

JIVAGO SANTANA DE SÁ REIS

**Uso de sais de lítio e nitrato de cério III em tinta epóxi sobre aço galvanizado para
melhoria da proteção contra corrosão**

**São Paulo
2022**

JIVAGO SANTANA DE SÁ REIS

**Uso de sais de lítio e nitrato de cério III em tinta epóxi sobre aço galvanizado para
melhoria da proteção contra corrosão**

Versão Corrigida

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

**São Paulo
2022**

JIVAGO SANTANA DE SÁ REIS

**Uso de sais de lítio e nitrato de cério III em tinta epóxi sobre aço galvanizado para
melhoria da proteção contra corrosão**

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora:
Prof^a. Dr^a. Idalina Vieira Aoki

**São Paulo
2022**

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, 28 de Janeiro de 2022

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Reis, Jivago Santana de Sá

Uso de sais de lítio e nitrato de cério III em tinta epóxi sobre o aço galvanizado para melhoria da proteção contra corrosão / J. S. S. Reis -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

124 p.

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

1.Sais de lítio lixiviáveis 2.Nitrato de cério III 3.Corrosão 4.Aço Galvanizado 5.Sistema Duplex I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Idalina Vieira Aoki, que durante nossos anos de convivência, muito me ensinou e contribui para o meu crescimento científico e intelectual. Por todas as conversas e apoio que foram fundamentais para conclusão deste trabalho.

À minha querida mãe (in memoriam), por seus conselhos, para que eu nunca desistisse dos meus objetivos. Ao longo da sua caminhada, tu guiaste meu caminho, me mostrando, a cada momento, compreensão, paciência e dedicação. Diante disso, carrego junto a mim, na bagagem da vida, os seus eternos ensinamentos. Obrigado minha mãe.

À minha família, em especial ao meu pai João e aos meus irmãos João Paulo e Pollyanna, pela paciência e por relevarem as ausências em alguns momentos para conclusão do meu mestrado.

À minha companheira Thamiris, quem tem me ajudado tanto pessoalmente como profissionalmente durante todas as etapas deste trabalho.

Aos amigos e colegas do LEC e da USP, por compartilharem as dúvidas, conhecimentos e momentos de descontração.

Aos meus grandes amigos Daniel e Fernando, que estiveram ao meu lado desde o início de mestrado, vivenciando momentos desafiadores e de cumplicidade.

À minha grande amiga Brunela, por suas sugestões, apoio e auxílio, contribuindo muito para a conclusão deste trabalho.

À técnica Denise e ao Tadeu, por toda ajuda e apoio para conclusão deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse concluir esta etapa.

Agradeço a Deus por todas as bênçãos para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho propõe o estudo de sistemas com a aplicação de revestimentos orgânicos à base epóxi-isocianato, carregados com carbonato de lítio, hidróxido de lítio e uma mistura de carbonato de lítio e nitrato de cério III e uma camada de acabamento à base de poliuretano sobre o aço galvanizado, obtido por imersão a quente, em processo não contínuo, no chamado *Sistema Duplex*. Essa proposta visou o melhoramento do desempenho de revestimentos orgânicos (tintas) sobre aço zincado, principalmente quando esse substrato está submetido a condições agressivas. Para isso, neste trabalho, chapas de aço galvanizado foram pintadas com tinta carregada com sais de lítio como inibidores de corrosão e expostas à nevoa salina. Assim, o aço galvanizado por imersão a quente pelo processo não contínuo não passou pela etapa de cromatização para evitar a presença dos íons Cr (VI) que, além de serem considerados produtos tóxicos e carcinogênicos, quando presentes na camada de cromatização, podem interferir negativamente na aderência da tinta, por isso a cromatização é usualmente aplicada para fins de armazenamento e transporte de peças zincadas. Além da preocupação com a aplicação de técnicas ambientalmente prejudiciais, buscando o desenvolvimento sustentável e tecnológico de processos alternativos com menor impacto ao meio ambiente e na saúde humana, os sistemas propostos para aplicação destes revestimentos no aço galvanizado podem representar inovação e novas oportunidades para um efeito protetor contra a corrosão, contribuindo positivamente para melhoria na resistência à corrosão, apresentando fatores ambientais positivos. A avaliação da resistência à corrosão do *Sistema Duplex Dopado* proposto foi realizada através de técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), varredura por eletrodo vibratório - SVET (*Scanning Vibrating Electrode*), Difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia Raman para caracterização dos produtos de corrosão na região de defeito provocado na tinta e, também, por ensaios acelerados de corrosão e medida de aderência pelo método *pull-off*. Os resultados obtidos mostraram que os sais de lítio e o cério III foram lixiviados do revestimento orgânico para a região de danos e/ou defeitos do revestimento, induzindo a formação de uma camada protetora de produtos de corrosão insolúveis, aumentando ainda mais a resistência à corrosão do aço galvanizado.

Palavras-chave: Revestimento base epóxi-isocianato, sais de lítio lixiviáveis, nitrato de cério III, corrosão, aço galvanizado à quente, sistema duplex.

ABSTRACT

The present work proposes the application of epoxy-isocyanate based organic coatings loaded with lithium carbonate, lithium hydroxide and a mixture of lithium carbonate and cerium III nitrate and a polyurethane-based finishing layer over galvanized steel obtained by hot dipping in a non-continuous process. This system is called Duplex System. This proposal aimed to improve the performance of organic coatings (paints) on zinc-coated steel, especially when this substrate is subjected to aggressive conditions. For this purpose, in this work, galvanized steel sheets were painted with paint loaded with lithium salts as corrosion inhibitors and exposed in a salt spray chamber. Thus, the hot-dip galvanized steel by the non-continuous process did not go through the chromating step to avoid the presence of Cr (VI) ions. Cr (VI) ions are considered toxic and carcinogenic, and when they are present in the chromate layer, they can negatively interfere with paint adhesion. The chromating process is usually applied for storage and transport of zinc-coated parts. In addition to the concern with the application of environmentally harmful techniques, seeking the sustainable and technological development of alternative processes with less impact on the environment and human health, the proposed systems for applying these coatings on galvanized steel may represent innovation and new opportunities for an effective protective coating against corrosion, positively contributing to improved corrosion resistance, presenting positive environmental factors. The evaluation of the corrosion resistance of the proposed Doped Duplex System was performed using electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning vibrating electrode – SVET; X-Ray diffraction (DRX) and Raman spectroscopy were used for characterization of corrosion products in the region of defect caused in the paint and also by accelerated corrosion tests and adhesion *pull-of* test. The results obtained showed that lithium salts and cerium III were leached from the organic coating to the region of damage and/or defects of the coating, inducing the formation of a protective layer of insoluble corrosion products against corrosion, increasing resistance corrosion of galvanized steel.

Keywords: epoxy-isocyanate coating, leachable lithium salts, cerium nitrate III, corrosion, galvanized steel, duplex system.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos existentes para obtenção de revestimentos de zinco metálico (eletrolise, imersão a quente, metalização e galvanização a frio).	8
Figura 2 - Representação esquemática do processo de obtenção de aço galvanizado por imersão a quente.....	8
Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal de um revestimento de zinco obtido por imersão a quente (aço-carbono zincado).	11
Figura 4 - Representação esquemática do ciclo da corrosão do zinco, em ambientes úmidos e isentos de contaminantes salinos ou gases poluentes.	12
Figura 5 - Aspecto da superfície do aço galvanizado referente à progressão dos processos corrosivos: a) 1º estágio-aço galvanizado novo; b) 2º estágio-envelhecido, corrosão branca; c) 3º estágio-envelhecido, corrosão vermelha; e d) 4º estágio-corrosão do aço carbono.	13
Figura 6 - Representação esquemática no processo de reação química de tinta epóxi-polisocianato sobre a superfície de um aço galvanizado.	18
Figura 7 - Ilustração esquemática dos quatro estágios básicos de formação da camada protetora sobre a área danificada em função do tempo, em alumínio.....	21
Figura 8 - Ilustração esquemática da formação da dupla camada protetora sobre a área danificada em função do tempo, em alumínio.....	23
Figura 9 - Imagens de MEV da seção transversal de painéis AA2024-T3 danificados com um revestimento de referência sem inibidor antes e após 168 h de exposição SSC a) preenchimento completo não exposto, b) preenchimento completo após exposição, c) área de corte detalhada com produtos de corrosão; e d) corrosão intergranular.	24
Figura 10 - Imagens de MEV da seção transversal de camadas protetoras geradas a partir de um revestimento carregado de carbonato de lítio no AA2024-T3 após exposição em SSC (salt spray chamber) por 168 h a) área totalmente danificada, b) área curva do fundo do preenchimento; e c) seção intermediária do preenchimento.	24
Figura 11 - Espectros de impedância eletroquímica das áreas de defeito de revestimentos com e sem sais de lítio na liga de alumínio AA2024-T3 antes e após 168h de exposição ao SSC medida em uma solução de NaCl (0,05 M): a) módulo de impedância; e b) gráfico do ângulo de fase.	26

Figura 12 - Mapas de correntes iônicas obtidos por SVET para amostras revestidas em NaCl 0,05 M para estudar a estabilidade das camadas protetoras a) revestimento de referência não inibido, b) revestimento contendo carbonato de lítio após 168 h de exposição na SSC.	28
Figura 13 - Imagens óticas de painéis AA2024-T3 submetidos a SSC (ASTM B-117) a) não expostos; após 168 h de exposição para a b) referência negativa não inibido, c) tinta com carbonato de lítio; e d) revestimentos carregados com oxalato de lítio.....	31
Figura 14 – Classificação dos graus de corrosão indicados na norma ISO4628-8.....	32
Figura 15 – Ilustração esquemática do funcionamento do método de medida de aderência <i>pull-off</i> ,	33
Figura 16 - Ilustração esquemática dos tipos de “falha de aderência”.	34
Figura 17 - Corpos de prova ao serem imersos no banho desengraxante.....	36
Figura 18 - Corpos de prova a serem imersos no banho de decapagem ácida.	37
Figura 19 - Remoção de resíduos formados sobre a superfície do banho de zinco fundido. ...	38
Figura 20 - Corpos de prova sendo retirados do tanque de zinco fundido.	39
Figura 21 - Preparação metalográfica da amostra de aço galvanizado após zincagem: a) embutimento; b) desbaste (lixamento); c) polimento; e d) ataque químico.	39
Figura 22 - Preparação dos aditivos: a) almofariz e pistilo utilizados; b) CL; c) HL; e d) CL+NC3 após trituração com pistilo; e) peneira vibratória utilizada.	42
Figura 23 - Rugosímetro digital e máscara modelo que foram utilizados para medir os perfis de rugosidade do substrato metálico.	44
Figura 24 - Medidor de camada úmida do tipo pente da marca <i>Medtec</i> , de modelo MED-360.	45
Figura 25 - a) Medidor de espessura de camada seca da marca <i>Medtec</i> ; e b) Máscara modelo.	46
Figura 26 - Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios.	47
Figura 28 - Micro broca manual de diâmetro de 0,200 mm utilizada na realização dos defeitos nos corpos de prova pintadas para medidas de EIE.....	48
Figura 28 – a) Equipamento utilizado para os ensaios acelerados em câmara de névoa salina; b) chapas expostas ao ensaio acelerado dentro da câmara de névoa salina.	51
Figura 29 - Aspecto da chapa (a) antes e (b) após o processo de galvanização por imersão à quente pelo processo não contínuo.....	52
Figura 30 - Imagens obtidas por microscópio ótico: Micrografia da seção transversal do revestimento de zinco. Ataque com Nital 2%.	53

Figura 31 - Imagem obtida por MEV da secção transversal do revestimento de zinco obtido por imersão a quente - (aço carbono galvanizado por imersão a quente).	53
Figura 32 - Pontos de identificação (ID) analisados por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) na seção transversal do aço galvanizado.	54
Figura 33 - Mapeamento por MEV/EDS dos elementos presentes nas camadas do aço galvanizado por imersão a quente.	55
Figura 34 - Imagens obtidas por MEV: a) morfologia do CL; b) HL; e c) do CL+NC3 em (1% dos aditivos em etanol) para analisar a granulometria e antes do peneiramento.	56
Figura 35 – Distribuição de tamanhos (numérica) por difração a laser dos sistemas: a) CL; b) HL e c) CL+NC3, obtida antes do processo de trituração e peneiramento.	57
Figura 36 - Imagens obtidas por MEV: a) morfologia do CL; b) HL; e c) do CL+NC3 em (1% dos aditivos em etanol) para analisar as dimensões das partículas após trituração e peneiramento.	58
Figura 37 - Distribuição de tamanhos (numérica) por difração a laser dos sistemas: a) CL; b) HL e c) CL+NC3, obtida após o processo de trituração e peneiramento.	59
Figura 38 - Aspecto da chapa referente ao tratamento superficial utilizado: a) antes do tratamento superficial; b) após o tratamento superficial com a esponja abrasiva.	60
Figura 39 - Diagramas de <i>Bode</i> para os sistemas contendo diferentes concentrações de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 (100, 150, 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm) após 3h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L, para aço galvanizado sem revestimento.	63
Figura 40 - Diagrama de <i>Nyquist</i> para os sistemas contendo diferentes concentrações (ppm) de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 após 3h de imersão em NaCl 0,1 mol/L, para o aço galvanizado sem revestimento.	65
Figura 41 – Medidas de resistência de polarização linear (R_p) para diferentes concentrações (ppm) de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 em NaCl (0,1 mol/L) para aço galvanizado sem revestimento.	69
Figura 42 - Aspecto dos substratos após a realização dos ensaios eletroquímicos a) CL, b) HL e c) CL+NC3 no meio ácido de NaCl (0,1 mol/L) no aço galvanizado.	73
Figura 43 - Diagrama de <i>Bode</i> para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta (primer) sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, sem defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas.	75

Figura 44 - Diagrama de <i>Bode</i> para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta (primer) sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, sem defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 12 e 24 horas.	76
Figura 45 - Diagrama de <i>Bode</i> para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta primer sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, com defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas.	78
Figura 46 - Diagrama de <i>Bode</i> para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta (primer) sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, com defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 12 e 24 horas.	79
Figura 47 - Diagrama de <i>Nyquist</i> para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta (primer) sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, com defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, para os tempos de imersão de 3,6,9,12 e 24 horas.....	80
Figura 48 – Modulo de impedância em baixa frequência (30mHz) para uma camada de tinta contendo 5% (m/v) de CL, HL e CL+NC3, com defeito, com aumento do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L.	82
Figura 49 - Diagrama de <i>Bode</i> para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta, sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, sem defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas.	84
Figura 50 - Diagrama de <i>Bode</i> para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta, sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, sem defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 12 e 24 horas.	85
Figura 51 - Diagrama de <i>Bode</i> para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta, sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, com defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3,6 e 12 horas.	87
Figura 52 - Diagrama de <i>Bode</i> para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta, sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, com defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 12 e 24 horas.	88
Figura 53 - Diagramas de <i>Nyquist</i> para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta contendo CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, com defeito , em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3,6,9, 12 e 24 horas.	89
Figura 55 - Diagrama de impedância em baixa frequência (30mHz) para os sistemas com e sem CL, HL e CL+NC3, com defeito, em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1mol/L.	91

Figura 55 - Mapas de densidade de corrente iônica obtidos pela técnica de SVET para as amostras com defeitos pintadas apenas com uma camada de tinta, sem e com aditivos, a) referência, b) CL, c) HL e d) CL+NC3, após 2, 13, 15 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L.	92
Figura 56 - Difrátograma dos produtos de corrosão formados no aço galvanizado sem revestimento após os ensaios de EIE obtido através do DRX, em que foram constatados Zn, ZnCO ₃ , ZnO e NaCl.	93
Figura 57 - Difrátograma dos produtos de corrosão formados no aço galvanizado com pintura sem aditivo (Referência_sem aditivo), com defeito, obtido através do DRX, em que foram constatados Zn, ZnCO ₃ , ZnO, NaCl, Zn(OH) ₂ e Fe ₂ O ₃	94
Figura 58 - Difrátograma dos produtos de corrosão formados no aço galvanizado com pintura e aditivados com a) CL, b) HL e c) CL+NC3, com defeito, obtido através do DRX.	95
Figura 59 - Imagem de composição por Espectroscopia <i>Raman</i> dos produtos de corrosão formados: A) Imagens da referência (aço galvanizado sem aditivos), área do dano apresentando os produtos de corrosão após EIE; B) ampliação da área do dano (lente de 10x) e; C) produtos de corrosão do Zn: Carbonato de zinco (azul) e Hidróxido de zinco (verde).	96
Figura 60 - Imagem de composição por Espectroscopia <i>Raman</i> da área do dano apresentando os produtos insolúveis formados pela lixiviação de íons Li ⁺ (cor vermelha), e íons de Ce ³⁺ (cor verde) após EIE, dos produtos de corrosão formados: A) Imagens e espectros do sistema contendo CL; B) Espectro do reagente puro de hidróxido de lítio; C) Imagens e espectros do sistema contendo HL; D) Imagens e espectros do sistema contendo CL+NC3; e E) Espectro do reagente puro de nitrato de cério III.	97
Figura 61 – Ilustração esquemática da formação da camada protetora sobre a área danificada em aço galvanizado.	99
Figura 62 – a) amostra de aço galvanizado pintado sem adição de aditivos e com defeito, após os ensaios eletroquímicos; Figuras b) e c) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas por microscopia óptica e MEV da amostra referência_sem aditivo. Figuras d) e g) amostra de aço galvanizado pintado com adição de carbonato de lítio (CL) e hidróxido de lítio (HL) com defeito e apresentando visualmente a formação de produtos de corrosão protetores (lixiviação) dentro do defeito, após os ensaios eletroquímicos; Figuras e), h) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas por microscopia óptica e, figuras f) e i) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas MEV da amostra CL e HL. Figura j) amostra de aço galvanizado pintado com adição de carbonato de lítio junto com nitrato de cério III (CL+NC3) com defeito e	

apresentando visualmente a formação de produtos de corrosão protetores (lixiviação) dentro do defeito, após os ensaios eletroquímicos; Figuras k), l) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas por microscopia óptica MEV da amostra CL+NC3.	100
Figura 63 - Ilustração esquemática da formação da camada protetora sobre a área danificada em aço galvanizado para o sistema contendo CL+NC3.	101
Figura 64 – Imagem do ensaio de névoa salina para o corpo de prova do aço galvanizado sem pintura, exposto à névoa salina durante 720 horas.	103
Figura 65 – Imagens das triplicatas dos ensaios de névoa salina para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta do sistema (referência_sem aditivo), com defeito, antes do ensaio de névoa salina e após até 720 horas de exposição.	104
Figura 66 - Imagens das triplicatas dos ensaios de névoa salina para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta contendo carbonato de lítio na concentração de 5 % na primeira camada, com defeito, antes do ensaio de névoa salina e após chegando a 720 horas de exposição.	105
Figura 67 - Imagens das triplicatas dos ensaios de névoa salina para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta contendo hidróxido de lítio na concentração de 5 % na primeira camada, com defeito, antes do ensaio de névoa salina e após até 720 horas de exposição	106
Figura 68 - Imagens das triplicatas dos ensaios de névoa salina para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta contendo carbonato de lítio + nitrato de cério (III) na concentração de 5 % na primeira camada, com defeito, antes do ensaio de névoa salina e após até 720 horas de exposição	107
Figura 69 - Imagens das triplicatas dos corpos de prova sem aditivos que foram destacados após os ensaios de névoa salina de 720 horas de exposição e o grau de corrosão obtido, conforme indicado na norma ISO4628-8.	108
Figura 70 - Imagens das triplicatas dos corpos de prova aditivados que foram destacados após os ensaios de névoa salina de até 720 horas de exposição e o grau de corrosão obtido b) CL, c) HL e d) CL+NC3, conforme indicado na norma ISO4628-8.	109
Figura 71 – Resultados dos ensaios de <i>pull-off</i> para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta com e sem aditivo na primeira camada:.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura utilizada para identificação de cada sistema.	44
Tabela 2 – Medidas de espessuras do revestimento de zinco.....	52
Tabela 3 - Medidas de rugosidade superficial dos corpos de prova de aço galvanizado a) antes e b) após o tratamento superficial com a utilização da esponja abrasiva e lixa de carbetto de silício de granulometria de 80 μm	60
Tabela 4 – Valores de espessura média e desvio padrão de camada de tinta seca, em micrômetros, para o sistema com e sem aditivo na tinta para a) aplicação de uma camada e b) aplicação de duas camadas.	61
Tabela 5 – Valores de $ Z $ a 30 mHz, grau de cobertura (Θ) e eficiência de inibição (E_f) para o aço galvanizado em meio de NaCl contendo diferentes concentrações de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 (0,1 mol/L), após 3 h de imersão.	67
Tabela 6 – Valores de R_p , Θ e E_f obtidos através de ensaios de resistência de polarização linear na ausência e presença de diferentes concentrações de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 em meio ácido de NaCl (0,1mol/L) após 3h de imersão no aço galvanizado sem revestimento.	71
Tabela 5 - Resultados dos ensaios de <i>pull-off</i> com os valores de tensão (Mpa) e das médias obtidas dos sistemas: Referência (sem aditivo) das chapas que não foram submetidas à névoa salina; e das chapas, com e sem aditivos que foram submetidas ao ensaio de névoa salina. .	112

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVO.....	4
2.1.	OBJETIVO ESPECÍFICOS.....	4
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1.	CORROSÃO METÁLICA	5
3.1.1.	Custos.....	5
3.2.	MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO.....	5
3.3.	GALVANIZAÇÃO DE AÇO.....	7
3.3.1.	Métodos de obtenção do revestimento de zinco	7
3.3.2.	Aço galvanizado por imersão a quente pelo processo não contínuo	8
3.3.3.	Influência de contaminantes no processo de galvanização na aplicação de tintas	9
3.3.4.	Morfologia do revestimento do aço após galvanização	10
3.4.	CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO AÇO GALVANIZADO: MECANISMO DE PROTEÇÃO DO ZINCO AO SUBSTRATO DE AÇO CARBONO.....	11
3.4.1.	Progressão da corrosão no aço galvanizado.....	13
3.5.	PRINCIPAIS PROPRIEDADES DE UM REVESTIMENTO ORGÂNICO ANTICORROSIVO.....	13
3.5.1.	Inibidores de corrosão adicionados em tintas.....	15
3.5.2.	Aplicação do sistema de pintura sobre o aço galvanizado	16
3.5.3.	Tratamento superficial do aço galvanizado para aplicação de tinta	18
3.6.	USO DE SAIS DE LÍTIO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM TINTAS ..	20
3.6.1.	Mecanismo de proteção da tinta contendo sais de lítio sobre ligas de alumínio	20
3.6.2.	Uso de sais de lítio em tintas aplicadas sobre zinco	22

3.6.2.1. USO DE NITRATO DE CÉRIO III COMO INIBIDOR DE CORROSÃO EM TINTAS APLICADAS NO AÇO GALVANIZADO	22
3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO PROTETOR DOS INIBIDORES DE CORROSÃO NO REVESTIMENTO	23
3.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS).....	23
3.7.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	25
3.7.3. Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET)	27
3.7.4. Determinação do tamanho das partículas de carbonato de lítio pela Técnica de Difração a Laser	29
3.7.5. Difração de raios – X (DRX).....	29
3.7.6. Espectroscopia <i>Raman</i> com mapeamento de composição.....	30
3.7.7. Ensaio acelerados de corrosão em câmara de névoa salina (SSC)	30
3.7.7.1. Avaliação e classificação de grau de corrosão	31
3.7.8. Avaliação da aderência dos sistemas pintados pelo método <i>pull off</i>	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. MATERIAIS.....	35
4.2. MÉTODOS	35
4.2.1. Métodos de avaliação da ação contra corrosão dos sais de lítio e nitrato de cério III.....	35
4.2.2. Obtenção do revestimento de zinco (galvanização)	36
4.2.2.1. Desengraxe alcalino	36
4.2.2.2. Lavagem em água.....	37
4.2.2.3. Decapagem Ácida	37
4.2.2.4. Lavagem em água.....	37
4.2.2.5. Fluxagem.....	38
4.2.2.6. Zincagem.....	38

4.2.3. Caracterização microestrutural e química do revestimento de zinco do aço galvanizado.....	39
4.2.3.1. Preparação metalográfica	39
4.2.3.2. Microscopia ótica	40
4.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS)	40
4.2.4. Caracterização dos aditivos para incorporação à tinta	41
4.2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
4.2.4.2. Análise granulométrica por difração a laser.....	41
4.2.5. Preparo dos aditivos	41
4.2.6. Preparação das tintas e aditivação dos sais de lítio e cério.....	42
4.2.7. Preparação da superfície do substrato para aplicação de pintura	43
4.2.8. Aplicação da tinta no substrato de aço galvanizado.....	44
4.2.8.1. Medição de espessura de camada úmida e camada seca de tinta	45
4.2.9. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e resistência de polarização (RP) para avaliar a eficiência (ppm) dos aditivos como inibidores de corrosão para zinco	46
4.2.9.1. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica EIE	46
4.2.9.2. Medidas de resistência a polarização – Rp.....	47
4.2.10. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os corpos de prova pintados	47
4.2.10.1. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica EIE	47
4.3. MEDIDA DE VARREDURA POR ELETRODO VIBRATÓRIO (SVET).....	49
4.4. ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) DOS PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS NOS DEFEITOS PROVOCADOS NOS REVESTIMENTOS	
49	
4.5. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN COM MAPEAMENTO DE COMPOSIÇÃO	50

4.6.	ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA (SSC)	50
4.6.1.	Avaliação e classificação do grau de corrosão	51
4.7.	AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DOS SISTEMAS PINTADOS PELO MÉTODO DE <i>PULL OFF</i>	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1.	ASPECTO DO REVESTIMENTO DE ZINCO POR IMERSÃO À QUENTE (GALVANIZAÇÃO).....	52
5.2.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DO AÇO GALVANIZADO	53
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS PARA INCORPORAÇÃO À TINTA	55
5.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
5.3.2.	Distribuição de tamanhos das partículas (análise granulométrica) dos aditivos por difração a laser na forma como recebidos, antes de peneirar	56
5.3.3.	Preparo dos aditivos por trituração e peneiramento	58
5.4.	PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO PARA APLICAÇÃO DA PINTURA	60
5.5.	APLICAÇÃO DA TINTA AO AÇO GALVANIZADO	61
5.5.1.	Medição de espessura de camada seca da tinta aplicada	61
5.6.	MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	62
5.6.1.	Ensaio de eficiência de inibição do carbonato de lítio presente em diferentes concentrações	62
5.6.2.	Medidas de resistência de polarização linear – (Rp)	68
5.6.3.	Medidas de EIE para os sistemas pintados e aditivados com e sem defeito	74
5.6.3.1.	Ensaio de EIE para os sistemas sem defeito com uma camada de tinta contendo 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) com carbonato de lítio.	74

5.6.3.2. Ensaio de EIE para os sistemas com defeito com uma camada de tinta contendo 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) com carbonato de lítio.	76
5.6.4. Medidas de EIE para os sistemas contendo duas camadas de tinta com 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) no primer.	83
5.6.4.1. Ensaio de EIE para os sistemas sem defeito com duas camadas de tinta contendo 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) com carbonato de lítio	83
5.6.4.2. Ensaio de EIE para os sistemas com defeito com duas camadas de tinta contendo 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) com carbonato de lítio	86
5.7. MEDIDA COM A TÉCNICA DE VARREDURA COM ELETRODO VIBRATÓRIO (SVET).....	91
5.8. ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NO DEFEITO PROVOCADO NA TINTA, ADITIVADA OU NÃO	93
5.9. IMAGENS DE COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN NA REGIÃO DO DEFEITO	96
5.10. MECANISMO DE LIXIVIAÇÃO DE ÍONS DE LÍTIO E CÉRIO DO REVESTIMENTO ORGÂNICO CARREGADO.....	98
5.11. ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA.....	102
5.11.1. Avaliação e classificação do grau de corrosão.....	108
5.12. AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DOS SISTEMAS DE PINTURA PELO MÉTODO <i>PULL OFF</i>	110
6. CONCLUSÕES.....	113
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
REFERÊNCIAS.....	115

1. INTRODUÇÃO

Corrosão é definida como a deterioração de um material metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada, ou não, com esforços mecânicos (GENTIL, 2003). Neste contexto, projetos de engenharia que empregam materiais metálicos, como aço, por exemplo, devem levar em consideração não apenas as propriedades estéticas ou mecânicas destes materiais. As propriedades de resistência à corrosão podem ser um fator determinante na escolha e aplicação destes metais, devido à degradação ambiental, aspectos econômicos e até falhas mecânicas. No Brasil, estima-se que os gastos econômicos do país devido aos processos corrosivos são em torno de 3,5% a 4% do PIB (GIACCHERO, 2013; HUANG et al., 2020).

