argilomineral haloisita	56
4.1.3 Eletrólito.....	57
4.1.4 Corpos de prova	57
4.2 Métodos	57
4.2.1 Avaliação da eficiência do inibidor	57
4.2.1.1 Preparação corpos de provas.....	57
4.2.1.2 Solução de inibidor	57
4.2.1.3 Ensaios eletroquímicos	58
4.2.2 Tratamento ácido da haloisita	58
4.2.3 Carregamento da haloisita	59

4.2.4 Técnicas de caracterização da haloisita.....	60
4.2.4.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	60
4.2.4.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)	60
4.2.5 Avaliação cinética de liberação da dodecilamina da haloisita carregada.....	60
4.2.5.1 Preparação corpos de provas.....	60
4.2.5.2 Ensaios eletroquímicos	60
4.2.6 Avaliação da resistência à corrosão do revestimento.....	61
4.2.6.1 Preparação corpos de prova	61
4.2.6.2 Aditivação de haloisita na tinta	61
4.2.6.3 Aplicação do sistema de pintura.....	61
4.2.6.4 Ensaio de aderência (<i>pull-off</i>)	63
4.2.6.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	64
4.2.6.6 Varredura com eletrodo vibratório (SVET).....	64
4.2.6.7 Ensaio acelerado de corrosão	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 Avaliação da eficiência do inibidor.....	66
5.2 Caracterização da haloisita	73
5.2.1 Análise morfológica.....	73
5.2.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTG).....	74
5.3 Avaliação da cinética de liberação da dodecilamina da haloisita carregada	77
5.4 Avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos.....	83
5.4.1 Aditivação e aplicação do revestimento	83
5.4.2 Ensaio de aderência (<i>pull-off</i>)	86
5.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	87
5.4.4 Varredura com eletrodo vibratório (SVET)	94
5.4.5 Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina (SSC).....	96
5.5 Análise de viabilidade industrial.....	100
6. CONCLUSÕES.....	102
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
8. REFERÊNCIAS	106

1. INTRODUÇÃO

Corrosão é o processo de interação de um material com o meio que provoca a deterioração de suas propriedades (química, mecânica etc.). Na maior parte dos casos, trata-se de uma reação espontânea com o ambiente onde o metal volta para a forma combinada encontrada na atmosfera antes da extração do minério (condição mais estável) (AOKI, 2011). O custo anual direto com corrosão no mundo todo é maior do que 3 % do PIB (HAYS, 2012). Por esse motivo, a corrosão é uma das grandes preocupações na indústria em geral e, durante muitas décadas, foram desenvolvidas diversas propostas para proteger a superfície dos metais contra este processo.

A pintura é uma importante alternativa nesta proteção. Em geral, o revestimento é desenvolvido para proteger a superfície do metal contra a corrosão pelo mecanismo de barreira física, não permitindo que agentes agressivos (água, oxigênio, íons) entrem em contato com o metal. Entretanto, quando essa barreira é rompida, em consequência de alguma falha no filme ou por canais naturais da matriz polimérica, o revestimento não é capaz de impedir o avanço do processo corrosivo. Uma maneira de desacelerar essa corrosão é através do uso de pigmentos anticorrosivos, como o cromato e o fosfato de zinco. Esses inibidores são destinados a liberar agentes oxidantes que passivam a superfície. Os cromatos eram os pigmentos anticorrosivos mais efetivos, porém foram amplamente substituídos devido à preocupação com danos ambientais (metal pesado e carcinogênico). O fosfato de zinco possui menor solubilidade, assim o fosfato disponível não consegue migrar para a superfície do metal quando é necessário, reduzindo muito a eficiência do inibidor (HEIDERSBACH, 2011).

Recentes estudos apresentam o uso de nanocontainers com inibidores de corrosão encapsulados. Através do encapsulamento do inibidor é possível controlar a sua liberação evitando a rápida perda de ação ou a degradação do revestimento em razão de alguma interação indesejada entre a matriz polimérica e a espécie ativa. Além disso, como muitos inibidores de corrosão utilizados são tóxicos ao meio ambiente, este encapsulamento evita a sua liberação contínua para o meio (ZHELUKEVICH; TEDIM; FERREIRA, 2012).

Os chamados revestimentos inteligentes (*smart coatings*) têm a capacidade de se autorrepararem (efeito *self-healing*) sem a necessidade de detecção ou qualquer tipo de intervenção manual (RULE; SOTTOS; WHITE, 2007). Estes revestimentos fornecem uma resposta ativa a mudanças no ambiente, como alteração de temperatura, pressão, pH, radiação UV ou ação mecânica. No contexto da corrosão, a mudança mais importante no meio provavelmente é o pH, já que o início desta atividade é acompanhado pela alteração desta propriedade nas regiões catódicas e anódicas. Assim, uma forma eficiente de liberação do inibidor de corrosão do encapsulamento é através da alteração do pH. Desta forma, o inibidor será liberado no momento e nos locais onde o processo de corrosão for iniciado. A haloisita é um argilomineral muito utilizado como nanocontainer, uma vez que a interação entre a haloisita e os compostos carregados são dependentes do pH, ou seja, mudanças no pH irão afetar a estabilidade do nanocontainer que irá liberar o agente ativo carregado (ZAHIDAH et al., 2017).

Diante desse contexto, pretendeu-se avaliar o efeito autorreparador de primers em aço carbono 1020 carregado com inibidor de corrosão dodecilamina encapsulada em um nanocontainer, a haloisita. O efeito inibidor foi avaliado de forma indireta através de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Em seguida, o inibidor foi carregado em haloisita tratada previamente com ácido sulfúrico através da técnica de pulso de vácuo. A cinética de liberação do inibidor foi estudada através da técnica de impedância eletroquímica, em que foi observada a liberação do inibidor para diferentes pHs do meio. Os nanocontainers foram carregados em um primer alquídico base solvente e em um acrílico base água para a avaliação da resistência à corrosão dos sistemas através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET) e ensaios acelerados de corrosão (névoa salina).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o efeito autorreparador de um primer alquídico base solvente e de um primer acrílico base água carregados com inibidor de corrosão dodecilamina encapsulado em haloisita, aplicados em aço carbono 1020.

2.1 Objetivos específicos

- Estudar a eficiência do inibidor de corrosão dodecilamina através de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) comparando com resultados da literatura.
- Avaliar tratamento químico realizado na haloisita.
- Estudar a cinética de liberação do inibidor a partir de nanotubos de haloisita onde foi encapsulado, usando a técnica de EIS.
- Analisar a resistência à corrosão de sistema base solvente (SB) e base água (WB) aditivado com haloisita carregada com dodecilamina através de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e a técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET) e ensaio de corrosão acelerado em câmara de névoa salina (SSC).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A corrosão é um processo destrutivo que pode causar a falha de estruturas metálicas. Ela pode ser em meio aquoso, por oxidação, em meios orgânicos ou em metais líquidos, sendo estimada uma incidência de 90 % da corrosão em meio aquoso (água/umidade presentes na atmosfera). Assim, na maior parte dos casos o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico: oxidação do metal (processo anódico), fluxo de elétrons pelo circuito elétrico, redução de espécie do meio (processo catódico) e fluxo iônico no meio em contato com o metal (WOLYNEC, 2003).

Existem diversos métodos de proteção do metal contra a corrosão, entre eles estão a seleção correta do material, a proteção catódica, a utilização de inibidores de corrosão adicionados diretamente na solução agressiva e a aplicação de um revestimento (tinta).

3.1 Tintas

A tinta é uma composição líquida que, ao ser estendida em uma camada fina, sofre um processo de cura, formando um filme aderente ao substrato. Este filme tem a finalidade de proteger o substrato, além de embelezar (FAZENDA; DINIZ, 2009).

A tinta é um coloide, ou seja, possui uma fase dispersa (pigmentos e cargas) e uma fase contínua (solvente e resina). O pigmento é um material sólido, insolúvel, finamente dividido que confere cor e opacidade. O solvente é um líquido volátil que irá dissolver a resina, permitindo o manuseio e a aplicação. Os aditivos proporcionam melhorias nas propriedades da tinta, facilitando o processo de fabricação (dispersantes e antiespumantes), garantindo a estabilidade (agentes reológicos e antipele) e auxiliando no processo de secagem e cura da tinta (secantes e agentes de superfície). A resina é a parte mais importante da tinta, a formação do filme da tinta está relacionada com o mecanismo de reações químicas do sistema polimérico (FAZENDA; DINIZ, 2009).

3.1.1 Tintas à base de água

Na década de 1960, foram criadas regulamentações na Europa e nos Estados Unidos que controlavam a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) no ar, surgindo a necessidade de desenvolver alternativas com menor teor destes solventes. Dentre as alternativas que surgiram a partir daí está a das tintas à base de água. Além da diminuição da poluição ambiental, essa tecnologia proporciona vantagens quanto à redução da periculosidade inerente ao processo de aplicação (DEUTSCH; CANABRAVA, 2009).

Em geral, o termo “tintas à base de água” se refere a tintas que contenham pelo menos 80 % de água como o componente volátil (solvente) (BIEGAFISKA; ZUBIELEWICZ; SMIESZEK, 1987). Para que a substituição do solvente orgânico por água seja possível, é necessário que o polímero esteja em uma das três formas: solução aquosa, dispersão coloidal ou emulsão aquosa. Na solução aquosa, o polímero constitui a menor unidade e está completamente rodeado por água. Na emulsão, as partículas poliméricas estão estabilizadas por surfactantes (também chamados de emulsificantes). A dispersão coloidal está entre a solução e a emulsão, nela as partículas poliméricas são tão pequenas que a “olho nu” parece uma solução. A Tabela 1 compara os polímeros nestas três formas (FAZENDA, 2009).

Tabela 1 - Comparação de polímeros nas formas de solução, dispersão coloidal e emulsão aquosas.

Propriedade	Solução aquosa	Dispersão coloidal	Emulsão aquosa
Peso molecular	20.000 a 50.000	20.000 a 200.000	100.000 a 2.000.000
Viscosidade	Depende do peso molecular	Depende do peso molecular e do pH	Independente do peso molecular
Teor de sólidos na viscosidade de aplicação	O mais baixo	Intermediário	O mais alto
Propriedades reológicas	Newtoniana	Próxima ao newtoniano	Pseudoplástica
Resistência química (não reticulado)	Ruim	Boa	Excelente
Flexibilidade	Ruim	Média	Excelente

Fonte: Adaptado de Fazenda (2009).

A polimerização em emulsão foi usada pela primeira vez para produzir borracha sintética durante a Segunda Guerra Mundial. Os principais componentes da polimerização por adição em emulsão são: monômeros, água, surfactante e iniciador que irá formar radicais livres. A maior parte dos surfactantes fica agrupada na forma de micelas, onde a parte hidrofóbica fica voltada para o interior e a parte hidrofílica permanece na superfície. Em geral, os monômeros utilizados são os mesmos empregados na polimerização em solvente orgânicos, ou seja, eles são muito pouco solúveis em água. Assim, a maior parte deles forma gotas, uma parte bem pequena se dissolve e uma parte pequena, porém importante, entra dentro das micelas de surfactantes. Já o iniciador é solúvel em água e está dissolvido na solução. A polimerização ocorre no interior das micelas ativas (micelas com monômeros no seu interior). As micelas vão aumentando de tamanho, o polímero vai sendo formado e os surfactantes do meio vão sendo absorvidos, formando partículas poliméricas em crescimento (FAZENDA, 2009).

Existe uma grande diversidade de materiais poliméricos ou resinas que podem ser empregados em uma tinta, sendo os principais: resinas alquídicas, acrílicas, vinílicas, poliuretânicas, poliésteres, epóxi etc.

3.1.2 Sistemas acrílicos

As resinas acrílicas foram desenvolvidas na década de 1930 e as primeiras emulsões acrílicas são da década de 1950 (FAZENDA; FILHO, 2009). Um polímero acrílico é um polímero de ésteres alquílicos monoméricos de ácido acrílico e metacrílico. Os monômeros acrílicos e metacrílicos são capazes de copolimerizar muito bem um com o outro, o que traz uma enorme variedade de composições acessíveis e propriedades físicas ao polímero resultante (LESKO; SPERRY, 1997). O estireno e o acetato de vinila, embora não sejam acrilatos e metacrilatos, são importantes na preparação de copolímeros porque também copolimerizam facilmente com os acrilatos e metacrilatos (FAZENDA; FILHO, 2009).

Este tipo de emulsão é produzido através do processo de polimerização em emulsão descrito anteriormente. O produto formado (emulsão) também é conhecido como látex. Em geral, o processo de formação do filme de um látex envolve três etapas principais. Primeiro ocorre a aproximação das partículas através da evaporação da água. Então, à medida que mais água evapora, uma combinação de forças interfaciais e pressão osmótica deforma as partículas, formando uma estrutura sólida, mas ainda fraca mecanicamente. Finalmente, a fusão (coalescência) ocorre entre as partículas adjacentes, formando um filme forte mecanicamente e com ótima resistência à água, já que o processo de coalescência é irreversível. A Figura 1 apresenta as três etapas deste fenômeno (WINNIK, 1997; BERCE; SKALE; SLEMINIK, 2015).

Figura 1 - Representação das etapas de formação de filme de um látex.

Fonte: Adaptado de Winnik (1997).

Uma grande variedade de técnicas de caracterização já foi utilizada para a avaliação de formação de filme de um látex, como técnicas de microscopia (ótica, transmissão, AFM), análises térmicas (DSC), métodos de teste físicos (gravimetria, testes de dureza) (BRUN; DIHANG; BRUNEL, 2007). Berce, Skale e Slemnik (2015) mostraram que é possível utilizar a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), muito utilizada em estudos de revestimentos anticorrosivos, para analisar a formação de filme. Eles estudaram a formação de filme de 3 polímeros acrílico e estireno acrílico base água ao longo de duas semanas. Foi observado um aumento do arco capacitivo com o tempo, após 11 dias o arco se tornou constante, resultado da coalescência das partículas. As imagens por AFM de um dia e 10 dias mostraram a suavização da superfície e indefinição das fronteiras entre partículas com o tempo, confirmando os resultados de EIS (BERCE; SKALE; SLEMNIK, 2015).

Agentes coalescentes são solventes orgânicos amplamente utilizados para auxiliar a formação de filme de revestimentos base água. Berce et al. (2017) investigaram a influência da volatilidade, hidrofiliicidade e quantidade de coalescentes nas propriedades da tinta e na dinâmica de formação do filme. Os resultados mostraram que os coalescentes aumentam a viscosidade através do inchamento e da solvatação das partículas, sendo este efeito maior com os coalescentes hidrofílicos. A maior hidrofiliicidade traz uma maior eficiência na coalescência devido à atuação na interface das partículas, porém tende a diminuir a resistência à água. Uma menor

evaporação ou maior quantidade de solvente também facilita a coalescência, mas diminui a qualidade do filme devido ao maior tempo de retenção (BERCE et al., 2017).

Os mecanismos de formação de filme de revestimentos acrílicos base solvente são significativamente diferentes dos acrílicos base água. Diferentemente do que foi visto para o sistema base água, o base solvente seca apenas por evaporação do solvente, passando basicamente por dois estágios: rápida evaporação, cerca de 90% do solvente, e evaporação difusa, evaporação desacelera devido à rede de polímero formada na primeira fase. Swartz e Clare (2011) estudaram a formação de filme de dois polímeros acrílicos com características similares, porém um base água e outro base solvente, e os impactos nas propriedades de resistência destes filmes. Os estágios de secagem foram identificados através de ensaios de impedância eletroquímica (EIS) sendo que após 15 min de secagem ao ar, o filme base solvente já está completamente seco e somente após 120 min o filme base água está completamente seco, apresentando propriedades de barreira similares ao solvente. Ensaio de imersão após uma semana de secagem ao ar mostraram uma maior tendência de absorção de água para sistemas base água, sugerindo que componentes solúveis na água ainda estão retidos no filme. A fim de estudar essa teoria, os filmes foram mantidos em estufa a 60 °C por 16 h e comparando os resultados para filmes somente secos ao ar, observa-se o aumento das propriedades de barreira para os dois filmes (base solvente e base água), que pode ser atribuído a três fatores: cura dos defeitos, conclusão da coalescência e aumento da evaporação de aditivos hidrofílicos voláteis. A melhoria é maior no caso do base água, uma vez que os três fatores estão em andamento, enquanto apenas um (cura dos defeitos) está presente quando o filme base solvente é aquecido em estufa (SWARTZ; CLARE, 2011).

As emulsões acrílicas são muito utilizadas atualmente, porém possuem menor resistência à corrosão que outros sistemas. Almeida, Santos e Uruchurtu (1999) estudaram o comportamento anticorrosivo de oito sistemas de pintura base água diferentes, variando o tipo de resina utilizada e o pigmento anticorrosivo. Entre os sistemas avaliados, os dois completamente acrílicos foram os que apresentaram as menores resistências à corrosão, apresentando resultados inferiores nos ensaios acelerados (câmara de névoa salina e *prohesion*) e no intemperismo natural,

apresentando elevada formação de bolhas e corrosão filiforme. Além disso, os dois apresentaram maior absorção de água e aderência inferior aos demais (ALMEIDA; SANTOS; URUCHURTU, 1999).

Zubielewicz e Gnot (2004) também estudaram o comportamento anticorrosivo de revestimentos à base de água comparando dois *binders* diferentes (um acrílico estirenado e um uretânico). Foi verificado um comportamento muito diferente entre os dois *binders*, sendo observado novamente um resultado inferior do *binder* acrílico, desta vez frente ao uretânico, que apresentou uma impedância muito maior associada ao processo de formação de filme, *cross-linking* e porosidade (ZUBIELEWICZ; GNOT, 2004).