Dessa forma, a fabricação de materiais cada vez mais resistentes a esse tipo de deterioração vem crescendo progressivamente através de técnicas de proteção anticorrosiva. Estudos são desenvolvidos para melhorar o desempenho de materiais frente à corrosão em que são empregados revestimentos orgânicos (tintas) e inorgânicos (revestimentos metálicos). Estes revestimentos podem isolar a superfície do aço da água e oxigênio que normalmente alimentam o processo corrosivo (ROSSI; MARQUART; ROSSI, 2017).

Revestimentos orgânicos são usados para promover proteção ao substrato metálico sob a atuação de diferentes meios corrosivos, por um longo período. Este método de proteção por barreira pode ser aplicado por tintas, vernizes ou lacas, dependendo do substrato metálico em questão. Deve-se avaliar, em um revestimento orgânico, sua resistência à permeabilidade ao oxigênio e à perda de aderência do filme ao substrato metálico, pois estes são fatores que determinam a corrosão (MONDAL et al., 2018).

Outro tipo de revestimento que pode ser empregado são os revestimentos metálicos ou inorgânicos. Entre os vários metais utilizados, a deposição de zinco sobre uma superfície metálica é o método utilizado para proteção do substrato de aço carbono. O revestimento de zinco pode ser obtido por eletrodeposição ou por imersão a quente. A obtenção deste revestimento metálico por imersão a quente é obtida por camadas de zinco espessas para proteger o aço de agentes agressivos, presentes no ambiente externo. Esta camada pode atingir em média 80 µm de espessura. Neste revestimento, caso não haja nenhum tipo de dano ou defeito, é conferida proteção por barreira, em que o aço é isolado do ambiente externo. Entretanto, se descontinuidades ou defeitos existirem neste revestimento, o meio entra em contato com o aço. O zinco irá se corroer preferencialmente, este mecanismo é chamado de proteção catódica (BIRYUKOVA et al., 2019; YU; HU; MENG, 2020).

Assim, o zinco é preferencialmente atacado por ser um metal mais ativo, ou seja, menos nobre que o aço carbono, protegendo assim, a superfície metálica. Seu mecanismo é exemplificado quando alguns compostos encontrados no ambiente reagem com o zinco e formam produtos de corrosão (aderentes e insolúveis). No entanto, em algumas atmosferas, o desempenho contra a corrosão do aço galvanizado não é suficiente, pois devido a altas concentrações de alguns compostos, como íons cloreto (Cl^-) e gases poluentes como dióxido de enxofre (SO_2), haverá a formação de compostos solúveis, reduzindo significativamente o tempo de vida útil do aço galvanizado (QIAO et al., 2019; THIERRY et al., 2019). Diante disso, buscando soluções para conferir proteção contra a corrosão nos aços, além da aplicação do revestimento metálico de zinco, ou seja, obtenção do aço galvanizado, é necessária a aplicação adicional de um revestimento orgânico, como tintas, o que é chamado sistema duplex (DALLIN et al., 2018; SERÉ et al., 2014; YANG et al., 2017).

Na tentativa de minimizar a corrosão em ligas de alumínio em ambientes agressivos, surgiram pesquisas, onde revestimentos carregados com sais de lítio foram obtidos, com o objetivo de aumentar a resistência destas ligas à corrosão. Para isso, amostras foram pintadas com *primer* (primeira camada aplicada de tinta) contendo sais de lítio. Este material, após a aplicação do revestimento, foi submetido a testes acelerados de corrosão. Após o ensaio, uma película protetora de óxidos e hidróxidos de lítio e alumínio ($\text{Li}_2 [\text{Al}_2 (\text{OH})_6]_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) com espessuras de 0,2 à 1,5 μm , foi formada. A espessura desta película protetora variou pela diferença de concentração local de espécies de lítio que foram lixiviadas do revestimento para o defeito, aumentando a resistência à corrosão e diminuindo a intensidade da corrosão. Este sistema fornece dois modos de proteção, por barreira quando o sistema está intacto e passivação baseada na ação de em inibidor (proteção ativa) quando o revestimento é danificado (LIU et al., 2016a; VISSER et al., 2016a).

Kartsonakis et al. (2012, 2016) investigaram que nitrato de cério (III) quando incorporado ao revestimento orgânico, apresentou uma solução eficaz para inibir os processos corrosivos nos aços galvanizados. Os resultados revelaram melhora nas propriedades de barreira dos filmes de silano devido à presença de íons de cério no revestimento, que diminui a porosidade e aumentou a espessura do filme de silano, resultando em proteção contra corrosão. Os óxidos de cério atuam como inibidores de corrosão para o aço galvanizado, sendo um agente complexante e reagindo com os íons de zinco nos sítios anódicos, levando à formação de um filme insolúvel de produtos de corrosão. A película protetora de CeO_2 e Ce_2O_3 (hidratados) é formada na superfície do zinco após sua exposição à solução aquosa de NaCl . O comportamento

inibidor de nitrato de cério (III) para aço galvanizado em soluções aeradas de NaCl revelaram que o Ce forma um filme contínuo que consiste em uma mistura de óxidos/hidróxidos de cério (III) na superfície do substrato metálico após um tempo de imersão prolongado.

A partir destes resultados obtidos para ligas de alumínio, o presente estudo para aço galvanizado propõe a incorporação de sais de lítio (carbonato e hidróxido) e nitrato de cério (III) em tintas para aplicação sobre o aço galvanizado por imersão à quente, no chamado *Sistema Duplex*. Essa proposta visa melhorar o desempenho de revestimentos orgânicos sobre aço zincado, principalmente em meios contaminados com cloretos. Inicialmente, foi estudado o comportamento dos sais de lítio (carbonato e hidróxido) que foram incorporados no revestimento orgânico, a fim de avaliar sua eficiência como inibidores de corrosão para o aço galvanizado e, posteriormente, foi adicionado juntamente com o carbonato de lítio o nitrato de cério (III), com a finalidade de aumentar a espessura e desempenho do filme que foi formado pelos produtos de corrosão insolúveis, aumentando ainda mais a resistência a corrosão dos aços galvanizados. Assim, quatro sistemas foram estudados quanto a formação de produtos/camadas protetoras contra corrosão: o sistema sem aditivos (apenas a aplicação da tinta no substrato de aço zincado) e a aplicação da tinta aditivada com 5% m/v de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e uma mistura de carbonato de lítio e nitrato de cério III.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o estudo da aplicação de um revestimento orgânico base epóxi-isocianato carregado com sais de lítio (carbonato e hidróxido) e nitrato de cério III sobre o aço galvanizado obtido por imersão a quente em processo não contínuo.

2.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização da microestrutura do aço galvanizado e das camadas intermetálicas ferro-zinco formadas;
- Desenvolver metodologia para avaliação dos diferentes tipos de sais de lítio como carbonato e hidróxido de lítio;
- Estudar a influência do sal de cério (III) e sinergia com os sais de lítio;
- Metodologia e preparação prévia da superfície do aço galvanizado;
- Aplicação de tinta aditivada com os sais de lítio e nitrato de cério III sobre o aço galvanizado;
- Avaliação da formação do filme protetor insolúvel através das técnicas eletroquímicas (EIE e SVET), DRX, espectroscopia Raman, ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina e teste de aderência pelo método pull-of.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. CORROSÃO METÁLICA

Corrosão pode ser definida como um processo espontâneo (ou natural) de deterioração de um material, que é causada pela interação físico-química entre este material e o meio no qual está inserido, através de ação química ou eletroquímica deste meio. A corrosão metálica envolve perda de material em uma determinada região da superfície exposta, podendo ocorrer de várias formas, desde um ataque generalizado a um ataque localizado (GENTIL, 2017; ZAKI AHMAD, 2006).

Segundo Gentil (2017) e Xavier et al. (2017), este processo de corrosão metálica transforma de maneira contínua os materiais envolvidos, comprometendo a durabilidade e desempenho dos mesmos. Assim, estas transformações podem causar alterações indesejadas, como deterioração e modificações químicas ou estruturais, que podem tornar estes materiais inapropriados para suas aplicações.

3.1.1. Custos

Martins (2018) relata que os custos diretos e indiretos relacionados aos fenômenos da corrosão podem atingir valores relevantes em todo o mundo e nas mais diversas áreas. No Brasil, em 2015, o custo anual com a corrosão representou cerca de 4 % do PIB do país (SILVA; HORA; JUNIOR, 2018). Assim, conforme dados oficiais do *World Bank* e projeções da *Trading Economics* (2020) de estimativa do PIB brasileiro, os gastos em corrosão, em 2015, foram de aproximadamente US\$ 72 bilhões, e, se a mesma proporção de 4 % fosse mantida nos próximos anos, estima-se, que, em 2019, houve um gasto de US\$ 81 bilhões.

3.2. MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

Os métodos de proteção por uso de inibidores de corrosão, proteção catódica e proteção anódica e proteção por barreira (por revestimentos orgânicos/inorgânicos) são algumas das principais formas de proteção anticorrosiva. A escolha de um desses sistemas de proteção contra corrosão depende de fatores como as condições climáticas e de aplicação ou uso, como

agressividade do meio, temperatura e resistência mecânica do metal (GROYSMAN, 2017; NUNES, 2007; REVIE; UHLIG, 2008).

Os inibidores de corrosão são substâncias ou misturas de substâncias que, quando adicionadas em concentração adequada ao meio agressivo, diminuem a taxa de corrosão do metal de interesse. Os inibidores de corrosão também podem ser utilizados diretamente em tintas, e precisam ser lixiviados e difundidos até o local de defeito, para poderem proteger o metal do ataque do meio (VISSER et al., 2018).

Segundo Revie e Uhlig (2008), a proteção catódica consiste em polarizar catodicamente o metal a ser protegido. As duas principais formas de proteção catódica ocorrem por corrente impressa e ânodos de sacrifício. Estes ânodos de sacrifício são metais mais ativos, ou seja, metais menos nobres, que são acoplados ao metal a ser protegido, assim, preferencialmente, os metais menos nobres irão corroer, protegendo o metal de interesse, geralmente, o aço carbono.

Já na proteção anódica, um potencial anódico é aplicado no metal a ser protegido, formando uma camada passiva. Este tipo de proteção é empregado somente em metais e ligas formadores de películas passivantes, em que o potencial anódico mantém a estabilidade dessa película (REVIE; UHLIG, 2008; ROBERGE, 2008).

De acordo com Lessa (2018) e Bierwagen (1998) a proteção por barreira ou por revestimentos são películas orgânicas (tintas) aplicadas sobre a superfície do metal e tem como objetivo isolar o substrato do meio corrosivo. Na obtenção destes revestimentos, a aderência e espessura são fatores importantes que devem ser considerados, a fim de garantir uma ancoragem efetiva do revestimento e espessura adequada na proteção contra corrosão.

Dentre os tipos de revestimentos utilizados para proteção contra corrosão de metais, destacam-se os revestimentos não metálicos inorgânicos, metálicos e orgânicos (DALLIN et al., 2018; THIERRY et al., 2019). Como exemplo de revestimentos não metálicos inorgânicos podem ser citados os esmaltes, cerâmicas e vidrados. Os revestimentos metálicos são camadas de metais que são interpostas entre o metal a ser protegido e o meio corrosivo, como exemplo podem ser citados: o revestimento de chaves com níquel ou cromo, peças metálicas recobertas com cobre, aço inox e a proteção do aço carbono com zinco (galvanização) (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017; REVIE; UHLIG, 2008). Já os revestimentos orgânicos podem ser tintas, materiais poliméricos, graxas e outras misturas parafínicas (DALLIN et al., 2018).

Atualmente, para a melhoria das propriedades relacionadas ao processo de corrosão do aço galvanizado em ambientes agressivos, onde o zinco não fornece proteção suficiente, diversos estudos têm empregado tintas sobre a superfície deste material (DALLIN et al., 2018;

MOREIRA, 2014). Esta combinação entre a aplicação do revestimento orgânico sobre o revestimento metálico é conhecida como *Sistema Duplex* (KOSLOWSKI et al., 2017). A combinação do revestimento orgânico e a camada de zinco pode fornecer, por sinergia, propriedades de proteção superiores à soma das propriedades de cada camada individual. A galvanização protege o aço base, através da proteção catódica e de barreira; enquanto a tinta confere proteção por barreira, isolando-a do ataque corrosivo de agentes (como cloretos e sulfetos) da atmosfera (CARDOSO; PORCINO, 2016; THIERRY et al., 2019). Também é relatado que o sistema duplex falha por conta da grande quantidade de cloretos presentes sobre o zincado, vindos naturalmente do processo de galvanização a quente, implicando em destacamento precoce da camada de tinta (FERRARI, 2006).

3.3. GALVANIZAÇÃO DE AÇO

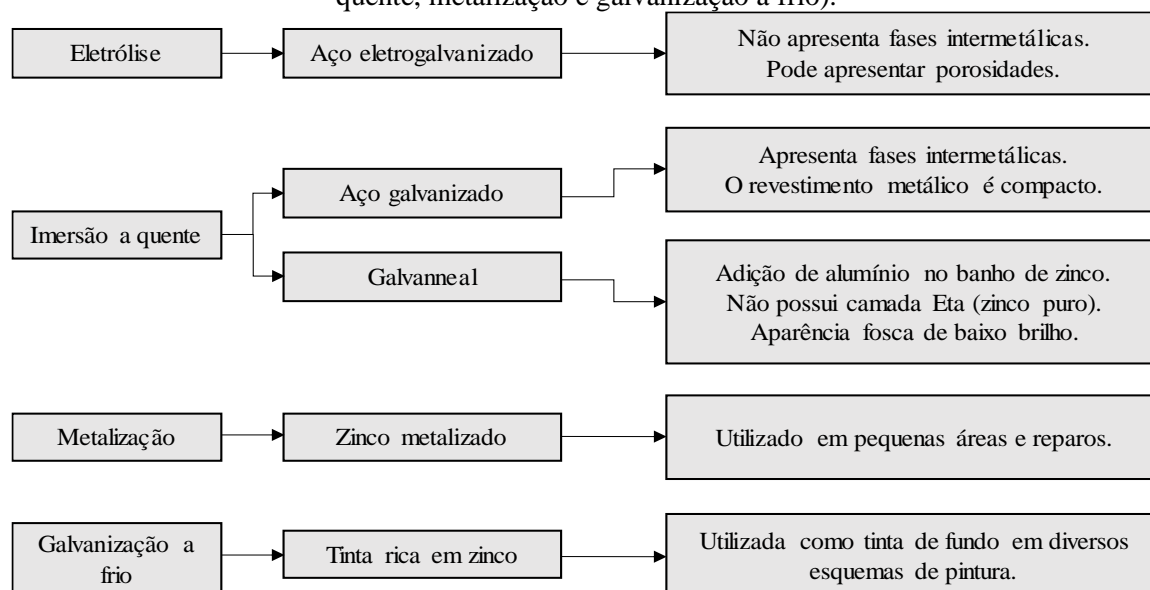
A galvanização ou zincagem é um processo de recobrimento do aço com uma camada de zinco ou de suas ligas, principalmente de ferro-zinco. O recobrimento obtido por esse processo possui resistência à corrosão atmosférica e, por isso, é amplamente empregado no revestimento de aços carbono (BIRYUKOVA et al., 2019).

3.3.1. Métodos de obtenção do revestimento de zinco

A obtenção do revestimento de zinco sobre aço é também chamada de processo de galvanização ou zincagem. Ao escolher um determinado método de obtenção deste revestimento, para um dado componente ou estrutura de aço, existem diversas questões técnicas que precisam ser consideradas, conforme sua finalidade de aplicação, como, por exemplo: revestimento com bom aspecto decorativo/estético; penetração do zinco fundido em todos os cantos e bordas da peça; a espessura do revestimento desejada/necessária, distribuição uniforme em toda a superfície plana; dimensões da peça (ASTM A123, 2015; GENTIL, 2003).

Existem diversas formas de depositar zinco metálico sobre uma superfície de aço, conforme Figura 1, tais como eletrodeposição ou eletrólise, a galvanização por imersão a quente em processo não contínuo e contínuo, aspersão térmica ou metalização e galvanização a frio (ORDINE et al., 2017).

Figura 1 - Processos existentes para obtenção de revestimentos de zinco metálico (eletrólise, imersão a quente, metalização e galvanização a frio).

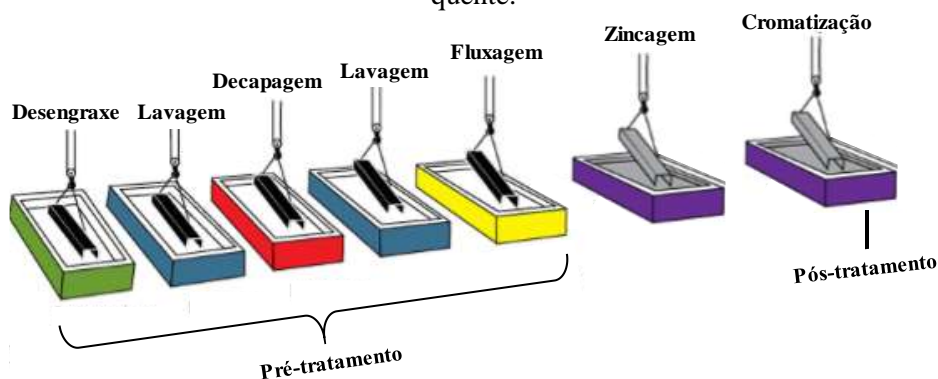


Fonte: Adaptado de Eletrobrás, Cepel (ORDINE et al., 2017).

3.3.2. Aço galvanizado por imersão a quente pelo processo não contínuo

A Figura 2 ilustra o processo de produção do aço galvanizado, através da imersão a quente em processo não contínuo.

Figura 2 - Representação esquemática do processo de obtenção de aço galvanizado por imersão a quente.



Fonte: Adaptado de Dallin et al. (2018).

Segundo a Figura 2, a primeira etapa para a fabricação do aço galvanizado por imersão a quente no processo não contínuo é o desengraxe, em que as peças podem ser imersas em um banho alcalino, ácido fosfórico ou tensoativos, para a remoção de óleos e gorduras que se encontram depositados sobre o substrato. Em seguida, a peça passa por um banho de lavagem

em água, visando não contaminar o próximo banho. A etapa seguinte é a decapagem, que consiste em um banho que, geralmente, contém ácido clorídrico e inibidores, cujo objetivo é remover produtos de corrosão por meio de um ataque químico. Posteriormente, a peça passa por outro processo de limpeza, para que todo o ácido seja removido, evitando a contaminação do próximo banho. O próximo estágio envolve a utilização de um agente fluxante, normalmente, constituído de sal duplo de cloretos de zinco e amônia, cuja função é remover camadas de óxidos onde a temperatura varia de 65 °C a 80 °C, bem como aumentar a ativação da superfície, ou seja, preparar a superfície do substrato para a aderência do zinco. Por fim, a peça é imersa em um banho de zinco fundido à temperatura de 454 °C, ocorrendo uma reação metalúrgica pela difusão do zinco no aço carbono, formando camadas intermetálicas (PARANHOS, 2010; ROSSI; MARQUART; ROSSI, 2017; WOLYNEC, 2006). Após o banho de zinco fundido, as peças zincadas são imediatamente imersas em um tanque contendo solução cromatizante, ou seja, cromatização (PANNONI, 2015).

A cromatização tem como objetivo retardar a corrosão do revestimento de zinco nas condições de armazenamento e de transporte. Este banho é constituído por soluções contendo dicromato de sódio ou potássio, em temperatura ambiente. A camada de cromatização formada contém uma mistura complexa de compostos (geralmente óxidos finos) de Cr^{6+} e Cr^{3+} , sendo que estes compostos quando formados constituem uma camada passiva (BIRYUKOVA et al., 2019; PANOSSIAN, 1993).

Segundo Cardoso e Porcino (2016) e Ferrari (2006), quando se deseja pintar o aço galvanizado por imersão a quente pelo processo não contínuo, a cromatização não é recomendada, pois, esta camada passiva pode interferir no quesito de aderência da tinta, uma vez que esta cromatização é aplicada para fins de armazenamento e transporte. Soma-se a isso o fato dos cromatos, compostos de Cr (VI), serem altamente tóxicos e cancerígenos. Portanto, neste trabalho, as chapas foram pintadas sobre a superfície de aço galvanizado e não foram submetidas à etapa de cromatização.

3.3.3. Influência de contaminantes no processo de galvanização na aplicação de tintas

De acordo com Ferrari (2006), dentre as etapas do processo de galvanização apresentados, duas se destacam devido à presença de contaminantes como íons cloreto na superfície do revestimento de zinco, sendo estas, decapagem e fluxagem, que pode influenciar negativamente no desempenho de esquemas de pintura dos *Sistemas Duplex*.

No processo de decapagem por conter solução de ácido clorídrico, são liberados vapores ácidos os quais podem atingir as peças revestidas com o zinco, podendo ocasionar contaminação devido à presença de particulados contaminados com cloretos (NOWICKA-NOWAK et al., 2018).

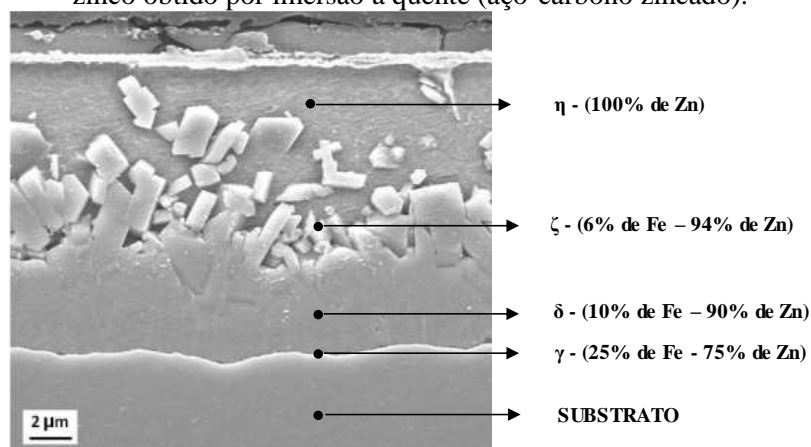
Na fluxagem são utilizados cloreto de zinco (ZnCl_2) e cloreto de amônio (NH_4Cl) no banho. Uma camada de sal duplo de cloreto cristalizado é formada na superfície do metal com o intuito de diminuir a tensão superficial e favorecer a molhabilidade da peça. Porém, por utilizar estes sais de cloreto, contaminações residuais na superfície do zinco podem ocorrer: a borra que se concentra no fundo do tanque é constituída de Fe-Zn; e a cinza que se forma na superfície do banho e é constituída de óxido de Zn. Assim, a remoção deste resíduo deve ocorrer na retirada das peças do banho de zinco fundido pelos operadores, afim, de eliminar estes contaminantes residuais (BATISTA, 2013; FERRARI, 2006; LEKBIR et al., 2017; SCHNITZER et al., 2018).

3.3.4. Morfologia do revestimento do aço após galvanização

A Figura 3 representa as camadas/fases (gama γ , delta δ , zeta ζ e eta η) intermetálicas (ferro-zinco) e suas possíveis composições, após a aplicação de técnicas metalográficas em uma amostra de aço galvanizado obtido por imersão a quente (BIRYUKOVA et al., 2019; PARANHOS, 2010).

Conforme a Figura 3, após a galvanização, o zinco fundido, praticamente puro, se solidifica na camada externa do substrato. Neste esquema geral observa-se um revestimento composto por três camadas intermediárias de liga (de zinco e ferro) e uma camada externa (de zinco puro), sendo estas a fase gama, γ (25 % de Fe – 75 % de Zn); delta, δ (10 % de Fe – 90 % de Zn), zeta, ζ (6 % de Fe – 94 % de Zn); e eta, η (100 % de Zn) (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017). A formação destas camadas se origina da reação metalúrgica entre o zinco fundido e o aço. No decorrer do processo, a reação fica mais lenta, e assim formam-se camadas revestidas de zinco, sendo que a camada externa fica mais rica em zinco devido ao arraste da peça durante a retirada no tanque (BATISTA, 2013; LEKBIR et al., 2017; SCHNITZER et al., 2018).

Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal de um revestimento de zinco obtido por imersão a quente (aço-carbono zincado).



Fonte: Paranhos (2010).

No processo de galvanização, os elementos de liga e impurezas presentes no substrato, assim como sua rugosidade; elementos de liga no banho; tempo e temperatura de imersão; velocidade de entrada, remoção e resfriamento das peças são fatores que podem interferir diretamente na natureza da camada de zinco depositada, influenciando na estrutura e composição do revestimento formado (BATISTA, 2013; LEKBIR et al., 2017; SCHNITZER et al., 2018).

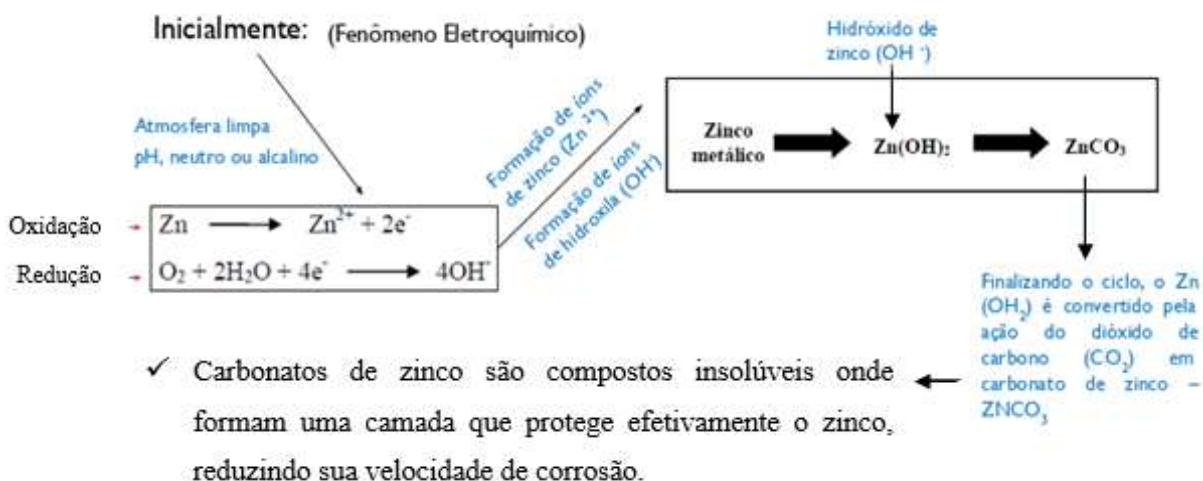
3.4. CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO AÇO GALVANIZADO: MECANISMO DE PROTEÇÃO DO ZINCO AO SUBSTRATO DE AÇO CARBONO

A proteção por barreira e a proteção catódica e/ou galvânica são os dois principais mecanismos de proteção do aço galvanizado por imersão a quente. O revestimento de zinco possui como objetivo o isolamento do metal do ambiente corrosivo (como uma barreira física) para isso, descontinuidades por dano mecânico e/ou defeitos não poderão existir no revestimento de zinco. Caso existam estas descontinuidades ou danos, o substrato (metal base) exposto ao ambiente, pela diferença de potenciais, o zinco, por ser menos nobre que o aço carbono irá, preferencialmente, corroer, promovendo uma ação de sacrifício para o metal base, ocorrendo uma proteção catódica do aço do substrato (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

Quando o aço galvanizado é exposto à atmosfera isenta de contaminantes agressivos (como sais ou gases poluentes), na presença de gás carbônico e oxigênio, será formado o hidróxido de zinco que, posteriormente, irá formar compostos insolúveis como o carbonato de zinco, carbonato básico ou bicarbonato de zinco e, assim, uma camada aderente dos produtos

de corrosão será formada. Na Figura 4 pode-se observar este ciclo da corrosão do zinco, em ambientes úmidos e isentos de contaminantes agressivos, e com a formação desta película protetora (QIAO et al., 2019).

Figura 4 - Representação esquemática do ciclo da corrosão do zinco, em ambientes úmidos e isentos de contaminantes salinos ou gases poluentes.



Fonte: Adaptado de Ferrari (2006).

Conforme apresentado na Figura 4, em ambientes úmidos isentos de contaminantes salinos ou de gases poluentes (como dióxido de enxofre), inicialmente, ocorre o fenômeno eletroquímico, em que o zinco metálico (Zn) sofre oxidação, devido à redução do oxigênio (O_2) dissolvido na camada de água (umidade) contida na superfície do metal. Assim, o hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) é formado, devido à interação dos íons de zinco (Zn^{2+}) formados e os íons hidroxila (OH^-).

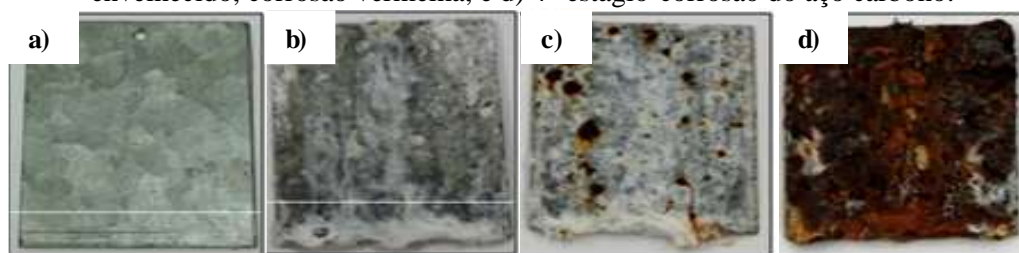
Posteriormente, em contato com o dióxido de carbono (CO_2), presente na atmosfera, carbonatos de zinco $\text{Zn}(\text{CO}_3)$ serão formados, ou ainda, compostos derivados, como os carbonatos básico de zinco: $\text{ZnOH}(\text{CO}_3)_{0,5}$; $\text{ZnOH}_{1,2}(\text{CO}_3)_{1,4}$; $\text{ZnOH}_{1,5}(\text{CO}_3)_{0,25}$. Estes compostos formados são produtos de corrosão aderentes e insolúveis, e promovem uma película protetora. Após a formação desta película protetora a corrosão prossegue, porém em taxa reduzida. A corrosão do zinco está relacionada principalmente à lenta dissolução geral da superfície (CHEN; PERSSON; LEYGRAF, 2008; SCHWEITZER, 2007; THIERRY et al., 2019).

3.4.1. Progressão da corrosão no aço galvanizado

Quando ocorre um período extenso de exposição do aço galvanizado às condições do meio que não permitem a formação do filme passivo, a taxa de corrosão do zinco é aumentada (GALVINFONTE, 2011; MONDAL et al., 2018; QIAO et al., 2019).

A Figura 5 apresenta o estado da corrosão do aço galvanizado em diferentes estágios progressivos dos processos corrosivos.

Figura 5 - Aspecto da superfície do aço galvanizado referente à progressão dos processos corrosivos: a) 1º estágio-aço galvanizado novo; b) 2º estágio-envelhecido, corrosão branca; c) 3º estágio-envelhecido, corrosão vermelha; e d) 4º estágio-corrosão do aço carbono.



Fonte: Adaptado de Eletrobrás, Cepel (ORDINE et al., 2017).

A Figura 5 apresenta o estado de corrosão no aço galvanizado a) no primeiro estágio, apresentando a superfície brilhante com zinco metálico depositado sobre a superfície do aço carbono; b) segundo estágio, com a corrosão branca, com a visualização de uma superfície fosca devido ao consumo da camada de zinco superficial e formação de óxidos; c) terceiro estágio, com a corrosão vermelha, em que a superfície da camada de zinco já foi parcialmente consumida e a corrosão está instalada nas camadas de liga de zinco/aço; e d) o quarto estágio, em que ocorre a corrosão do aço galvanizado, cujo revestimento de zinco já foi totalmente consumido (ORDINE et al., 2017). Para cada estágio, verifica-se que a formação de produtos de corrosão, no decorrer do processo, é aumentada (“Associação de Galvanizadores por Imersão a Quente da África do Sul”, 2009; ORDINE et al., 2017).

3.5. PRINCIPAIS PROPRIEDADES DE UM REVESTIMENTO ORGÂNICO ANTICORROSIVO

Segundo Fazenda (2005), para que o mecanismo de proteção de um revestimento anticorrosivo orgânico (tintas) ocorra de forma eficiente, dependerá dos componentes utilizados em sua formulação, como: veículos, pigmentos, aditivos e solventes.

Os veículos têm como função aglomeração das partículas do pigmento empregado, formando um filme polimérico sobre o substrato metálico, ou seja, é onde ocorre a dispersão dos pigmentos. Os veículos de uma tinta são divididos em dois grupos principais: os veículos voláteis e os não voláteis (ALVES et al., 2017; KHANNA, 2008). Os veículos voláteis têm como propriedade a diminuição da viscosidade da tinta devido aos solventes e diluentes que são incorporados em sua formulação. Os veículos não voláteis são constituídos por resinas e tem como propriedade a formação de uma barreira polimérica aderente e impermeável sobre a superfície metálica (FAZENDA, 2005; KRÄNKEL, 2018).

Os revestimentos anticorrosivos orgânicos, como as tintas, são conhecidos pela natureza da resina utilizada em sua formulação. A resina denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Este componente apresenta a função de envolver as partículas de pigmento e mantê-las unidas entre si e o substrato, formando uma matriz (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017; KHANNA, 2008; WICKS, 2003).

Conforme Pannoni (2015), os principais tipos de tintas empregadas para a proteção do aço carbono, conforme a resina, são as alquídicas, as epoxídicas, as poliuretânicas e acrílicas. As alquídicas (esmaltes sintéticos) secam ao ar e são utilizadas em interiores secos e abrigados, ou em exteriores que não são poluídos. As epoxídicas são tintas bicomponentes de secagem ao ar (sua cura acontece pela reação química entre dois componentes, uma base de resina epoxídica e um agente de cura, que pode ser à base de poliamida, poliamina ou isocianato alifático), resistem à umidade, à imersão em água doce ou salgada, a lubrificantes, combustíveis e diversos produtos químicos. As poliuretânicas são tintas também bicomponentes (sua cura ocorre com a mistura de um componente baseado em resina de poliéster ou resina acrílica e um agente de cura que é à base de isocianato alifático), e são resistentes ao intemperismo e, por isso, podem ser utilizadas para a pintura de acabamento em estruturas expostas ao tempo. E as tintas acrílicas são monocomponentes à base de solventes orgânicos ou de água, e, assim como as tintas poliuretânicas, são indicadas para a pintura de acabamento, e são resistentes à ação do sol.

Os pigmentos são materiais sólidos, geralmente insolúveis no meio, com baixa granulometria, e são empregados para conferir cor, opacidade e certas características de resistência às tintas, como a resistência à umidade, à corrosão e controle de brilho (KHANNA, 2008; MONDAL et al., 2018; WICKS, 2003). Alguns exemplos de pigmentos que podem ser empregados são o fosfato de zinco, zinco metálico, óxido de ferro e alumínio (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

Os aditivos são substâncias que são adicionadas nas formulações das tintas para proporcionar melhor desempenho nas propriedades do revestimento, sendo estes secantes, anti-sedimentantes, niveladores, antiespumantes ou inibidores de corrosão (FAZENDA, 2005; ZHANG et al., 2018).

Os diluentes são líquidos voláteis que tem a função de dissolver a resina, diminuindo a viscosidade, facilitando a aplicação e permitindo uma boa uniformidade da tinta aplicada (KOSLOWSKI et al., 2017).

Segundo Wicks (2003) e Yang et al. (2017), em um revestimento anticorrosivo, as principais propriedades a serem verificadas são a aderência, impermeabilidade e flexibilidade. A aderência determina a resistência de ancoragem entre o revestimento e a superfície metálica, impedindo a propagação da corrosão sob a película da tinta. A impermeabilidade impede a entrada de agentes corrosivos. A flexibilidade é importante em tintas, para que em casos de movimentos de compressão e tração da estrutura metálica, não ocorra a formação de trincas ou fissuras no revestimento (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017; WICKS, 2003).

3.5.1. Inibidores de corrosão adicionados em tintas

Os inibidores são substâncias ou misturas que, quando presentes em concentrações e condições específicas, podem reduzir o processo corrosivo. Estes inibidores podem ser classificados conforme seu mecanismo de atuação, como oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção (MARCUS, P.; MANSFELD, 2005; VISSER et al., 2018).

Gentil (2003) e Jones; Nichols; Pappas (2017) relataram que os inibidores anódicos (retardantes de reações anódicas) podem reagir, usualmente, com o produto inicial formado na corrosão, produzindo uma película aderente e pouco solúvel na superfície do metal, e assim acontece a polarização anódica. Algumas substâncias que podem ser classificadas como inibidores anódicos são o cromato, hidróxidos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos. Já os inibidores catódicos fornecem íons metálicos que reagem com íons OH^- e produzem compostos insolúveis, como exemplo de compostos que podem ser empregados estão o sulfato de zinco, de magnésio e de níquel. Substâncias orgânicas com grupos fortemente polares, como coloides, sabões metálicos, aldeídos, aminas e compostos heterocíclicos podem ser exemplos de inibidores de adsorção, e podem formar filmes protetores adsorvendo-se sobre áreas catódicas ou anódicas da superfície metálica.

Fazenda (2005) relata que um dos problemas de adicionar os inibidores diretamente nas tintas, é que pode ocasionar interações indesejáveis entre o inibidor e matriz, podendo modificar as propriedades de barreira do revestimento e a indisponibilidade do inibidor.

Diante disto, para facilitar a adição dos inibidores nas tintas, utiliza-se o método de encapsulamento, uma vez que a parede externa protetora evita a interação direta entre o inibidor e a matriz. Nos revestimentos orgânicos, as cápsulas funcionam como aditivos a fim de não prejudicar as propriedades de barreira, e atuam mediante estímulo externo de temperatura, pH e dano mecânico, liberando o conteúdo de seu interior (AOKI, 2018; ZHANG et al., 2018). De acordo com Visser et al. (2016b), em estudos realizados com sais de lítio adicionados às tintas aplicadas em ligas de alumínio, o encapsulamento dos inibidores não é viável. Pois estes sais conferem proteção à liga quando são lixiviados (liberados) do revestimento no eletrólito para formar uma película protetora de hidróxidos de alumínio e lítio no local do defeito na tinta. Sendo assim, a presença destas cápsulas neste mecanismo, pode impedir a interação química com eletrólito na formação do filme protetor. Deste modo, diferentes métodos de aplicação dos inibidores devem ser avaliados, seja por adição direta na tinta ou por encapsulamento. A seleção do método depende do tipo de inibidor empregado e do tipo de tinta que será utilizada, bem como da natureza do substrato metálico a ser protegido.

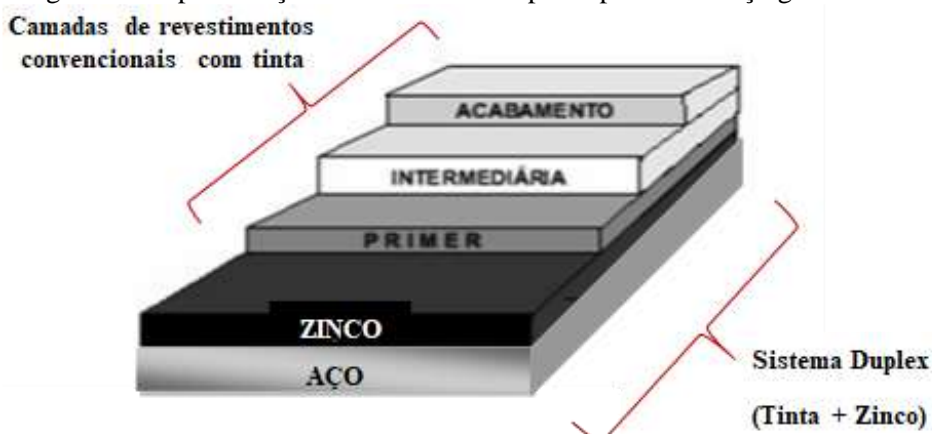
3.5.2. Aplicação do sistema de pintura sobre o aço galvanizado

Um sistema de pintura anticorrosivo adequado sobre uma superfície metálica, geralmente, consiste na aplicação de, no mínimo, três camadas de tintas sobre o substrato (o *primer*, a pintura intermediária e o acabamento), conforme apresentado na Figura 5 (FAZENDA, 2005).

A tinta, quando aplicada na superfície do aço galvanizado, tem como objetivo a diminuição da velocidade de corrosão do zinco, estendendo a vida útil desse aço galvanizado. Entretanto, se na tinta ocorrer algum defeito e/ou dano, por ação mecânica ou por intempéries, o zinco ainda protegerá o aço carbono pelo mecanismo de proteção catódica (AMO et al., 2004).

Conforme apresentado na Figura 5, a proteção do aço por uma camada de zinco, que recebe uma camada extra de um revestimento não metálico é denominada *Sistema Duplex* (Assoc. Galvaniz. por Imersão a Quente da África do Sul, 2009; CARDOSO; PORCINO, 2016; DALLIN et al., 2018).

Figura 5 - Representação de um sistema duplex aplicado no aço galvanizado.



Fonte: Adaptado de Assoc. Galvaniz. por Imersão a Quente da África do Sul (2009); Cardoso; Porcino, 2016; Dallin et al., 2018; Vieira, 2008).

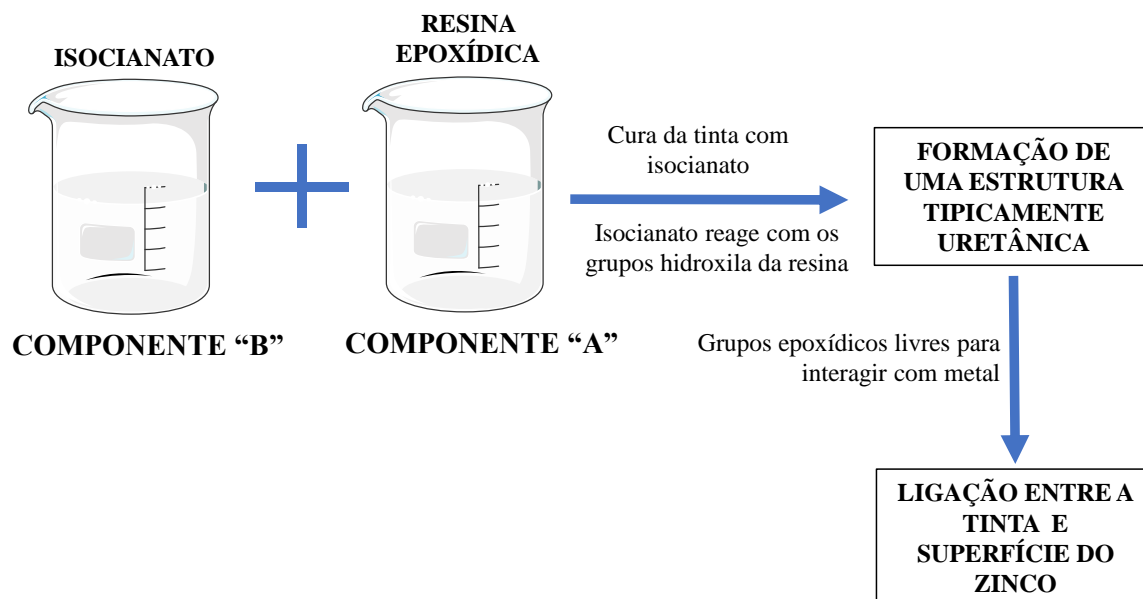
A Figura 5 também ilustra um esquema de sistema de pintura “tradicional” sobre o aço galvanizado que consiste em um *primer*, uma camada intermediária e *top coating*, normalmente, conhecido como camada de acabamento.

O *primer* é a primeira camada de tinta em contato direto ao substrato metálico. Sua principal função é promover adesão ao substrato, ser resistente à corrosão, e ser uma base adequada às camadas subsequentes. Nessa camada podem ser adicionados os inibidores de corrosão (FAZENDA, 2005; ROBERGE, 2008). A camada intermediária é a segunda camada aplicada sobre o *primer*. A ela cabe proporcionar um aumento de espessura para o revestimento como um todo, e deve possuir forte coesão ao *primer* e à camada externa (FAZENDA, 2005; INDUSTRIAL, 2012). O acabamento é a terceira camada, sua principal função é promover barreira inicial ao meio agressivo, ou seja, como impermeabilizante, bem como ser resistente ao desgaste e conferir bom aspecto visual à peça pintada (DALLIN et al., 2018).

No *Sistema Duplex*, para que haja uma proteção eficiente, é necessária uma boa aderência (adesão) na interface revestimento/substrato; esta adesão é caracterizada como química, mecânica ou por interação polar (DALLIN et al., 2018).

Adesão química entre os constituintes poliméricos e o substrato metálico ocorre devido às forças das ligações covalentes (DALLIN et al., 2018). Ferrari (2006), como exemplo, citou a ligação química entre um metal e tinta epoxídica, em que ocorre ligação química entre grupos hidroxilas da superfície do metal e os grupos epoxídicos de uma resina epoxídica, correspondente à tinta epóxi-polisocianato, que é resumida na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática no processo de interação da tinta epóxi- polisocianato sobre a superfície de um aço galvanizado.



Conforme descrito na Figura 6, as tintas epoxídicas são constituídas por dois componentes: o "A", que é uma resina epoxídica, e o "B", caracterizado como agente de cura. O componente "B" (isocianato), que cura a tinta, reage com os grupos hidroxilas do componente "A" (resina), e, assim os grupos epoxídicos livres, da tinta, reagem quimicamente com o zinco. A adesão mecânica está associada ao perfil de ancoragem ou rugosidade da superfície metálica. Já a adesão polar é constituída pela presença de grupos polares poliméricos, onde estes são dipolos com cargas positivas e negativas e, deste modo, são atraídos por cargas opostas presentes no substrato metálico (FAZENDA, 2005; FERRARI, 2006).

Para que um sistema de pintura apresente desempenho satisfatório, deve-se antes de tudo, realizar tratamento superficial, afim, de eliminar quaisquer impurezas¹ e contaminantes presentes na superfície metálica (SCHOEMAN; BURTY, 2018).

3.5.3. Tratamento superficial do aço galvanizado para aplicação de tinta

A preparação da superfície metálica tem como objetivo remover contaminantes, tais como resíduos de graxas, óleos, produtos de corrosão, sais solúveis e materiais que possam impedir o contato da tinta com a superfície. Esta etapa é fundamental, pois o desempenho do

¹ Impureza é tudo o que pode interferir no processo e na qualidade da proteção de uma determinada superfície.

revestimento depende do estado e da qualidade da superfície onde será aplicado. Além da limpeza, a preparação da superfície tem como finalidade criar um perfil de rugosidade adequado que permita a ancoragem mecânica da primeira demão de tinta de fundo ao substrato (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017; ORDINE et al., 2017).

Para realizar o tratamento adequado sobre a superfície do aço galvanizado, é fundamental conhecer as condições superficiais do aço galvanizado, pois, dependendo do estado de sua superfície, deve ser realizada limpeza manual, química, fosfatização, jateamento abrasivo ligeiro ou hidrojateamento a alta pressão (MARCUS, P.; MANSFELD, 2005; SHANGHAI et al., 2019).

A limpeza manual consiste na remoção de óxidos e de materiais de baixa aderência por meio de raspagem ou lixamento com abrasivos leves, afim de não reduzir a espessura do revestimento de zinco (ASTM D6386, 2010).

Na limpeza química (desengraxe), solventes orgânicos são aplicados para remoção de óleo, graxa e sujeiras entre outros contaminantes. Após a limpeza, a superfície deve ser submetida à lavagem com água morna para retirada de sais solúveis e seca com corrente de ar (SHANGHAI et al., 2019).

A fosfatização é um método de conversão das superfícies para obter uma camada micro cristalina de fosfatos metálicos insolúveis. Esta camada tem a finalidade de inibir parcialmente a corrosão e aumentar a aderência para o desempenho de esquemas de pintura. Este método é adequado para aplicação em linhas industriais de pintura devido a sua complexidade (ABNT 9209, 2016).

No jateamento abrasivo ligeiro, um perfil de rugosidade superficial é criado para proporcionar boa ancoragem mecânica da película da tinta. A execução deste procedimento deve ser realizada com cuidado para que não ocorra perda na espessura de zinco. É importante que o substrato esteja livre de graxas e óleos, pois estas impurezas podem interferir na eficiência do jato afetando a película subsequente (ABNT-7348, 2017; NACE, 2016). O hidrojateamento sob alta pressão é realizado por uma bomba de água com pressão aproximadamente de 103,4MPa, em que está água é projetada diretamente na superfície do metal, afim de eliminar resíduos contaminantes sobre a superfície (ABNT-7348, 2017; ASTM D6386, 2010).

3.6. USO DE SAIS DE LÍTIO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM TINTAS

Em 1993, soluções de carbonato de lítio (LiCO_3) em condições alcalinas já eram estudadas por Buchheit et al. (1993) em ligas de alumínio para produzir recobrimentos de conversão química isentos de cromo hexavalente, gerando um revestimento de óxidos de lítio e alumínio e hidrato de hidróxido e lítio e alumínio ($\text{Li}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2.\text{CO}_3.n\text{H}_2\text{O}$), aumentando a resistência à corrosão.

As propriedades protetoras de recobrimentos de conversão à base de lítio, em ligas de alumínio nas condições alcalinas, foram estudadas por Rangel e Travassos (2006) através de técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

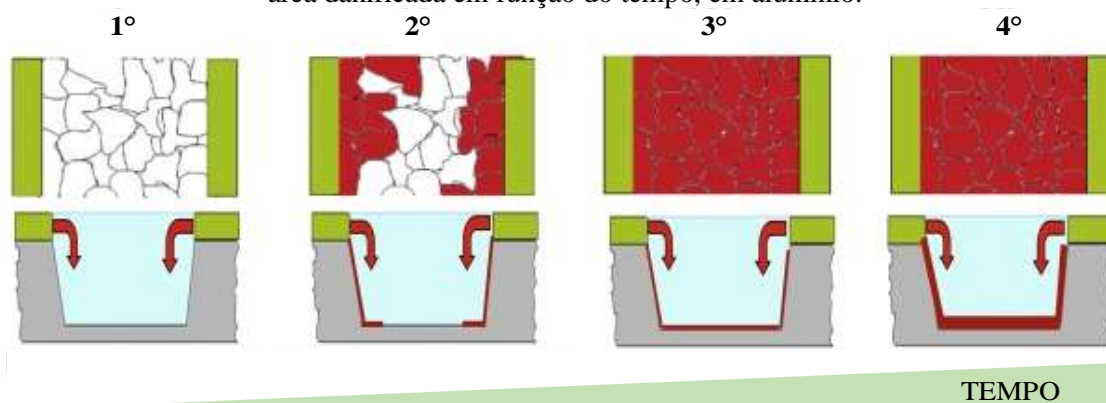
Os sais de lítio (carbonato e oxalato) foram utilizados como possível alternativa para substituição de cromatos como inibidores de corrosão lixiviáveis de revestimentos orgânicos sobre alumínio e suas ligas, por Visser et al (2015). Verificou-se que os revestimentos orgânicos carregados com sais de lítio demonstraram inibição eficaz da corrosão em um defeito, sob condição de pulverização de solução salina neutra.

Estudos posteriores comprovaram que, em condições corrosivas do spray de solução salina neutra ou névoa salina (SSC), em pH abaixo de 7, os sais de lítio eram lixiviados do revestimento orgânico para um defeito artificial, assim, aumentando o pH no defeito para valores entre 9 e 10 (VISSER et al., 2016a). Dessa forma, sob condições alcalinas, uma camada de hidrato de hidróxido carbonato de alumínio e lítio ($\text{Li}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2.\text{CO}_3.n\text{H}_2\text{O}$) com espessura de 0,2 à 1,5 μm foi formada na área do defeito, com uma morfologia física típica que consistia em uma camada de barreira densa na interface de alumínio, uma camada média porosa e uma camada externa colunar (VISSER et al., 2015).

3.6.1. Mecanismo de proteção da tinta contendo sais de lítio sobre ligas de alumínio

Liu et al. (2016b) e Visser et al. (2016a) afirmam que a natureza protetora ativa contra corrosão dos revestimentos carregados com sal de lítio pode ser atribuída à formação de uma camada protetora em um defeito. Esta camada é iniciada pelo comportamento de lixiviação dos sais de lítio do revestimento orgânico e à geração de condições alcalinas na área danificada. A formação dessa camada protetora à base de hidróxidos insolúveis de Li e Al foi descrita como ocorrendo em quatro estágios, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Ilustração esquemática dos quatro estágios básicos de formação da camada protetora sobre a área danificada em função do tempo, em alumínio.



Fonte: Visser et. al (2016a).

A Figura 7 mostra os estágios básicos da formação da camada protetora sobre a área danificada, em sequência, que são: a exposição do dano; a formação de óxidos e hidróxidos de Al, os mecanismos de lixiviação e liberação de íons de lítio, inicia-se devido à atração eletrostática promovendo a formação e crescimento da camada protetora de óxidos de lítio e alumínio e hidrato de hidróxido de lítio. No primeiro estágio, a área danificada é exposta pela primeira vez ao ambiente corrosivo que contém cloreto, a formação de óxidos e hidróxidos de Al ocorre devido a interação dos íons de alumínio (Al^{+3}) e os íons de hidroxila (OH^-), provenientes da redução do oxigênio dissolvido na camada de água. No segundo estágio, sais de lítio começam a lixiviar da matriz do revestimento quando o eletrólito aquoso está presente na área danificada, aumentando a alcalinidade na região do defeito. A diferença entre as cargas eletrostática dos ânions (OH^-) na área do dano e dos cátions (Li^+) do carbonato de lítio na tinta irão se atrair e ocorrer a lixiviação dos íons de lítio para área do dano, promovendo produtos de corrosão protetores. Assim, resultando na formação de um gel de hidróxido de alumínio. Inicialmente, o crescimento do gel hidróxido de alumínio ocorre nas paredes e nas laterais do defeito, progredindo para a área danificada. No terceiro estágio, a cobertura total da área danificada da camada protetora ocorre. E o quarto estágio representa o crescimento da espessura da camada protetora, esta fase é conduzida por um processo concorrente de crescimento e dissolução (VISSER et al., 2015, 2016a). Esse processo de crescimento dos produtos de corrosão protetores insolúveis continua até que um estado estável seja alcançado e a formação da camada esteja completa (LIU et al., 2016a; VISSER et al., 2016b).

3.6.2. Uso de sais de lítio em tintas aplicadas sobre zinco

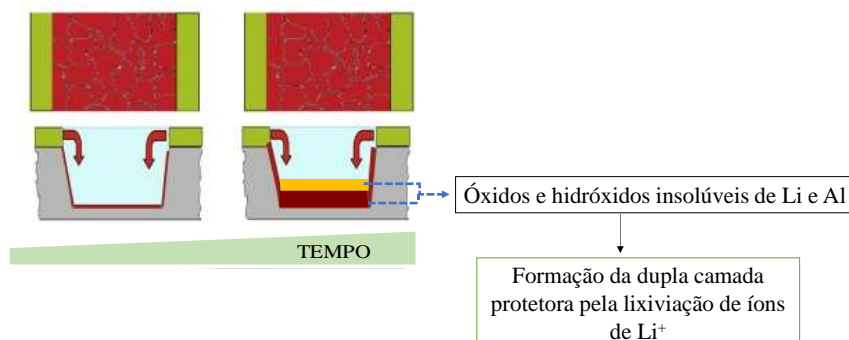
Os sais de lítio serão investigados como inibidor de corrosão lixiviável em revestimentos orgânicos aplicados sobre o aço galvanizado, a fim de proteger dos processos corrosivos as estruturas galvanizadas como torres de transmissão, aços da indústria automobilística, entre outras, quando expostas a meios agressivos. Não foram encontrados na literatura consultada estudos e pesquisas sobre a utilização de sais de lítio em tintas para aços galvanizados. Portanto, este trabalho mostra-se inovador e de grande importância na área de corrosão apresentando uma nova possibilidade nas aplicações, tais como, industriais, torres de transmissão e estruturas metálicas.