3.1.3 Sistemas alquídicos

As resinas alquídicas são poliésteres modificados com óleos e/ou ácidos graxos e geralmente são classificadas de acordo com o tipo e comprimento do óleo vegetal utilizado. A poliesterificação é a reação de polimerização de poliálcoois (glicerina, pentaeritritol) e poliácidos (anidrido ftálico). Os óleos representam de 30 a 70 % da composição das resinas alquídicas e são responsáveis pelas propriedades mais características e importantes desta classe de polímeros. A secagem do filme é uma destas características que ocorre nas duplas ligações presentes na cadeia do óleo. Este processo ocorre pela ação do oxigênio do ar e transforma a estrutura polimérica linear em uma estrutura tridimensional (reticulação) (FAZENDA; FILHO; DEUTSCH, 2009).

Assim, diferentemente do que foi visto para a resina acrílica, a resina alquídica seca não só pela evaporação do solvente (secagem física) mas também pela ação do oxigênio (secagem química). Esse processo se dá por um mecanismo de cadeia de radicais livres. O oxigênio quebra a ligação C-H adjacente às ligações duplas dentro dos ácidos graxos insaturados, formando o hidroperóxido. Os secantes primários (cobalto, manganês) são metais de transição que catalisam a decomposição dos hidroperóxidos em radicais livres, aumentando a reticulação. Existem também os secantes secundários (zircônio, estrôncio), que são responsáveis por uma secagem por toda a camada de tinta e os secantes auxiliares (cálcio, zinco), que melhoram ou

alteraram a atividade do secante primário, melhorando a aparência e a qualidade do filme (GORKUM; BOUWMAN, 2005).

Estes polímeros possuem alta viscosidade e precisam ser diluídos para serem aplicados em uma tinta. Devido a essa alta viscosidade, a emulsificação deste polímero não é fácil. As primeiras emulsões alquídicas desenvolvidas eram baseadas na síntese de resinas alquídicas com grupos carboxílicos o que resultavam em altos teores de ácido que eram neutralizados com aminas, mas ainda era necessária a adição de uma grande quantidade de co-solventes (20-30 %) para ajustar a viscosidade da tinta. Essas emulsões apresentavam uma série de desvantagens, como secagem muito lenta, viscosidade anormal após diluição (péssima aplicabilidade) e falta de estabilidade (HOFLAND, 2012).

A segunda geração de emulsões alquídicas era produzida adicionando um emulsificante externo a uma mistura de resina alquídica com água seguido de emulsificação. Essa emulsão apresentava peso molecular muito mais alto que da geração anterior, porém ainda era necessária a adição de uma grande quantidade de co-solventes para a pré-diluição da resina e grande quantidade de surfactantes (WALLENHORST; WINTER, 2015).

A mais recente geração de emulsões alquídicas elimina o uso de surfactantes convencionais e co-solventes através da preparação de emulsão alquídica pela polimerização *in situ* de monômeros hidrofílicos dentro da resina alquídica sem solventes seguida da emulsificação por inversão de fase (HOFLAND, 2012). Esta emulsão possui pH neutro, sendo necessária pouca quantidade de amina. As emulsões alquídicas alcançam maiores resistência à água e à corrosão quando é utilizado um processo de emulsificação interno e menores quantidades de amina no sistema (WALLENHORST; WINTER, 2015).

Vale ressaltar ainda que a emulsão alquídica utiliza matérias-primas mais naturais (como o óleo vegetal), tornando o produto ainda mais sustentável. Hofland (2012) realizou a análise do ciclo de vida comparando quatro vernizes feitos com resina alquídica tradicional, alquídica alto sólidos, emulsão acrílica e emulsão alquídica. A emulsão alquídica apresentou os resultados mais interessantes (HOFLAND, 2012).

3.2 Inibidores de corrosão

Outra forma de proteção do metal contra a corrosão é a utilização de inibidores de corrosão, uma vez que são substâncias que, em concentração adequada, reduzem o processo corrosivo. Os inibidores podem ser classificados pelo mecanismo de ação (catódico e/ou anódico) ou pela sua composição (orgânicos ou inorgânicos) (SASTRI, 1998).

Os inibidores anódicos retardam a reação anódica de dissolução do metal, aumentando o potencial de corrosão. Já os inibidores catódicos deslocam o potencial de corrosão para valores mais negativos e atuam retardando as reações catódicas, como, por exemplo, em soluções neutras retardam a difusão do oxigênio ao reagir com íons hidroxilas no catodo, formando hidróxidos insolúveis (SASTRI, 1998; FURTADO, 1981).

Os inibidores inorgânicos geralmente funcionam como inibidores anódicos, agindo como agentes oxidantes que promovem a passivação, como os cromatos e nitratos. Ou através de formadores de camadas, compostos que precipitam uma camada insolúvel sobre a área anódica, como hidróxidos e fosfatos. Já a ação dos inibidores orgânicos pode ser atribuída à adsorção física, forças de Van der Waals que atuam na superfície metálica, diminuindo as correntes catódica e anódica pela adsorção das moléculas na superfície do metal, formando uma película que inibe as reações eletroquímicas. (FURTADO, 1981).

3.2.1 Inibidores de corrosão por adsorção

Os inibidores de corrosão que atuam por adsorção geralmente têm uma cadeia de hidrocarbonetos longa (C12 – C18), em que uma extremidade desta cadeia é atraída por superfícies condutoras (metal) e a outra extremidade é hidrofóbica, ou seja, o inibidor adsorvido repele a água, evitando que a superfície do metal fique molhada. A Figura 2 ilustra esta situação (HEIDERSBACH, 2011).

Figura 2 - Inibidor de corrosão por adsorção com cauda molecular hidrofóbica longe da superfície do metal.

Fonte: Adaptado de Heidersbach (2011).

As aminas como formadoras de filme foram desenvolvidas em 1940 e foram os primeiros inibidores de corrosão a serem amplamente utilizados na indústria de petróleo e gás. Muitos outros inibidores orgânicos foram desenvolvidos a partir deste período e existe uma grande variedade de inibidores de adsorção no mercado baseados nas químicas seguintes (HEIDERSBACH, 2011):

- Aminas ($R-NH_2$)
- Carboxílicos ($R - COOH$)
- Tioureia ($NH_2 CSNH_2$)
- Fosfonatos ($R-PO_3H_2$)
- Benzoato ($C_6H_5COO^-$)
- Tricloreto de antimônio ($SbCl_3$)

Bastidas, Polo e Cano (2000) compararam o efeito de inibição da dodecilamina com a hexilamina em ácido clorídrico 2 mol/L para aço baixo carbono. Foi observada uma maior eficiência da dodecilamina para a mesma concentração de hexilamina. Foi estudado o mecanismo de adsorção através de isothermas Flory-Huggins (FH), Dhar-Flory-Huggins (DFH) and Bockris-Swinkels (BS). A melhor correlação foi obtida utilizando as isothermas de FH e DFH com uma molécula de inibidor substituindo três moléculas de água (BASTIDAS; POLO; CANO; 2000).

Chen et al. (2006) também estudaram o efeito da dodecilamina em meio ácido para aço baixo carbono. Eles determinaram curvas de polarização em ácido clorídrico 0,3 mol/L para diferentes concentrações de inibidor, em que foi possível notar que o aumento da concentração praticamente não altera o potencial de circuito aberto, indicando que a inibição ocorre devido ao impedimento estérico. Neste estudo, cada molécula de dodecilamina substitui 2,32 moléculas de água, formando uma monocamada na superfície do metal. A adsorção do inibidor é ainda mais fácil na presença dos íons cloretos, que tornam o metal mais negativo, atraindo a dodecilamina (CHEN et al., 2006).

O aço baixo carbono N80 é muito utilizado na produção de petróleo e gás. Portanto, foi estudado o comportamento da dodecilamina em ambientes ácidos e neutros com CO₂. Foi verificado que, em pH neutro, a dodecilamina reduz a atividade eletroquímica das reações anódicas e catódicas até mesmo em concentrações baixas (10 ppm). Nesta concentração, a adsorção do inibidor já alcançou a saturação, assim aumentando a concentração, a eficiência de inibição (99 %) não aumenta. Já em pH ácido, a eficiência da dodecilamina, mesmo em concentrações mais altas (120 ppm), é mais baixa (60 %) (ZHAOLING; CHAOYANG; XINGPENG, 2007).

Zhao-Ling, Yu-Bing e Xing-Peng (2008) também estudaram o efeito do pH na adsorção e inibição da dodecilamina em aço carbono em meio saturado de CO₂. Foi observado que para pH 4,9, a dodecilamina age no processo catódico, porém a adsorção da molécula na superfície do metal não é estável, não proporcionando inibição efetiva da corrosão. Já em pH 6,9, a dodecilamina adsorve firmemente no metal, formando uma barreira de difusão efetiva, inibindo os processos catódicos e anódicos da corrosão (ZHAO-LING; YU-BING; XING-PENG, 2008).

A dodecilamina é muito utilizada em tubulações de aço carbono na indústria de petróleo e gás. As eficiências da imidazolina, ácido dodecanóico e dodecilamina foram avaliadas contra a corrosão por CO₂ e microbiológica. Na ausência de bactérias de ferro (IOB), as curvas de polarização indicaram uma eficiência próxima a 95 % para 100 ppm de DDA. Porém a dodecilamina apresentou uma eficiência de apenas 8,5 % em testes de perda de massa após 21 dias e eficiência de 52 % em

ensaios de impedância eletroquímica (EIS) com IOB, indicando que a dodecilamina não é eficiente para inibição de corrosão microbiológica (LIU et al., 2016).

Roque (2015) estudou a dodecilamina como inibidor de corrosão em aço carbono imerso em uma solução de NaCl 0,1 mol/L. Foi observada a polarização das curvas anódicas e catódicas e um deslocamento do potencial de corrosão para valores levemente mais positivos, indicando que o inibidor é do tipo misto e reduz as reações anódicas e catódicas. Além disso, foram determinadas as eficiências de inibição em pH 2 e pH 6 e foi identificada a maior eficiência em meio ácido (92 e 79 % respectivamente) (ROQUE, 2015).

A Tabela 2 apresenta um resumo de resultados de eficiência obtidos em diversos trabalhos que estudaram a dodecilamina como inibidor de corrosão em diferentes meios. Observa-se uma inversão do efeito do pH dependente do meio estudado, nota-se que, para corrosão por CO₂, a eficiência em pH neutro (7) é mais alta do que em pH ácido (5), resultado diferente do que foi determinado para NaCl 0,1 mol/L.

Tabela 2 - Eficiência da dodecilamina para aço em diferentes meios e concentrações.

Autor	Aço	Meio	Concentração	Eficiência
Bastidas, Polo, Cano (2000)	Aço baixo carbono	HCl 2 mol/L	20 ppm	85 %
			185 ppm	93 %
Chen et al. (2006)	Aço N80	HCl 0,3 mol/L	60 ppm	86 %
			150 ppm	93 %
Zhaoling, Chaoyang, Xingpeng (2007)	Aço N80	NaCl 3 % com CO ₂ saturado pH 4,9	80 ppm	40 %
			120 ppm	50 %
		NaCl 3 % com CO ₂ saturado pH 7,4	10 ppm	99 %
Zhao-Ling, Yu-Bing, Xing-Peng (2008)	Aço N80	NaCl 3 % com CO ₂ saturado pH 4,9	120 ppm	51 %
		NaCl 3 % com CO ₂ saturado pH 6,9	120 ppm	97 %
Roque (2015)	Aço carbono	NaCl 0,1 mol/L pH 2	400 ppm	92 %
		NaCl 0,1 mol/L pH 6,2	400 ppm	79 %
Liu et al. (2016)	Aço carbono	Água de campo de petróleo sintética contendo CO ₂	20 ppm	78 %
			100 ppm	95 %

Fonte: Bastidas, Polo, Cano (2000), Chen et al. (2006), Zhaoling, Chaoyang, Xingpeng (2007), Zhao-Ling, Yu-Bing, Xing-Peng (2008), Roque (2015) e Liu et al. (2016).

3.2.2 Mistura de amina e ácido carboxílico em água

As aminas curtas (cadeia de hidrocarboneto menor que 6 C) são solúveis em água, uma vez que formam ligações de hidrogênio com a água. Esta solubilidade cai com o aumento da cadeia, já que elas têm que forçar o seu espaço entre as moléculas de água, quebrando as ligações de hidrogênio. Brown (1958) determinou a solubilidade da decilamina, dodecilamina e tetradecilamina e foi possível verificar que a solubilidade cai cerca de uma ordem de grandeza com o aumento de 2 C na cadeia (BROWN, 1958).

Dodecilamina em si não irá formar micelas em contato com a água. Porém, se uma amina é combinada com um ácido carboxílico, ocorrerá uma transferência de próton do ácido para a amina, levando a formação de um composto que pode ser considerado um surfactante catiônico, trazendo a capacidade de formar micelas. A formação do alquilamônio surfactante será influenciada pelo tipo de contra-íon, quanto mais hidrofóbico, maior será a ação do surfactante. Assim, o ácido acético é muito utilizado para a formação de uma solução isotrópica entre a mistura dodecilamina e ácido em água (KARLSSON, S. et al., 2001).

3.3 Revestimentos com efeito de autorreparação ou *self-healing*

Revestimento funcional é uma classe de materiais capaz de executar uma função bem definida. Existem inúmeros revestimentos funcionais em muitas aplicações atualmente, como: revestimentos condutores, antiestáticos, antirreflexos, lubrificantes, anti-incrustantes. O conceito de revestimento “inteligente” (*smart coating*) é mais recente e é aplicado a revestimentos funcionais que podem responder a certos estímulos gerados por eventos intrínsecos ou extrínsecos (MONTEMOR, 2014). Os revestimentos inteligentes podem ter a capacidade de se autorrepararem (*self-healing*) a partir de um estímulo do meio sem a necessidade de qualquer intervenção manual. Esta resposta do revestimento ocorre após um stress

mecânico ou químico ou quando um sinal de controle (elétrico ou mecânico) é aplicado no filme (SAUVANT-MOYNOT; GONZALEZ; KITTEL, 2008).

As primeiras publicações descrevendo revestimentos anticorrosivos com efeito autorreparador apareceram no meio da década de 1980. No entanto, estes revestimentos continham o carcinogênico cromo hexavalente (Cr(VI)) em sua composição. Um avanço nesta área ocorreu nos anos 2000, após pesquisas que mostraram bons resultados de agentes polimerizáveis carregados em microcápsulas. O gráfico abaixo mostra que o número de artigos publicados nesta área apresentou um crescimento exponencial a partir de 2000 (STANKIEWICZ; BARKER, 2016).

Figura 3 - Número de publicações sobre revestimento autorreparador entre 1984 e 2014, segundo dados fornecidos pela Scopus.

Fonte: Adaptado de Stankiewicz (2016).

O efeito *self-healing* pode ser obtido através do encapsulamento ou carregamento de espécies ativas em transportadores incorporados na matriz polimérica ou através da manipulação da matriz polimérica (inclusão de grupo funcional), permitindo que o polímero migre para a região de trinca ou defeito, reparando-o. A compatibilidade entre o transportador e a matriz polimérica é essencial. Já foram estudados diversos tipos de transportadores, como cápsulas poliméricas, partículas porosas ou ocas, nanotubos, argilas e partículas inorgânicas mesoporosas. As espécies ativas são armazenadas nos transportadores para serem utilizadas quando existir a

necessidade, como na ocorrência de um defeito no filme da tinta (MONTEMOR, 2014).

Não é obrigatória a recuperação de todas as propriedades do filme para que ele seja considerado autorreparador, apenas a proteção do substrato deve ser garantida (principal função do revestimento anticorrosivo) na região de defeito ou onde a reparação se faça necessária. Assim, foram propostas duas estratégias para obter revestimentos autorreparadores na área de proteção contra a corrosão. Na primeira, o efeito reparador do defeito no filme polimérico é obtido através da adição de agentes polimerizáveis (agentes formadores de filme). Na segunda, a corrosão na região danificada é inibida através de inibidores de corrosão (GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017; MONTEMOR, 2014).

Apesar de ser uma alternativa na proteção de metais, a adição de inibidores de corrosão diretamente na tinta pode trazer algumas desvantagens, como degradação da integridade do revestimento, desativação dos inibidores ou lixiviação indesejada. O encapsulamento de inibidores de corrosão e a introdução das cápsulas na matriz polimérica do revestimento é uma alternativa para este problema. Uma grande vantagem deste procedimento é a liberação controlada do conteúdo da cápsula e as suas propriedades autorreparadoras amplamente ajustáveis (STANKIEWICZ; SZCZYGIEL; SZCZYGIEL, 2013; ROQUE, 2015; COTTING, 2017).

Grigoriev, Shchukina, Shchukin (2017) estudaram a performance de um revestimento epóxi com nanotubos de haloisita carregados com inibidor de corrosão Koratin SMK (éster alquilfosfórico com comprimento de cadeia variando entre C 6 e C 10). Um por cento (1 %) de inibidor livre foi adicionado na tinta assim como a mesma quantidade encapsulada. A Figura 4 apresenta o resultado de teste de corrosão acelerado em câmara de névoa salina, onde foi possível verificar que a adição de inibidor livre no revestimento reduziu drasticamente o desempenho de proteção contra a corrosão mesmo após 500 h de névoa salina. Já o inibidor encapsulado com liberação controlada aumentou a proteção contra a corrosão em cinco vezes, se comparado ao revestimento epóxi puro após 1000 h de ensaio (GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017).

Figura 4. Resultado de Salt Spray para revestimento epóxi puro (A, 1000 h), revestimento epóxi com koratin SMK (B, 500 h) e revestimento epóxi carregado com nanotubos de haloisita com koratin SMK (C, 1000 h).