3.6.2.1. *USO DE NITRATO DE CÉRIO III COMO INIBIDOR DE CORROSÃO EM TINTAS APLICADAS NO AÇO GALVANIZADO*

Kartsonakis et al. (2012, 2016) mostraram, em seus estudos, que a presença de nitrato de cério (III) sobre a superfície do aço galvanizado revestido com filme de silano pode conferir proteção contra corrosão a este substrato. O comportamento inibidor de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ para aço galvanizado em soluções aeradas de NaCl revelaram que o (Ce^{+3}) forma um filme contínuo que consiste em uma mistura de óxidos/hidróxidos de cério (III) na superfície do substrato metálico após um tempo de imersão prolongado. A película protetora de CeO_2 e Ce_2O_3 (hidratados) é formada na superfície do zinco após sua exposição à solução aquosa de NaCl. Os óxidos de cério atuam como inibidores de corrosão para o aço galvanizado, sendo um agente complexante e reagindo com os íons de zinco nos sítios anódicos, levando à formação de um filme insolúvel de produtos de corrosão. Seus resultados revelaram melhora nas propriedades de barreira dos filmes de silano devido à presença de íons de cério no revestimento, que diminui a porosidade e aumentou a espessura do filme, resultando em proteção contra corrosão.

Conforme é exemplificado na Figura 8, Visser e seus colaboradores citam que a presença de dois compostos nos produtos de corrosão insolúveis protetores, como o carbonato de lítio e o oxalato de lítio, podem promover uma dupla camada de produtos de corrosão insolúveis protetores que tem como princípio aumentar a espessura do filme protetor (LIU et al., 2016b; MARCOEN et al., 2018).

Figura 8 - Ilustração esquemática da formação da dupla camada protetora sobre a área danificada em função do tempo, em alumínio.



Fonte: Adaptado de Visser et. Al (2016a).

Neste trabalho, o nitrato de cério III foi incorporado juntamente com o carbonato de lítio na tinta a fim de verificar a possível formação desta dupla camada de produtos de corrosão insolúveis protetores, quando expostas a meios agressivos, para a obtenção de um aumento da espessura do filme insolúvel, protegendo as estruturas galvanizadas dos processos corrosivos.

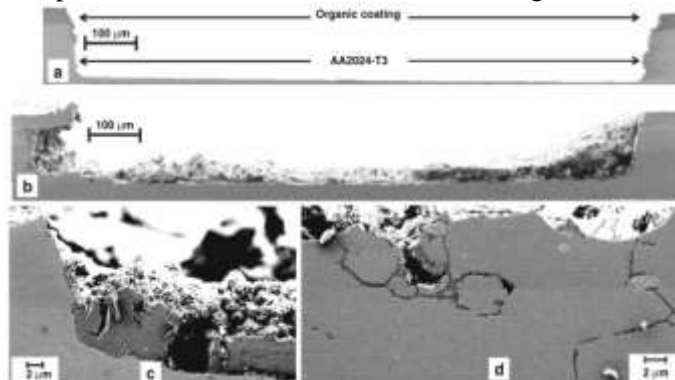
3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO PROTETOR DOS INIBIDORES DE CORROSÃO NO REVESTIMENTO

3.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS)

As análises por MEV são normalmente utilizadas para caracterização morfológica de superfícies de particulados, compostos inorgânicos, orgânicos e metálicos, avaliação do tamanho de partículas, análise de fratura e falhas na superfície. As análises de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) têm sido utilizadas para análise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; FEQ, 2017).

Visser et al. (2015) utilizaram a análise por MEV para a observação e comparação visual da superfície metálica, nas áreas em que foram realizados defeitos para exposição em câmara de névoa salina (*salt spray chamber* – SSC). Na Figura 9, é visualizado o sistema sem a aplicação de inibidores, e na Figura 10, o sistema com a adição dos inibidores no revestimento.

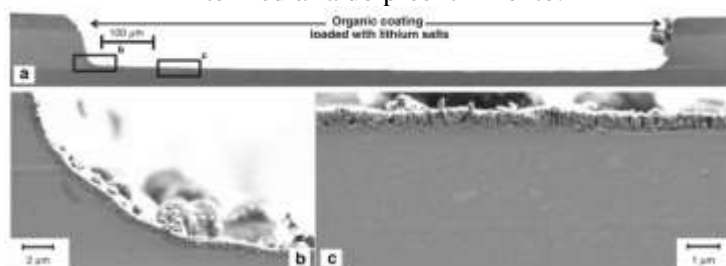
Figura 9 - Imagens de MEV da seção transversal de painéis AA2024-T3 danificados com um revestimento de referência sem inibidor antes e após 168 h de exposição SSC a) preenchimento completo não exposto, b) preenchimento completo após exposição, c) área de corte detalhada com produtos de corrosão; e d) corrosão intergranular.



Fonte: Visser et al. (2015).

A Figura 9a) ilustra a seção transversal de uma amostra sem aditivo com uma área gravada em defeito em forma de “U”. A Figura 9b) mostra o efeito prejudicial da exposição em condições corrosivas, quando um revestimento tem proteção contra corrosão insuficiente. Em aumento maior, as seções transversais mostram os produtos de corrosão, na Figura 9c. Figura 9d), é apresentado corrosão por pites e corrosão intergranular.

Figura 10 - Imagens de MEV da seção transversal de camadas protetoras geradas a partir de um revestimento carregado de carbonato de lítio no AA2024-T3 após exposição em SSC (salt spray chamber) por 168 h a) área totalmente danificada, b) área curva do fundo do preenchimento; e c) seção intermediária do preenchimento.



Fonte: Visser et al. (2015).

Já os revestimentos orgânicos contendo sais de lítio não mostraram quantidades significativas de produtos de corrosão. Conforme Figura 10a), mostra a imagem de uma seção transversal limpa, de uma amostra com um revestimento carregado com carbonato de lítio após 168h em SSC. As Figura 10b) e c) mostram uma camada formada a partir de um revestimento carregado com carbonato de lítio e não foram observados sinais de corrosão.

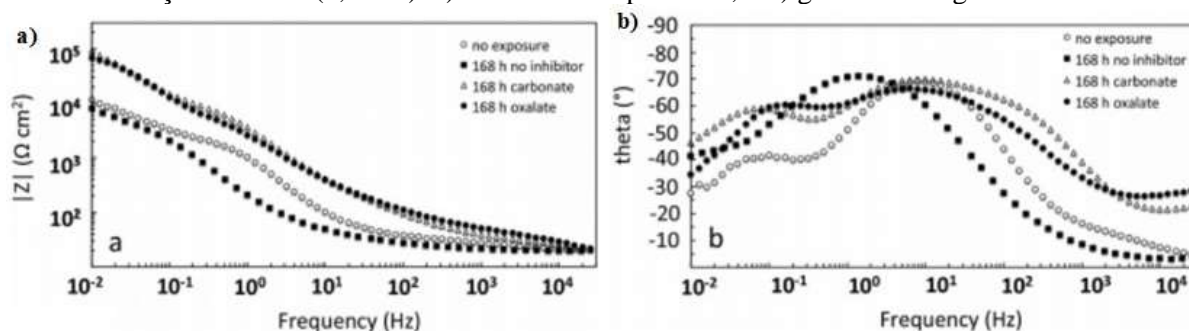
3.7.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), as propriedades e eficiência de diferentes inibidores em substratos metálicos podem ser avaliadas ao longo do tempo. Esta técnica pode fornecer informações qualitativas referentes ao monitoramento da eficiência de sistemas eletroquímicos, comparando, por exemplo, a magnitude do módulo de impedância em baixas frequências (resistência de polarização). A diminuição ou aumento desta resistência de polarização pode estar relacionada a uma diminuição ou aumento na proteção contra corrosão. O sistema de proteção pode ser estudado, através do ajuste dos dados experimentais a um circuito elétrico equivalente, descrevendo os fenômenos físicos que ocorrem no sistema eletroquímico (BASTOS, A. C.; QUEVEDO, M. C.; FERREIRA, 2015; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, 2008).

Esta técnica envolve uma célula contendo três eletrodos, sendo estes eletrodos de referência, de trabalho e contra eletrodo em uma gaiola de Faraday, e um potenciostato. Na medida é aplicado um potencial alternado (sinal senoidal) no eletrodo de trabalho que irá responder com uma variação na sua intensidade de corrente, permitindo que os processos do eletrodo e interfaces sejam determinados sequencialmente. A relação entre o sinal aplicado e a corrente de resposta é o valor da impedância eletroquímica. Assim, as contribuições individuais para o desempenho do sistema global podem ser observadas e avaliadas (AMIRUDIN, 2016; MEEUSEN et al., 2018; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, 2008).

Visser et al. (2017) também estudaram a aplicação de carbonato e oxalato de lítio em revestimento à base de poliuretano em ligas de alumínio AA2024-T3. As medidas de EIE foram realizadas em amostras antes e depois da exposição em câmara de névoa salina (SSC). Estas medidas foram realizadas com a aplicação de uma faixa de frequência de 10^{-2} a 3×10^4 Hz, em sete medidas por década de frequência e uma amplitude de 10 mV e foi empregado uma solução de NaCl 0,05 M. A área do revestimento com defeito exposta ao eletrólito foi de $12,5 \text{ cm}^2$. As medidas foram registradas, após 4, 8 e 168 h de exposição ao NaCl 0,05 mol/L com pelo menos três amostras para cada condição de exposição (amostra sem exposição, sem inibidor, com carbonato de lítio e com oxalato de lítio). A Figura 11 apresenta os resultados obtidos após o período de 168 h (VISSER et al., 2017).

Figura 11 - Espectros de impedância eletroquímica das áreas de defeito de revestimentos com e sem sais de lítio na liga de alumínio AA2024-T3 antes e após 168h de exposição ao SSC medida em uma solução de NaCl (0,05 M): a) módulo de impedância; e b) gráfico do ângulo de fase.



Fonte: Visser et al., (2017).

A partir dos resultados expostos no diagrama da Figura 11, pode-se observar que ambos os revestimentos contendo lítio mostraram um aumento do módulo de impedância em média frequência ($10^1 - 10^3$ Hz) e baixa frequência ($10^{-1} - 10^{-2}$ Hz) em comparação com a amostra não exposta e a amostra sem inibidor. Esse aumento do módulo de impedância na faixa de frequência pode estar associado à formação de um óxido na área danificada. O aumento do módulo de impedância em baixas frequências, nos revestimentos contendo inibidor, difere uma ordem de grandeza em relação ao revestimento sem inibidor, o que pode ser associado ao aumento da resistência à corrosão devido às camadas formadas pela lixiviação de lítio a partir do revestimento, formando uma película protetora no local do defeito.

Ainda observando a Figura 11, pode-se constatar que, após a exposição na câmara de névoa salina, o ângulo de fase do revestimento sem inibidor mostra duas constantes de tempo, relacionadas à interface metal/eletrólito. A primeira constante de tempo em média frequência, mudou para um valor de ângulo de fase mais baixo, e a segunda constante de tempo em baixa frequência aumentou levemente. Esse comportamento pode ser explicado devido à formação de produtos de corrosão na área do defeito.

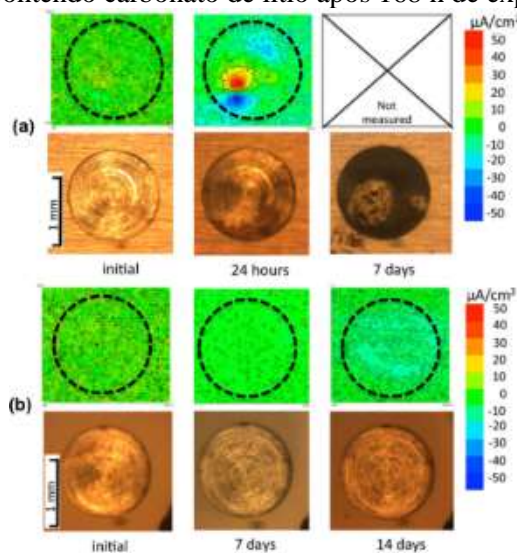
Os diagramas dos revestimentos com inibidor, mostram um aumento do ângulo de fase em torno de $10^1 - 10^3$ Hz resultado de uma camada de compostos de lítio formada na área do defeito. Ao analisar o diagrama de módulo de impedância dos revestimentos contendo lítio, nota-se que os valores do módulo de impedância em baixa frequência aumentaram quase instantaneamente para ambas as amostras devido à lixiviação do lítio quando exposto na SSC, aumentando a resistência à corrosão.

3.7.3. Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET)

A técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET) analisa a estabilidade química da camada protetora na área com defeito no revestimento. Mapas de densidade de corrente iônica serão obtidos pela varredura de um microeletrodo vibratório de Pt-Ir sobre o defeito no revestimento, capaz de mensurar localmente as densidades de corrente iônica anódica e catódica da região estudada (YAN, M.; GELLING, V. J.; HINDERLITER, B. R.; BATTOCCHI, D. E.; BIERWAGEN, 2010).

Visser et al. (2017) também realizaram, em seus estudos, medidas com o SVET. Um defeito, penetrando o revestimento até o substrato da liga AA2024-T3, com diâmetro de 1,3 mm e cerca de 150 μm de profundidade, foi realizado com uma broca. Os revestimentos com sal de lítio e com o defeito foram expostos por 168 h na SSC. Após a exposição, as amostras foram imersas no eletrólito de 0,05 M NaCl e os mapas de densidade de corrente iônica foram registrados até 14 dias de imersão. A sonda SVET estava localizada a 100 μm do revestimento ao redor do defeito e, como resultado, a distância do fundo do defeito até a ponta do sensor é de 200 μm . A vibração da sonda na direção vertical foi de 124 Hz. O mapeamento do SVET foi na área de 1700x1700 μm , utilizando 41×41 pontos por mapa. Neste estudo, a camada protetora gerada teve natureza irreversível, fornecendo proteção anticorrosiva a longo prazo, após sua formação. A técnica de SVET foi empregada para verificação da resistência a longo prazo à degradação eletroquímica da camada protetora gerada no defeito, permitindo o monitoramento, *in situ*, da distribuição e magnitude das correntes iônicas locais sobre uma superfície eletroquimicamente ativa na região do defeito. Os resultados do revestimento de referência sem inibidor a) e o revestimento contendo carbonato de lítio b) após 168 h de exposição na SSC são apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Mapas de correntes iônicas obtidos por SVET para amostras revestidas em NaCl 0,05 M para estudar a estabilidade das camadas protetoras a) revestimento de referência não inibido, b) revestimento contendo carbonato de lítio após 168 h de exposição na SSC.



Fonte: Visser et al., (2017).

A Figura 12 ilustra os mapas obtidos por SVET e as imagens óticas correspondentes dos defeitos de dois sistemas: revestimento não exposto na SSC sem inibidor e revestimento com carbonato de lítio, após 168 horas de exposição nas condições da SSC. Uma sequência de mapas SVET foi obtida para cada sistema em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 M. A Figura 12a) mostra mapas SVET correspondentes ao revestimento não exposto a SSC e sem inibidor. No início da imersão, não há evidências claras da atividade de corrosão. Após 24 h, uma região anódica localizada foi detectada com valores máximos de densidade de corrente de cerca de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Regiões catódicas foram observadas próximas à área anódica, com valores máximos de densidade de corrente em torno de $-50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Depois de 7 dias, as medidas de SVET não eram possíveis devido à presença de produtos de corrosão volumosos na área do defeito. Os sistemas contendo carbonato de lítio, Figura 12b), mostraram mapas SVET com densidades de corrente anódica e catódica muito baixas (menos de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) até 14 dias de exposição ao eletrólito. Nenhum produto de corrosão volumoso foi formado na área do defeito ao longo do tempo. Além da formação rápida e eficaz da camada de proteção no defeito, esses resultados demonstraram a natureza irreversível da resistência à corrosão, com o sal de lítio fornecendo à camada de óxido de alumínio hidratado, a característica essencial para garantir a proteção contra a corrosão por longo prazo.

3.7.4. Determinação do tamanho das partículas de carbonato de lítio pela Técnica de Difração a Laser

A difração a laser é uma técnica utilizada para medir o tamanho e distribuição do tamanho de partículas, em que o equipamento mede a intensidade da luz espalhada à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra (ARAÚJO, 2018).

Cotting (2017) realizou o estudo de obtenção de microcápsulas poliméricas contendo agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores. O autor utilizou a técnica para verificar a distribuição de tamanho dos diferentes tipos de microcápsulas obtidos. Para as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi, foram obtidos os diâmetros volumétricos para 10% (Dv10), 50 % (Dv50) e 90 % (Dv90), respectivamente de 42 μm , 80 μm e 132 μm .

3.7.5. Difração de raios – X (DRX)

Roque (2015) afirma que a estrutura cristalina, identificação das fases existentes no material e tamanho dos cristalitos, dentre outras informações podem ser obtidas através da difratometria de raios-X. Ainda, ressalta que a técnica é empregada em materiais estruturados, cristalinos ou não, e que os materiais amorfos não fornecem uma boa difração não apresentando picos bem definidos, mas bandas.

O DRX fornece difratogramas, em que valores de 2θ específicos de picos preponderantes podem ser verificados e fases cristalinas correspondentes podem ser detectadas (KUBOTA; MATSUMOTO; MATSUDA, 2019).

Chung et al. (2019) estudaram os efeitos do tratamento térmico na evolução microestrutural do revestimento de zinco mecanicamente revestido em fixadores de aço, em que os revestimentos de zinco mecanicamente revestidos foram aquecidos a $340 \pm 10^\circ \text{C}$ por 15 e 30 min e, após este tratamento térmico, uma camada interfacial foi formada entre o substrato e o revestimento. Assim, o DRX foi utilizado para verificação das fases formadas.

Meng et al. (2019) investigaram os produtos de corrosão formados numa amostra de zinco, após duas semanas de imersão em solução salina e, através do DRX confirmaram a presença das fases de óxido de zinco, hidróxido de zinco e hidróxido cloreto de zinco na superfície do zinco.

3.7.6. Espectroscopia *Raman* com mapeamento de composição

A espectroscopia *Raman* é uma técnica utilizada para caracterizar materiais a partir de uma fonte de luz monocromática. Esta fonte de luz, focaliza sobre a amostra e é espalhada, coletada, filtrada e decomposta em um espectro Raman de frequência através de um elemento dispersivo. A luz dispersa com uma determinada frequência irradiada obtém uma interação com a amostra. A espectroscopia *Raman* possui vantagens inerentes para a caracterização operacional, a sonda de luz é potencialmente não destrutiva. O número, frequências e intensidades dos modos (ou bandas) no espectro Raman revela a estrutura fundamental e as propriedades de ligação da amostra até várias centenas de nanômetros de sua superfície. Uma análise detalhada dos espectros Raman pode inferir simetria de rede, geometria de coordenação, estado de oxidação, a coexistência de várias fases, a presença de defeitos, impurezas, deformações e outros fenômenos relevantes para a caracterização de materiais (FLORES; NOVÁK; BERG, 2018).

Kartsonakis et al (2016) cita que a espectroscopia *Raman* pode ser uma ferramenta altamente dinâmica para a obtenção de mapeamentos de imagens (microscopia confocal) e espectro de cada componente presente na amostra. Esses dois fatores juntos geram as imagens de composição de um dado volume de amostra, com cores diferentes para cada componente identificado pelos espectros.

3.7.7. Ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina (SSC)

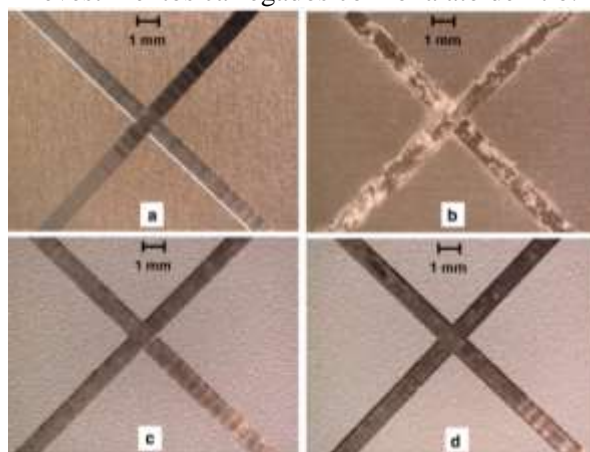
Ensaios acelerados de corrosão são utilizados para avaliar o desempenho dos revestimentos e consiste na exposição de corpos de prova em uma câmara de névoa salina (SSC), em que as amostras são submetidas a uma névoa formada por solução de NaCl a 5%. Estes ensaios visam comparar a degradação de diferentes sistemas de pintura, em condições de exposição em ambientes marinhos (AMIRUDIN, 2016; ASTM B-117, 2019).

Estes ensaios são realizados conforme os protocolos da Norma ASTM-B117 (2019). Inicialmente, promove-se um defeito sobre o revestimento a ser avaliado, posteriormente, estas amostras são expostas às condições da SSC por períodos variáveis de tempo, desde 168h para os sistemas “modelo” e 3000 h para os sistemas industriais. Após a exposição, as amostras são

lavadas por 2min com água deionizada, para remoção de cloretos residuais do processo e, subsequentemente, são secas ao ar (VISSER et al., 2016b).

Realizando os ensaios acelerados de corrosão, Visser et al. (2016b) relataram que os íons de lítio, quando aditivados às tintas e expostos à câmara de névoa salina, podem ser capazes de se lixiviar do revestimento orgânico e gerar uma camada de produtos insolúveis na área danificada. O mesmo estudo afirma que as primeiras observações do uso da tecnologia de revestimento aditivados com sais de lítio foram publicadas em 2015, por Visser et al. (2015), e apresentaram a análise das camadas de proteção contra a corrosão, geradas a partir de revestimentos orgânicos carregados com sal de lítio. A Figura 13 mostra as imagens óticas da liga AA2024-T3 obtidas nos painéis não expostos e após 168 h de exposição na SSC.

Figura 13 - Imagens óticas de painéis AA2024-T3 submetidos a SSC (ASTM B-117) a) não expostos; após 168 h de exposição para a b) referência negativa não inibido, c) tinta com carbonato de lítio; e d) revestimentos carregados com oxalato de lítio.



Fonte: Visser et al. (2015).



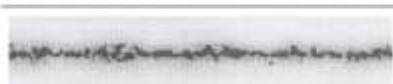






A Figura 13 mostra, para comparação, a amostra não exposta a), o revestimento sem sais de lítio, b) que apresenta uma quantidade excessiva de produtos de corrosão na área riscada, após a exposição. Já os defeitos das amostras com revestimentos carregados com sal de lítio apresentam-se limpos e brilhantes c) e d). Evidenciando, assim, que os sais de lítio foram eficientes no processo de proteção contra corrosão, nos ensaios acelerados de corrosão.

3.7.7.1. Avaliação e classificação de grau de corrosão

A norma ISO 4628-8 classifica a corrosão de acordo com a sua propagação sob o revestimento, em diferentes graus. Para a definição desses graus, a norma indica que a tinta

deve ser removida de toda a área onde não houver aderência com o substrato. Porém, com o intuito de garantir que toda a região afetada pela corrosão esteja exposta após a remoção do revestimento sem aderência, é realizado o destacamento utilizando força adicional na área adjacente à região corroída, expondo uma parte da primeira camada de tinta, que tem contato direto com o substrato metálico, deixando evidente que toda a região corroída esteja exposta, conforme visualizado na Figura 14, da norma ISO4628-8.

Figura 14 – Classificação dos graus de corrosão indicados na norma ISO4628-8

Dimensões 9,7 x 1,9 cm ²	Área absoluta (cm ²)	Grau de corrosão
	1,212	G1 Muito suave
	2,058	G2 Suave
	1,587	G3 Moderado
	3,054	
	2,548	G4 Considerável
	4,799	
	4,314	G5 Severo
	7,488	
	7,112	G5 Severo

Fonte: (ISO 4628-8, 2006).

Após o destacamento da tinta (Figura 14), a determinação do grau de corrosão das áreas afetadas pela corrosão são obtidas: muito suave, classificado como G1, suave G2, moderado G3, considerável G4 e severo G5 (ISO 4628-8, 2006).

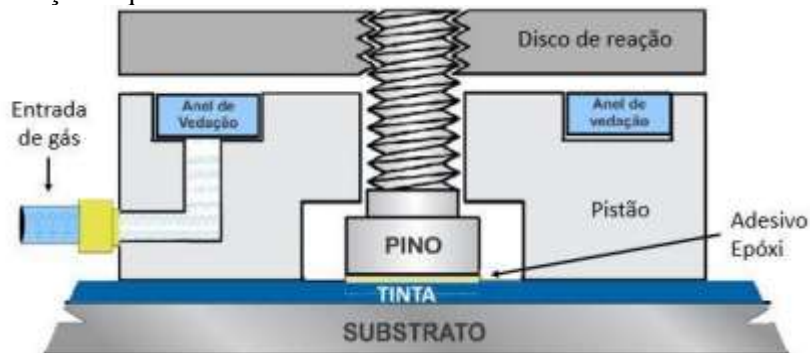
Conforme relatório técnico da Petrobrás desenvolvido no laboratório de eletroquímica e corrosão da USP, é possível obter as imagens por escaneamento *scanner* de luz refletida, visualizando as áreas corroídas e as regiões adjacentes do defeito, com posterior a determinação do grau de corrosão das áreas afetadas pela corrosão através do software IMAGE J, que tem como princípio a obtenção de imagens com altas resoluções em diferentes contrastes e

tonalidades na região do defeito, deste modo, podendo comparar e classificar o grau de corrosão para cada sistema (AOKI et al., 2019).

3.7.8. Avaliação da aderência dos sistemas pintados pelo método *pull off*

O teste consiste em fixar um pino de alumínio (*dolly*) sobre o revestimento, utilizando um adesivo com auto poder de adesão. Após a cura completa do adesivo, o *dolly* é submetido a uma tensão de tração, até que ele se desprenda do revestimento. Após o destacamento do *dolly*, verifica-se em qual valor de tensão a falha ocorreu e qual a sua natureza (FRAGATA; KRANKEL, 2014). A Figura 15 ilustra um esquema do aparato utilizado para o teste.

Figura 15 – Ilustração esquemática do funcionamento do método de medida de aderência *pull-off*,



Fonte: Adaptado de Fragata e Krankel, 2014.

Conforme Figura 15, o funcionamento para os testes de adesão pelo método *pull-off* acontece quando o adesivo tenha completado totalmente a sua cura, o gás é admitido no sistema e começa a se acumular sob o anel de vedação, que por sua vez, pressiona o disco de reação que está preso ao pino. Desta forma, uma tensão (Mpa) de tração é aplicada ao pino, na direção vertical e em sentido ascendente, destacando-o da tinta (FRAGATA; KRANKEL, 2014). As falhas do revestimento podem ser de natureza coesiva ou adesiva. As falhas adesivas são aquelas que ocorrem entre os componentes do sistema de pintura, ou seja, entre o pino e o adesivo, entre duas camadas consecutivas do revestimento, ou entre a tinta e o substrato. Por outro lado, as falhas coesivas ocorrem dentro dos componentes do sistema de pintura, ou seja, falha do adesivo, falha das diferentes camadas do revestimento, ou falha do substrato (FRAGATA; KRANKEL, 2014).

Conforme (ABNT 15877, 2020), a Figura 16 apresenta os diferentes tipos de falhas que podem ocorrer em um esquema de pintura. Considerando-se um esquema de pintura com duas demãos de tintas: B e C, o termo “falha de aderência”², pode ser caracterizado pela ruptura e/ou desprendimento do pino metálico conforme é mostrado, e também pelos valores de tensão (Mpa) para ocorrência de falha obtidos.

Figura 16 - Ilustração esquemática dos tipos de “falha de aderência”.

Classificação	Natureza da Falha
A	falha coesiva do substrato
A/B	falha adesiva entre o substrato e a primeira camada do revestimento
B	falha coesiva da primeira camada do revestimento
B/C	falha adesiva entre as camadas B e C
C	falha coesiva da camada C
C/Y	falha adesiva entre a última camada de tinta e o adesivo
Y	falha coesiva do adesivo
Y/Z	falha adesiva entre o adesivo e o carretel (“dolly”)

Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z
Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
C	C	C	C	C	C	C	C
B	B	B	B	B	B	B	B
A	A	A	A	A	A	A	A
Substrato	Substrato	Substrato	Substrato	Substrato	Substrato	Substrato	Substrato
Coesiva A	Adesiva A/B	Coesiva B	Adesiva B/C	Coesiva C	Adesiva C/Y	Coesiva Y	Adesiva Y/Z

Fonte: Fragata F.L, Ordine A.P, Amorim C.C (2012).

² Nota : O termo “falha de aderência”, utilizado neste trabalho, refere-se ao local onde ocorreu a ruptura que originou o desprendimento do (dolly) ou pino da superfície pintada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Para o desenvolvimento do presente estudo foram utilizadas chapas de aço carbono 1020 de dimensões 100 x 150 x 4 mm, que receberam o revestimento de zinco (zincagem por imersão a quente em processo descontínuo) na empresa B. Bosch Galvanização. As etapas para aplicação da zincagem foram: desengraxe alcalino, lavagem em água, decapagem ácida, lavagem em água, fluxagem e a zincagem.