Fonte: Grigoriev, Shchukina, Shchukin, 2017.

A liberação dos agentes ativos pode se dar através de diversos “gatilhos”, como stress mecânico, variações térmicas, irradiação de luz, mudanças no potencial eletroquímico, captura de água, troca iônica, alterações no pH local. Um dos “gatilhos” de maior sucesso para controlar a liberação de inibidor de corrosão é o gradiente de pH que resulta das reações de oxidação e redução. Dependendo da natureza do metal e do mecanismo de corrosão, valores de pH ácidos podem ser observados nas áreas anódicas e valores relativamente altos podem ser obtidos em áreas catódicas (MONTEMOR, 2014).

3.3.1 Tipos de nanocontainers

Como já mencionado, o efeito autorreparador pode se dar através do encapsulamento ou carregamento de agentes ativos em um transportador que será adicionado na matriz polimérica do revestimento. Os transportadores também são chamados de cápsulas ou nanocontainers, dependendo das suas dimensões. As cápsulas geralmente são de dimensões micrométricas, enquanto os nanocontainers são de dimensões nanométricas ou de alguns poucos microns.

3.3.1.1 Cápsulas poliméricas

Geralmente o termo “cápsula” é utilizado para transportadores poliméricos ou formadores de filme. As cápsulas podem ser preparadas de diversas maneiras, o método mais utilizado é a polimerização em emulsão. A emulsão óleo em água é produzida através da agitação vigorosa ou da sonicação de um líquido bifásico. A agitação ou sonicação gera gotículas que serão os núcleos das cápsulas. O polímero será formado na interface aquosa/orgânica e criará a casca da cápsula na parede da gotícula (ESSER-KAHN et al., 2011). A Figura 5 ilustra este processo.

Figura 5 - Formação de microcápsulas por emulsificação.

Fonte: Adaptado de Esser-Kahn et al. (2011).

As paredes das cápsulas formadas por esse método são mais grossas e possuem alta resistência, evitando a ruptura antecipada. Além disso, a produção em larga escala deste tipo de cápsula é viável. Porém uma desvantagem deste tipo de encapsulamento é a dificuldade de encapsular um núcleo aquoso. Portanto, ela é eficiente apenas para agentes ativos orgânicos (ESSER-KAHN et al., 2011).

As cápsulas podem ser esféricas ou elipsoidais, este formato será resultado da forma das gotículas formadas na emulsão, que depende da viscosidade e da tensão superficial do líquido interno da cápsula, da direção do fluxo da emulsão e do surfactante escolhido para estabilizar a emulsão (ESSER-KAHN et al., 2011).

3.3.1.2 Nanocontainer à base de polieletrólitos

Outro método de encapsulamento muito estudado é a técnica *Layer-by-layer* (LbL), ou camada por camada. A cápsula é formada a partir de um molde de sacrifício que

será dissolvido após a formação das camadas, gerando estruturas vazias com tamanho e forma similares ao molde utilizado (GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017).

As camadas são formadas por polímeros de monômeros de sais de grupos iônicos, os chamados polieletrólitos. Os polieletrólitos são parcialmente ionizáveis em água, formando policátions ou poliânions. Os polieletrólitos vão adsorvendo na superfície do molde através de forças eletrostáticas formando as camadas (GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017; ROQUE, 2015).

O molde geralmente é um óxido metálico que é suspenso em uma solução aquosa e de modo gradual os polieletrólitos carregados positiva e negativamente são depositados formando as camadas de polímeros. Depois que as multicamadas estão completas, um ácido pode ser empregado para remover o núcleo de óxido metálico e formar as cápsulas semipermeáveis (ESSER-KAHN et al., 2011). Este processo está representado pela Figura 6.

Figura 6 - Formação de nanocontainer pela técnica *Layer-by-layer* (LbL).

Fonte: Adaptado de Esser-Kahn et al. (2011).

Este método permite o controle da composição e da espessura da multicamada através do controle do número de camadas depositadas. Devido à alta permeabilidade das paredes, diversos materiais podem ser introduzidos ao núcleo após a preparação da cápsula. Entretanto, após a secagem, as cápsulas muitas vezes se assemelham a balões murchos devido à fraca integridade estrutural de suas paredes (GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017; ESSER-KAHN et al., 2011).

3.3.1.3 Nanocontainers de sílica mesoporosa

Uma alternativa às cápsulas poliméricas é a utilização de nanocontainers inorgânicos, como as sílicas mesoporosas. Os materiais mesoporosos possuem diâmetro de poros entre 2 e 50 nm. Assim não são muito pequenos, como os microporosos (<2 nm), que apresentam uso limitado a moléculas pequenas e não apresentam uma distribuição de poros muito larga, como os macroporosos (>50 nm), facilitando a padronização do sistema. A sílica é um dos materiais mesoporosos que mais se destaca. Ela é formada por tetraedros de SiO_4 unidos por grupos siloxanos (Si-O-Si) e a superfície possui ainda grupos silanóis (Si-OH), responsáveis por propriedades funcionais como reatividade e ligações de hidrogênio (SILVA, 2015).

As sílicas mesoporosas são interessantes nanocontainers, uma vez que elas retêm as suas propriedades sólidas, enquanto o pH do meio não excede aproximadamente 10. Além disso, estes materiais apresentam grande área superficial, podendo superar $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, o que resulta em uma alta capacidade de carregamento (ZEA et al., 2018).

A síntese deste material foi desenvolvida na década de 1990. Pesquisadores da Mobil Oil Corporation desenvolveram uma série de sílicas mesoporosas em meio alcalino, que denominaram M41S - Mobil 41 Synthesis, utilizando surfactantes como molde, o que permitiu o controle do tamanho e a organização dos poros. O número 41 faz referência ao arranjo hexagonal da organização dos poros na estrutura, podendo ser cúbica ou lamelar também. Pesquisadores da Universidade da Califórnia, na cidade de Santa Barbara, também sintetizaram uma sílica mesoporosa, porém em meio ácido e utilizando copolímeros de bloco triplo como direcionadores de estrutura (SILVA, 2015).

A síntese de materiais mesoporosos é feita através do uso de direcionadores de estrutura que apresentam uma região hidrofóbica e uma região hidrofílica (surfactantes). Em solução, estas moléculas se auto agregam, formando as micelas, que podem apresentar diferentes microestruturas, dependendo do tipo de surfactante. Essa microestrutura é chamada de mesofase e é o que irá servir de molde para a precipitação da fonte de sílica (precursor inorgânico) adicionada, formando a estrutura do material. Em seguida, é feita a remoção do material orgânico (surfactante) do seu interior através de tratamento térmico (calcinação). A

Figura 7 representa as etapas da formação da sílica mesoporosa. (SILVA, 2015; ROQUE, 2015).

Figura 7 - Representação esquemática da síntese de sílica mesoporosa.

Fonte: Roque (2015).

3.3.1.4 Nanocontainers de haloisita

Outra opção de nanocontainer inorgânico é a haloisita. A haloisita é um argilomineral basicamente constituído de silicatos de alumínio hidratados, com folhas tetraédricas e octaédricas, onde os átomos de silício estão nos centros dos tetraedros e os átomos de alumínio estão nos centros dos octaedros. A condensação entre as folhas tetraédricas e octaédricas forma a estrutura bidimensional chamada lamela (ZATTA, 2010). Existem 15-20 camadas de aluminossilicato enroladas, formando as paredes multicamadas do tubo com um espaçamento de 0,72 nm entre cada camada. A haloisita é formada pela camada de caulinita rolando por ação de processos hidrotérmicos (ABDULLAYEV et al., 2009).

A haloisita é encontrada em depósitos naturais, geralmente é branca e é facilmente moída em pó. Sua forma estrutural é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Quando $n=2$, a haloisita está no seu estado hidratado com uma camada de água entre as lamelas, sendo chamada de haloisita-10A. Ao realizar o aquecimento (70°C), ocorre a desidratação e ela se transforma irreversivelmente em haloisita-7A ($n=0$). A haloisita-7A apresenta estrutura oca tubular com alta área superficial. O seu comprimento é de 0,2 a 2 μm e

o diâmetro interno e externo dos tubos varia de 10 a 40 nm e 40 a 70 nm, respectivamente (LIU et al., 2014; ZATTA, 2010).

Diferentemente da maioria das argilas, na haloisita a maior parte da camada de SiO_2 está localizada na parte externa do tubo e é negativa acima de pH 4, enquanto a camada de Al_2O_3 encontra-se no interior, resultando em um interior positivamente carregado em pH abaixo de 8,5 (ABDULLAYEV et al., 2009). A Figura 8 apresenta a haloisita encontrada na natureza (rocha), o pó e a estrutura tubular da haloisita (LIU et al., 2014).

Figura 8 - (a) Rocha de haloisita. (b) Pó de haloisita. (c) Imagem por TEM (microscopia eletrônica de transmissão). (d) Imagem por SEM (microscopia eletrônica de varredura). (e) Representação esquemática da estrutura cristalina da haloisita.

Fonte: Liu et al. (2014).

O tubo interno da haloisita é chamado de lúmen e pode ser carregado com agentes ativos em até 20 % m/m, dependendo do depósito (GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017). Geralmente o volume do lúmen é apenas 10 % do volume da haloisita, porém fazendo um tratamento químico o tamanho do lúmen aumenta para 40-50 % do volume total.

A eficiência do tratamento depende da temperatura, da concentração do ácido ou base e do tempo de processo. Se o tratamento ácido ou alcalino é realizado em condições extremas, ele pode danificar a estrutura da haloisita. O tratamento ácido irá causar dealuminação e irá aumentar a área superficial e a porosidade da haloisita (ZAHIDAH et al., 2017). O tratamento ácido é iniciado com a difusão de íons de hidrogênio para dentro do lúmen da haloisita. Os íons H^+ irão interagir com as camadas de alumina e os produtos finais irão se difundir para fora do lúmen conforme o esquema apresentado na Figura 9 (ABDULLAYEV et al., 2012).

Figura 9 - Ataque ácido do lúmen da haloisita.

Fonte: Adaptado de Abdullayev et al. (2012).

O procedimento de carregamento de nanotubos de haloisita consiste em misturar os nanotubos em um solvente que possua alta solubilidade do inibidor de corrosão e baixo ponto de ebulição (por exemplo, etanol ou acetona). Então a solução é colocada em um dessecador sob vácuo que irá desaerar o lúmen da haloisita. O tratamento a vácuo é seguido por lavagem e centrifugação. Este procedimento pode ser repetido diversas vezes a fim de aumentar a eficiência de carregamento. No último estágio, os tubos de haloisita são removidos dos tubos de centrifugação e secos (GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017).

Abduallayev et al. (2009) estudaram o uso de tubos de haloisita como nanocontainers para benzotriazol como inibidor de corrosão. O carregamento do inibidor dentro da haloisita foi realizado de duas maneiras: com solução saturada de benzotriazol em acetona e com uma solução em água. Apesar da maior molhabilidade da haloisita na água (verificada pela sua maior estabilidade da solução coloidal de haloisita na água), o carregamento com acetona foi duas vezes mais eficiente do que com a água. Este fato pode ser explicado por três pontos: maior concentração de inibidor na solução de acetona (10 %) contra apenas 0,5 % de solubilidade na água; a menor viscosidade da acetona traz maior taxa de difusão do inibidor nos poros da haloisita; e a rápida evaporação da acetona aumenta gradiente de concentração entre o interior do lúmen e a solução externa, aumentando o carregamento (ABDULLAYEV et al., 2009).

A incorporação das haloisitas carregadas com inibidores de corrosão no revestimento requer intensa homogeneização da haloisita seca na formulação da tinta, utilizando agitadores de alta velocidade. Esta etapa é muito importante para evitar a agregação dos nanocontainers que irá formar defeitos no filme, reduzindo as propriedades de barreira e o desempenho anticorrosivo do filme (GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017).

A haloisita é facilmente misturada com uma grande variedade de revestimentos anticorrosivos, o que é uma importante vantagem deste material. Abduallayev et al. (2009) verificaram os ângulos de contato entre a água e a tinta contra a haloisita pressionada em tablete. O ângulo de contato com a água foi de 10°, já com a tinta industrial base solvente analisada foi de menos de 3°, indicando a boa molhabilidade da haloisita na tinta. Este desempenho pode estar relacionado com a presença de surfactantes na tinta ou com interação química específica entre grupos OH da superfície da haloisita e hidrocarbonetos da tinta. Outro ponto verificado foi o aumento da dureza da tinta com a adição da haloisita, verificou-se um limite máximo de 10 % de haloisita a fim de evitar o trincamento da tinta (ABDULLAYEV et al., 2009).

A fim de controlar ainda mais a liberação do inibidor (benzotriazol) de dentro da haloisita, Abdullayev e Lvov (2010) estudaram o uso dos chamados *stoppers*. Neste trabalho, eles sugerem a exposição dos tubos de haloisita carregados com uma

solução contendo íons de Cu (II). O benzotriazol forma um complexo com o cobre, produzindo um filme nas terminações do tubo e confinando o inibidor no interior do tubo. Assim, a liberação do inibidor de dentro da haloisita ocorre por poros muito menores, aumentando o tempo para a liberação do inibidor e o seu tempo de disponibilidade. A espessura do filme formado depende da concentração de íons de cobre na solução e da morfologia dos tubos. Aumentando a concentração, aumenta-se a espessura, o que, por sua vez, aumenta o tempo de liberação. Haloisitas ricas em ferro (cerca de 0,5 %) são mais negativas, atraindo mais íons de cobre, aumentando a parede formada e apresentando maior tempo de liberação do inibidor, se comparado com a haloisita sem ferro (ABDULLAYEV; LVOV, 2010).

Para entender melhor e avaliar o processo de liberação de inibidor a partir da haloisita, pode-se empregar a espectroscopia UV/visível, observando-se a variação da taxa de liberação da absorbância. Esta técnica é extremamente utilizada e através dela é possível quantificar o inibidor liberado para a solução em estudo, além de determinar o tempo para essa liberação (FIX et al., 2009; ABDULLAYEV; LVOV, 2010; HE et al., 2015). Outra forma utilizada para estudar a cinética de liberação do inibidor a partir de nanocontainers em diferentes meios é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (ROQUE, 2015; FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015; ALAYÓN, 2017). Esta técnica identifica a presença de inibidor através da sua atuação, ou seja, se o inibidor for pouco eficiente não será possível identificar a liberação do mesmo.

3.4 Técnicas eletroquímicas em corrosão

3.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi desenvolvida no início da década de 1970 e é uma técnica muito utilizada no estudo da eficiência de diversos métodos anticorrosivos. Trata-se de uma técnica fundamentada na aplicação de um estímulo elétrico contínuo (potencial aplicado ou potencial de circuito aberto) ao eletrodo de trabalho, onde adicionalmente é sobreposto um estímulo elétrico alternado de amplitude fixa e frequência variante (AOKI; MELLO, 2009; SILVA, 2013).

A aplicação de corrente alternada pode ser feita no modo potenciostático (perturbação com frequência de alternância de potencial e resposta com sinal de corrente também alternada na mesma frequência da perturbação, porém com possível defasagem e diferença na amplitude) ou no modo galvanostático (impõe-se a corrente alternada e detecta-se o potencial) (WOLYNEC, 2003; AOKI; MELLO, 2009).

A relação entre o potencial ($E(t)$) e a corrente ($I(t)$) em um circuito de corrente alternada é expressa por uma equação semelhante à Lei de Ohm: $E(t) = ZI(t)$, em que Z é chamado de impedância e no domínio da frequência é um número complexo. Geralmente a perturbação é um sinal senoidal dependente da frequência com que o sinal oscila e a resposta também é senoidal com uma defasagem em relação à perturbação denominada ângulo de fase. Assim, para caracterizar uma impedância Z , é preciso especificar o seu módulo, o ângulo de fase e a frequência (WOLYNEC, 2003; AOKI; MELLO, 2009).

As duas representações gráficas mais utilizadas para apresentar os dados de impedância são o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode. O diagrama de Nyquist apresenta o plano complexo (parte imaginária versus parte real da impedância) e os diagramas de Bode exibem o logaritmo do módulo da impedância ou o ângulo de fase versus o logaritmo da frequência. A seguir é mostrado um exemplo de cada uma dessas representações gráficas para a interface metal-eletrólito de um eletrodo (WOLYNEC, 2003).

Figura 10 - Representação de Nyquist (acima) e de Bode (abaixo).

Fonte: Wolynech (2003).

A impedância é uma relação linear entre a perturbação e a sua resposta, sendo válida apenas em sistemas que satisfaçam as restrições da teoria dos sistemas lineares (sobreposição). Entretanto, os sistemas eletroquímicos não são lineares, assim para que a técnica seja válida utiliza-se uma perturbação de pequena amplitude em torno de um ponto estacionário (AOKI; MELLO, 2009).

Este método apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, entre elas a utilização de sinais pequenos, que não perturbam as propriedades do eletrodo, ou seja, o sistema não é retirado do estado estacionário, possibilitando o acompanhamento do comportamento do sistema em função do tempo. Além da possibilidade de obter diversas informações sobre as etapas que compõem o mecanismo da reação interfacial, como a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica, em uma única medida (WOLYNEC, 2003; AOKI; MELLO, 2009).

A técnica de EIS é muito utilizada na investigação das propriedades protetivas de metais com revestimentos orgânicos, já que defeitos e limitações do revestimento

são detectados através da técnica. O tipo de substrato, o tratamento da superfície e as diferentes camadas de revestimentos são parâmetros que influenciam o comportamento eletroquímico do sistema e assim é possível utilizar circuitos elétricos equivalentes para explicar os resultados de impedância. O circuito elétrico apresentado a seguir é um modelo geral a partir do qual muitos outros modelos podem ser derivados (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996).