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada. Os reagentes empregados, de grau analítico (P.A), foram o carbonato de lítio (Li_2CO_3) da *Sigma Aldrich*, hidróxido de lítio (LiOH) da companhia brasileira de lítio - CBL, nitrato de cério III ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) da Neon e cloreto de sódio (NaCl) da *Synth*.

Para o sistema de pintura proposto, duas tintas foram utilizadas: a primeira camada, ou *primer* com a tinta *Interplate 341* (tinta epóxi-isocianato à base de solvente com baixo teor de sólidos - 19 %, marca *International/Akzo Nobel*); seguida da camada de acabamento com a tinta *Interthane 990* (tinta poliuretano a base de solvente com médio teor de sólidos -57 %, marca *International/Akzo Nobel*). Como diluente das tintas foi utilizado o GTA 487 da marca *International/Akzo Nobel*.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Métodos de avaliação da ação contra corrosão dos sais de lítio e nitrato de cério III

A morfologia e identificação das fases intermetálicas (ferro e zinco) obtida dos processos de galvanização por imersão à quente não contínuo, foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS).

Foram observados, ao longo do tempo, os mecanismos de formação da camada protetora gerada por estes revestimentos, quando expostos aos testes em câmara de névoa salina, conforme (ASTM B-117) e nos testes eletroquímicos.

Medidas de EIE e SVET foram realizadas para a verificação do mecanismo de lixiviação de íons de lítio e cério da matriz do revestimento orgânico proposto e a comprovação da

proteção conferida no local do defeito provocado. Para comprovar a lixiviação de íons de lítio e cério e verificação dos produtos formados, foram realizadas análises por difração de raios X (DRX) e Espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com imagem de composição química dos produtos formados na região do defeito provocado.

O modelo de revestimento empregado foi composto por duas camadas, epóxi- isocianato (na primeira camada - *primer*) seguido de poliuretano (na segunda camada) para conferir uma espessura média de filme seco total de aproximadamente 80 μm . Os revestimentos foram carregados com 5% (m/v) de aditivos.

O tratamento da superfície foi realizado conforme normas (ASTM D6386, 2010; NACE, 2016), para obtenção da aderência necessária para ancoragem da tinta.

4.2.2. Obtenção do revestimento de zinco (galvanização)

A seguir, cada uma das etapas do processo de galvanização com zinco é descrita.

4.2.2.1. Desengraxe alcalino

A Figura 17 ilustra o banho de desengraxe alcalino das chapas de aço, que foi realizado através do processo de imersão a quente (a 70 °C), em solução de hidróxido de sódio.

Figura 17 - Corpos de prova ao serem imersos no banho desengraxante.



No banho apresentado na Figura 17, as peças permaneceram imersas por cerca de 5 minutos. O objetivo deste processo foi a remoção de contaminantes, como graxas e óleos sobre a superfície metálica do corpo de prova.

4.2.2.2. Lavagem em água

Após a etapa do banho de desengraxe, os corpos de prova foram imersos em um tanque com água, à temperatura ambiente (25 °C), para a remoção de toda a substância alcalina, evitando, assim, a contaminação do banho subsequente.

4.2.2.3. Decapagem Ácida

A Figura 18 mostra a imersão dos corpos de prova na etapa de decapagem ácida, em que estas peças foram imersas em ácido clorídrico (HCl) com inibidores de corrosão, à temperatura ambiente.

Figura 18 - Corpos de prova a serem imersos no banho de decapagem ácida.



Na decapagem ácida estas peças permaneceram imersas por cerca de 3 minutos. Esta etapa buscou a remoção de óxidos e demais produtos de corrosão presentes na superfície do substrato.

4.2.2.4. Lavagem em água

Da mesma maneira que no desengraxe alcalino, as peças após o processo de decapagem ácida foram lavadas em água, para a remoção do ácido da superfície do metal. Além de evitar a contaminação do banho subsequente, esta lavagem é necessária para impedir a degradação do metal por meio do ataque ácido.

4.2.2.5. Fluxagem

Os corpos de prova foram submetidos a um banho composto por sal de cloretos duplos de zinco e amônio, à temperatura de 65 °C e tempo de imersão de 2 minutos.

A fluxagem foi realizada para a preparação da superfície metálica, proporcionando, assim, o molhamento da peça pelo zinco fundido no processo de zincagem, ou seja, para promover a adesão do zinco sobre a superfície metálica.

4.2.2.6. Zincagem

Os corpos de prova foram imersos no banho de zinco fundido, a uma temperatura de 450 °C, por cerca de 3 minutos.

Antes das chapas serem retiradas do tanque de zinco fundido, conforme ilustrado na Figura 19, os resíduos sobre a superfície do banho de zinco foram removidos para evitar a contaminação nos corpos de prova zincados. Estes resíduos são conhecidos como “cinza de zinco” ou “terra de zinco” e se formam na superfície do banho pela oxidação do zinco e reações do zinco com ferro (NOWICKA-NOWAK et al., 2018; PARANHOS, 2010).

Figura 19 - Remoção de resíduos formados sobre a superfície do banho de zinco fundido.



Após a remoção dos resíduos, conforme apresentado na Figura 20, as chapas zincadas foram removidas do tanque de zinco fundido.

Figura 20 - Corpos de prova sendo retirados do tanque de zinco fundido.



4.2.3. Caracterização microestrutural e química do revestimento de zinco do aço galvanizado

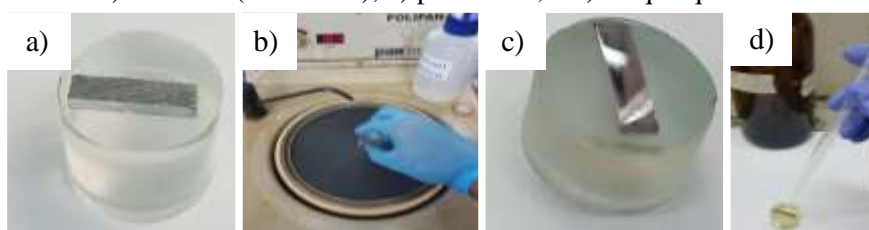
As análises por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (MEV/EDS) foram realizadas para identificação das fases intermetálicas e verificação dos elementos presentes na superfície do aço zincado. Para a realização destas análises a preparação metalográfica da amostra foi executada, na seguinte sequência: corte, polimento, embutimento, desbaste, polimento e ataque químico.

4.2.3.1. Preparação metalográfica

Para a preparação metalográfica, a peça foi cortada transversalmente para mostrar a camada de zinco sobre o aço, em dimensões de 4 x 20 x 4 mm e polida.

A preparação foi realizada conforme mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Preparação metalográfica da amostra de aço galvanizado após zincagem: a) embutimento; b) desbaste (lixamento); c) polimento; e d) ataque químico.



A peça foi embutida a frio (Figura 21a), utilizando-se uma resina epóxi de polimerização a frio e catalisador da marca *Arotec*, em um molde plástico, e secagem por 24 horas.

O desbaste superficial da amostra (em sua seção transversal) foi realizado, após o embutimento, através do lixamento, com lixas abrasivas de carbeto de silício de granulometrias decrescentes de número 120, 320, 400, 600, 800 até 1200, a seco, para evitar o ataque do zinco. O lixamento (Figura 21b) foi realizado de maneira manual com auxílio de uma máquina politriz da marca *Pantec* e modelo *Polipan-2*, com aspersão de etanol, a 200 rpm.

Em sequência, o polimento da amostra (Figura 21c) foi realizado com auxílio de pastas de diamante, na sequência de granulometria de 6, 3 e 1 μm e panos específicos de polimento da marca *Buehler*. O polimento foi realizado manualmente com o auxílio da mesma politriz utilizada na etapa de lixamento. A rotação foi fixada em 120 rpm para todos os tipos de pasta diamantada.

Para identificação (visualização) dos contornos de grãos e as diferentes fases da microestrutura, o ataque químico da superfície (Figura 21d) foi realizado com uma solução de Nital 2%, pelo método de imersão da amostra por um período de 10 segundos. Logo em seguida, pode ser observada, por microscopia ótica e MEV, a formação dessas camadas intermetálicas formadas.

4.2.3.2. Microscopia ótica

As imagens obtidas por microscopia ótica foram capturadas através de um microscópio ótico *Olympus BX60M* provido de câmera digital *Moticam 1000*, controlada pelo *software Motion Plus 2.0*.

4.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS)

O equipamento utilizado foi da marca *Tescan Vega3*, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), com canhão de elétrons de catodo de tungstênio, operando a uma voltagem de aceleração de 10 kV.

4.2.4. Caracterização dos aditivos para incorporação à tinta

Para a verificação da morfologia e distribuição de tamanho das partículas dos aditivos, antes de serem incorporados à tinta, foram obtidas micrografias por MEV e análise granulométrica por difração a laser.

Após os resultados obtidos na análise granulométrica, os aditivos foram peneirados e verificada novamente a distribuição de tamanho das partículas, a fim de obter fração com tamanho de partículas menores que 25 μm .

4.2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As partículas dos aditivos foram dispersas em uma solução aquosa de etanol, secas e colocadas em fitas de carbono fixadas a um *stub* para análise no MEV. O equipamento utilizado foi da marca *Tescan*, modelo *Vega3*, operando a uma voltagem de aceleração de 10 kV. Sendo obtida as imagens de elétrons secundários utilizando um catodo de filamento de tungstênio. Os aditivos utilizados foram carbonato de lítio, hidróxido de lítio e carbonato de lítio + nitrato de cério III.

4.2.4.2. Análise granulométrica por difração a laser

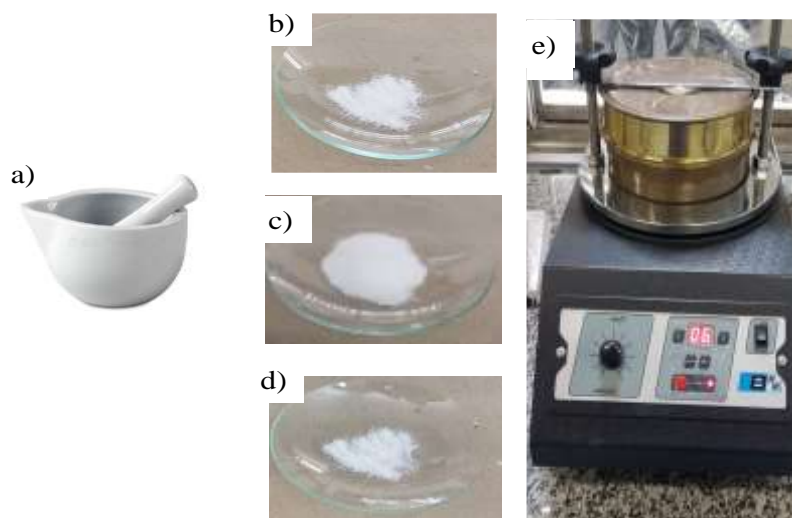
A análise de granulometria foi realizada através da técnica de difração de raios *laser* no equipamento modelo *Mastersizer 3000E* da *Malvern*, acoplado com uma unidade dispersora de líquidos *Hydro EV*. A amostra foi dispersa em um béquer de 600 ml contendo etanol, sob uma agitação 2200 rpm e uma frequência de 10 kHz. As medidas foram realizadas na configuração de distribuição numérica - Dn (%).

4.2.5. Preparo dos aditivos

Após os resultados obtidos no MEV e da análise granulométrica por difração a *laser*, foram identificados tamanhos de partículas maiores que 25 μm . Assim, esta etapa de peneiramento foi adicionada ao processo. Em seus estudos de adição de carbonato de lítio em pintura de ligas de alumínio, Visser et al. (2016a) citam que o tamanho de partícula do inibidor deve ser menor que 25 μm .

Antes do processo de peneiramento, foi utilizado um almofariz e pistilo com objetivo de triturar as partículas maiores, a fim de auxiliar no processo de peneiramento e obter menores tamanhos de partículas para o carbonato de lítio (CL), hidróxido de lítio (HL) e para a mistura carbonato de lítio e nitrato de cério III (CL+NC3). Para o peneiramento, um agitador de peneiras da marca *Bertel*, uma peneira de abertura da malha de 20 μm e fundo foram utilizados, com tempo de vibração por 10 minutos, conforme Figura 22.

Figura 22 - Preparação dos aditivos: a) almofariz e pistilo utilizados; b) CL; c) HL; e d) CL+NC3 após trituração com pistilo; e) peneira vibratória utilizada.



4.2.6. Preparação das tintas e aditivação dos sais de lítio e cério

Dois tipos de tinta foram utilizados neste trabalho: uma primeira de aderência (*primer*) e outra de acabamento. O critério para escolha das tintas levou em consideração as tintas que são mais utilizadas no mercado para aplicação sobre aço galvanizado (AKZO NOBEL, 2007).

Para o revestimento orgânico utilizado na primeira camada (*primer*), a preparação do sistema epóxi foi realizada de acordo com a recomendação do fabricante (AKZO NOBEL, 2007): 17 partes do componente “A” foram misturadas a uma parte do componente “B”. Na tinta utilizada para a segunda camada, como acabamento, a preparação do sistema poliuretano também foi realizada conforme as recomendações do fabricante: 6 (seis) partes do componente “A” foram misturadas a 1 (uma) parte do componente “B”. As duas tintas utilizadas são fabricadas pela Akzo Nobel.

Concentrações de 5% (m/v) dos sistemas aditivados foram incorporados ao componente “A”, em relação à quantidade de sólidos da tinta. Assim, a dispersão dos aditivos na tinta e eficiência na proteção contra oxidação das chapas foi verificada. Para a adição do carbonato de lítio junto com o nitrato de cério III, a proporção de 2,5% (m/v) de cada reagente foi utilizada.

A metodologia utilizada neste trabalho para incorporação dos aditivos à tinta foi realizada conforme procedimento adotado por Visser et al., (2016a) em seus estudos com revestimentos contendo sais lítio aplicados em ligas de alumínio.

O componente “A” da tinta *Interplate* isocianato foi adicionado num béquer de 100 ml com agitação mecânica de 150 rpm. Em seguida, o aditivo foi acrescentado. A mistura foi então agitada durante 20 minutos. Após este período, o componente “B” (agente de cura) foi adicionado, e o conjunto foi agitado por mais 1 minuto. Logo em seguida, a tinta foi deixada por 10 minutos para o tempo de indução, conforme recomendação do fabricante (AKZO NOBEL, 2007). Ainda, segundo o fabricante, a espessura do filme deve ser de 15 μm . Porém, para comparação com os resultados de Visser et al., (2016a), neste trabalho, foi aplicado filme com aproximadamente 50 μm .

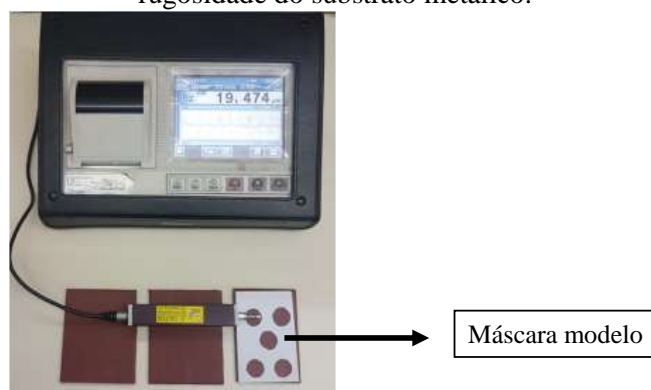
4.2.7. Preparação da superfície do substrato para aplicação de pintura

Neste estudo, foi utilizada esponja do lado abrasivo (lado verde), da marca *Scotch-Brite* como método de tratamento superficial para remoção de impurezas e contaminantes, (FERRARI, 2006) e lixa de carbetto de silício de granulometria de 80 μm a fim de obter o perfil de rugosidade necessário para posterior aplicação de pintura (AKZO NOBEL, 2007).

Ferrari (2006) relatou que, através do emprego de uma esponja abrasiva para tratamento superficial do aço galvanizado, é possível a obtenção de uma superfície livre de contaminantes abrasivos, quando comparado ao método de jateamento leve, e também por não promover a perda significativa de espessura do revestimento de zinco. Assim, os corpos de prova foram lavados com água deionizada a 60 °C, posteriormente, com auxílio da esponja, foram realizados movimentos circulares por toda superfície do substrato. Em seguida, as chapas foram secas com ar quente e o desengraxante/solvente (GTA 487) da marca *International/Akzo Nobel* (também utilizado neste estudo como diluente das tintas) foi aplicado. Após a evaporação deste solvente, foi utilizada a lixa de carbetto de silício de granulometria 80, de forma leve, e, posteriormente, foi feita a aplicação do *primer*.

Após o tratamento superficial do substrato, o perfil de rugosidade dos corpos de prova foi determinado, através de um rugosímetro digital da marca *Mitutoyo* SJ 310 na configuração (Rz). Para representatividade das medidas da amostra, uma máscara modelo contendo cinco pontos de amostragem foi utilizada, conforme Figura 23. O valor médio das cinco medidas feitas foi calculado bem como o respectivo desvio padrão.

Figura 23 - Rugosímetro digital e máscara modelo que foram utilizados para medir os perfis de rugosidade do substrato metálico.



4.2.8. Aplicação da tinta no substrato de aço galvanizado

A aplicação da tinta foi realizada com uso de uma trincha de largura de uma polegada. Foram pintadas chapas com tinta sem adição dos aditivos (referência sem aditivos) para o sistema contendo apenas uma camada de tinta e (referência 2C sem aditivos) para o sistema contendo duas camadas de tintas; e tinta dopada com adição de: sais de lítio (carbonato e hidróxido de lítio) e também pela mistura de carbonato de lítio e nitrato de cério III.

A nomenclatura usada para as amostras está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura utilizada para identificação de cada sistema.

Sigla	Descrição
Branco	Referência (sem aditivos)
Branco	Referência 2C (sem aditivos)
CL	Carbonato de Lítio
HL	Hidróxido de Lítio
CL+NC3	Carbonato de Lítio + Nitrato de Cério (III)

Cada sistema apresentado na Tabela 1 foi estudado com aplicação de uma e duas camadas de tinta. A aplicação da tinta foi realizada com auxílio de uma trincha de uma

polegada, realizando movimentos cruzados, com tempo de secagem entre demãos de 24 horas. A aplicação de apenas uma demão foi realizada para a verificação do comportamento e eficiência dos inibidores (CL, HL e CL+NC3), quando lixiviados com as técnicas eletroquímicas de EIE e SVET, espectroscopia Raman, difratometria de raios-X (DRX) e MEV. Já as amostras com duas camadas de tintas foram estudadas para a observação do sistema quando aplicado comercialmente, submetidos aos ensaios eletroquímicos (EIE) e ensaios acelerados em câmara de névoa salina (SSC).

Quando incorporados à tinta, os aditivos (CL, HL e CL+NC3) foram inseridos apenas na primeira camada de epóxi-isocianato (*primer*), de cor vermelha. Na aplicação de duas camadas, além do *primer* aditivado, as chapas receberam a tinta poliuretano de acabamento, de cor cinza.

4.2.8.1. Medição de espessura de camada úmida e camada seca de tinta

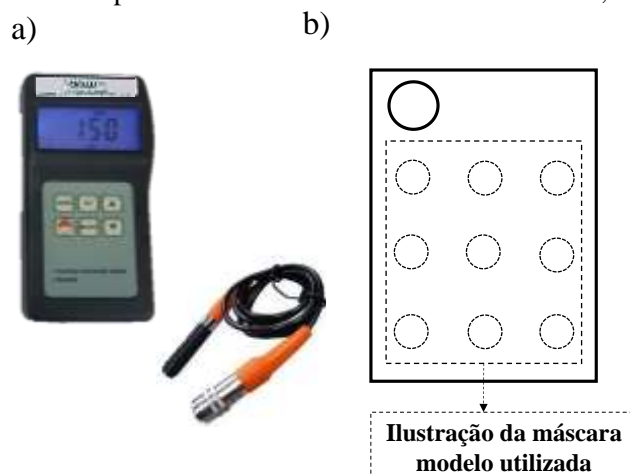
A espessura de uma demão de camada de tinta seca obtida foi cerca de 50 μm . As espessuras das camadas de tinta úmida foram medidas com um medidor de camada úmida tipo pente da marca *Medtec*, apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Medidor de camada úmida do tipo pente da marca *Medtec*, de modelo MED-360.



As medidas de espessura de camada seca foram realizadas com um medidor de espessura por atenuação do campo magnético, para substrato ferroso da marca *Medtec*, de modelo CM-8829 (Figura 25a), e em todas as chapas foi utilizada uma máscara contendo 9 posições, vide Figura 25b, para que as médias de espessura das amostras fossem representativas. O período para a cura total do revestimento indicado pelo fabricante foi de 7 dias. Assim, as medidas foram realizadas após dez dias da aplicação da tinta.

Figura 25 - a) Medidor de espessura de camada seca da marca Medtec; e b) Máscara modelo.



4.2.9. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e resistência de polarização (RP) para avaliar a eficiência (ppm) dos aditivos como inibidores de corrosão para zinco

Os ensaios de EIE foram realizados em potencial de circuito aberto (OCP) com a utilização de um potenciostato provido de um analisador de frequências, da marca *Gamry Instruments* modelo *Reference 600™*, controlado pelo *software Gamry Framework*.

O monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) ocorreu por 3 horas e as medidas de EIE e RP foram realizadas para tempos de imersão de 3 horas em solução de NaCl 0,1 mol/L.

4.2.9.1. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica EIE

Para cada sistema (CL), (HL) e (CL+NC3), a célula utilizada nos ensaios continha 30 mL de solução de NaCl e os respectivos aditivos, eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl (sat) e contra eletrodo de Pt cuja área de exposição era de 5 cm². O eletrodo de trabalho foram as chapas de aço galvanizado sem pintura e a área analisada foi delimitada por um tubo de vidro colado com silicone de cura neutra sobre a superfície pintada. A área exposta do eletrodo de trabalho em todos os ensaios foi de 5,31 cm². Os ensaios foram realizados para as concentrações de 40, 100, 150, 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm de (CL), (HL) e de (CL+NC3) em solução 0,1 mol/L de NaCl, a fim de verificar a eficiência dos aditivos como inibidores de corrosão para zinco.

4.2.9.2. Medidas de resistência a polarização – R_p

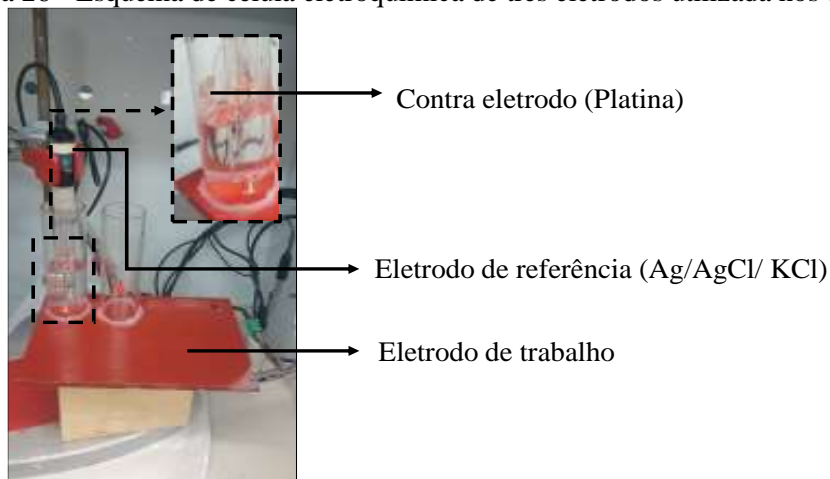
Os eletrodos de trabalho foram as chapas de aço galvanizado sem pintura e a área analisada foi delimitada por um tubo de vidro colado com silicone de cura neutra sobre a superfície pintada. A área exposta do eletrodo de trabalho em todos os ensaios foi de 5,31 cm². A faixa de potenciais varrida para os corpos de prova foi de -0,02 V a 0,02 V, com a velocidade de varredura de 0,167 mV/s; a massa específica considerada para o zinco foi de 7,87 g/cm³, e pendente da reta de Tafel anódica e catódica como sendo 0,12 V/década da escala logarítmica (BATISTA, 2013).

4.2.10. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os corpos de prova pintados

4.2.10.1. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica EIE

Conforme apresentado na Figura 26, a célula utilizada nos ensaios foi a de três eletrodos. Para os ensaios realizados, a célula continha 30 mL de solução de NaCl 0,1 mol/L, eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl (sat) e contra eletrodo de Pt cuja área exposta foi de 10 cm². Os eletrodos de trabalho foram as chapas de aço galvanizado pintadas e a área analisada era delimitada por um tubo de vidro colado com silicone de cura neutra sobre a superfície pintada (Figura 26). A área exposta do eletrodo de trabalho em todos os ensaios foi de 5,31 cm².

Figura 26 - Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios.



O monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) ocorreu por 3 horas e as medidas de EIE foram realizadas com amplitude de perturbação de potencial de 10 mV rms e 10 medidas por década logarítmica de frequência. As medidas de EIE foram realizadas para tempos de imersão de 3, 6, 9, 12 e 24 horas em solução de NaCl 0,1 mol/L, nas seguintes condições, para cada revestimento preparado:

- Chapa pintada sem aditivos, com e sem defeito (Referência_Sem Aditivos);
- Chapa pintada com carbonato de lítio, com e sem defeito (CL);
- Chapa pintada com hidróxido de lítio, com e sem defeito (HL); e
- Chapa pintada com carbonato de lítio + nitrato de cério (III), com e sem defeito (CL+NC3).

Conforme mostrado na Figura 27, os defeitos foram realizados com um mandril de micro broca manual com auxílio de uma mini broca de diâmetro 0,200 mm. Os defeitos foram avaliados e comparados por microscopia ótica para verificação de ter atingido a superfície metálica e se o dano foi reproduzível para as amostras testadas.

Figura 27 - Micro broca manual de diâmetro de 0,200 mm utilizada na realização dos defeitos nos corpos de prova pintadas para medidas de EIE.



As medidas de EIE realizadas nas amostras (SEM DEFEITO) determina o valor de referência na propriedade de proteção por barreira da tinta. As medidas de EIE nos corpos de prova (COM DEFEITO) foram executadas para verificação e comparação da influência dos aditivos quando lixiviados para área do dano provocado. As medidas foram efetuadas em diferentes tempos de imersão para avaliação se a proteção ocorre por tempo longo, ou seja, se a proteção é estável com o tempo. Foram realizadas amplitude de perturbação de potencial de 10 mV rms e 10 medidas por década logarítmica de frequência. A faixa de frequência para os corpos de prova com defeito analisada foi de 10 kHz a 4 mHz, e para os corpos de prova sem defeito, a faixa de frequência foi de 100 kHz a 10 mHz. Neste sistema, sem defeito, devido a

presença do filme orgânico é também devido à distância para que ocorra as transferências de cargas interface solução/filme/metal é aplicado um valor maior de frequência de 100 kHz em comparação ao sistema com defeito, sendo para esses casos de apenas 10 kHz, pois é suficiente para que a leitura seja realizada até ao metal ensaiado, pois para o sistema com defeito, devida as reações de transferências de cargas interface solução/metal está próxima na região do defeito, ou seja, a solução está em contato direto com o metal não é necessário um valor alto de frequência.

4.3. MEDIDA DE VARREDURA POR ELETRODO VIBRATÓRIO (SVET)

As medidas de densidade de corrente iônica foram realizadas em um equipamento da marca *Applicable Electronics*, controlado pelo *software* ASET. A sonda se encontrava a 100 μm de altura acima da superfície do metal e o eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 0,01 mol/L. A frequência de vibração do eletrodo foi de 124 Hz no eixo z. As medidas de SVET foram obtidas após 2, 13, 15 e 24 horas de imersão para os corpos de prova sem aditivos e com aditivos, no sistema contendo apenas uma camada de tinta, a fim de verificar o mecanismo de lixiviação de íons de lítio e os produtos de corrosão formados.

As chapas destinadas ao ensaio de SVET foram cortadas nas dimensões 15 x 15 mm, as bordas foram lixadas com lixa de granulometria 120 μm para remoção de rebarbas e protegidas com cera de abelha. Antes das amostras serem imersas no eletrólito, um defeito na superfície da amostra pintada foi feito, com auxílio de um estilete, com um corte de aproximadamente 3 mm de comprimento. Antes de ser imerso no eletrólito, o corpo de prova com o defeito era visualizado em microscópio ótico para verificar se o substrato metálico havia sido atingido.

4.4. ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) DOS PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS NOS DEFEITOS PROVOCADOS NOS REVESTIMENTOS

A espécies formadas nos produtos de corrosão na área do defeito foram analisadas por DRX após os ensaios eletroquímicos de EIE. O equipamento utilizado foi da marca *Rigaku*, modelo *MiniFlex* com radiação incidente do alvo CuK α e equipado com monocromador de grafita e filtro de níquel. O *software* de tratamento dos dados utilizado foi o PDXL2. Foram obtidos, como resposta, difratogramas contendo picos de difração característicos para os produtos formados. A varredura de $2\theta^\circ$ foi de 20 a 80° , com variação de $0,02^\circ$ e velocidade de

2°/min. As análises foram realizadas diretamente sobre os corpos de prova extraídos das chapas (2 cm x 2 cm) das diferentes amostras após os ensaios eletroquímicos de EIE, como a amostra referência (sem aditivo) e os sistemas aditivados. As amostras foram revestidas com uma fita inerte e incolor sobre sua superfície na região em que se deseja analisar e posteriormente, foram cortadas com auxílio de um arco-serra manual, com períodos de paradas, ou seja, para que a temperatura durante o corte não influencie na microestrutura do aço e, por consequência, nas medidas de EIE e DRX.

4.5. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN COM MAPEAMENTO DE COMPOSIÇÃO

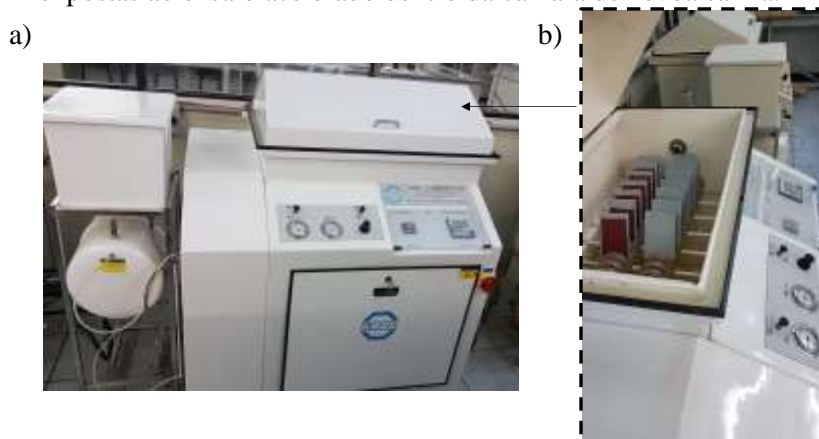
Para obtenção das imagens em microscópio confocal provido de espectrômetro *Raman*, foi utilizado um equipamento da marca *Witec*, UHTS 300. As mesmas amostras que foram analisadas nos ensaios eletroquímicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram analisadas com esta técnica, a fim de corroborar os resultados observados no ensaio de EIE, promovidos pelo mecanismo de lixiviação dos sais de lítio e cério.

Inicialmente, as imagens dos locais do defeito foram capturadas com o microscópio confocal, utilizando lentes de aumento de 10x e 50x. Após a captura da imagem, varreduras com laser 532 nm e potência de 50 mW foram realizadas para obtenção dos espectros *Raman* em uma área da região do defeito. Os diferentes espectros encontrados na área analisada foram separados e atribuídos a cores diferentes para cada composto analisado na área do defeito, através do *software* do equipamento. A imagem formada foi sobreposta a imagem original, permitindo a identificação dos diferentes tipos de compostos formados na superfície do defeito.

4.6. ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA (SSC)

Os ensaios foram realizados em um equipamento da Bass Equipamentos Ltda., modelo CCGS_STD-01/2017 (Figura 28), de acordo com a norma ASTM B 117 (2019). As bordas das chapas foram protegidas com tinta epóxi de cor cinza. Com o auxílio de um estilete, foi realizado um corte vertical de 10 cm na região central de cada chapa. Após o corte, as chapas foram colocadas na câmara de névoa salina por até 720 horas de exposição.

Figura 28 – a) Equipamento utilizado para os ensaios acelerados em câmara de névoa salina; b) chapas expostas ao ensaio acelerado dentro da câmara de névoa salina.



4.6.1. Avaliação e classificação do grau de corrosão

Para a avaliação do grau de corrosão, foi realizado tratamento de imagem utilizando o *software* IMAGE J. Após o destacamento da tinta, as imagens foram obtidas por escaneamento das chapas com resolução de 300 dpi em um *scanner* da marca HP Laser M1522n de luz refletida.

4.7. AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DOS SISTEMAS PINTADOS PELO MÉTODO DE *PULL OFF*

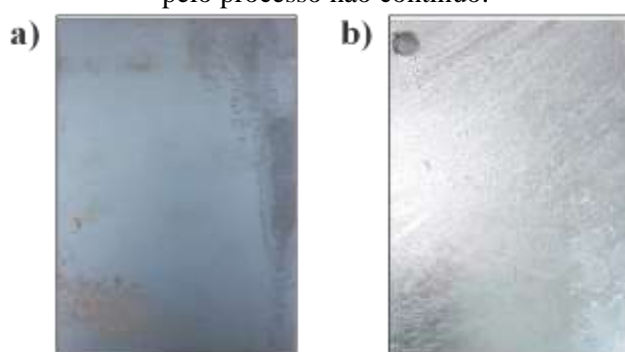
A avaliação da aderência dos sistemas de pintura foi realizada através do ensaio de aderência por tração, conhecido como *pull-off test*, seguindo os preceitos da ABNT 15877 (2020), por meio do equipamento PATTI, modelo *Quantum series*, que conta com um sistema pneumático para a aplicação de tensão axial de tração. O pistão utilizado foi o F – 8 e os pinos empregados possuíam diâmetro de 0,5 polegada. Utilizou-se adesivo de fixação de base epóxi bicomponente da marca JB *Weld*. Além dos valores da tensão de ruptura, em MPa, também foi avaliada a natureza da “falha de aderência”, conforme descrito na Figura 16, considerando-se um esquema de pintura com duas demãos de tintas: B e C. Os testes foram realizados em triplicata, antes e após o ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ASPECTO DO REVESTIMENTO DE ZINCO POR IMERSÃO À QUENTE (GALVANIZAÇÃO)

A Figura 29 mostra o aspecto das chapas antes e após o processo de galvanização.

Figura 29 - Aspecto da chapa (a) antes e (b) após o processo de galvanização por imersão à quente pelo processo não contínuo.



Na Figura 29b, após o processo de zincagem por imersão a quente em processo não contínuo, o corpo de prova apresentou uma tonalidade mais clara e brilhante, características estas do revestimento de zinco, quando comparado com o da chapa de aço carbono, Figura 29a.

As espessuras do revestimento de zinco dos corpos de prova galvanizados são apresentadas na Tabela 2. Nessa tabela são apresentadas as medidas apenas de seis chapas escolhidas aleatoriamente, e que representam o total de 38 chapas galvanizadas.

Tabela 2 – Medidas de espessuras do revestimento de zinco.

Medidas de espessura da camada de zinco - (μm)						
Chapas	01	02	03	04	05	06
Medidas de espessuras	79	82	77	84	74	83
	80	84	85	80	75	83
	81	86	80	81	80	87
	78	78	82	78	82	88
	82	80	79	79	79	80
	80	80	81	86	85	81
Média	80	82	80	81	79	83
Desvio Padrão	± 1	± 3	± 3	± 3	± 4	± 3

Observa-se na Tabela 2, que a média das espessuras do revestimento de zinco dos corpos de prova galvanizados ficaram com cerca de 80 μm e com pouca variação em torno desse valor.

5.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DO AÇO GALVANIZADO

A morfologia da seção transversal do revestimento formado, após a galvanização, foi observada por microscopia ótica (Figura 30) e MEV/EDS (Figura 31e Figura 32), após a preparação metalográfica de acordo com a (ASTM E3.34776, 2017).

Figura 30 - Imagens obtidas por microscópio ótico: Micrografia da seção transversal do revestimento de zinco. Ataque com Nital 2%.

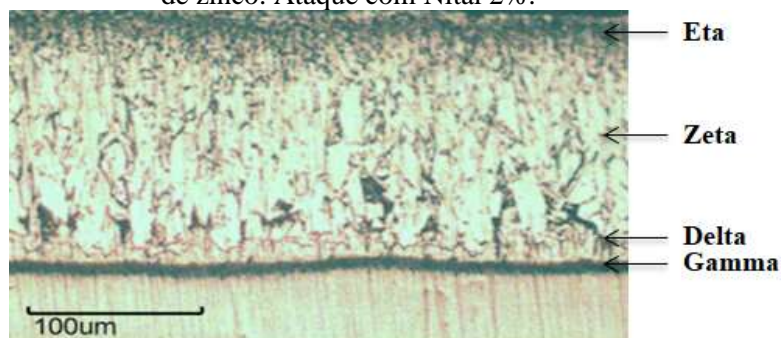
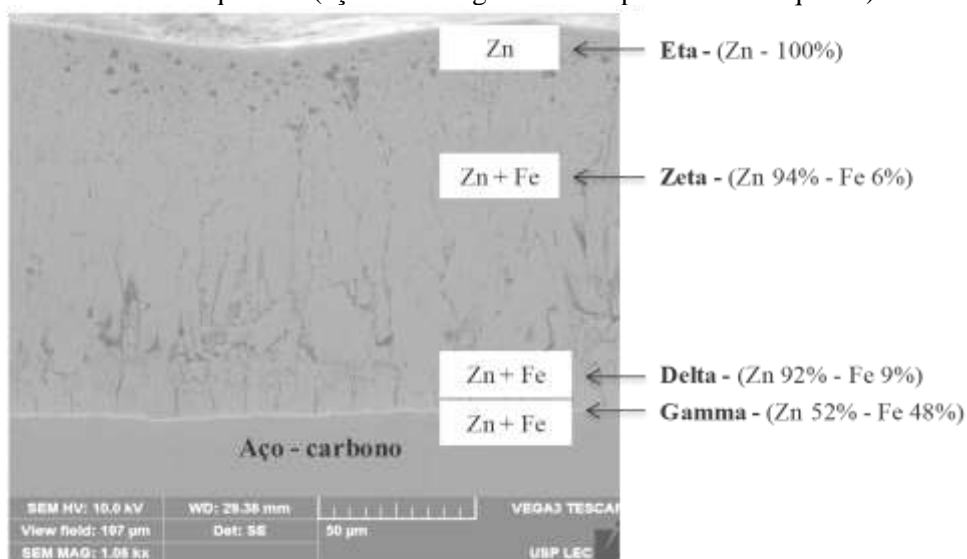


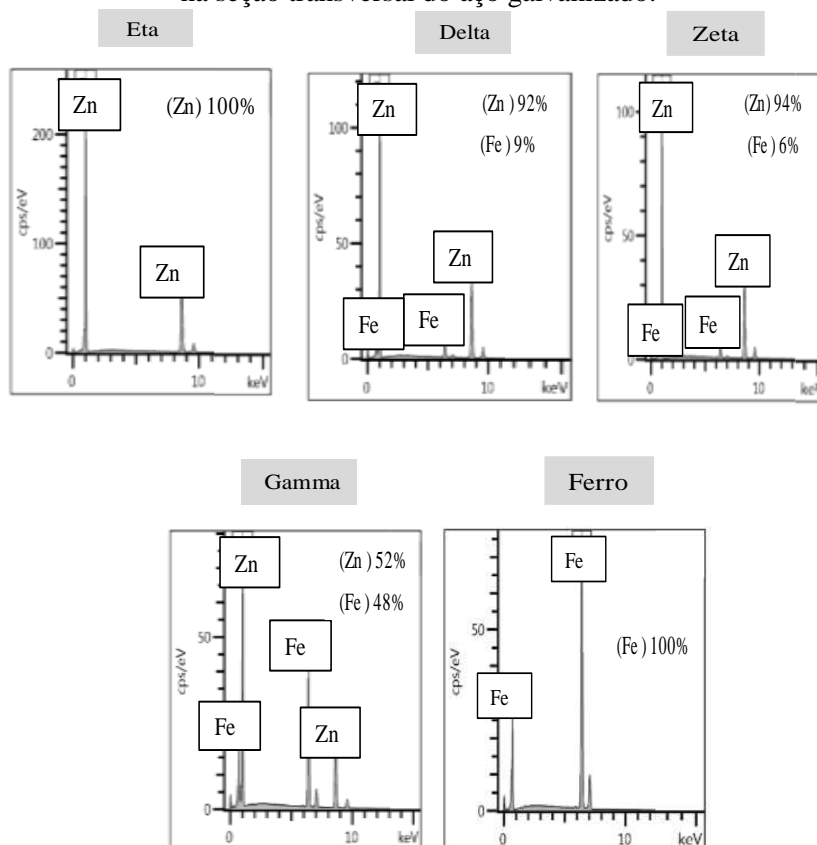
Figura 31 - Imagem obtida por MEV da seção transversal do revestimento de zinco obtido por imersão a quente - (aço carbono galvanizado por imersão a quente).



As Figura 30 e Figura 31 apresentam o aspecto típico de morfologia da secção transversal do revestimento de zinco, mostrando as camadas intermetálicas da liga Fe-Zn com espessura de camada de zinco com cerca de 100 μm . Pode-se verificar que os valores de espessura da camada de zinco obtidos com a técnica de sonda da (Medtec) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são diferentes, e a causa deve estar em problemas na calibração do medidor MedTec que utiliza a atenuação do campo magnético., sendo que o valor medido no MEV é o valor real obtido. Através das imagens obtidas por microscopia ótica e MEV e análise por EDS foi possível a visualização de cada fase (gama γ , delta δ , zeta ζ e eta η) intermetálica (ferro-zinco) e suas possíveis composições (SARKAR et al., 2018).

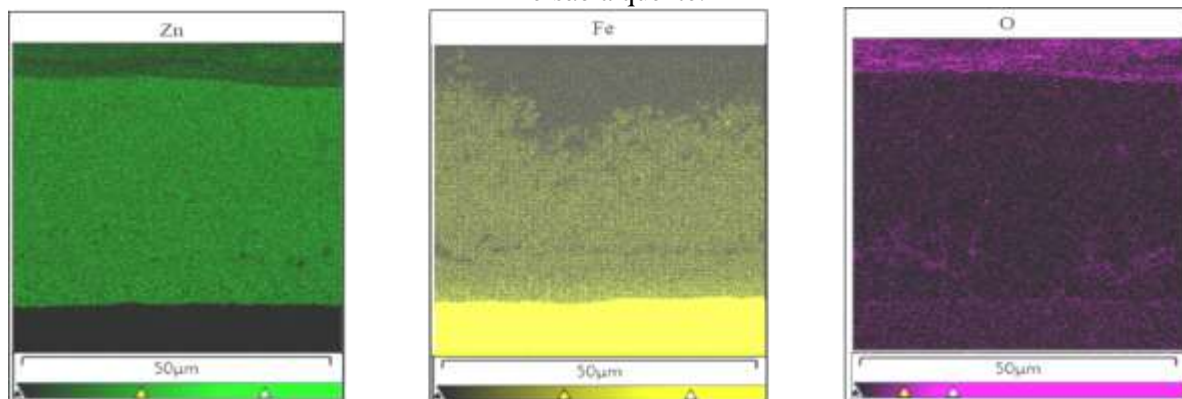
Em conjunto com a Figura 31, a Figura 32 mostra um revestimento composto por três camadas intermediárias de liga zinco-ferro e uma camada externa de zinco puro, ainda, foi possível a obtenção de porcentagens relativas dos elementos presentes, por EDS, da fase gama, γ (48% de Fe - 52% de Zn); delta, δ (9% de Fe – 92% de Zn), zeta, ζ (6% de Fe – 94% de Zn); e eta, η (100% de Zn).

Figura 32 - Pontos de identificação (ID) analisados por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) na seção transversal do aço galvanizado.



O mapeamento dos elementos presentes em cada camada foi realizado por meio do MEV/EDS por regiões, conforme Figura 33.

Figura 33 - Mapeamento por MEV/EDS dos elementos presentes nas camadas do aço galvanizado por imersão a quente.



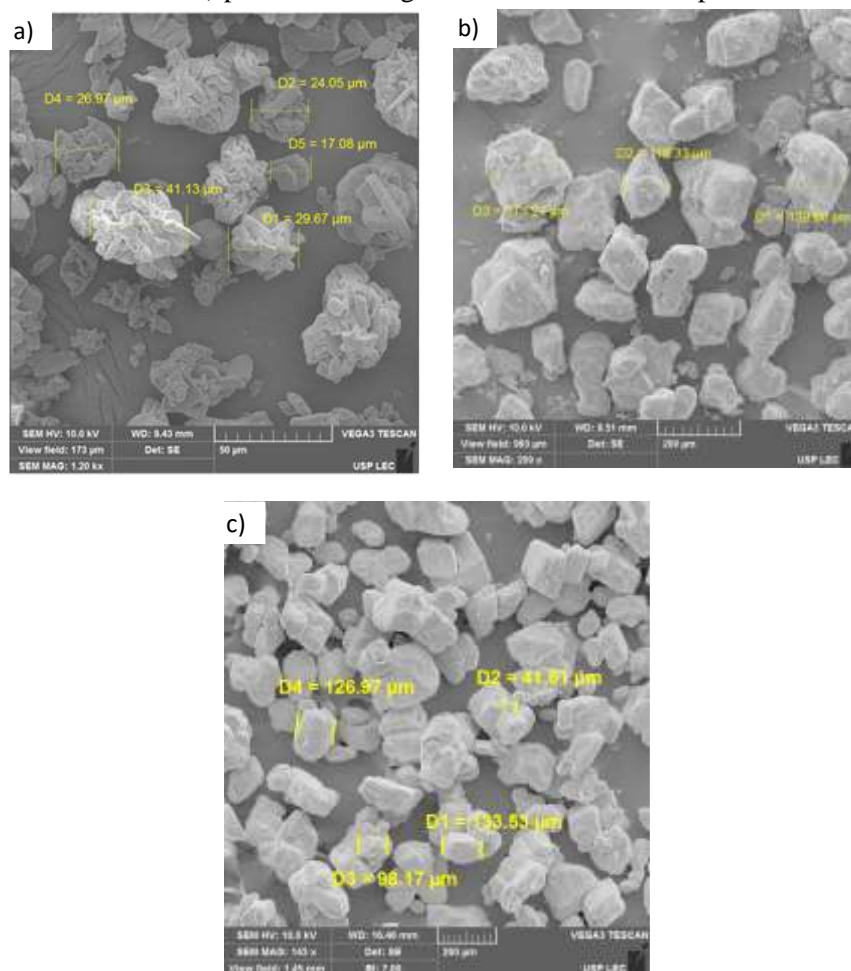
Os mapeamentos dos elementos Zn e Fe são apresentados na Figura 33. O oxigênio também foi constatado, e pode estar relacionado com a formação de óxidos/hidróxidos de zinco na superfície do corpo de prova analisado, após exposição ao meio ambiente (QIAO et al., 2019).

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS PARA INCORPORAÇÃO À TINTA

5.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 34 mostra os sistemas: a) CL; b) HL e c) CL+NC3 conforme adquirido, antes da trituração e peneiramento, e da aplicação da tinta.

Figura 34 - Imagens obtidas por MEV: a) morfologia do CL; b) HL; e c) do CL+NC3 em (1% dos aditivos em etanol) para analisar a granulometria e antes do peneiramento.

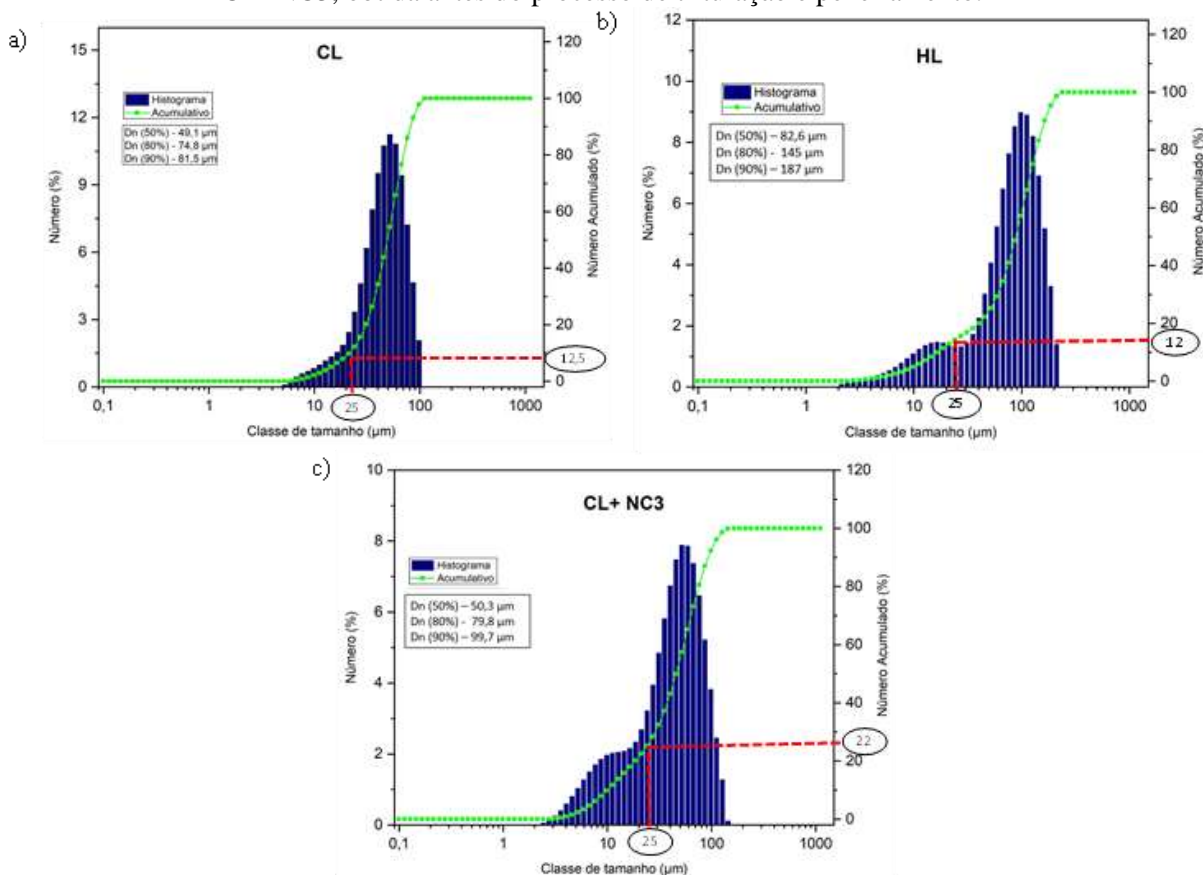


Na Figura 34 verifica-se que as partículas dos aditivos apresentaram morfologia e granulometria heterogêneas, e se encontravam aglomeradas com tamanho de aglomerados de partículas da ordem de 40-130 μm .

5.3.2. Distribuição de tamanhos das partículas (análise granulométrica) dos aditivos por difração a laser na forma como recebidos, antes de peneirar

A análise granulométrica dos aditivos, antes da trituração no almofariz/pistilo e peneiramento, é apresentada na Figura 35.

Figura 35 – Distribuição de tamanhos (numérica) por difração a laser dos sistemas: a) CL; b) HL e c) CL+NC3, obtida antes do processo de trituração e peneiramento.



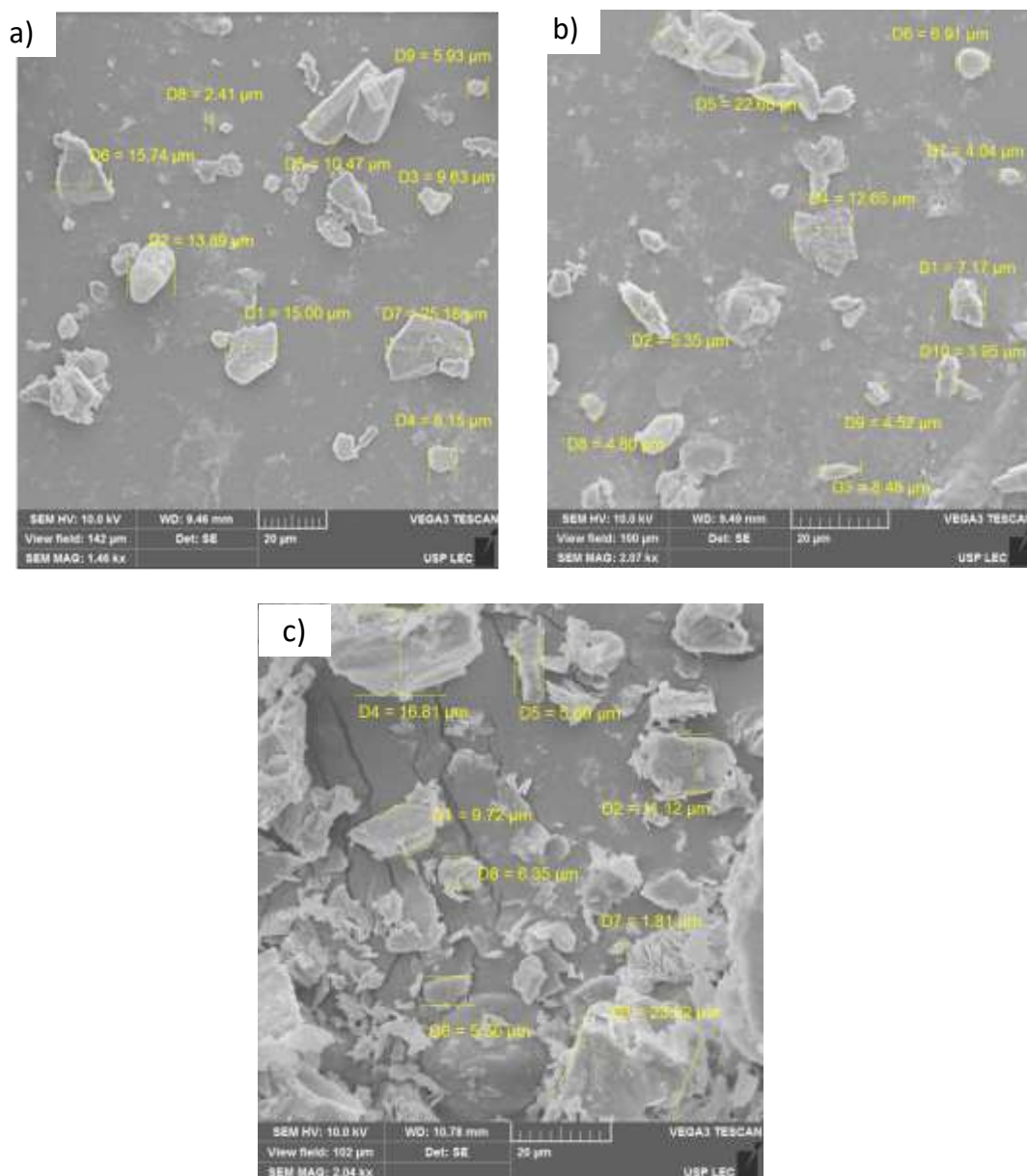
De acordo com a distribuição de tamanhos da Figura 35, respectivamente, para os sistemas a) CL, b) HL e c) CL+NC3 cerca de 12,5; 12 e 22 % das partículas apresentaram diâmetro abaixo de 25 µm. Os valores de Dn 90 para os sistemas a) CL, b) HL e c) CL+NC3 indicam, respectivamente, que 90 % das amostras apresentaram diâmetro equivalente de 81,5; 187 e 99,7 µm. Conforme observado nos resultados do MEV (Figura 34), as partículas dos aditivos se encontravam aglomeradas para todos os sistemas, assim estes aglomerados podem ter sido interpretados como uma única partícula de tamanho superior pelo equipamento de difração a laser (COTTING, 2017).

No entanto, para que o aditivo seja incorporado sem prejudicar as propriedades da tinta, como adesão do *primer*, e o mecanismo de lixiviação do aditivo para área do dano ocorra, o aditivo deve apresentar granulometria menor do que a espessura de tinta seca aplicada, que foi de 50 µm. Portanto, foi realizado o processo de trituração em almofariz/pistilo e peneiramento dos aditivos, afim de obter granulometrias menores que 25µm e assim dispersar o inibidor de forma mais homogênea na tinta.

5.3.3. Preparo dos aditivos por trituração e peneiramento

A Figura 36 mostra os sistemas: a) CL; b) HL e c) CL+NC3 após trituração e peneiramento, para posterior aplicação na tinta.