Figura 11 - Circuito elétrico equivalente geral para revestimentos orgânicos em metais.

Fonte: Bonora, Deflorian e Fedrizzi (1996).

Este circuito é composto pela resistência do eletrólito (R_o), seguida pela capacitância (capacitância do revestimento C_c) em paralelo com uma resistência (o revestimento ou a resistência dos poros R_p) e finalmente um elemento Z que representa o processo eletroquímico na interface do metal (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996).

Choi et al. (2012) encapsularam trietanolamina (TEA), inibidor de corrosão para zinco e aço, em cápsulas poliméricas a fim de aumentar a longevidade das propriedades inibidoras e evitar a degradação do revestimento causada pela aditivação direta do inibidor na tinta. O comportamento anticorrosivo de um revestimento poliuretânico com as cápsulas contendo inibidor de corrosão foi estudado através da técnica de impedância eletroquímica. As curvas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase) obtidas para o revestimento com cápsulas vazias (a) e com cápsulas com inibidor TEA (b) para diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05mol/L estão apresentadas na Figura 12 (CHOI et al., 2012).

Figura 12 - Curvas de Bode para revestimentos com (a) cápsulas vazias e (b) com cápsulas contendo inibidor de corrosão (TEA) em solução de NaCl 0,05 mol/L (fechado: impedância, aberto: ângulo de fase).

Fonte: Choi et al. (2012).

Pode-se observar que, durante estágios iniciais de imersão (2 h), a impedância total (Z_{mod}) obtida sem inibidor e com inibidor foi similar (por volta de 10^6 ohm.cm^2). Com o passar do tempo, a impedância total do revestimento sem inibidor vai caindo e a impedância total do revestimento com inibidor sobe até $5 \times 10^6 \text{ ohm.cm}^2$. Este aumento da impedância total pode indicar que houve uma ação autorreparadora do inibidor encapsulado que foi liberado das cápsulas, formando um filme passivo no metal exposto. Após dois dias de imersão, o valor de Z_{mod} começa a cair, mas mantém-se mais alto que o inicial (2 h de imersão) (CHOI et al., 2012).

Corrêa (2017) estudou o uso de microcápsulas contendo óleo de linhaça e secantes de cobalto e cálcio em tintas epóxi à base de água. O óleo de linhaça funciona como um formador de filme que será liberado pela ruptura das cápsulas ao se provocar um defeito, tornando o revestimento autorreparador. Uma das técnicas utilizadas para a avaliação deste efeito *self-healing* foi a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A Figura 13 apresenta os diagramas de Bode ($\log |Z| \times \log f$ e $\theta \times \log f$) para aço carbono recoberto com tinta epóxi base água aditivada com 0 % e 15 % em massa seca de microcápsulas contendo óleo de linhaça encapsulado com e sem defeito provocado, após 1 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L (CORRÊA, 2017).

Figura 13 - Diagramas de Bode de $\log |Z| \times \log f$ (esquerda) e $\theta \times \log f$ (direita) para aço carbono recoberto com tinta epóxi base água aditivada com 0 e 15 % em massa seca de microcápsulas contendo óleo de linhaça encapsulado com e sem defeito provocado, após 1 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

Fonte: Corrêa (2017).

No gráfico, pode-se verificar que a condição sem microcápsulas e sem defeito apresenta maior módulo de impedância em baixa frequência do que a condição com as microcápsulas, indicando que a presença delas afetou a formação do filme da tinta, comprometendo ligeiramente a sua proteção a corrosão. Porém, avaliando a condição com defeito, pode-se evidenciar a proteção do aço carbono com a tinta com microcápsulas, que apresenta maiores valores de módulo de impedância em baixas frequências, indicando que o óleo de linhaça foi liberado no defeito, formando um filme protetor. Além disso, observa-se a presença de duas constantes de tempo, uma em alta frequência que representa o revestimento e a outra em baixa frequência, que está relacionada com a interface do metal no defeito provocado (CORRÊA, 2017).

Roque (2015), estudou o uso de diferentes tipos de nanocontainers carregados com inibidor de corrosão. Entre os nanotubos avaliados, foi estudado um à base do mineral haloisita da Sigma-Aldrich tratado com ácido sulfúrico 2 mol/L por 6 h a 55 °C e carregada com dodecilamina. Os nanocontainers foram aditivados (10 % em relação à tinta diluída ou 16,7 % em base seca) em um primer alquídico base solvente, que foi avaliado através da espectroscopia de impedância eletroquímica. Novamente foram verificados valores de módulo de impedância em baixa frequência ligeiramente mais altos para a condição sem nanotubos e sem defeito, porém a condição com defeito e com inibidor mostra-se mais de uma década mais alta que a

condição sem os nanotubos de haloisita, indicando que o inibidor de corrosão foi liberado do lúmen da haloisita nas zonas onde ocorreu o defeito. Após 8 h de imersão, é possível verificar uma quase autorreparação das propriedades iniciais do revestimento, evidenciando que a ação do inibidor promove uma longa e efetiva proteção do aço contra a corrosão (ROQUE, 2015).

Figura 14 - Diagramas de Bode de $\log |Z| \times \log f$ (esquerda) e $\theta \times \log f$ (direita) para aço carbono recoberto com tinta alquídica base solvente aditivada com 0 e 10% m/m de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada com e sem defeito provocado, após 8h de imersão em NaCl 0,01mol/L.

Fonte: Roque (2015).

A técnica de impedância eletroquímica também pode ser utilizada para a avaliação indireta da liberação do inibidor de dentro do lúmen da haloisita. Alayón (2017) avaliou diferentes tratamentos (químicos e mecânicos) com o objetivo de aumentar o lúmen da haloisita, aumentando a capacidade de carregamento com inibidor de corrosão. Os diferentes tratamentos foram avaliados por EIS através da imersão do aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1 % m/m de haloisita com e sem inibidor em diferentes pHs e diferentes tempos de imersão. Foi verificada uma maior liberação na condição ácida para todos os tratamentos avaliados. Para o tratamento em ácido sulfúrico 2 mol/L por 14 h a 75 °C em pH 2, observou-se uma tendência linear de liberação, ou seja, aumento contínuo ao longo do tempo. Já a haloisita tratada a 90 °C por 10 h apresentou uma tendência logarítmica, com um aumento rápido no início e aumento mais lento após 5 h de imersão. A melhor condição encontrada foi com a mistura de 50/50 destes dois tipos haloisita

(ALAYÓN, 2017). A Figura 15 apresenta a razão entre o módulo de impedância para a condição com inibidor sobre o módulo de impedância sem inibidor (haloisita apenas tratada) em $f=31,55$ mHz.

Figura 15 - Curvas de cinética de liberação em pH 2, 6.2 e 9 para haloisita tratada com ácido a 75 °C por 14 h, a 90 °C por 10 h e a mistura 50/50 dessas condições.

Fonte: Alayón (2017).

3.4.2 Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)

A técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET) foi desenvolvida na década de 1950 por um biólogo e a sua introdução na área de corrosão ocorreu na década de 1980. Até então o potencial e a corrente eram medidos utilizando técnicas de mapeamento baseadas em eletrodos de referência não vibrantes, depois denominados por SRET (técnica de varredura com eletrodo de referência) (BASTOS et al., 2013).

O fundamento da técnica SVET é a medida do potencial (ΔV) entre os extremos da vibração do eletrodo (Δr), usando a equação abaixo para obter a densidade de corrente.

$$i = kE = -k \frac{\Delta V}{\Delta r} \quad (3.1)$$

em que k é condutividade da solução, E é o campo elétrico na solução e ΔV é a diferença de potencial entre duas posições na vertical (onde vibra o eletrodo) em solução distanciadas por Δr (BASTOS et al., 2013).

A densidade de corrente obtida através da SRET geralmente apresenta bastante ruído, principalmente para soluções mais concentradas (maior condutividade). Ao fazer o eletrodo vibrar, a técnica SVET reduz significativamente o ruído, aumentando a sensibilidade da técnica. Com a vibração, o sinal medido passa a apresentar uma forma senoidal susceptível de ser amplificada e filtrada em um amplificador *lock-in* (BASTOS et al., 2013).

Um exemplo simples de utilização da técnica SVET está apresentando na Figura 16, em que um par galvânico de zinco e ferro está ligado eletricamente em um meio eletrolítico em temperatura ambiente. A Figura 16c representa o mapa de potencial medido com SRET e a Figura 16d o mapa de correntes iônicas medidas com SVET nos planos xy e xz . No mapa de correntes, as correntes positivas (fluxo de cátions do processo anódico) são representadas em vermelho e as correntes negativas (fluxo de ânions do processo catódico) em azul. Na Figura 16e é apresentada uma interpretação química do processo e, na Figura 16f, uma interpretação elétrica. Neste exemplo, o ferro e o zinco estão separados a fim de entender facilmente os resultados fornecidos pela técnica (BASTOS et al., 2013).

Figura 16 - (a) Par galvânico zinco-ferro imerso em NaCl 5 mM. (b) Esquema com a posição dos mapas XY e XZ. (c) Mapas de potencial em solução obtidos com SRET. (d) Mapas de densidades de corrente medidos por SVET. (e) Interpretação dos processos a ocorrer em termos químicos. (f) Interpretação em termos elétricos.

Fonte: Bastos et al. (2013).

A técnica de SVET é muito utilizada para provar a capacidade autorreparadora de revestimentos com nanocontainers, mapeando a distribuição de correntes iônicas ao longo da superfície. Shchukin et al. (2006) estudaram o efeito autorreparador de um revestimento contendo nanopartículas de sílica com inibidor de corrosão (benzotriazol) encapsulado pelo método LbL utilizando a técnica de SVET. Foram realizados defeitos de 200 μm de diâmetro e os revestimentos foram imersos em solução de 0,5 mol/L NaCl por 26 h. As chapas sem os nanocontainers apresentaram alta densidade de corrente catódica logo após a imersão e os defeitos se mantiveram ativos ao longo do teste. A amostra com os nanocontainers se comportou de maneira completamente diferente. Durante as dez primeiras horas, não foram observadas altas correntes na região do defeito, e a corrente catódica aparece após 24 h de imersão. Porém, após 26 h, é observada uma queda na densidade de corrente local, indicando a ação efetiva dos nanocontainers com benzotriazol. (SHCHUKIN et al, 2006).

Fix et al. (2009) também utilizaram a técnica de SVET a fim de avaliar o efeito autorreparador do revestimento estudado. Foram comparados filmes sol-gel sem adição de haloisita, com tubos de haloisita vazios e com haloisita carregadas com inibidor (benzotriazol). Inicialmente foram realizados testes sem defeito, porém não foi possível observar atividade de corrosão (densidade de corrente igual a zero durante um dia de observação), assim foram realizados defeitos de 1 mm de comprimento por 35 μm de largura. Foram apresentados os mapas da densidade de corrente imediatamente após a imersão em NaCl 0,1 mol/L, após 4,5 e 10 h. Os mapas dos filmes sem haloisita e com haloisita vazia mostram o aumento da densidade de corrente iônica na região do defeito ao longo do tempo. Já o filme com haloisita carregada com benzotriazol apresenta a queda da corrente após 4,5 h (FIX et al, 2009).

Roque (2015) também estudou o efeito autorreparador do seu revestimento alquídico carregado com haloisita com inibidor através da técnica de SVET. Foi verificada a redução da atividade anódica ao redor do defeito após 4 h de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L, mostrando que o processo de corrosão foi retardado devido à ação do inibidor, que foi liberado do lúmen da haloisita sobre o defeito provocado.

Figura 17 – Imagem do corpo de prova e mapas de densidade de corrente para revestimento alquídico aditivado com 10 % m/m de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L.

Fonte: Roque (2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão utilizados foram a dodecilamina (98 %) da Sigma-Aldrich com densidade de $0,806 \text{ g/cm}^3$ (25°C) e o benzotriazol (99 %) da Merck com densidade de $1,36 \text{ g/cm}^3$ (25°C) para comparação. A Figura 18 apresenta as estruturas dos inibidores.

Figura 18 – Estrutura inibidores de corrosão dodecilamina (esquerda) e benzotriazol (direita).

4.1.2 Argilomineral haloisita

Neste trabalho, foi utilizado o argilomineral haloisita fornecido pela Lorama, haloisita comercializada industrialmente. A haloisita avaliada apresenta diâmetro médio de 50 nm, comprimento médio de $1 \mu\text{m}$, diâmetro do lúmen de 15 nm, área superficial de $65\text{-}70 \text{ m}^2/\text{g}$ e densidade de $2,54 \text{ g/cm}^3$.

4.1.3 Tintas

Foram avaliados dois sistemas de pintura: o primeiro alquídico base solvente (SB) e o segundo acrílico base água (WB).

As tintas utilizadas neste trabalho (base água e base solvente) são do mercado decorativo. O primer alquídico base solvente de cor branca apresenta teor de sólidos de 68 % e densidade de $1,25 \text{ g/cm}^3$. Já o esmalte alquídico base solvente apresenta

cor azul, 52 % de sólidos e densidade de 0,96 g/cm³. O esmalte acrílico base água branco possui 47 % de sólidos e densidade de 1,21 g/cm³.

4.1.4 Eletrólito

O eletrólito utilizado foi uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol/L. Para ajustar o pH da solução foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L e hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L.

4.1.5 Corpos de prova

Foram utilizadas chapas de aço carbono ABNT 1020 como corpos de provas.

4.2 Métodos

4.2.1 Avaliação da eficiência do inibidor

4.2.1.1 Preparação corpos de provas

Os corpos de provas descritos em 4.1.5 foram previamente lixados com lixas granas 220, 320, 400 e 600 e, em seguida, limpos com água destilada, álcool e acetona e secos em corrente de ar quente.

4.2.1.2 Solução de inibidor

A avaliação da dodecilamina como inibidor de corrosão foi realizada variando a sua concentração (200 ppm, 400 ppm, 600 ppm e 800 ppm) em pH 2, pH 6 e pH 9.

Para preparar a solução de 200 ppm, 0,01 g de dodecilamina foi previamente dissolvida em 0,1 mL (volume de uma gota) de ácido acético e completado com 50g de solução de NaCl 0,1 mol/L. Para melhor dissolução do inibidor no meio foi empregada uma sonda de ultrassom com o processador de ultrassom Vibra Cell da Sonics por quatro minutos, amplitude 40 %. Em seguida, ajustou-se o pH desta

solução utilizando hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L e/ou ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L.

Figura 19 - Fluxograma para preparação da solução de inibidor para a sua avaliação de eficiência.

4.2.1.3 Ensaios eletroquímicos

O equipamento utilizado foi o potenciostato Gamry Reference 600, controlado pelo software Gamry Framework. Foi utilizada uma célula eletroquímica típica de três eletrodos: um corpo de prova (chapa de aço carbono) de 0,785 cm² como eletrodo de trabalho, um eletrodo de prata (Ag/AgCl/KCl) como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra eletrodo.

Os ensaios foram realizados após 1,5 h de imersão na solução descrita em 4.2.1.2. Foi empregada uma perturbação senoidal de potencial de amplitude 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz com dez medidas por década de frequência.

4.2.2 Tratamento ácido da haloisita

Para aumentar a eficiência de carregamento da haloisita, foi realizado um tratamento ácido a fim de aumentar a área superficial da haloisita. Para isso, 50 g de haloisita foram misturados com 400 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 2 mol/L. Esta solução foi mantida a 55 °C, com homogeneização constante por 6 h, conforme procedimento realizado por Roque (2015).

Após o tratamento, o ácido foi separado por meio de uma centrífuga Allegra 25R (Beckman Coulter). Em seguida, foi adicionada água deionizada, homogeneizada e centrifugada. A água foi trocada e esse processo de lavagem foi realizado até a obtenção de pH neutro.

Após a lavagem, a haloisita foi seca em estufa a 60 °C.

Figura 20 - Fluxograma para tratamento ácido da haloisita.

4.2.3 Carregamento da haloisita

Foi realizado o carregamento tanto da haloisita tratada com ácido como também da haloisita bruta (sem tratamento ácido). Para o carregamento da haloisita com inibidor de corrosão, foi preparada uma solução de 5 g de dodecilamina, completada com 500 mL de etanol (10 mg/mL). Em seguida, 20 g de haloisita foram misturados com esta solução de inibidor (10 mg/mL), com homogeneização constante por 10 min. Então esta solução foi conectada a uma bomba de vácuo (-500 mmHg) por 30 min, ainda com agitação constante.

Esta técnica de carregamento é chamada de pulso de vácuo e é baseada na hipótese de que ao se fazer vácuo, o ar de dentro do lúmen da haloisita é retirado e o inibidor de corrosão presente na solução entra no lúmen da haloisita. Durante o carregamento, é possível verificar o borbulhamento da solução indicando a saída do ar.

Após o carregamento, a solução foi filtrada e lavada com água deionizada em abundância. Após a lavagem, a haloisita foi misturada com mais solução de inibidor e o processo foi repetido por quatro vezes a fim de garantir uma alta eficiência de carregamento.

Após os quatro carregamentos, a haloisita foi seca em estufa a 40 °C, moída em almofariz a fim de separar os aglomerados e filtrada em malha de abertura de 75 µm para evitar a introdução de grandes grumos quando adicionada à tinta.

Figura 21 - Fluxograma carregamento haloisita com dodecilamina.

4.2.4 Técnicas de caracterização da haloisita

4.2.4.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A morfologia da haloisita foi analisada através do microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN e modelo VEGA 3. Para a preparação da amostra, foi feita uma dispersão em água deionizada, posteriormente foi colocada uma gota da dispersão sobre o stub do porta-amostras e por último metalizadas com ouro após a secagem completa.

4.2.4.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

As curvas termogravimétricas foram determinadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Foram avaliadas haloisita sem tratamento (bruta), haloisita tratada, haloisita sem tratamento carregada com dodecilamina e haloisita tratada e carregada com inibidor. As amostras foram submetidas a aquecimento de 30 a 800 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.5 Avaliação cinética de liberação da dodecilamina da haloisita carregada

4.2.5.1 Preparação corpos de provas

Os corpos de provas foram preparados conforme 4.2.1.1.

4.2.5.2 Ensaios eletroquímicos

Foram utilizados o mesmo equipamento e a mesma célula eletroquímica, descritos em 4.2.1.3. Os ensaios foram realizados com 1 % em massa de haloisita em solução de NaCl 0,1 mol/L.

Para a avaliação da cinética de atuação, foram realizadas medidas de impedância eletroquímica (EIS), utilizando uma perturbação senoidal de potencial de amplitude

10 mV e uma faixa de frequência de 50 kHz a 5 mHz com dez medidas por década de frequência.

Foram realizados ensaios variando os tempos de imersão (1,5 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 23 h) e o pH das soluções agressivas (2, 6, 9) a fim de verificar a atuação em função do pH.

4.2.6 Avaliação da resistência à corrosão do revestimento

4.2.6.1 Preparação corpos de prova

Foram utilizadas 37 chapas de aço carbono 1020 com dimensões de 100 x 150 x 3 mm. As chapas foram jateadas com abrasivos de granalhas (perfil angular) de aço para garantir a aderência do filme no metal. O perfil de rugosidade foi medido através do rugosímetro portátil SJ-310 da Mitotoyo.

4.2.6.2 Aditivação de haloisita na tinta

As tintas foram aditivadas com 5 % m/m (base úmida) de haloisita sem inibidor e com haloisita carregada com dodecilamina. A haloisita foi adicionada no momento da diluição da tinta (10 % v/v de solvente). O solvente utilizado foi o próprio solvente da tinta (água para a base água e aguarrás para a base solvente). A mistura de solvente e haloisita foi agitada por 15 min e em seguida foi adicionada na tinta sob agitação constante e a agitação foi mantida por mais 15 min.

Figura 22 - Fluxograma para aditivação da haloisita na tinta.

4.2.6.3 Aplicação do sistema de pintura

A pintura foi realizada utilizando uma trincha. A Figura 23 descreve os dois sistemas de pintura avaliados SB e WB. Para o sistema de pintura alquídico base solvente

(SB) foram aplicadas uma demão de primer sem ou com haloisita e duas demãos de esmalte sem aditivação de haloisita com intervalo entre demãos de 24 h. Já para o sistema de acrílico base água aplicou-se duas demãos de primer sem ou com haloisita e uma demão de esmalte sem aditivação com intervalo entre demãos de 4 h. Como em geral sistemas base água apresentam menor resistência a corrosão, aplicou-se uma demão a mais de primer para garantir uma melhor resistência.

Figura 23 - Descrição dos sistemas de pintura avaliados.

As espessuras das camadas secas obtidas foram medidas com o medidor de espessura DualScope MP40 (Fischer).

Foram estudadas três variações do sistema SB e cinco variações do sistema WB. A composição e as variações de cada conjunto avaliado estão descritas na Tabela 3. A comparação da haloisita tratada versus a bruta foi estudada apenas no sistema acrílico base água em ensaios de corrosão acelerado em névoa salina.

Tabela 3 - Composição das diferentes camadas de cada sistema avaliado.

Testes	Camada 1	Camada 2	Camada 3
SB Branco	Primer SB 0 % haloisita	Esmalte SB 0 % de haloisita	Esmalte SB 0 % de haloisita
SB HTV	Primer SB 5 % haloisita tratada com ácido "vazia" (sem inibidor de corrosão)	Esmalte SB 0 % de haloisita	Esmalte SB 0 % de haloisita
SB HTC	Primer SB 5 % haloisita tratada com ácido carregada (com inibidor de corrosão)	Esmalte SB 0 % de haloisita	Esmalte SB 0 % de haloisita

WB Branco	Primer WB 0 % haloisita	Primer WB 0 % haloisita	Esmalte WB 0 % de haloisita
WB HBV	Primer WB 5 % haloisita bruta (sem tratamento ácido) "vazia" (sem inibidor de corrosão)	Primer WB 5 % haloisita bruta (sem tratamento ácido) "vazia" (sem inibidor de corrosão)	Esmalte WB 0 % de haloisita
WB HTV	Primer WB 5 % haloisita tratada com ácido "vazia" (sem inibidor de corrosão)	Primer WB 5 % haloisita tratada com ácido "vazia" (sem inibidor de corrosão)	Esmalte WB 0 % de haloisita
WB HBC	Primer WB 5 % haloisita bruta (sem tratamento ácido) carregada (com inibidor de corrosão)	Primer WB 5 % haloisita bruta (sem tratamento ácido) carregada (com inibidor de corrosão)	Esmalte WB 0 % de haloisita
WB HTC	Primer WB 5 % haloisita tratada com ácido carregada (com inibidor de corrosão)	Primer WB 5 % haloisita tratada com ácido carregada (com inibidor de corrosão)	Esmalte WB 0 % de haloisita

4.2.6.4 Ensaio de aderência (*pull-off*)

Os sistemas SB e WB foram avaliados através de ensaios de aderência por tração (*pull-off adhesion test*) de acordo com a norma ABNT NBR 15877. O equipamento utilizado foi o de acionamento pneumático da Patti Quantum digital, com pistão F-8, pinos (*dollies*) de 1,27 cm de diâmetro. Os pinos foram colados nos corpos de prova com um adesivo epóxi bicomponente e o teste foi realizado após 24 h para secagem do adesivo. Os resultados foram analisados conforme o exemplo apresentado na Figura 24, que descreve o sistema de ensaio e as possíveis falhas (adesivas e coesivas). O corpo de prova é descrito como o substrato A, as sucessivas demãos de tinta são descritas como B, C, D, o adesivo é representado por Y e o dispositivo de ensaio (*dolly*) por Z. Assim, para o sistema SB o primer alquídico (branco) com ou sem aditivação é representado por B e o esmalte também alquídico (azul) sem aditivação por C. Já para o sistema WB, o primer e o esmalte acrílico possuem a mesma coloração (branca), dificultando a avaliação de aderência entre primer e esmalte.

Figura 24. Desenho esquemático para interpretação dos resultados de aderência por tração (*pull-off*).

Fonte: Associação brasileira de normas técnicas (2010).

4.2.6.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os sistemas foram avaliados através de técnicas eletroquímicas. Para o ensaio de impedância, foi utilizado o mesmo equipamento descrito em 4.2.1.3. Foram utilizados os mesmos eletrodos de referência (Ag/AgCl/KCl) e contra eletrodo (fio de platina) e o mesmo eletrólito (solução NaCl 0,1 mol/L), porém nestes ensaios foi utilizado um tubo de vidro de 2,6 cm de diâmetro colado à chapa de aço carbono revestida, limitando a área exposta do eletrodo de trabalho (chapa revestida) a 5,31 cm².

Os ensaios foram realizados após 14 dias da aplicação nas chapas revestidas sem defeito e com defeito. O defeito foi feito utilizando uma broca de diâmetro de 200 µm.

Foi empregada uma perturbação senoidal de potencial de amplitude 10 mV em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz nas chapas sem defeito e de 50 kHz a 5 mHz nas chapas com defeito com dez medidas por década de frequência.

As medidas foram realizadas após 3 h e 24 h de imersão.

4.2.6.6 Varredura com eletrodo vibratório (SVET)

As medidas de SVET foram feitas apenas para o sistema base água utilizando o equipamento Applicable Electronics controlado pelo software ASET (Sciencewares). Para realizar os ensaios de SVET, os corpos de provas foram cortados em quadrados de 1,5 cm de largura e as bordas foram protegidas com cera de abelha. O ensaio foi realizado com defeito longitudinal de 3mm de comprimento, provocado através de um estilete, e foi utilizada uma solução de 0,01 mol/L de NaCl como eletrólito. Não foi possível fazer a avaliação do sistema SB devido a uma grande instabilidade do sistema, as medidas resultaram sempre em ruídos e flutuações que não permitiram obter dados confiáveis.

4.2.6.7 Ensaio acelerado de corrosão

A fim de avaliar a resistência à corrosão dos sistemas aplicados, foi realizado o teste de corrosão acelerado (névoa salina) conforme a norma ASTM B117. Foi preparada uma solução 5 % de NaCl com pH entre 6,5 e 7,2 (temperatura: 35 °C) e a temperatura da câmara foi mantida a 35 °C. O equipamento utilizado foi o da BASS Equipamentos Ltda., modelo USC-01-2010.

A parte de trás e as bordas dos corpos de provas foram protegidas com Tinta Grafite Escuro Coral. Foram realizados defeitos longitudinais de 8 cm nos corpos de provas utilizando um estilete. Os corpos de prova foram fotografados ao longo do tempo de exposição na câmara de névoa salina.

O sistema SB foi avaliado após 7 dias da aplicação. Já o sistema WB foi avaliado após 30 dias da aplicação. Esta diferença foi necessária para garantir que o filme do sistema base água estivesse completamente formado, pois, após sete dias, foi observado o “fechamento” do defeito associado à presença de coalescente no filme.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da eficiência do inibidor

A avaliação da eficiência de inibição da dodecilamina em aço carbono 1020 foi realizada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em pH ácido (pH 2), neutro (pH 6) e básico (pH 9). Os diagramas de Bode e de Nyquist para a condição neutra (pH 6), após 1,5 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L estão apresentados na Figura 25. No diagrama de Bode, pode-se verificar maiores módulos de impedância em baixas frequências nas condições com dodecilamina. Aumentando a concentração, aumenta-se este módulo, ou seja, aumenta-se a resistência aos processos faradaicos, caracterizando a inibição à corrosão. O efeito inibidor da dodecilamina está relacionado com a sua adsorção na superfície do metal, que funciona como um obstáculo para a solução agressiva, protegendo a superfície do metal (BASTIDAS, POLO, CANO, 2000). Através de simulações de dinâmica molecular, Tang et al. (2011) mostraram que a dodecilamina pode adsorver na superfície do ferro através do átomo de nitrogênio com a cadeia de hidrocarbonetos na direção da solução aquosa (TANG et al., 2011). O diagrama de Nyquist também ilustra o efeito do inibidor, uma vez que o arco capacitivo aumenta com a maior quantidade de dodecilamina disponível. Este aumento ocorre até um limite de eficiência, no qual, aumentando-se a concentração, o resultado é muito próximo. Este limite pode estar relacionado a um efeito estérico (devido ao tamanho da cadeia C 12 da dodecilamina), que não permite que uma maior quantidade se absorva na superfície do metal.

Figura 25 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6) sem inibidor (branco), com 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm e 800 ppm de dodecilamina.

A eficiência do inibidor (EI) foi calculada utilizando os valores de módulo de impedância ($|Z|$) com e sem inibidor obtidos para 31,5 mHz através da equação apresentada a seguir. Define-se este valor de frequência (31,5 mHz) uma vez que se trata de uma frequência baixa que permite a detecção de fenômenos de troca de carga na interface metal/solução, não sendo, porém, muito baixo com valores muito dispersos.

$$EI(\%) = \frac{1/|Z|_{sem\ inibidor\ (31,5mHz)} - 1/|Z|_{com\ inibidor\ (31,5mHz)}}{1/|Z|_{sem\ inibidor\ (31,5mHz)}} \quad (5.1)$$

A Tabela 4 apresenta os valores de eficiência da dodecilamina calculados para o aço carbono imerso por 1,5 h em uma solução neutra de NaCl 0,1 mol/L. Nota-se que, após 400 ppm, o inibidor chega ao seu limite de eficiência, permanecendo em um patamar de eficiência próxima de 70 %. Esta baixa eficiência obtida pode estar relacionada com o ajuste de pH que foi realizado após a dissolução do inibidor no meio, assim o inibidor não foi avaliado em sua condição normal de uso e o efeito da dodecilamina no pH não foi considerado. Este ajuste fez-se necessário desta maneira, uma vez que foi preciso utilizar ácido acético concentrado (0,1 mL) para iniciar a dissolução da DDA no meio, alterando o pH inicial. A tentativa, no início do

trabalho, de não colocar ácido acético para dissolver o inibidor, levou à falta de reprodutibilidade dos resultados.

Tabela 4 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 6 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.

Ensaio	$ Z _{31\text{mHz}}$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	EI (%)
Branco	2023	
200 ppm	4371	54 %
400 ppm	6678	70 %
600 ppm	6041	67 %
800 ppm	7307	72 %

A avaliação também foi realizada em pH 9. A Figura 26 apresenta os resultados obtidos para o aço carbono após 1,5 h de imersão em solução básica de NaCl 0,1 mol/L (pH 9). Neste caso, nota-se mais claramente o aumento gradativo do módulo de impedância em baixas frequências com o aumento da concentração de dodecilamina. O melhor efeito de inibição foi obtido com a maior concentração estudada (800 ppm) representada por este maior valor do módulo de impedância.

Figura 26. Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 9) sem inibidor (branco), com 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm e 800 ppm de dodecilamina.

A Tabela 5 apresenta os valores calculados da mesma forma para esta condição básica. O módulo de impedância obtido em pH 9 foi 136 % mais alto do que o obtido na condição neutra, uma vez que a corrosão do aço carbono é menor devido à passivação do aço em meio básico. Mesmo assim foi possível verificar uma

eficiência de 66 % para 800 ppm e neste caso não se chegou a um limite/patamar de eficiência.

Tabela 5 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 9 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.

Ensaio	$ Z _{31\text{mHz}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	EI (%)
Branco	4768	
200 ppm	5519	14 %
400 ppm	6680	29 %
600 ppm	7974	40 %
800 ppm	14180	66 %

Os resultados obtidos com a dodecilamina estão coerentes (verifica-se um aumento da eficiência com o aumento da concentração), porém a maior eficiência obtida é muito inferior ao esperado para um inibidor efetivo (>80 %). Novamente existe a interferência do ajuste do pH após a adição do inibidor.

A mesma avaliação foi realizada em pH ácido. A Figura 27 apresenta os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono com 1,5 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L (pH 2) e a Tabela 6 apresenta os valores de eficiência da dodecilamina calculados para este meio. Como já era de esperar, os valores de módulo de impedância obtidos em pH ácido são mais baixos do que os valores obtidos para pH 6 e 9, uma vez que a corrosão do aço carbono em pH ácido é muito mais intensa do que em pH neutro ou básico. Nota-se também que para 200 ppm já foi obtida uma eficiência mais alta (85 %) do que as eficiências obtidas nas outras condições estudadas. Em meio ácido, a dodecilamina fica mais positiva, sendo atraída mais intensamente pelo metal, justificando a variação da eficiência com o pH. Nesta concentração (200 ppm), o inibidor já se encontra no seu limite de eficiência, assim para a condição ácida foi estudada também uma concentração mais baixa de 50 ppm, em que foi possível verificar um módulo de impedância e arco capacitivo mais baixo. Além disso, observa-se que apesar de já estar no seu limite máximo de eficiência, para a concentração de 600 ppm foi obtida uma eficiência ligeiramente mais baixa, que pode estar relacionada com uma falta de coordenação das moléculas adsorvidas no substrato comprometeu a inibição.

Figura 27 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 2) sem inibidor, com 50 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm e 800 ppm de dodecilamina.

Tabela 6 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 2 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.

Ensaio	$ Z _{31\text{mHz}}$ ($\Omega.\text{cm}^2$)	EI (%)
Branco	561	
50 ppm	1309	57 %
200 ppm	3637	85 %
400 ppm	3483	84 %
600 ppm	1905	71 %
800 ppm	3640	85 %

Através dos resultados pode-se dizer que em NaCl, a dodecilamina é mais eficiente em meio ácido. A maior eficiência obtida neste estudo foi 85 %, porém muitos trabalhos indicam eficiências maiores que 90 % em outras condições (BASTIDAS; POLO; CANO, 2000; CHEN et al., 2006; ZHAOLING; CHAOYANG; XINGPENG, 2007; ZHAO-LING; YU-BING; XING-PENG, 2008; LIU et al., 2016). A fim de verificar a ação da dodecilamina em uma condição ainda mais extrema, ela foi avaliada em um meio de HCl 2 mol/L. A Figura 28 apresenta os diagramas de Bode e Nyquist para aço carbono 1020 com 1,5 h de imersão em HCl 2 mol/L, e a Tabela 7, a eficiência obtida. Nesta condição ainda mais ácida, 200 ppm de dodecilamina garantem uma eficiência de 99 % de inibição, representada por um aumento do módulo de impedância em baixa frequência de mais de 3 décadas logarítmicas. Este resultado é importante uma vez que o início do processo de corrosão é acompanhado pela queda do pH nas regiões anódicas, aumentando a eficiência do

inibidor nestas regiões mais críticas. Nesta avaliação não houve ajuste de pH após a adição do inibidor, desta forma foi possível obter a real eficiência da dodecilamina no meio.

Figura 28 - Diagrama Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de HCl 2 mol/L sem inibidor e com 200 ppm de dodecilamina.

Tabela 7 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de HCl 2 mol/L a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.

Ensaio	$ Z _{31\text{mHz}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	EI (%)
Branco	18	
200 ppm	2809	99,4 %

O benzotriazol (BTA) é um inibidor de corrosão muito utilizado em carregamentos de haloisita (ABDULLAYEV; LVOV, 2010; FIX et al., 2009; HE et al., 2015). A fim de comparar a eficiência da dodecilamina (DDA) com o benzotriazol, estudou-se o BTA em condições similares às estudadas com DDA (com ajuste de pH após a adição do inibidor). As Figuras 29 e 30 apresentam os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono com 1,5 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L pH 6 e pH 2 respectivamente, com duas concentrações diferentes de benzotriazol, e as Tabelas 8 e 9 apresentam as eficiências calculadas. Verifica-se que o BTA apresenta uma eficiência em pH neutro muito similar à DDA, porém em pH ácido a eficiência obtida foi mais baixa (75 %), se comparado com os 85 % da eficiência com DDA. O preparo da solução acertando o pH depois da adição do inibidor BTA também fez baixar as eficiências encontradas.