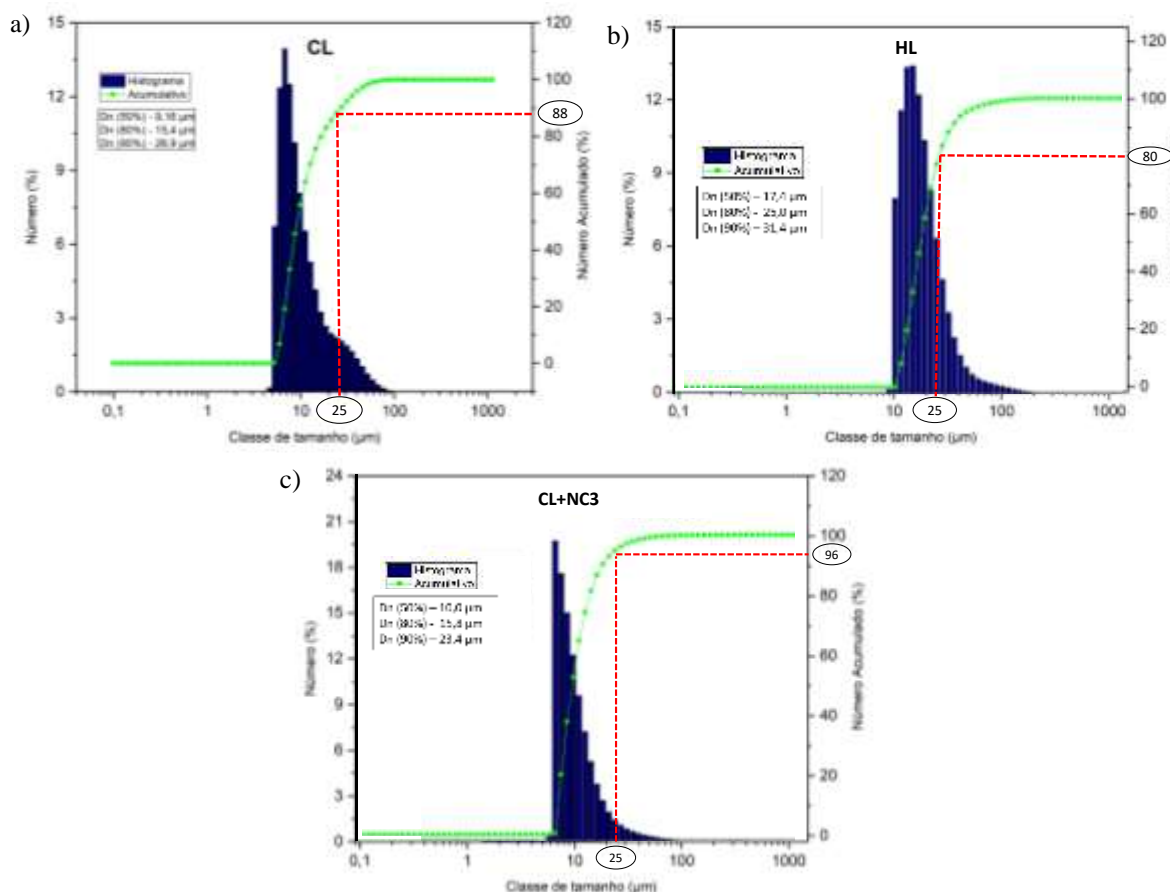
Figura 36 - Imagens obtidas por MEV: a) morfologia do CL; b) HL; e c) do CL+NC3 em (1% dos aditivos em etanol) para analisar as dimensões das partículas após trituração e peneiramento.



Conforme se observa na Figura 36, o processo de trituração e peneiramento foi importante para a diminuição da aglomeração e do tamanho das partículas a serem incorporadas à tinta. As partículas apresentam tamanhos variando entre 10 μm e 30 μm.

A análise granulométrica dos aditivos por difração a laser, após o peneiramento, também foi realizada e o resultado é apresentado na Figura 37.

Figura 37 - Distribuição de tamanhos (numérica) por difração a laser dos sistemas: a) CL; b) HL e c) CL+NC3, obtida após o processo de trituração e peneiramento.

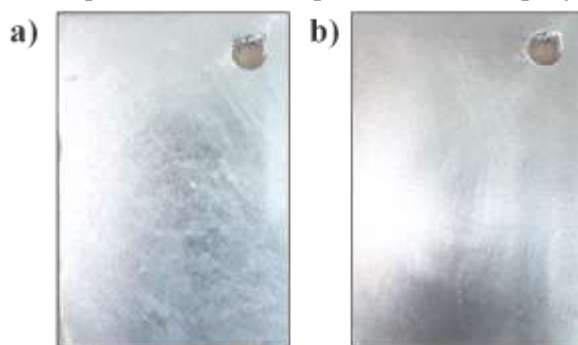


Após o peneiramento, de acordo com a distribuição de tamanhos da Figura 37, respectivamente, para os sistemas a) CL, b) HL e c) CL+NC3 cerca de 88; 80 e 96 % das partículas apresentaram diâmetro abaixo de 25 μm. Os valores de Dn 90 foram, após o peneiramento, para os mesmos sistemas, respectivamente, de 26,9; 31,4 e 23,4 μm. Assim, conforme observado nos resultados do MEV (Figura 36), em relação aos sistemas com o peneiramento, as partículas se encontraram menos aglomeradas com tamanho menor que 25 μm.

5.4. PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO PARA APLICAÇÃO DA PINTURA

A Figura 38 apresenta o aspecto da superfície das chapas antes e após execução do tratamento superficial.

Figura 38 - Aspecto da chapa referente ao tratamento superficial utilizado: a) antes do tratamento superficial; b) após o tratamento superficial com a esponja abrasiva.



As medidas dos perfis de rugosidade foram realizadas antes (Tabela 3a) e após a realização do tratamento superficial (Tabela 3b). Os resultados são apresentados na Tabela 3. Nessa tabela são apresentadas as medidas apenas de seis chapas escolhidas aleatoriamente, e que representam o total de 38 chapas galvanizadas.

Tabela 3 - Medidas de rugosidade superficial dos corpos de prova de aço galvanizado a) antes e b) após o tratamento superficial com a utilização da esponja abrasiva e lixa de carbetto de silício de granulometria de 80 μm .

Rugosidade Superficial - Rz (μm)													
Condição													
a) Antes do tratamento superficial							b) Após tratamento superficial						
Chapas	01	02	03	04	05	06	01	02	03	04	05	06	
Medidas de Rugosidade	12,1	10,4	11,1	14,5	11,0	9,8	14,5	10,6	12,4	13,8	15,4	14,6	
	11,4	4,8	6,7	10,3	9,8	5,7	10,3	12,5	14,1	13,0	14,0	13,9	
	13,5	8,4	5,8	12,6	11,4	8,5	12,6	11,1	13,7	14,5	13,1	12,7	
	7,8	5,6	6,8	6,7	11,9	9,8	10,4	13,4	15,2	15,8	12,4	13,3	
	10,6	7,3	7,9	7,7	13,0	12	12,1	12,7	14,5	14,3	14,8	12,9	
Média	11	7	8	10	11	9	12	12	14	14	14	13	
Desvio Padrão	± 2	± 2	± 2	± 3	± 1	± 2	± 2	± 1	± 2	± 2	± 1	± 1	

O perfil de rugosidade necessário para ancoragem da aderência da tinta é cerca de 1/3 da espessura da película seca (FAZENDA, 2005). Assim, para a espessura adotada de 50 μm , os perfis de rugosidades ficaram próximos aos necessários (cerca de 16,7 μm). Para verificação da aderência da tinta, foram realizados testes de medida de adesão por tensão de tração, método de *pull-off*.

5.5. APLICAÇÃO DA TINTA AO AÇO GALVANIZADO

5.5.1. Medição de espessura de camada seca da tinta aplicada

A Tabela 4 apresenta, para todos os corpos de prova pintados, nove medidas de espessura de camada seca, a espessura média e desvio padrão, em micrômetros. Nessa tabela são apresentadas as medidas apenas de seis chapas escolhidas aleatoriamente, e que representam o total de 38 chapas galvanizadas.

Tabela 4 – Valores de espessura média e desvio padrão de camada de tinta seca, em micrômetros, para o sistema com e sem aditivo na tinta para a) aplicação de uma camada e b) aplicação de duas camadas.

Espessura média de camada de tinta seca (μm)								
Condição								
Chapas	a) Uma camada de tinta				b) Duas camadas de tinta			
	Ref.	CL	HL	CL+NC3	Ref.	CL	HL	CL+NC3
Medidas de espessura	45	58	55	57	96	98	101	95
	63	52	61	63	90	92	86	101
	49	53	47	50	97	93	86	87
	46	56	63	49	98	96	98	103
	43	47	53	55	91	87	97	93
	61	44	45	51	87	84	96	85
	56	60	55	50	92	102	100	95
	37	49	58	50	101	94	95	98
	43	61	62	54	100	101	95	102
Média	49	53	55	53	95	94	95	95
Desvio Padrão	± 8	± 6	± 6	± 5	± 5	± 5	± 5	± 6

As espessuras das camadas de tinta seca com aditivo foram levemente superiores às espessuras dos corpos de prova sem aditivo. Se forem verificados os valores de espessura da camada de zinco com a técnica de sonda da (Medtec) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) estes valores são diferentes, sendo que a técnica de MEV é a que fornece o valor correto.

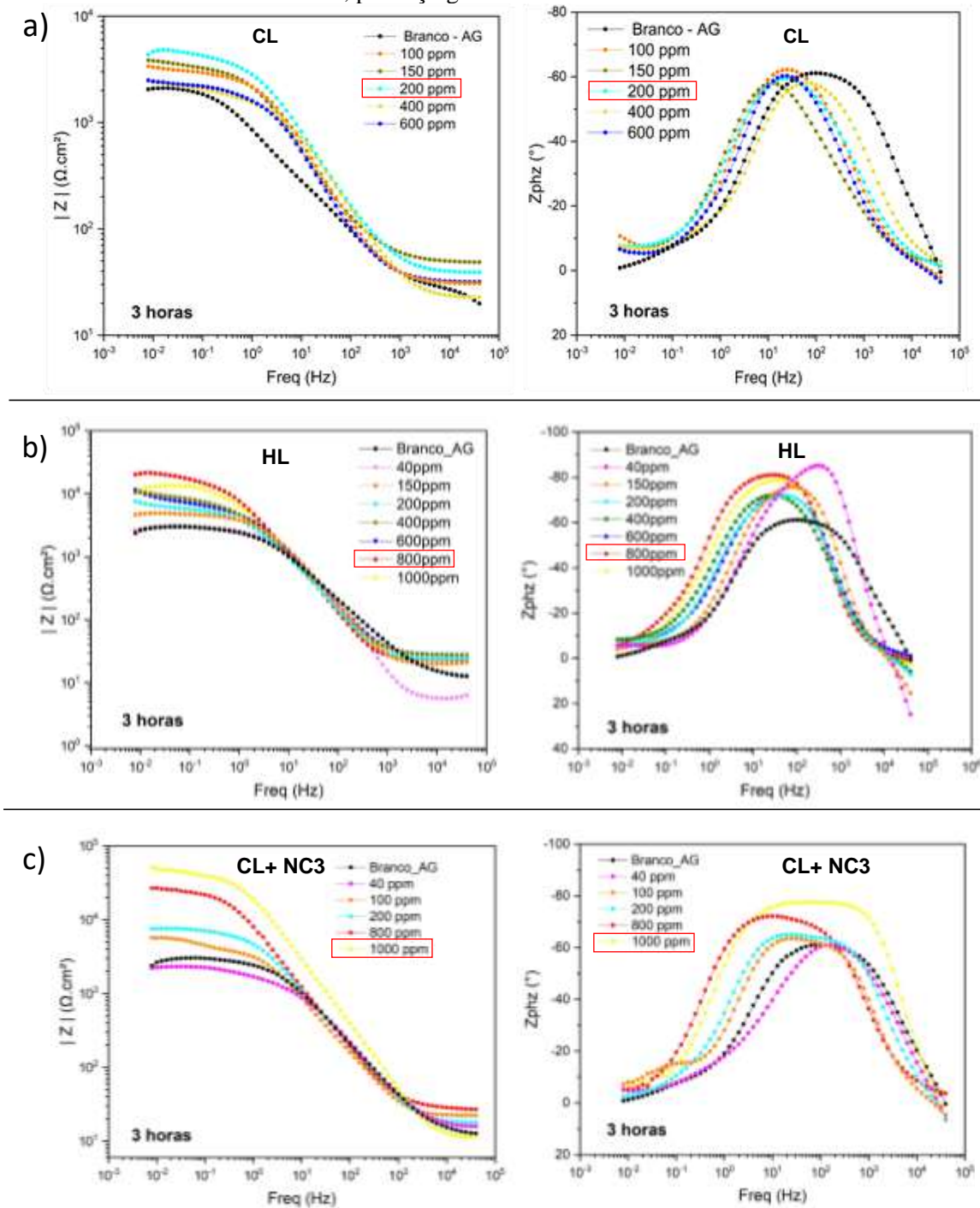
5.6. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

5.6.1. Ensaio de eficiência de inibição do carbonato de lítio presente em diferentes concentrações

Inicialmente, foi avaliada a influência das diferentes concentrações (ppm) dos aditivos na corrosão do aço zincado. Uma solução de 0,1 mol/L de NaCl e concentração dos aditivos CL, HL e CL+NC3 de 40, 100, 150, 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm, em temperatura ambiente, foi testada para o aço galvanizado, sem revestimento. As medidas de EIE foram realizadas após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP), que foi alcançada após 3 horas de imersão.

Na Figura 39, são apresentados os diagramas de *Bode* para todos os sistemas aditivados.

Figura 39 - Diagramas de *Bode* para os sistemas contendo diferentes concentrações de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 (100, 150, 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm) após 3h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L, para aço galvanizado sem revestimento.

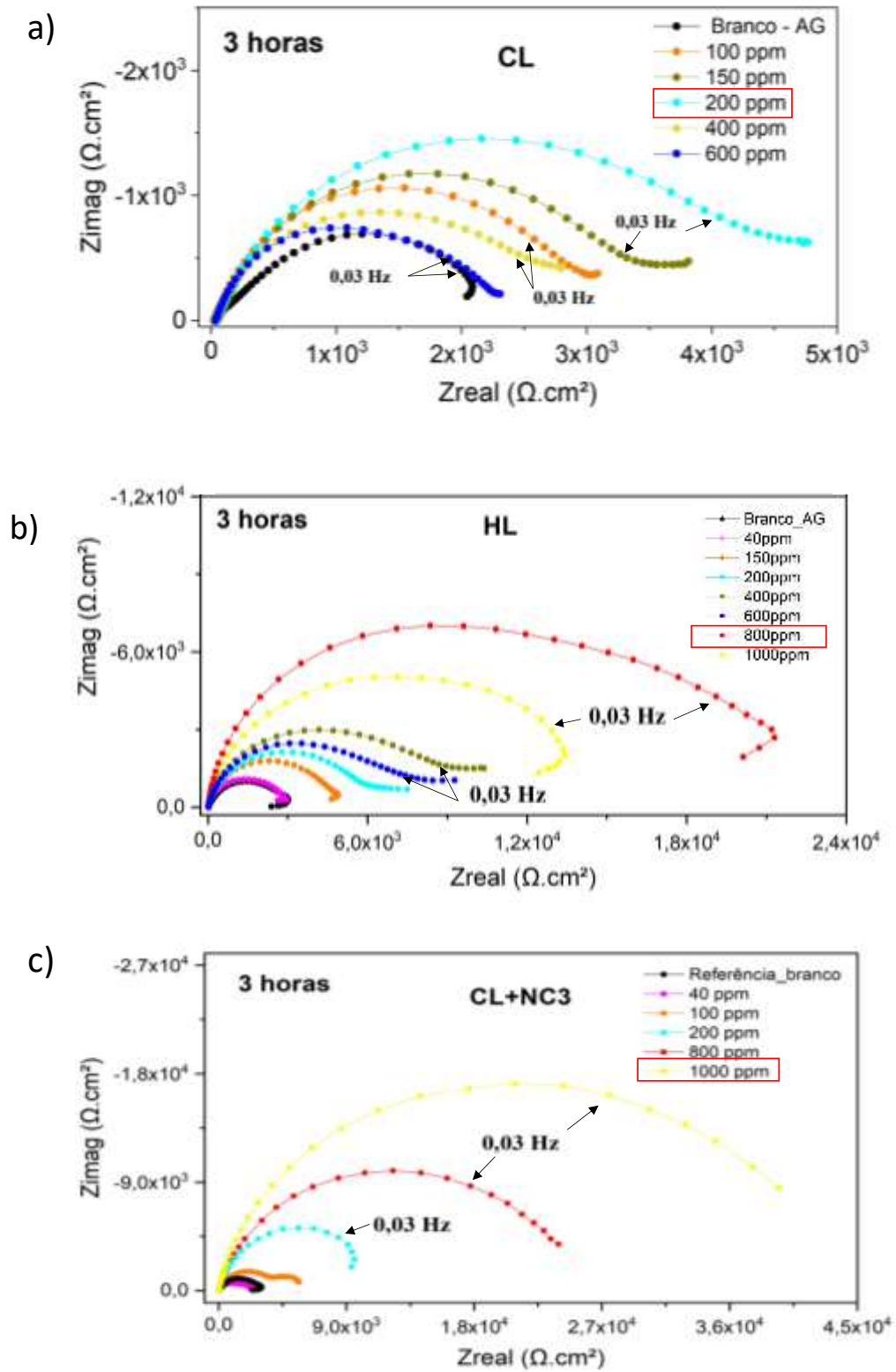


Nos diagramas de *Bode* apresentados na Figura 39, observa-se, na região de baixas frequências, para os sistemas a) com CL, b) HL e c) CL+NC3, respectivamente, módulos de impedância maiores para concentrações de 200; 800 e 1000 ppm para os inibidores, em comparação ao branco (sem inibidor). Isso confirma um efeito protetor devido à presença destes aditivos.

Conforme ocorre o aumento de concentração dos sistemas a) CL e b) HL, respectivamente, a partir de 400 e 1000 ppm o valor do módulo de impedância diminui, mas sempre se obtém valores maiores que o da referência sem inibidor, ocorrendo uma ação efetiva de proteção dos íons lítio no substrato metálico.

Nos diagramas de *Nyquist* (Figura 40), é possível observar para todos os sistemas aditivados, um aumento dos diâmetros dos arcos capacitivos em relação aos arcos obtidos para o metal na ausência do inibidor, porém, nos sistemas de CL e HL não houve uma proporcionalidade direta com a concentração.

Figura 40 - Diagrama de Nyquist para os sistemas contendo diferentes concentrações (ppm) de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 após 3h de imersão em NaCl 0,1 mol/L, para o aço galvanizado sem revestimento.



Nos diagramas de *Nyquist* (Figura 40), após estabilização do sistema com 3 horas de OCP, nos sistemas contendo a) CL e b) HL, observam-se, respectivamente, que os diâmetros dos arcos capacitivos foram maiores nas concentrações de 200 e 800 ppm dos inibidores, sendo estas as concentrações com os melhores resultados constatados.

Kina (2011), através dos estudos de avaliação do comportamento de inibidores de corrosão orgânicos formadores de filme, em um meio aquoso contendo sais e CO₂, também observou, em testes eletroquímicos, que o aumento da concentração de seu inibidor gerou o aumento na eficiência de inibição de corrosão até um determinado valor (25 ppm) nomeado “concentração ótima” do inibidor. A partir desta “concentração ótima” o aumento da concentração deste inibidor diminuiu a eficiência de proteção contra a corrosão.

Já para o sistema contendo CL+NC3 (Figura 40c), observa-se que o diâmetro do arco capacitivo foi maior na concentração 1000 ppm do inibidor, apresentando o melhor resultado constatado em relação ao arco capacitivo obtido para o branco.

Na Tabela 5, os valores de módulo de impedância determinados em um valor de frequência fixa de 30 mHz são apresentados. Nesta frequência foi verificada a melhor estabilidade do sistema, sem dispersão, na resposta do metal nos processos interfaciais metal/eletrólito. Em baixas frequências é que se avalia a resistência à corrosão.

Tabela 5 – Valores de $|Z|$ a 30 mHz, grau de cobertura (Θ) e eficiência de inibição (E_f) para o aço galvanizado em meio de NaCl contendo diferentes concentrações de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 (0,1 mol/L), após 3 h de imersão.

a)	Concentração (ppm)	$ Z $ 30mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Grau de cobertura (Θ)	E_f (%)
	0	2,98E+03	-	-
	100	7,24E+03	0,58	58
	150	1,45E+04	0,79	79
	200	2,18E+04	0,86	86
	400	5,25E+03	0,43	43
	600	4,10E+03	0,27	27
b)	Concentração (ppm)	$ Z $ 30mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Grau de cobertura (Θ)	E_f (%)
	0	2,98E+03	-	-
	150	4,90E+03	0,40	40
	200	6,75E+03	0,56	56
	400	9,31E+03	0,68	68
	600	1,31E+04	0,77	77
	800	2,01E+04	0,85	85
	1000	1,47E+04	0,79	79
c)	Concentração (ppm)	$ Z $ 30mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Grau de cobertura (Θ)	E_f (%)
	0	2,98E+03	-	-
	100	5,34E+03	0,44	44
	200	7,51E+03	0,60	60
	800	2,43E+04	0,87	87
	1000	4,53E+04	0,62	93

Através dos valores evidenciados na Tabela 5, nos sistemas a) CL, b) HL e c) CL+NC3, verifica-se que, o aumento da concentração dos aditivos, respectivamente, até 200, 800 e 1000 ppm, gerou o aumento da eficiência de inibição. Assim, para essas concentrações de inibidores presentes no meio de NaCl 0,1 mol/L, o módulo de impedância a 30 mHz permitiu calcular as eficiências de inibição para cada um dos sistemas de 85; 86 e 93%, que foram os melhores desempenhos encontrados.

A eficiência do inibidor de corrosão e o grau de cobertura foram calculados pelos valores dos módulos de impedância eletroquímica a 30 mHz, conforme Equação 1 e Equação 2, respectivamente.

$$E_f(\%) = \Theta \times 100$$

Equação 1

$$\Theta = \frac{|Z|(\text{inib}) - |Z|(\text{branco})}{|Z|(\text{inib})}$$

Equação 2

Onde:

Θ é o grau de cobertura da superfície do metal conferido pelo inibidor de corrosão ao metal;

$|Z|(\text{inib})$ é o valor do módulo de impedância obtido a 30 mHz referente à concentração de inibidor utilizada;

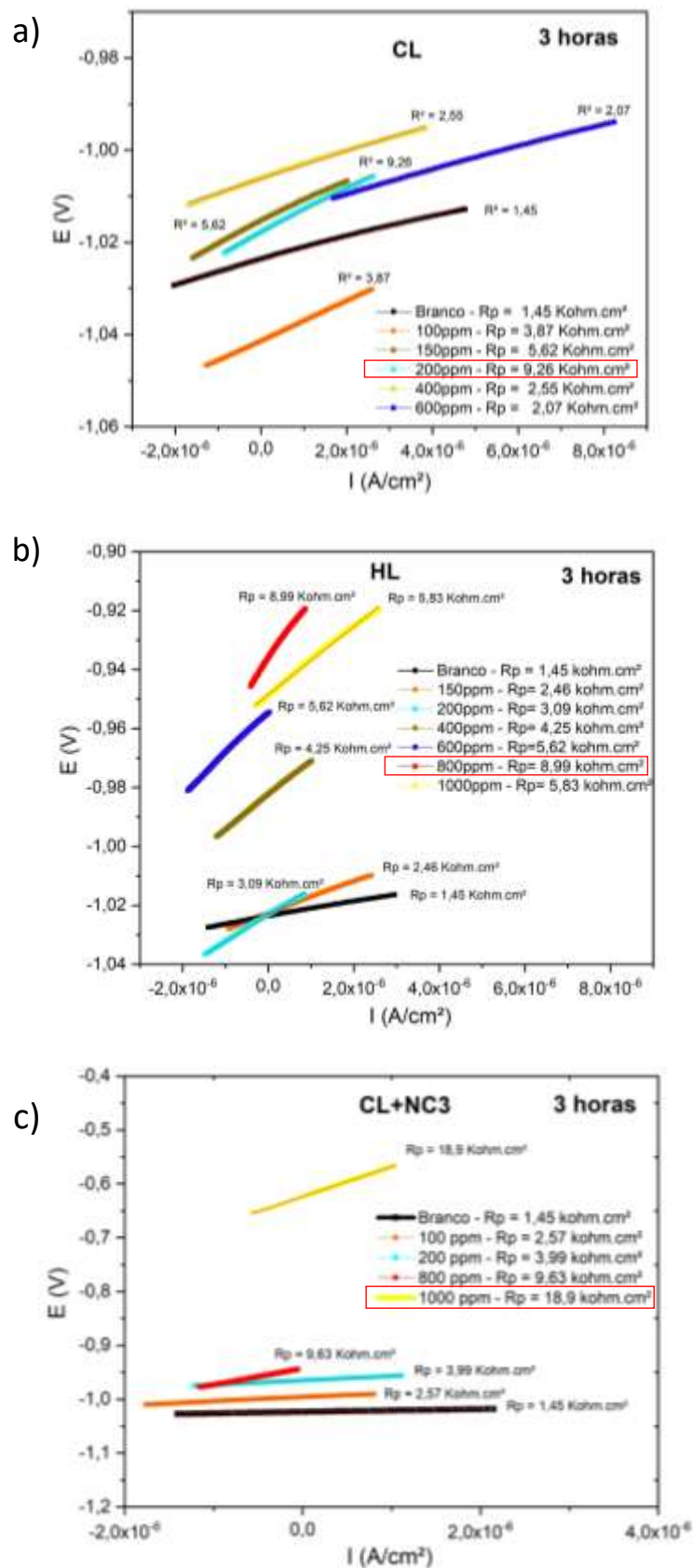
$|Z|(\text{branco})$ é o valor do módulo de impedância obtido a 30 mHz referente ao substrato metálico na ausência de inibidor;

$E_f(\%)$ é a eficiência de inibição da corrosão, do inibidor.

5.6.2. Medidas de resistência de polarização linear – (R_p)

A Figura 41 mostra os valores obtidos nas medidas de resistência à polarização (R_p), após 3 horas de imersão em solução contendo diferentes concentrações de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 em NaCl (0,1 mol/L).

Figura 41 – Medidas de resistência de polarização linear (R_p) para diferentes concentrações (ppm) de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 em NaCl (0,1 mol/L) para aço galvanizado sem revestimento.



Através dos resultados de R_p (Figura 41), pode-se calcular a eficiência do inibidor de corrosão (Equação 1) e do grau de cobertura (Equação 3), comparando com os valores de impedância obtidos anteriormente.

$$\Theta = \frac{R_p(\text{inib}) - R_p(\text{branco})}{R_p(\text{inib})} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

Θ é o grau de cobertura conferido pelo inibidor de corrosão ao metal;

$R_p(\text{inib})$ é o valor de R_p referente à concentração de inibidor utilizada;

$R_p(\text{branco})$ é o valor de R_p referente à ausência de inibidor.

A Tabela 6 mostra os valores obtidos nas medidas de resistência à polarização (R_p), grau de cobertura (Θ) e eficiência de inibição (E_f).