Figura 29 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6) sem inibidor (branco), com 400 ppm e 800 ppm de benzotriazol.

Tabela 8 - Eficiência do benzotriazol para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 6 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.

Ensaio	$ Z _{31\text{mHz}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	EI (%)
Branco	2023	
400 ppm	6914	71 %
800 ppm	7653	74 %

Figura 30 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 2) sem inibidor (branco), com 400 ppm e 800 ppm de benzotriazol.

Tabela 9 - Eficiência do benzotriazol para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 2 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.

Ensaio	$ Z _{31\text{mHz}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	EI (%)
Branco	561	
400 ppm	1527	63 %
800 ppm	2235	75 %

5.2 Caracterização da haloisita

5.2.1 Análise morfológica

A Figura 31 apresenta as imagens da haloisita bruta e da haloisita após tratamento ácido obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). De maneira geral, a haloisita após o tratamento ácido manteve sua morfologia (estrutura tubular), porém foi verificado o ataque localizado da superfície de algumas partículas como evidenciado na imagem. O objetivo do tratamento ácido é aumentar o lúmen da haloisita por ataque seletivo da alumina (Al_2O_3) sem alteração da morfologia externa, aumentando o espaço interno para carregamento. A remoção da alumina ocorre gradualmente passando pela perda da espessura uniforme das paredes, tubos com espessuras variáveis, poros nas paredes até a completa remoção da alumina onde o lúmen desaparece e ocorre a perda da morfologia tubular (ROQUE, 2015). Essas etapas são controladas pelo tempo e pela temperatura do tratamento ácido (ALAYÓN, 2017). Nota-se que, com o tratamento realizado de 6 h e 55 °C, foram obtidas haloisitas com poros na superfície, porém conservada a sua estrutura tubular.

Figura 31 – Imagens obtidos por MEV da haloisita bruta (esquerda) e da haloisita após tratamento com ácido sulfúrico.

5.2.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A avaliação do tratamento ácido da haloisita também foi realizada através da análise termogravimétrica. A Figura 32 apresenta as curvas termogravimétricas (TGA) e as derivadas (DTG) para haloisita bruta e tratada antes e após o carregamento com inibidor de corrosão. As amostras foram submetidas a temperaturas entre 30 e 800 °C, nesta faixa de temperatura a haloisita não degrada completamente, porém ocorre a perda do seu grupo hidroxila (YENDLURI et al., 2017). Já a dodecilamina se decompõe quase completamente entre 100 e 300 °C (NGUYEN et al., 2017).

Figura 32 - Curvas termogravimétricas (TGA) e derivadas (DTG) para haloisitas bruta e tratada sem e com dodecilamina.

Para a haloisita sem inibidor (curvas preta e vermelha), observam-se três regiões principais de perda de massa. A primeira região está entre 20 e 80 °C e é atribuída à água adsorvida na superfície da haloisita. A segunda região ocorre em temperaturas entre 120 e 160 °C e está relacionada com a remoção da água estrutural. A terceira e maior região, entre 400 e 550 °C, está diretamente relacionada à desidroxilação dos grupos estruturais AlOH da haloisita (SABAHI et al., 2018; GARCIA et al., 2017; ROQUE, 2015; ALAYÓN, 2017). Para a haloisita carregada com dodecilamina

(curvas azul e verde), é possível identificar também a região correspondente à degradação do inibidor entre 80 e 300 °C. A Tabela 10 apresenta a perda de massa correspondente a todas as regiões para cada haloisita avaliada.

Tabela 10 - Perda de massa (%) em cada etapa para a haloisita bruta, tratada com e sem inibidor.

Faixa de temperatura (°C)	% de perda de massa			
	Haloisita bruta sem inibidor	Haloisita tratada sem inibidor	Haloisita bruta com inibidor	Haloisita tratada com inibidor
Região 1 20-80	4,3	2,5	1,0	1,2
Região 2 120-160	1,2	1,5	-	-
Região 3 80-300	-	-	4,5	4,3
Região 4 400-550	12,7	11,7	13,8	13,4
Total	18,2	15,7	19,3	18,9

Comparando a haloisita bruta e a tratada sem inibidor, verifica-se que, após o tratamento com ácido sulfúrico, a quantidade de água fisicamente adsorvida (região 1) é 1,8 % menor, a água intercalada (região 2) é praticamente igual e a desidroxilação (região 4) é 1 % menor. Ou seja, o ácido está atacando e reduzindo a parede do lúmen da haloisita composta por alumina, além de estar reduzindo a hidrofiliabilidade da haloisita que adsorve menos água. Tratamentos mais intensos com temperaturas mais altas e duração mais longa tendem a aumentar a água adsorvida, uma vez que aumentam a porosidade através do ataque da parede externa (GARCIA et al., 2017; ALAYÓN, 2017). Este resultado indica que o tratamento foi pouco eficiente, já que a dealuminação foi baixa.

Já comprando a haloisita bruta e a tratada com dodecilamina, nota-se que as perdas de massa são muito similares, confirmando mais uma vez que o tratamento ácido foi pouco eficiente. A região 3 representa a degradação do inibidor, ou seja, o tratamento não aumentou a eficiência de carregamento de inibidor, que foi quantificado em 4,5 % para a haloisita bruta e 4,3 % para a haloisita tratada. A quantidade similar de DDA entre as duas amostras também pode estar relacionada com o método utilizado para o carregamento. Como foi utilizada água para a lavagem entre os intervalos sem vácuo, o lúmen da haloisita estava saturado com água durante os carregamentos adicionais, assim estes não foram efetivos e provavelmente a quantidade carregada foi atingida já na primeira etapa. Roque (2015) encapsulou 11 % de inibidor realizando a secagem em estufa entre os

carregamentos, garantindo a saída total da água (ROQUE, 2015). Apesar da análise de TGA quantificar o inibidor, é difícil determinar a sua localização.

5.3 Avaliação da cinética de liberação da dodecilamina da haloisita carregada

A avaliação da cinética de liberação da dodecilamina carregada na haloisita tratada também foi realizada através da técnica de impedância eletroquímica. Para essa avaliação, as amostras de haloisita apenas tratada (sem inibidor de corrosão) e haloisita tratada e carregada com dodecilamina foram misturadas em solução de NaCl 0,1 mol/L em diferentes pHs. A Figura 33 apresenta a mistura de NaCl 0,1mol/L com 1 % (m/m) de haloisita sem inibidor e com inibidor de corrosão. A haloisita apenas tratada (sem inibidor) mistura bem em água, porém vai decantando com o tempo, uma vez que é mais pesada que a água (densidade próxima de 2,5 g/cm³). Já a haloisita carregada com dodecilamina teve sua molhabilidade em água reduzida após o contato com a solução de etanol e inibidor. Mesmo após intensa lavagem com água deionizada, o ângulo de contato da haloisita com a água mantém-se alto assim apesar da maior densidade da haloisita, ela permanece sobre a superfície da água. Esta redução da molhabilidade da haloisita se deve à redução da energia na sua superfície, uma vez que as ligações entre dodecilamina e haloisita são mais fracas (forças de Van der Waals), se comparadas com as ligações covalentes e iônicas da haloisita (GENNES, 1985). Esta diferença de comportamento teve influência na avaliação da atuação da haloisita e será discutida na sequência.

Figura 33 - Haloisita tratada sem (esquerda) e com (direita) inibidor de corrosão em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 6.

Nas Figuras 34 e 35 são apresentados os diagramas de Bode e de Nyquist obtidos para o aço carbono em NaCl 0,1 mol/L pH 2 com 1 % m/m de haloisita sem e com inibidor de corrosão respectivamente, variando os tempos de imersão (1,5 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h e 23 h). Para a haloisita apenas tratada, verifica-se que o arco capacitivo e o módulo de impedância em baixas frequências vão caindo com o tempo de imersão, evidenciando o avanço da corrosão do aço carbono. Já para a haloisita carregada com dodecilamina, verifica-se o aumento do arco capacitivo e do módulo de impedância em baixas frequências com o avanço do tempo, indicando o efeito do inibidor liberado. Para o maior tempo de imersão (23 h), é possível notar um aumento significativo, indicando que a atuação do inibidor é acelerada em pH ácido após longo tempo de imersão, garantindo a proteção em áreas com defeito. A condição de pH ácido é a mais crítica, porém é nela que a dodecilamina é liberada mais rapidamente (FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015; ALAYÓN, 2017) e apresenta maior eficiência (BASTIDAS; POLO; CANO, 2000; CHEN et al., 2006; ROQUE, 2015), potencializando a sua atuação.

Figura 34 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 2) com 1 % m/m de haloisita tratada sem inibidor de corrosão.

Figura 35 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 2) com 1 % m/m de haloisita tratada carregada com dodecilamina.

As Figuras 36 e 37 apresentam os diagramas de Bode e de Nyquist para o aço carbono em NaCl 0,1 mol/L pH 6 com 1 % m/m de haloisita sem e com inibidor de corrosão respectivamente, variando os tempos de imersão (1,5 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h e 23 h). Nesta condição, a corrosão é menos intensa do que em pH 2 e, assim, é possível verificar o efeito da presença da haloisita tratada sem inibidor na corrosão. Uma vez que a haloisita sem inibidor decanta com o tempo, elas vão se depositando sobre a superfície do metal, tornando-se cada vez mais compactadas, aumentando a resistência à transferência de carga, aumentando gradativamente o arco capacitivo. O mesmo não é observado para a haloisita carregada com inibidor, já que a haloisita fica sobre a superfície da solução. Porém nota-se o efeito do inibidor, que, apesar de ser menos eficiente nesta condição, está sendo liberado. No menor tempo de imersão avaliado (1,5 h), já é observada a atuação da dodecilamina, que apresenta maior módulo de impedância em baixas frequências, se comparado com a condição sem inibidor.

Figura 36 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6) com 1 % m/m de haloisita tratada sem inibidor de corrosão.

Figura 37 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6) com 1 % m/m de haloisita tratada carregada com dodecilamina.

O mesmo estudo também foi realizado para pH 9. As Figuras 38 e 39 apresentam os diagramas de Bode e de Nyquist para o aço carbono em NaCl 0,1 mol/L pH 9 com 1 % m/m de haloisita sem e com inibidor de corrosão respectivamente, variando os tempos de imersão (1,5 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h e 23 h). Nesta condição, foi observado resultado similar à condição em pH neutro, sendo verificado o aumento gradativo do arco capacitivo na condição sem inibidor e uma condição praticamente estável com haloisita com inibidor, porém com módulos de impedância em baixa frequência e arcos capacitivos mais altos.

Figura 38 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 9) com 1 % m/m de haloisita tratada sem inibidor de corrosão.

Figura 39 - Diagramas de Bode e de Nyquist para aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 9) com 1 % m/m de haloisita tratada carregada com dodecilamina.

Para avaliar a diferença de cinética de atuação foi determinada a razão (R) do módulo de impedância com haloisita tratada carregada ($|Z|_{HTC}$) sobre o módulo de impedância com haloisita tratada vazia ($|Z|_{HTV}$) para a frequência 31,55 mHz (equação a seguir) para os três pH estudados.

$$R = \frac{|Z|_{haloisita \text{ com inibidor } (31,5mHz)}}{|Z|_{haloisita \text{ sem inibidor } (31,5mHz)}} \quad (5.2)$$

A Figura 40 apresenta esta relação em função do tempo de imersão para os três pH estudados. Verifica-se uma cinética de liberação muito maior para pH 2, se comparado com as demais condições (pH 6 e 9), além de a eficiência do inibidor ser mais baixa nestes pHs, a liberação de dentro do lúmen da haloisita também é menor, ocasionando uma reta praticamente sem inclinação, resultados similares foram obtidos por Roque (2015) e Alayón (2017). O mecanismo de liberação da dodecilamina de dentro da haloisita ocorre por repulsa eletrostática, pois as paredes da haloisita ficam carregadas positivamente em meio ácido e a dodecilamina também, ajudando na liberação do inibidor de dentro da haloisita (FIX et al., 2009). A cinética de atuação obtida foi similar à obtida por Alayón (2017) com haloisita tratada em ácido sulfúrico 2 mol/L a 75 °C por 14 h, ou seja, pode-se manter o tratamento a 55 °C por 6 h, que utiliza menos energia e traz o mesmo resultado.

Figura 40 - Curvas de cinética de atuação da dodecilamina carregada em haloisita em uma solução de NaCl 0,1mol/L para diferentes valores de pH (2, 6 ,9).

5.4 Avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos

5.4.1 Aditivação e aplicação do revestimento

Foram preparadas 37 chapas de aço carbono ABNT 1020, em cada corpo de prova foram feitas cinco leituras de rugosidade (Rz). As leituras e as médias obtidas estão apresentadas na Tabela 11. O perfil de rugosidade médio obtido foi de 30 a 40 μm .

Tabela 11 - Valores de rugosidades Rz média (em micrômetros) e desvios para corpos de prova de aço carbono após jateamento.

Corpo de prova	Rugosidade Rz média	Desvio padrão
1	32	2
2	38	5
3	33	4
4	39	6
5	39	4
6	37	3
7	33	3
8	38	6
9	38	4
10	38	5
11	34	4
12	37	3
13	37	5
14	32	2
15	31	2
16	32	3
17	32	4
18	39	3
19	28	3
20	35	2
21	30	4
22	36	4
23	33	3
24	32	3
25	36	3
26	32	4
27	34	2
28	33	2
29	29	3
30	36	3

31	30	3
32	31	1
33	39	2
34	29	2
35	33	3
36	33	2
37	31	3

Os corpos de prova de 1 a 15 foram revestidos com o sistema alquídico base solvente, já as chapas 16 a 37 foram revestidas com o sistema acrílico base água. A incorporação da haloisita no primer alquídico base solvente foi fácil, apresentando boa dispersão, não sendo observados pontos de aglomeração durante a aplicação. Já a dispersão da haloisita no sistema base água não foi tão boa, principalmente para a haloisita carregada com dodecilamina, já que apresenta menor molhabilidade em água do que a sem inibidor, sendo observados alguns pontos de aglomeração.

A Tabela 12 apresenta os valores de espessura da camada seca total para os corpos de prova preparados para o ensaio de corrosão acelerado em câmara de névoa salina. Para o sistema base solvente (SB), foi aplicada uma demão de primer sem ou com aditivação de haloisita e duas demãos de esmalte sem aditivação de haloisita, em média a demão de primer foi de 45 μm e as demãos de esmalte foram de 25 μm , obtendo o total de 95 μm de camada seca total, valores próximos a encontrados na literatura para sistema alquídico base solvente (ROQUE, 2015). Já para o sistema base água (WB), foram aplicadas duas demãos com e sem aditivação de haloisita do primer acrílico, mais uma demão sem aditivação para todas as provas, onde cada demão foi em média 60 μm (espessura seca), obtendo o total de 180 μm (espessura seca), valores também próximos aos obtidos por Corrêa (2017) em aplicações de sistema base água.

Tabela 12 - Espessuras de camada seca final (em micrômetros) para corpos de prova de aço carbono aplicados com sistema base solvente (1-12) e sistema base água (16-33) para ensaio em câmara de névoa salina.

	Corpo de prova	Espessura camada seca	Desvio
SB Branco	1	100	4
	2	100	6
SB HTV	6	93	7

	7	111	2
SB HTC	11	98	5
	12	108	6
WB Branco	16	179	16
	17	187	9
WB HBV	22	186	18
	23	182	13
WB HTV	24	175	12
	25	182	17
WB HBC	30	170	22
	31	164	30
WB HTC	32	171	26
	33	186	17

A Tabela 13 apresenta os valores obtidos espessura de camada seca total para os corpos de prova utilizados nos ensaios de impedância e teste de aderência pelo método de *pull-off*. As aplicações do sistema base solvente (SB) foram similares às descritas anteriormente. Já para o sistema base água, foram aplicadas duas demãos de esmalte sem aditivação, totalizando uma camada final média de 250 μm , valor próximo ao utilizado por Corrêa (2017) em ensaios de impedância.

Tabela 13 - Espessuras de camada seca final (em micrômetros) para corpos de prova de aço carbono aplicados com sistema base solvente (3-15) e sistema base água (18-36) para ensaio de impedância eletroquímica e aderência (*pull-off*).

	Corpo de prova	Espessura camada seca	Desvio
SB Branco	3	94	2
	4	95	9
	5	95	9
SB HTV	8	82	8
	9	93	4
	10	93	4
SB HTC	13	103	8
	14	98	2
	15	98	6
WB Branco	18	215	21
	19	225	9
	20	206	11
WB HTV	26	254	19

	27	250	21
	28	243	2
	34	319	25
WB HTC	35	273	26
	36	256	12

Na Tabela 14 são apresentadas as espessuras de camada seca totais para os corpos de prova preparados para o ensaio de varredura com eletrodo vibratório. Para esse ensaio, os corpos de prova foram pintados apenas com duas demãos de primer sem ou com aditivção (sem aplicação do esmalte). Isso se fez necessário uma vez que com camadas altas a sonda do equipamento pode ficar muito distante do metal, prejudicando a sensibilidade e comprometendo a resposta (corrente mais baixa).

Tabela 14 - Espessuras de camada seca final (em micrômetros) para corpos de prova de aço carbono aplicados com sistema base água (21-37) para ensaio de varredura com eletrodo vibratório (SVET).

	Corpo de prova	Espessura camada seca	Desvio
WB Branco	21	83	14
WB HTV	29	70	8
WB HTC	37	83	14

5.4.2 Ensaio de aderência (*pull-off*)

Com os dados da pressão no momento da ruptura, foram calculadas as tensões de tração. A tensão é dada pela força de tração dividida pela área da seção transversal, ou seja, a área do dispositivo de ensaio (*dolly*). A Tabela 15 apresenta os dados de tensão de arrancamento média obtidos para cada condição avaliada (com e sem haloisita, com e sem inibidor, alquídico base solvente e acrílico base água) e a Figura 41 apresenta as imagens dos corpos de prova e dos pinos após o teste de aderência. Observa-se que para o sistema SB os valores de tensão são similares, indicando que a presença da haloisita sem ou com inibidor não afetou a aderência do sistema que apresentou falha majoritária entre o primer e o esmalte (adesiva B/C). Já para o sistema WB, foi verificada uma ligeira tendência de aumento de tensão com a adição da haloisita, maior para a haloisita com inibidor, o que pode

representar que a aditivação da haloisita aumentou ligeiramente a aderência do primer no metal. O tipo de falha majoritário foi a coesiva B para as três variações.

Tabela 15 – Tensão de arrancamento (MPa) e tipo de falha em teste de aderência pelo método de *pull-off* para revestimentos sistema alquídico base solvente (SB) e acrílico base água (WB).

	Tensão (MPa)	Desvio	Tipo de falha
SB Branco	7,6	1,1	Adesiva B/C
SB HTV	6,5	1,0	Adesiva B/C
SB HTC	7,6	0,9	Adesiva B/C
WB Branco	6,4	1,0	30% Adesiva A/B 70% Coesiva B
WB HTV	7,3	0,8	40% Adesiva A/B 60% Coesiva B
WB HTC	8,0	0,9	Coesiva B

Figura 41 – Corpos de prova (CP) e pinos após teste de aderência pelo método de *pull-off* para revestimentos alquídico base solvente (SB) e acrílico base água (WB).

5.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A avaliação dos sistemas através da espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada em duas condições distintas – uma sem defeito provocado e uma com

defeito provocado através de uma microbroca. A Figura 42 apresenta as imagens feitas em microscópio óptico dos defeitos provocados para as três variações avaliadas no sistema base solvente: 0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor. As imagens ilustram que o defeito atingiu o metal e apresentam tamanhos similares de aproximadamente 100 μm de diâmetro.

Figura 42 - Defeitos provocados através de microbroca para o sistema base solvente com 0 % de haloisita (esquerda), 5 % de haloisita sem inibidor (meio) e 5 % de haloisita com inibidor (direita).

A Figura 43 apresenta os resultados obtidos por EIS para aço carbono revestido com o sistema alquídico base solvente para as três condições avaliadas (0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor) para 3 h e 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L na situação com e sem defeito. É possível identificar uma constante de tempo em alta frequência ($> 10^4$ Hz) relacionada à capacitância e resistência do filme polimérico que representa as propriedades elétricas e de barreira do revestimento. Nas situações com defeito, observa-se uma segunda constante de tempo que representa a interação do metal com o eletrólito na região do defeito provocado (SHCHUKIN et al., 2007; BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996; MEHTA; BOGERE, 2009).

Figura 43 - Diagramas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase) para o aço carbono revestido com sistema alquídico base solvente aditivado com 0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina com e sem defeito provocado, para 3 h e 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L pH 6.

Quando um revestimento é exposto à água, inicia-se um processo eletroquímico na interface entre o revestimento e o substrato metálico e pode-se dizer que a degradação do eletrodo será inversamente proporcional à medida de impedância – ou seja, quanto menor o módulo de impedância, maior a degradação do filme (MEHTA; BOGERE, 2009). Assim, com 3 h de imersão, o módulo de impedância em baixas frequências para a situação sem defeito é alto e a constância da capacitância

do revestimento indica pouco ou nenhuma absorção de água. Entretanto, após 24 h de imersão, observa-se uma queda da impedância devido à difusão do eletrólito até a interface metal-revestimento que aumenta a atividade eletroquímica na interface, demonstrando a queda do comportamento capacitivo do filme em todas as condições estudadas.

Analisando a condição sem defeito após 3 h no gráfico de impedância, verifica-se um módulo de impedância muito similar entre os sistemas sem haloisita e com haloisita com e sem inibidor. Comparando primeiramente a condição com e sem haloisita, pode-se dizer que a presença da haloisita não impactou na formação do filme, não interferindo na resistência à corrosão do filme, ou seja, foi fornecida energia suficiente para quebrar os aglomerados de haloisita, confirmando a boa dispersão e boa formação visual do filme. Já os resultados similares entre os módulos de impedância com e sem inibidor indicam que a dodecilamina foi inserida dentro da haloisita e nenhum inibidor livre foi absorvido na superfície do metal (KOPÉC et al., 2015). Após 24 h de imersão, verifica-se a queda do módulo de impedância, indicando a absorção da água no filme. Nesta condição, verifica-se que a presença da haloisita e do inibidor dificultam a permeação da água no filme, já que os módulos de impedância sem haloisita ficam ligeiramente mais baixos e com inibidor ligeiramente mais altos.

Na situação com defeito após 3 h de imersão, pode-se observar um módulo de impedância em baixas frequências maior para o sistema com o primer com 5 % de haloisita com dodecilamina, indicando que o inibidor de corrosão está sendo liberado de dentro da haloisita na região do defeito. Este resultado é comumente obtido no estudo de revestimentos autorreparadores (FALCÓN, SAWCZEN, AOKI, 2015; COTTING, AOKI, 2016; CORRÊA, 2017). As condições sem inibidor (sem ou com haloisita) apresentam módulos de impedância similares, ou seja, a presença de haloisita não é eficiente para a proteção do substrato no defeito. Após 24 h de imersão, o módulo de impedância em baixa frequência para a condição com inibidor ainda é mais alto que a condição sem, porém a diferença é menor, ou seja, o efeito autorreparador com inibidor de corrosão não é tão longo como observado por revestimentos autorreparadores com formadores de filme (COTTING, 2017).

A mesma avaliação foi realizada para o sistema acrílico base água. A Figura 44 apresenta os diagramas de Bode para o sistema acrílico base água em três condições estudadas (0 % de haloisita, 5 % de haloisita tratada sem inibidor e 5 % de haloisita tratada com inibidor) para 3 h e 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L na situação com e sem defeito. Após 3 h de imersão, é possível identificar uma constante de tempo em alta frequência referente ao revestimento e na condição com defeito, outra constante de tempo referente à interface metal-eletrólito, como visto no sistema base solvente. Comparando com o sistema base solvente, observa-se que os módulos de impedância com ou sem defeito são mais baixos para o sistema base água, assim como os ângulos de fase em alta frequência, indicando que este sistema é mais permeável e apresenta menor resistência à corrosão que o SB, mesmo tendo o dobro da espessura seca.

Figura 44 - Diagramas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase) para o aço carbono revestido com sistema acrílico base água aditivado com 0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina com e sem defeito provocado, para 3 h e 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L pH 6.

A condição sem defeito após 3 h de imersão confirma que a haloisita não foi bem dispersa na tinta, pois o módulo de impedância sem haloisita é maior do que o módulo da amostra com haloisita sem inibidor. Já para a condição com inibidor, observa-se um módulo mais alto, indicando que, mesmo não existindo um defeito provocado no filme, o inibidor está sendo liberado. Zonas anódicas formadas por caminhos preferenciais gerados pela própria haloisita podem estar alterando o pH local, liberando a dodecilamina. Na condição com defeito após 3 h, também é verificado o efeito do inibidor com módulos de impedância meia ordem de grandeza

mais altos do que as condições sem, resultado similar ao observado para o sistema alquídico base solvente estudado por Alayón (2017).

Contudo, após 24 h observa-se que os módulos de impedância para todas as condições estudadas caíram consideravelmente para o mesmo patamar, indicando que a tinta base água analisada não é adequada para testes de imersão. Todas as variações estudadas (sem haloisita, com haloisita sem inibidor e com inibidor com e sem defeito) apresentaram a formação de *blistering* após as 24 h de imersão, que são apresentados na Figura 45. Nota-se que na condição com defeito as bolhas são maiores e mais dispersas do que na condição sem defeito. Como a área exposta ao eletrólito variou, não é possível comparar os resultados de impedância para essa condição, porém verifica-se que as bolhas foram ligeiramente menos intensas na condição com inibidor de corrosão.

Figura 45 – Aço carbono revestido com sistema acrílico base água (WB) aditivado com 0 % de haloisita (branco), 5 % de haloisita sem inibidor (HTV) e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina (HTC) com e sem defeito após 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L pH 6.

5.4.4 Varredura com eletrodo vibratório (SVET)

O sistema base água WB também foi avaliado através da técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET). As medidas foram realizadas após 1 h, 12 h e 24 h de imersão em NaCl 0,01 mol/L com defeito provocado a fim de acelerar o processo de corrosão e avaliar o efeito protetor do revestimento. A Figura 46 apresenta os mapas de correntes iônicas e as imagens capturadas durante a realização do ensaio para aço carbono revestido com duas demãos da tinta acrílica base água aditivada com 0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina. Nota-se que, após 12 h de imersão, as duas condições sem inibidor (com e sem haloisita) apresentam uma densidade de corrente anódica próxima a $1400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ao longo de toda a região do defeito provocado e, após 24 h, essa densidade de corrente se mantém intensa nos dois casos. Já para a tinta com 5 % de haloisita com inibidor, os resultados mostram uma densidade de corrente anódica de aproximadamente $800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ou seja, uma corrente iônica mais baixa, indicando o efeito do inibidor liberado (ROQUE, 2015; CORRÊA, 2017; COTTING, 2017).

Os valores de corrente iônica anódica obtidos para esse sistema corroboram com os obtidos por Corrêa (2017), que também estudou efeito *self-healing* em tinta base água (CORRÊA, 2017). Roque (2015) obteve resultados de densidade de corrente anódica de aproximadamente $350 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ em revestimentos alquídicos base solvente e Cotting (2017) apresentou valores próximos a $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para revestimentos epóxi também base solvente. Assim, as correntes anódicas obtidas neste trabalho foram muito altas e isso está relacionado à menor resistência a corrosão dos revestimentos base água (WB) frente aos base solvente (SB). Esta mesma comparação pode ser feita observando as imagens capturadas durante os ensaios, em que é possível ver uma grande quantidade de produto de corrosão formada comparada com a obtida após 24 h em outros trabalhos (ROQUE, 2015; COTTING, 2017). Além disso, após 24 h de imersão todos os corpos de prova estudados apresentaram intensa formação de bolhas, assim como foi observado nos ensaios de impedância.

Figura 46 – Mapas de densidades de correntes iônicas e imagens capturadas durante ensaio de SVET para aço carbono revestido com sistema acrílico base água (WB) aditivado com 0 % de haloisita (branco), 5 % de haloisita sem inibidor (HTV) e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina (HTC) com defeito após 1 h, 12 h e 24 h de imersão em NaCl 0,01 mol/L.

5.4.5 Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina (SSC)

A Figura 47 apresenta as imagens dos corpos de provas após 90 h e 500 h de exposição em câmara de névoa salina para as três variações do sistema base solvente (0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % haloisita com dodecilamina). Já após 90 h de exposição, pode-se observar uma leve diferença entre os corpos de prova sem inibidor e com inibidor, sendo aquele com inibidor o que apresenta menor quantidade de produto de corrosão. Com 500 h, observam-se perda de brilho para todas as provas avaliadas e produto de corrosão mais intenso no defeito. A amostra com inibidor mantém o melhor desempenho na proteção do defeito, com menor quantidade de produto de corrosão. As duas condições sem inibidor (com ou sem haloisita) apresentam resultados similares após 90 h e, após 500 h, nota-se menor formação de produto de corrosão na versão com haloisita, indicando que a presença da carga pode estar dificultando a permeação da água através do revestimento, resultado típico para cargas minerais lamelares (LOPES, 2006). Assim como foi observado por EIS, a diferença observada entre as amostras é sutil, menor do que é observado com formadores de filme (COTTING, 2017).

Avaliação similar foi realizada com o sistema acrílico base água. A Figura 48 apresenta os registros fotográficos para 0 h e 500 h, realizados antes da exposição em câmara de névoa salina (logo após a produção do defeito) e após 500 h de exposição para as cinco variações (0 % de haloisita, 5 % de haloisita bruta sem inibidor, 5 % de haloisita tratada sem inibidor, 5 % de haloisita bruta carregada com inibidor e 5 % de haloisita tratada carregada com inibidor). Nas imagens das amostras com haloisita com inibidor, é possível identificar os pontos de aglomeração da haloisita, confirmando que a haloisita carregada com dodecilamina não dispersou bem em água. Após 500 h de exposição, observa-se a intensa formação de produto de corrosão, ligeiramente menor nas amostras com inibidor, resultado similar ao obtido para o sistema base solvente. Não foi possível verificar uma diferença entre as amostras com haloisita bruta ou tratada, corroborando com os resultados obtidos por TGA, em que foram identificadas quantidades similares de inibidor nas duas amostras de haloisita, indicando que carregamento realizado não foi eficiente e esta etapa deve ser otimizada. Nota-se também a corrosão nos pontos de aglomeração de haloisita carregada, confirmando os defeitos no filme.

Figura 47 - Corpos de prova sistema base solvente com 0 % de haloisita, 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor após 90 h e 500 h em câmara de névoa salina.

Figura 48 - Corpos de prova sistema base água com 0 % de haloisita, 5 % de haloisita bruta sem inibidor, 5 % de haloisita tratada sem inibidor, 5 % de haloisita bruta com inibidor e 5 % de haloisita tratada com inibidor após 0 h e 500 h em câmara de névoa salina.

Após as 500 h de ensaio, a tinta foi removida a fim de comparar melhor a área corroída em torno do defeito. Nota-se que, para as duas condições avaliadas (base solvente e base água), o substrato ficou bem protegido, com produtos de corrosão apenas próximos ao defeito, não sendo observada corrosão na face. Novamente, as diferenças entre as condições com e sem inibidor são sutis, sendo observados alguns pontos de alastramento da corrosão nas amostras sem dodecilamina.

Figura 49 - Alastramento da corrosão a partir do defeito após remoção da tinta submetida à 500 h de câmara de névoa salina para os diferentes sistemas avaliados.

Vale ressaltar que os sistemas avaliados sofreram exposições similares de 500 h em câmara de névoa salina, porém o sistema base solvente necessitou de menor tempo de cura, apenas sete dias, se comparado com os 30 dias para a completa evaporação dos coalescentes do filme do sistema base água. Outro ponto importante é a espessura da camada seca final de cada sistema, que no caso do base solvente foi a metade da do base água. Considerando as variações, pode-se dizer que as duas condições estudadas apresentaram um desempenho semelhante na proteção do metal contra a corrosão. Porém, como a condição do sistema base

água é menos intensa, é possível dizer que o sistema base água é menos protetor contra a corrosão.

5.5 Análise de viabilidade industrial

Com o objetivo de analisar a viabilidade industrial de introdução de haloisita carregada com dodecilamina em uma tinta, foi realizada uma análise do impacto no custo de fórmula (matéria-prima) de um primer com 5 % de haloisita carregada com dodecilamina.

Considerando o primer alquídico base solvente utilizado neste trabalho com $1,25 \text{ g/cm}^3$ e estimando um volume médio de 400.000 L de primer no ano, o consumo de haloisita anual fica em torno de 16 toneladas. A haloisita bruta avaliada neste trabalho foi fornecida pelo grupo Lorama e o seu preço com todos os impostos inclusos, considerando este consumo anual, é de cerca de R\$ 15,00/kg. Como o tratamento químico com ácido sulfúrico realizado no trabalho não apresentou vantagem (não aumentou a eficiência do carregamento), ele não será considerado nesta avaliação. Na etapa de carregamento de 1 kg de haloisita são necessários 20 kg de solução de dodecilamina em etanol (10 mg/mL). Considerando o custo médio de mercado do etanol R\$ 2,37/kg e da dodecilamina R\$ 13,20/kg, tem-se um custo de solução em torno de R\$ 2,50/kg. Assim, apenas considerando as matérias-primas utilizadas para o carregamento, o custo da haloisita carregada com dodecilamina vai para R\$ 65,00/kg. Sem considerar o custo das diversas etapas do processo de produção: duas horas sob vácuo, lavagens, separação, secagem, moagem e filtração e considerando o custo de transporte depressível frente ao custo do produto. É importante ressaltar a possibilidade de reaproveitamento da solução de inibidor que tem um alto impacto no custo da haloisita, uma avaliação da concentração e reposição da dodecilamina seria uma solução para aumentar a viabilidade do projeto.

O primer alquídico base solvente estudado neste trabalho é uma tinta do mercado decorativo, sendo aplicada para a proteção de metais ferrosos em exposição atmosférica, não sendo indicada para condições extremas como imersão em água do mar, como os revestimentos anticorrosivos para navios. Este primer foi

selecionado exatamente para avaliar a possibilidade de adição da haloisita em uma tinta mais barata a fim de torná-la viável em outros mercados, como o dos revestimentos protetivos. O custo de matéria-prima da tinta estudada é cerca de R\$ 4,00/kg, assim a adição de 5 % de haloisita carregada causa um impacto no custo de fórmula próximo a 80 %, o que a torna inviável no seu mercado. Porém, se o desempenho encontrado possibilitar a aplicação em outros mercados, ela se torna competitiva, uma vez que um primer epóxi para navios, por exemplo, tem o custo de formulação em torno de R\$ 18,00/kg, isto é, ela ainda seria 60 % mais barata. Entretanto, como não foi observada um aumento expressivo do desempenho da tinta aditivada com haloisita carregada com dodecilamina, não seria possível fazer esta alteração na sua indicação, sendo a sua introdução nas condições estudadas pouco provável na indústria. Uma alternativa é a avaliação do uso de uma concentração mais alta de haloisita, já que ela ainda se apresenta 60 % mais barata. Roque (2015) avaliou uma concentração de 10 % e obteve resultados melhores. Seria importante fazer uma avaliação comparativa com um epóxi a fim de garantir a equivalência de performance.

A outra tinta estudada neste trabalho foi a acrílica base água. Ela também é do mercado decorativo, porém não é indicada para aplicações diretamente no metal ferroso, ou seja, as avaliações realizadas foram justamente para viabilizar o seu uso para a proteção de metais ferrosos. Entretanto, assim como observado para o sistema base solvente, devido ao alto custo da haloisita carregada com dodecilamina, também seria importante que o desempenho da tinta fosse mais relevante do que o observado nos resultados de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina para a sua viabilidade na indústria de tintas.

6. CONCLUSÕES

A dodecilamina (DDA) foi estudada como inibidor de corrosão para aço carbono 1020 através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em diferentes condições. Foi verificada que a sua eficiência se amplia com o aumento da concentração, mas também aumenta em condições mais extremas, assim em solução de NaCl 0,1 mol/L foram obtidas eficiências de 66 % em meio básico (pH 9) com 800 ppm, 72 % em meio neutro (pH 6) também com 800 ppm e 85 % em meio ácido (pH 2) com apenas 200 ppm. Os baixos valores de eficiência estão relacionados à forma de preparo das soluções para o estudo da eficiência em que o pH foi alterado após a adição do inibidor. Já em HCl 2 mol/L, a eficiência de inibição foi de 99 % com 200 ppm e não houve interferência de ajuste de pH. Este resultado é importante uma vez que o início do processo de corrosão é acompanhado pela queda do pH nas regiões anódicas, aumentando a eficiência do inibidor nestas regiões mais críticas.

Análises termogravimétricas (TGA) comparando a haloisita bruta e tratada mostraram que o tratamento químico realizado com ácido sulfúrico 2 mol/L por 6 h a 55 °C foi pouco efetivo, já que a dealuminação foi baixa, não ocorrendo o aumento esperado do lúmen da haloisita. As imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ilustram que a haloisita após o tratamento ácido manteve sua estrutura tubular, sendo observado o ataque localizado da superfície de algumas partículas, indicando o aumento da sua porosidade. O carregamento da haloisita com dodecilamina foi quantificado em 4,5 % na haloisita bruta e 4,3 % na tratada, confirmando a baixa efetividade do tratamento. Esta baixa quantidade de inibidor carregado tanto na haloisita tratada como na bruta está relacionada com a água utilizada durante a lavagem entre os carregamentos. As moléculas de água em excesso dificultaram a entrada do inibidor. Uma alternativa para esse problema é realizar a secagem em estufa entre os carregamentos, garantindo o maior contato do haloisita com o inibidor.

A cinética de liberação da dodecilamina da haloisita tratada e carregada foi avaliada através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em diferentes pHs. Foi constatada que a liberação da haloisita é dependente do pH, já que foi verificada

uma maior velocidade de liberação em pH 2, se comparado com as demais condições avaliadas (pH 6 e 9). Este resultado está relacionado à maior eficiência do inibidor nesta condição ácida, além da maior liberação de dentro do lúmen da haloisita, uma vez que a repulsa eletrostática quando as paredes da haloisita ficam carregadas positivamente em meio ácido é maior, colaborando na liberação da dodecilamina.

Para o sistema alquídico base solvente (SB) avaliado, a incorporação de 5 % de haloisita carregada com dodecilamina foi fácil, apresentando boa dispersão, o ensaio de aderência por *pull-off* confirmou que a adição da haloisita não prejudicou a aderência do sistema. A avaliação pela técnica de EIS também confirmou a boa incorporação da haloisita, que mostrou módulos de impedância sem defeito similares à tinta sem haloisita. Já a aditivação de 5 % de haloisita carregada no sistema acrílico base água (WB) não foi tão boa, uma vez que a haloisita com dodecilamina apresenta menor molhabilidade em água, sendo observados alguns pontos de aglomeração durante a aplicação. Apesar deste problema de dispersão, foi observado um aumento da aderência do sistema WB com haloisita e o inibidor liberado foi capaz de corrigir o efeito causado pelos caminhos preferenciais nos pontos de aglomeração.

Para os dois sistemas avaliados, foi possível verificar o efeito autorreparador pela espectroscopia de impedância eletroquímica, os módulos de impedância após 3 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L das amostras com defeito com inibidor são mais altos que as amostras sem inibidor. Entretanto, após 24 h de imersão, o efeito já não é tão expressivo, ou seja, o efeito *self-healing* não foi tão longo, provavelmente devido à baixa eficiência no carregamento da dodecilamina na haloisita. O mesmo foi observado nos ensaios de SVET e corrosão acelerada em câmara de névoa salina, que mostraram diferenças sutis entre as amostras revestidas com tinta com e sem inibidor de corrosão.

As análises também mostraram as diferenças entre os dois sistemas avaliados. O sistema acrílico base água (WB) mostrou-se menos interessante nos testes de imersão em solução de cloreto de sódio, apresentando baixos módulos de impedância após 24 h, altos valores de corrente iônica anódica nas medidas de SVET e formação de bolhas. No ensaio de corrosão acelerado em câmara de névoa

salina também foi observada corrosão mais intensa após 500 h para o sistema WB, além de o teste ter sido feito em uma condição menos crítica, já que o tempo de cura foi de 30 dias para o WB e sete dias apenas para o SB.

A análise de custo da haloisita carregada com dodecilamina mostrou que essa matéria-prima é pouco viável no mercado de tintas decorativas, já que apresentaria um impacto maior que 50 % no custo da tinta. O sistema avaliado pode se tornar interessante no mercado de revestimentos de alto desempenho, mas para isso ainda é necessário a otimização dos processos de carregamento para garantir um melhor desempenho do sistema.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar outros inibidores de corrosão, como os inibidores verdes à base de extratos naturais, mais sustentáveis e mais baratos.
2. Aprimorar a etapa de carregamento através de etapas de secagem na estufa a fim de aumentar a eficiência de carregamento do inibidor.
3. Analisar outras alternativas de tratamento químico a fim de aumentar o lúmen da haloisita, aumentando a capacidade de carregamento.
4. Quantificar a liberação de inibidor de dentro da haloisita através da espectroscopia UV/visível, comprovando liberação em função do pH.
5. Avaliar outros fornecedores de haloisita bem como outras cargas capazes de funcionar como nanotubos para tornar o projeto mais viável industrialmente.
6. Testar o uso de dispersantes na aditivação da haloisita carregada no sistema acrílico base água (WB) a fim de garantir uma boa dispersão no sistema.
7. Estudar o desempenho de autorreparação da aditivação de haloisitas carregadas com inibidores de corrosão em outros sistemas de tinta como as epóxi e poliuretânicas a fim de comparar com o desempenho encontrado neste trabalho.
8. Analisar o desempenho da combinação da aditivação de haloisitas carregadas com inibidores de corrosão e microcápsulas com formadores de filmes em revestimentos anticorrosivos.
9. Caracterizar a superfície após a avaliação do inibidor e após avaliação do efeito de autorreparação.

8. REFERÊNCIAS

- ABDULLAYEV, E. et al. Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1 (7), p. 1437-1443, 2009.
- ABDULLAYEV, E. et al. Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide. **ACS Nano**, v. 6, p.7216-7226, 2012.
- ABDULLAYEV, E.; LVOV, Y. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers. **Journal of Materials Science**, v. 20, p.6681-6687, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15877**: Pintura industrial – Ensaio de Aderência por Tração. Rio de Janeiro, 2010.
- AMIRI, S.; RAHIMI A. Anticorrosion behavior of cyclodextrins/inhibitor nanocapsule-based self-healing coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 13 (6), p. 1095-1102, 2016.
- ALAYÓN, N.A.M. Influência do tratamento químico e mecânico da haloisita no seu carregamento com inibidores de corrosão para obtenção de tintas autorreparadoras. 2017. 120p. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- ALMEIDA, E.; SANTOS, D.; URUCHURTU, J. Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel. **Progress in Organic Coatings**, v.37, p.131-140, 1999.
- AOKI, I.V. Corrosão e Seleção de Materiais. São Paulo, EPUSP, 2011. Apostila para a disciplina de graduação do Departamento de Engenharia Química PQI – 2406 – Corrosão e Seleção de Materiais.
- AOKI, I. V.; MELO, H. G. Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). **Metalurgia e Materiais**, v. 66, p. 201-206, 2009.
- BARRETO, L. S. et al. Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution. **Revista Matéria**, v.22 (3), e11852, 2017.
- BASTIDAS, J.M.; POLO, J.L.; CANO, E. Substitutional inhibition mechanism of mild steel hydrochloric acid corrosion by hexylamine and dodecylamine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p.1173-1177, 2000.
- BASTOS, A.C. et al. Uma introdução à técnica SVET. **Corrosão e proteção de materiais**, v.32, p. 50-57, 2013.

BERCE, P.; SKALE, S.; SLEMNİK, M. Electrochemical impedance spectroscopy study of waterborne coating film formation. **Progress in Organic Coatings**, v. 82, p. 1-6, 2015.

BIEGAFISKA, B.; ZUBIELEWICZ, M.; SMIESZEK, E. Anticorrosive Water-Borne Paints. **Progress in Organic Coatings**, v.15, p. 33-56, 1987.

BONORA P.L.; DEFLORIAN F.; FEDRIZZI L. Eletrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v.41, p. 1073-1082, 1996.

BROWN, D. J. Solubility of long-chain amines in water. **Journal of Colloid Science**, v.13, p. 286-290, 1958.

BRUN, A.; DIHANG, H.; BRUNEL, L. Film formation of coatings studied by diffusing-wave spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v.61, p. 181-191, 2007.

CHEN, Z.Y. et al. AFM and electrochemical study of the effect of dodecylamine on carbon steel corrosion. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 5033-5035, 2006.

CHOI, H. et al. Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p.2354-2362, 2012.

CORRÊA, B.B.M. Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora. 2017. 190p. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

COTTING F.; AOKI, I.V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface & Coatings Technology**, v. 303, p. 310–318, 2016.

COTTING F. Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores. 2017. 223p. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

DEUTSCH, P.; CANABRAVA, W.M. Tintas e vernizes aquosos. In: FAZENDA, J.M.R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. 4. Ed. São Paulo: ABRAFATI, Editora Blucher, 2009. Cap.22.

ESSER-KAHN, A. P. et al. Triggered Release from Polymer Capsules. **Macromolecules**, v. 44, p. 5539–5553, 2011.

FALCÓN, J.M.; BATISTA, F.F.; AOKI, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 109-118, 2014.

FALCÓN, J.M.; SAWCZEN T.; AOKI, I.V. Dodecylamine-loaded halloysite nanocontainers for active anticorrosion coatings. **Frontiers in Materials**, 2:69, 2015. doi: 10.3389/fmats.2015.00069.

FAZENDA, J. M. R.; DINIZ, F. D. Introdução, história e composição básica. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. 4. Ed. São Paulo: ABRAFATI, Editora Blucher, 2009. Cap.1.

FAZENDA, J. M. R.; FILHO, C. T. Resinas acrílicas e emulsões vinílicas e acrílicas. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. 4. Ed. São Paulo: ABRAFATI, Editora Blucher, 2009. Cap.4.

FAZENDA, J. M. R.; FILHO, C. T. Resinas epoxídicas. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. 4. Ed. São Paulo: ABRAFATI, Editora Blucher, 2009. Cap.3.

FAZENDA, J. M. R.; FILHO, C. T.; DEUTSCH, P. Óleos glicéridos, resina alquídicas e poliésteres. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. 4. Ed. São Paulo: ABRAFATI, Editora Blucher, 2009. Cap.3.

FIX, D. et al. Application of Inhibitor-Loaded Halloysite Nanotubes in Active Anti-Corrosive Coatings. **Advanced Fuctional Materials**, v.19, p.1720-1727, 2009.

FURTADO P. **Introdução à Corrosão e Proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte, Imprensa Universitária da UFMG, 1981.

GARCIA, D. G. et al. Characterization of selectively etched halloysite nanotubes by acid treatment. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 616-625, 2017.

GENNES, P. G. Wetting: statics and dynamics. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, 827-863, 1985.

GITE, V.V. et al. Microencapsulation of quinoline as a corrosion inhibitor in polyurea microcapsules for application in anticorrosive PU coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 83, p. 11-18, 2015.

GORKUM, R.V; BOUWMAN, E. The oxidative drying of alkyd paint catalyzed by metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, p. 1709-1728, 2005.

GRIGORIEV, D.; SHCHUKINA, E.; SHCHUKIN, D. G. Nanocontainers for Self-Healing Coatings. **Advanced Materials Interfaces**, v.4, eLoc.1600318, 2017.

HAYS, G. F "Now is the Time", World Corrosion Organization, 2012. Disponível em: <http://corrosion.org/wco_media/nowisthetime.pdf >. Acesso em: 12 out. 2017.

HE, Y. et al. pH-Responsive nanovalves based on encapsulated halloysite for the controlled release of a corrosion inhibitor in epoxy coating. **RSC Advances**, v. 5, p.90609-90620, 2015.

HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and corrosion control in oil and gas production**. Nova Jersey, John Wiley & Sons, 2011.

HOFLAND, A. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, p. 274– 282, 2012.

KARLSSON, S. et al. Phase behavior and characterization of the system acetic acid-dodecylamine-water. **Langmuir**, v.17, p.3573-3578, 2001.

KOPEĆ, M. et al. Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p.97-106, 2015.

LESKO, P. M.; SPERRY, P. R. Acrylic and Styrene-Acrylic Polymers. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER M. S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**. Chichester: John Wiley & Sons, 1997. Cap. 18.

LIU, H. et al. Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors. **Corrosion Science**, v. 105, p. 149-160, 2016.

LIU, M. et al. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymernanocomposite. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1498-1525, 2014.

MEHTA N.K.; BOGERE, M.N. Environmental studies of smart/self-healing coating system for steel. **Progress in Organic Coatings**, v.64, p. 419-428, 2009.

LOPES, E. J. Estudo eletroquímico de tinta anticorrosiva com carga mineral lamelar. 2006. 87p. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

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

NGUYEN, T. T. et al. Effects of grafting methods for functionalization of graphene oxide by dodecylamine on the physical properties of its polyurethane nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v. 540, p. 108-119, 2017.

ROQUE, J. M. F. Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina encapsulado para aditivação de primers com propriedades de autorreparação. 2015. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

RULE, J. D.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers. **Polymer**, v.48, p. 3520-3529, 2007.

SABAHI, H. et al., Surface functionalization of halloysite nanotubes via curcumin inclusion. **Colloids and Surfaces A**, v. 538, p. 834-840, 2018.

SASTRI, V. S. **Corrosion inhibitors**. New York, John Wiley & Sons, 1998.

SAUVANT-MOYNOT, V.; GONZALEZ, S.; KITTEL, J. Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v.63, p. 307-315, 2008.

SHCHUKIN, D.G. et al. Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing

Corrosion Protection. **Advanced Materials**, v.18, p. 1672-1678, 2006.

SHCHUKIN, D. et al. Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 958-964, 2007.

SILVA, J. M. Síntese e caracterização de sílica mesoporosa e estudo de liberação controlada de emodina como substância bioativa. 2015. Dissertação, UFMS, Campo Grande.

SILVA, L.M. Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência. Mucuri, UFVJM, 2013. Apostila Universidade federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

STANKIEWICZ, A.; BARKER, M. B. Development of self-healing coatings for corrosion protection on metallic structures. **Smart Materials & Structures**, v. 25, 084013, 2016.

STANKIEWICZ, A.; SZCZYGIEL, I.; SZCZYGIEL, B. Self-healing coatings in anti-corrosion applications. **Journal of Materials Science**, v.48, p. 8041–8051, 2013.

SWARTZ, N.; CLARE, T.L. Understanding the differences in film formation mechanisms of two comparable solvent based and water-borne coatings on bronze substrates by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v.62, p. 199-206, 2012.

TANG, Y. et al. Molecular dynamics simulations of dodecylamine adsorption on iron surfaces in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2046-2049, 2011.

WALLENHORST, C.; WINTER R. Modified alkyd emulsions for waterborne coatings. In: Congresso Internacional de Tintas, 14, 2015, São Paulo.

WINNIK M. A. The Formation and Properties of Latex Films. In: LOVELL, P.A.; EL-AASSER M.S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**. Chichester: John Wiley & Sons, 1997. Cap. 14.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1.ed. São Paulo: Edusp, 2003.

YENDLURI, R. et al. Application of halloysite clay nanotubes as a pharmaceutical excipient. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 521, p. 267-273, 2017.

ZAHIDAH, K. A. et al. Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review. **Progress in Organic Coatings**, v.111, p. 175–185, 2017.

ZATTA, L. Caulinita e haloisita “in natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos. 2010. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba.

ZEA, C. et al. pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 255, p. 166-173, 2018.

ZHAO-LING, L.; YU-BING, Q.; XING-PENG, G. Effect of pH Value on the Adsorption Behavior and Inhibition Mechanism of Dodecylamine on Carbon Steel. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24 (2), p. 243-249, 2008.

ZHAOLING, L.; CHAOYANG F.; XINGPENG G. Inhibition performance and adsorption behaviour of dodecylamine on N80 steel in CO₂-saturated brine solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.54, p. 301-307, 2007.

ZHELUKEVICH, 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. 314-323, 2012.

ZUBIELEWICZ, M.; GNOT, W. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.49, p.358-371, 2004.