Tabela 6 – Valores de R_p , θ e E_f obtidos através de ensaios de resistência de polarização linear na ausência e presença de diferentes concentrações de a) CL, b) HL e c) CL+NC3 em meio ácido de NaCl (0,1mol/L) após 3h de imersão no aço galvanizado sem revestimento.

a)	Concentração (ppm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	Grau de cobertura (θ)	E_f (%)
	0	1,45E+03	-	-
	100	3,87E+03	0,62	62
	150	5,62E+03	0,74	74
	200	9,26E+03	0,84	84
	400	2,55E+03	0,43	43
	600	2,07E+03	0,29	29
b)	Concentração (ppm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	Grau de cobertura (θ)	E_f (%)
	0	1,45E+03	-	-
	150	2,46E+03	0,40	40
	200	3,09E+03	0,52	52
	400	4,25E+03	0,65	65
	600	5,62E+03	0,74	74
	800	8,99E+03	0,83	83
	1000	5,83E+03	0,75	75
c)	Concentração (ppm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	Grau de cobertura (θ)	E_f (%)
	0	1,45E+03	-	-
	100	2,57E+03	0,43	43
	200	3,99E+03	0,63	63
	800	9,63E+03	0,84	84
	1000	1,89E+04	0,92	92

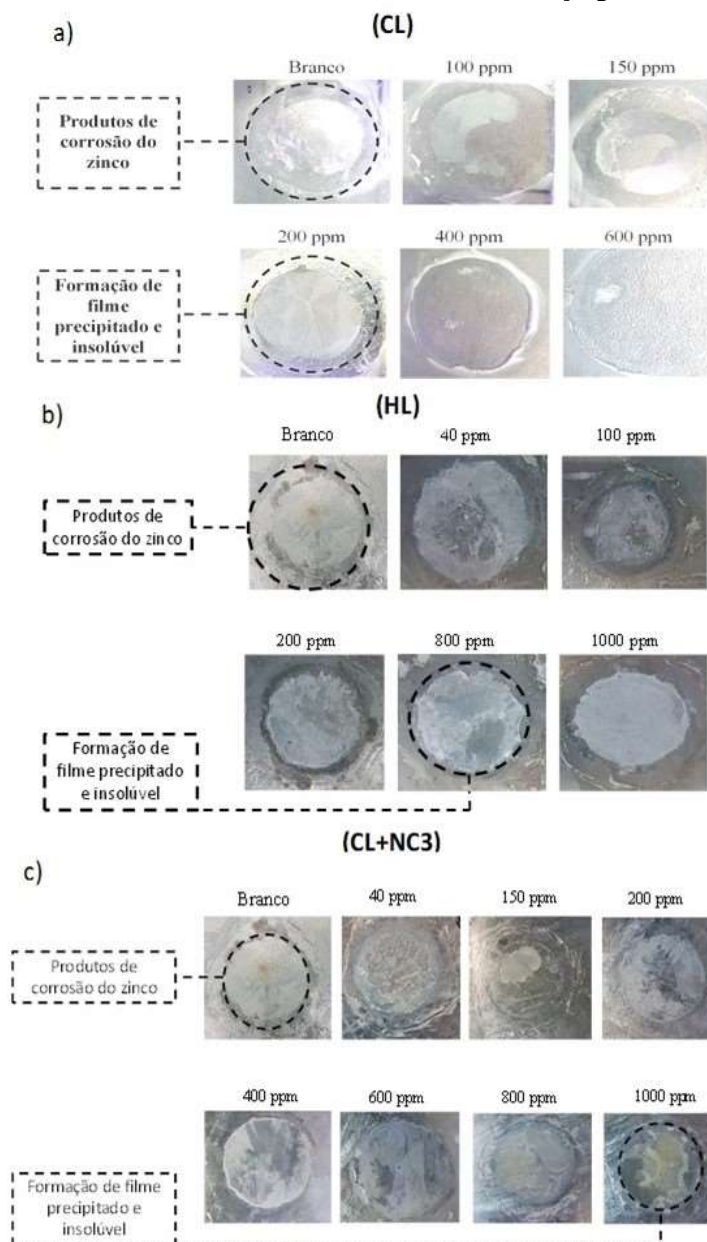
Na Tabela 6, observa-se que os resultados encontrados para o grau de cobertura (θ) e eficiência de inibição (E_f) foram coerentes com os valores já encontrados para todos aditivos usando a técnica de EIE. Os sistemas a) CL e b) HL foram caracterizados como inibidores de corrosão para o aço galvanizado, sendo, respectivamente, os melhores resultados alcançados de eficiência de 84 % para 200 ppm de CL e 83% para 800 ppm de HL. Mais uma vez, o carbonato e o hidróxido de lítio como inibidores não seguem uma tendência coerente com o aumento de concentração, por que estes reagentes precisam ser dissolvidos sobre a superfície. Uma ação

pouco efetiva destes inibidores foi observada a partir das concentrações de 400 e 1000 ppm, respectivamente.

O sistema contendo c) CL+NC3 também foi caracterizado como um inibidor de corrosão com 92% de eficiência para a concentração de 1000 ppm. Porém foi observado que este sistema já segue uma tendência coerente com o aumento de concentração, sendo que o sal e o óxido/hidróxido de cério (III) já pode estar dissolvido e atuando como inibidor.

Na Figura 42, pode-se visualizar o aspecto dos corpos de prova após serem utilizados nos ensaios eletroquímicos para cada concentração e na ausência de inibidor de cada sistema. As imagens comprovam os resultados obtidos, de formação de filme precipitado e insolúvel.

Figura 42 - Aspecto dos substratos após a realização dos ensaios eletroquímicos a) CL, b) HL e c) CL+NC3 no meio ácido de NaCl (0,1 mol/L) no aço galvanizado.



Através dos resultados de eficiência de inibição (E_f) obtidos pelas medidas de resistência de polarização linear e pelas medidas de EIE para cada sistema, observa-se que os resultados encontrados foram concordantes entre essas técnicas eletroquímicas.

Para os sistemas com 200 ppm de carbonato de lítio (CL), 800 ppm de hidróxido de lítio (HL) e 1000 ppm de carbonato de lítio com nitrato de cério III (CL+NC3) as eficiências de inibição para as medidas de EIE foram, respectivamente, de 86; 85 e 93%. Estas porcentagens foram coerentes com os valores das medidas de R_p de 84; 83 e 92%. Assim, conforme os

resultados dos ensaios eletroquímicos, as concentrações ideais de carbonato de lítio, hidróxido de lítio, e da mistura de carbonato de lítio com nitrato de cério III, dentre os valores estudados, foram, respectivamente, de 200, 800 e 1000 ppm.

Comparando o percentual do sistema CL+NC3 observou-se que ele apresentou uma maior eficiência (92 %) em relação aos sistemas contendo CL e HL. Esta diferença pode estar associada à formação do filme tanto pela liberação de íons de lítio do CL, como pela liberação de íons Ce^{3+} e formação de óxidos/hidróxidos de cério (III), na região do defeito. Este sistema mostrou os melhores resultados em termos de proteção ativa na região do defeito provocado, pela ação conjunta e sinérgica da lixiviação de íons Li^+ e Ce^{3+} . (KARTSONAKIS et al., 2016; MARCOEN et al., 2018).

5.6.3. Medidas de EIE para os sistemas pintados e aditivados com e sem defeito

Para realização dos ensaios foram selecionadas áreas que apresentassem a mesma espessura de camada seca (de aproximadamente 50 μm), a fim de minimizar a influência da espessura de tinta aplicada. As medidas de EIE para os eletrodos de trabalho **sem defeito** (referência positiva) foram utilizadas para verificar a influência na propriedade de proteção por barreira da tinta sem e com o inibidor. A partir das medidas realizadas para os eletrodos de trabalho **com defeito** (referência negativa), verificou-se o efeito protetor devido à presença do inibidor depositado na superfície metálica formando o filme protetor.

5.6.3.1. Ensaios de EIE para os sistemas sem defeito com uma camada de tinta contendo 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) com carbonato de lítio.

Os resultados de EIE foram obtidos após 3, 6, 9, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L para as chapas pintadas sem aditivo (Referência_Sem aditivo) sem defeito e chapas pintadas com aditivos sem defeito. Os diagramas de *Bode* para os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas podem ser vistos na Figura 43 e os diagramas de *Bode* para 24 e 48 horas na Figura 44.

Figura 43 - Diagrama de *Bode* para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta (primer) sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas.

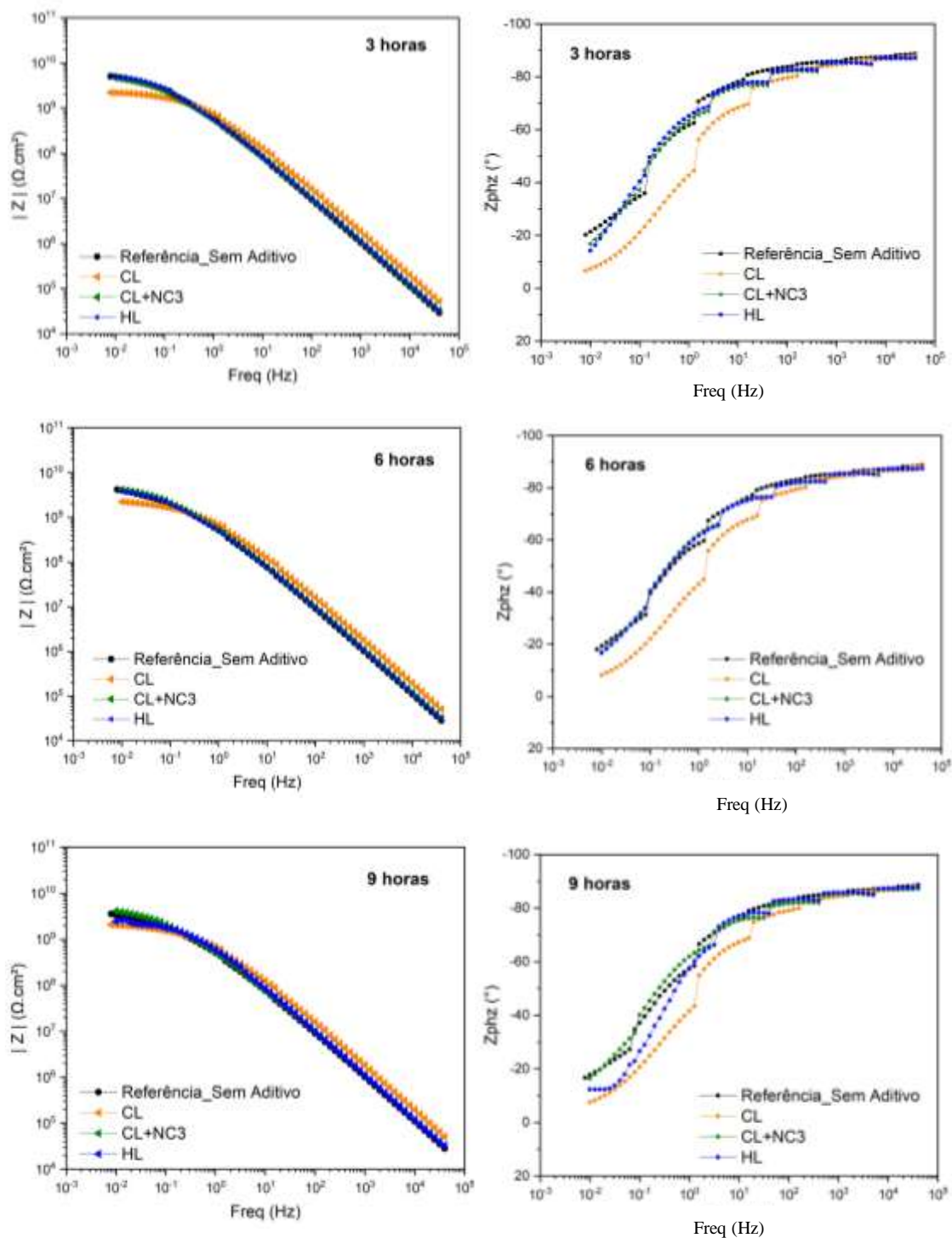
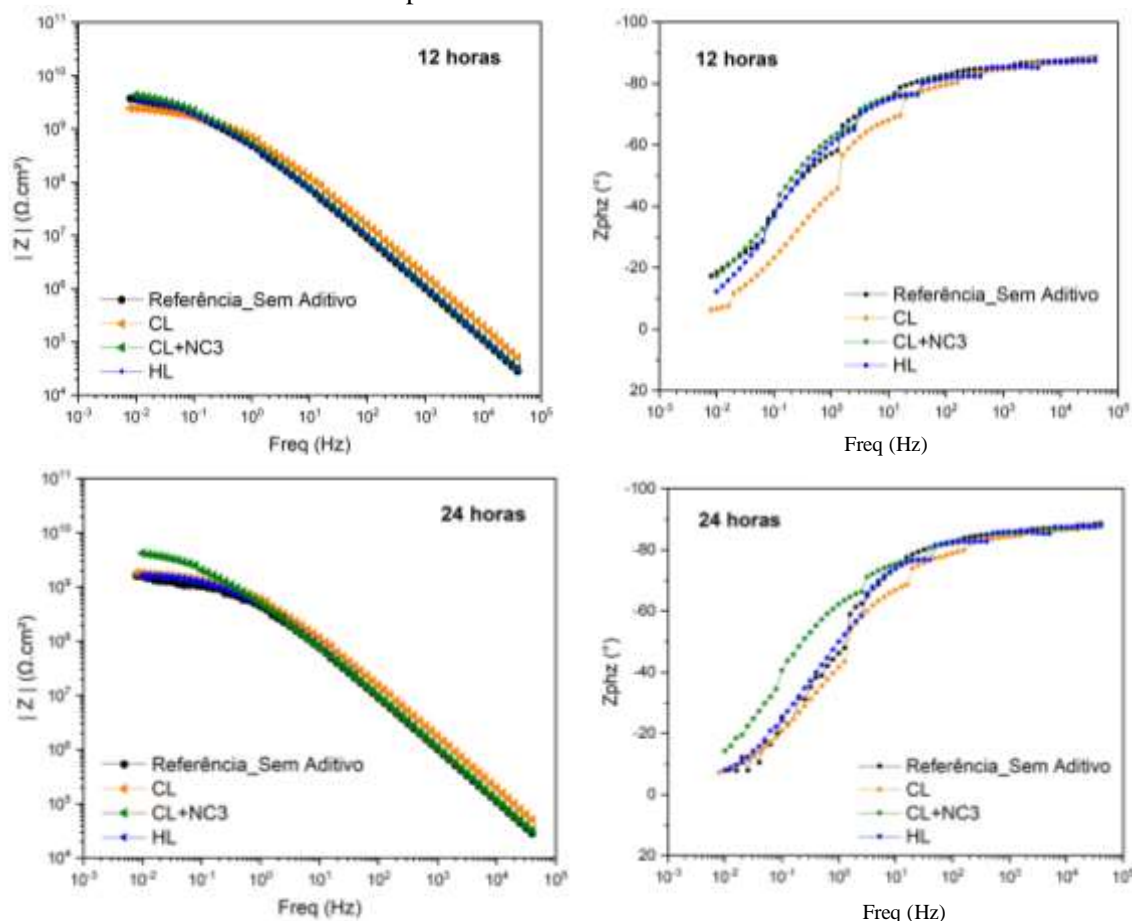


Figura 44 - Diagrama de *Bode* para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta (primer) sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 12 e 24 horas.



A fim de verificar a propriedade de proteção por barreira da tinta, para o sistema contendo apenas uma camada, observa-se nos diagramas de *Bode* das Figuras 43 e 44 para os tempos de imersão 3, 6, 9, 12 e 24 horas, que os sistemas com CL, HL e CL+NC3 não prejudicaram e/ou afetaram a proteção por barreira, apresentando valores de $|Z|$ em baixa frequência de 10^9 , ficando próximo aos valores ao da referência positiva, ou seja, sistema sem aditivo (Referência_Sem aditivo).

5.6.3.2. Ensaio de EIE para os sistemas com defeito com uma camada de tinta contendo 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) com carbonato de lítio.

Os resultados de EIE foram obtidos após 3, 6, 9, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L para as chapas pintadas sem aditivo (Referência_Sem aditivo) com defeito

e chapas pintadas com aditivos com defeito. Os diagramas de *Bode* para os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas podem ser vistos na Figura 45 e os diagramas de *Bode* para 24 e 48 horas na Figura 46. Os diagramas de *Nyquist*, nos tempos de imersão 3, 6, 9, 12 e 24 horas, estão apresentados na Figura 47.

Figura 45 - Diagrama de *Bode* para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta primer sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, **com defeito**, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas.

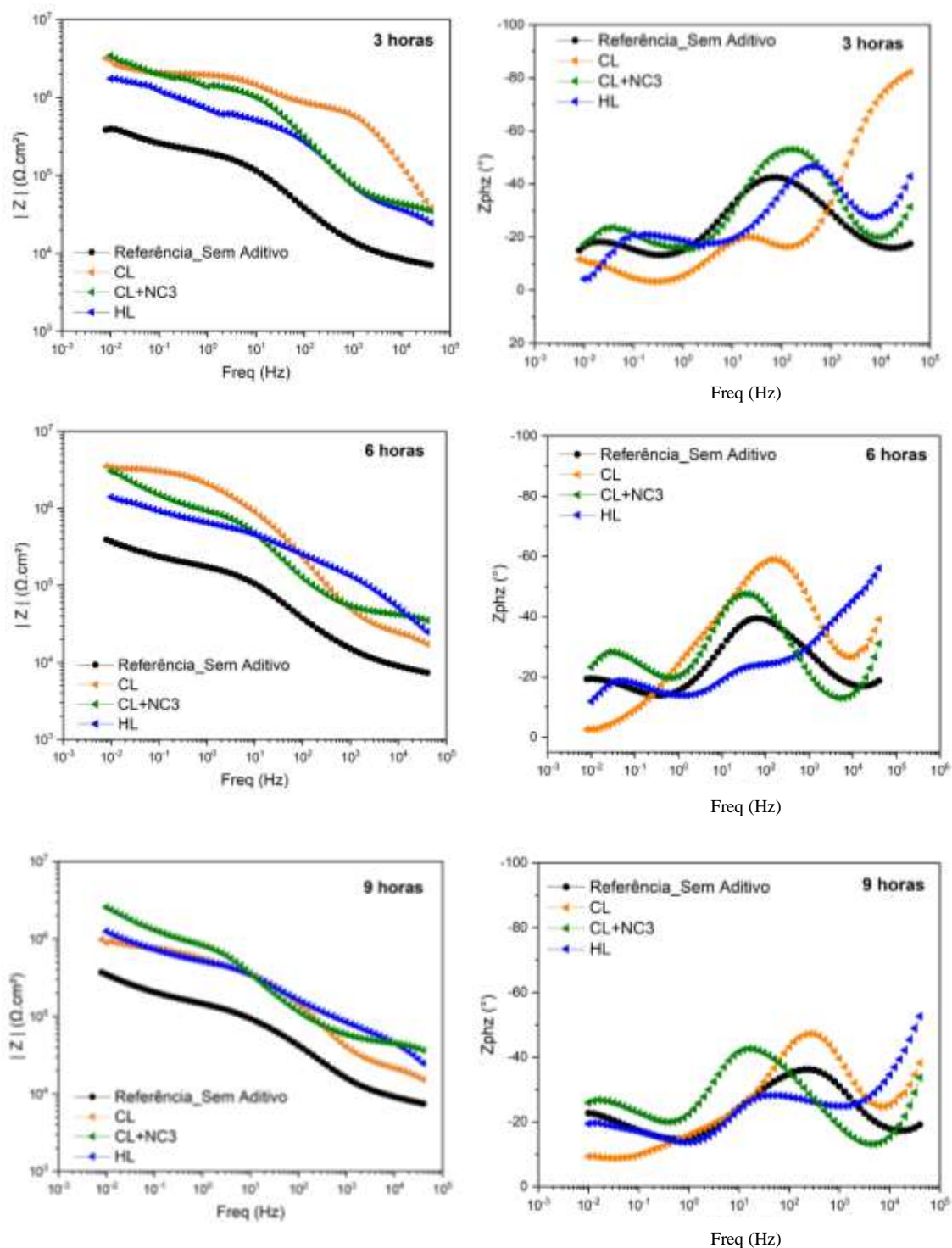


Figura 46 - Diagrama de *Bode* para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta (primer) sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, **com defeito**, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 12 e 24 horas.

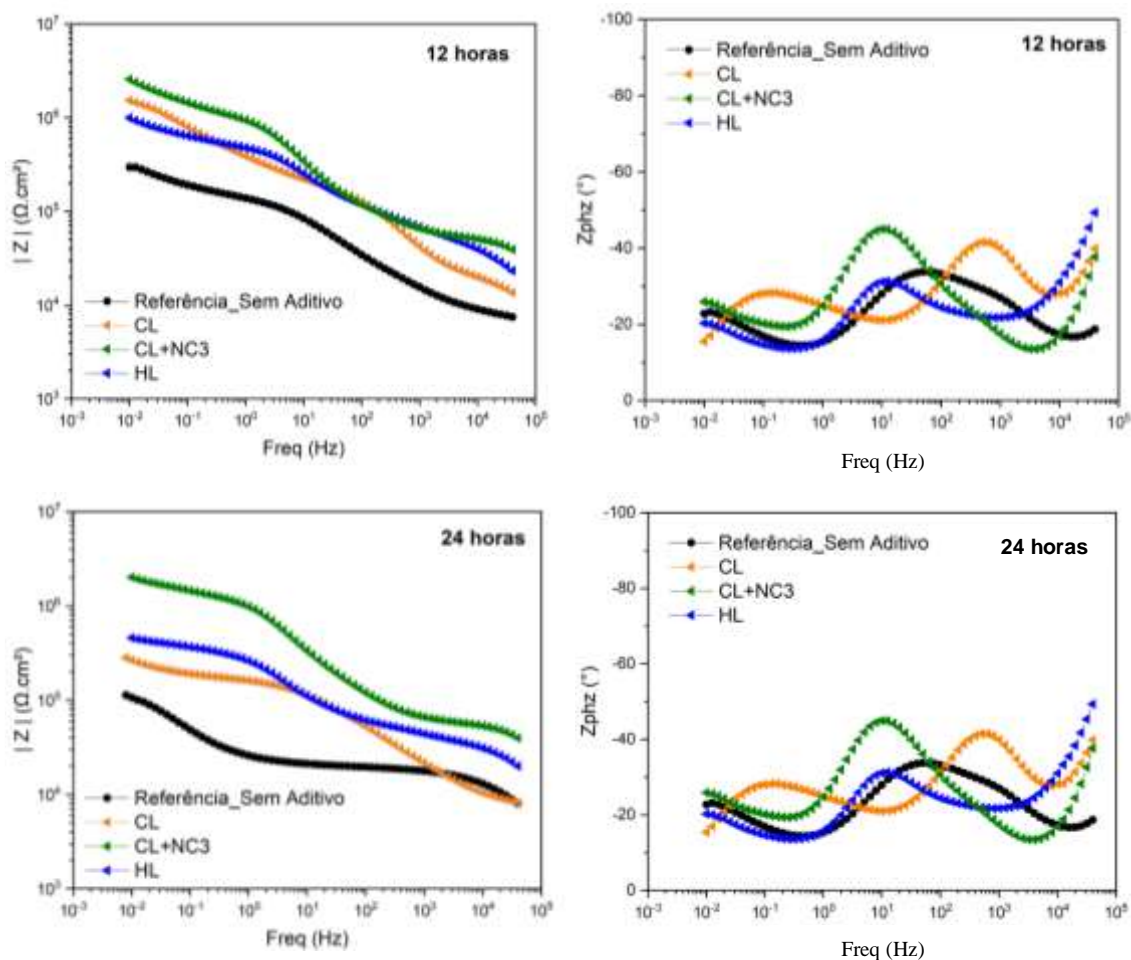
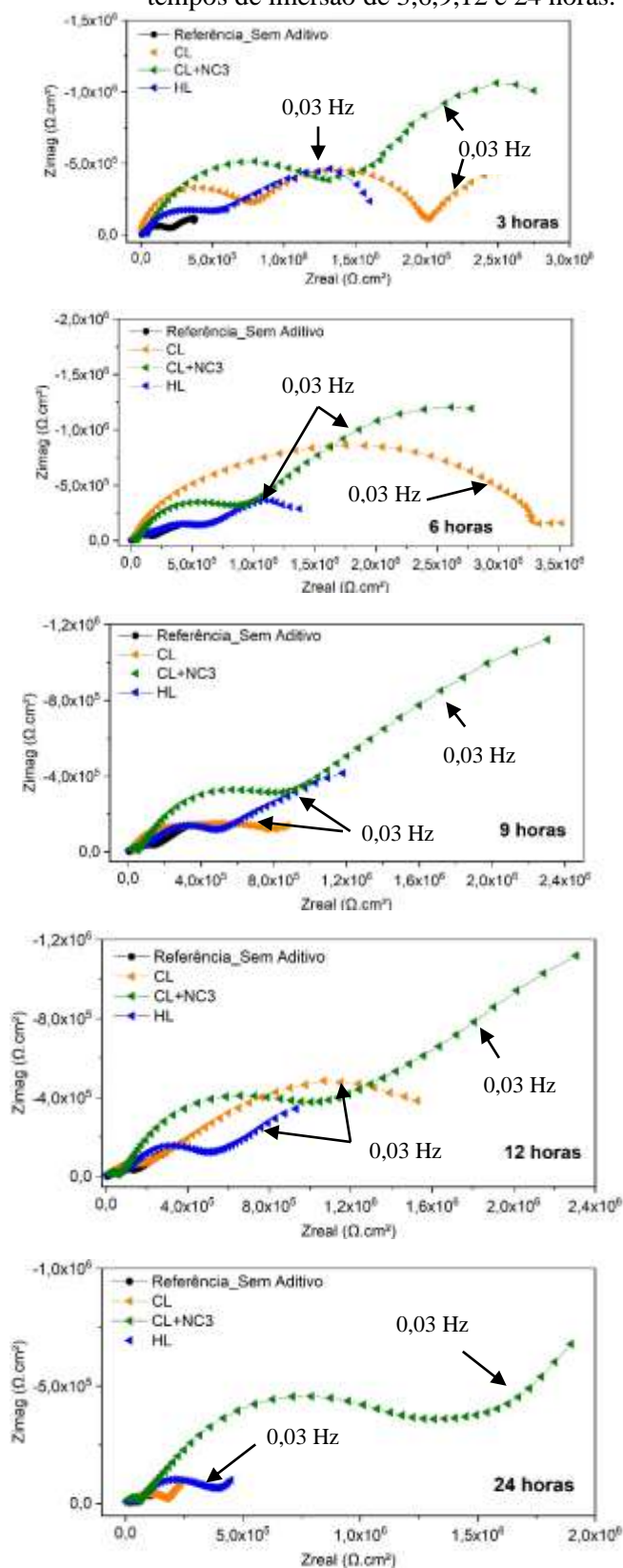


Figura 47 - Diagrama de *Nyquist* para os sistemas de pintura com apenas camada de tinta (primer) sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, **com defeito**, em meio de NaCl 0,1 mol/L, para os tempos de imersão de 3,6,9,12 e 24 horas.



Os Diagramas de *Bode*, na Figura 45, mostram que, para a concentração de 5% (m/v) de CL, HL e CL+NC3 nos tempos de 3 e 6 horas, os sistemas aditivados apresentaram valores de $|Z|$ em baixa frequência com uma ordem de grandeza maior do que a referência negativa, que é o sistema sem aditivos (Referência_sem aditivos). Essa diferença está associada à liberação dos íons de lítio e/ou cério na região do defeito que forma um filme sobre a superfície metálica, aumentando a resistência à corrosão a partir da lixiviação dos íons Li^+ ou Ce^{3+} a partir dos revestimentos.

O ângulo de fase do sistema sem aditivo (Figura 45), evidencia a degradação do zinco em altas frequências pela diminuição dos ângulos de fase, devido à ausência do inibidor. Os diagramas dos revestimentos contendo inibidores, mostram um aumento do ângulo de fase em altas frequências ($10^4 - 10^5$ Hz) resultando em uma camada de compostos insolúveis de lítio e cério formada na área do defeito. Ao analisar o diagrama de módulo de impedância em baixa frequência dos revestimentos contendo lítio e cério, nota-se que os valores do módulo de impedância em baixa frequência são maiores na presença dos íons Li^+ ou Ce^{3+} .

Com o aumento do tempo de imersão de 9, 12 e 24 horas nas Figuras 45 e 46, verifica-se uma diminuição nos valores $|Z|$ em baixa frequência para os sistemas CL e HL, que fica ligeiramente superior ou na mesma ordem de grandeza ao módulo de impedância do sistema referência, _sem aditivo. Pode-se dizer que o filme de inibidor ainda continua sob a superfície do metal, resistindo ao ataque do eletrólito mesmo depois de 24 horas, mas com menor eficiência. Para o sistema com CL+NC3, nos tempos de imersão de 9, 12 e 24 horas, (Figuras 45 e 46), verifica-se que o valor $|Z|$ em baixa frequência se manteve com ordem de grandeza uma vez maior do que a referência negativa, que é o sistema sem aditivo (Referência_sem aditivo), esta diferença pode estar associada à formação do filme tanto pela liberação de íons de lítio do (CL), como pela liberação de íons Ce^{3+} formando óxidos/hidróxidos de cério (III), na região do defeito, promovendo um filme mais espesso de produtos de corrosão insolúveis e protetores, conforme pode ser observado nas análise por MEV da Figura 62. (KARTSONAKIS et al., 2012; VISSER; TERRY; MOL, 2019).

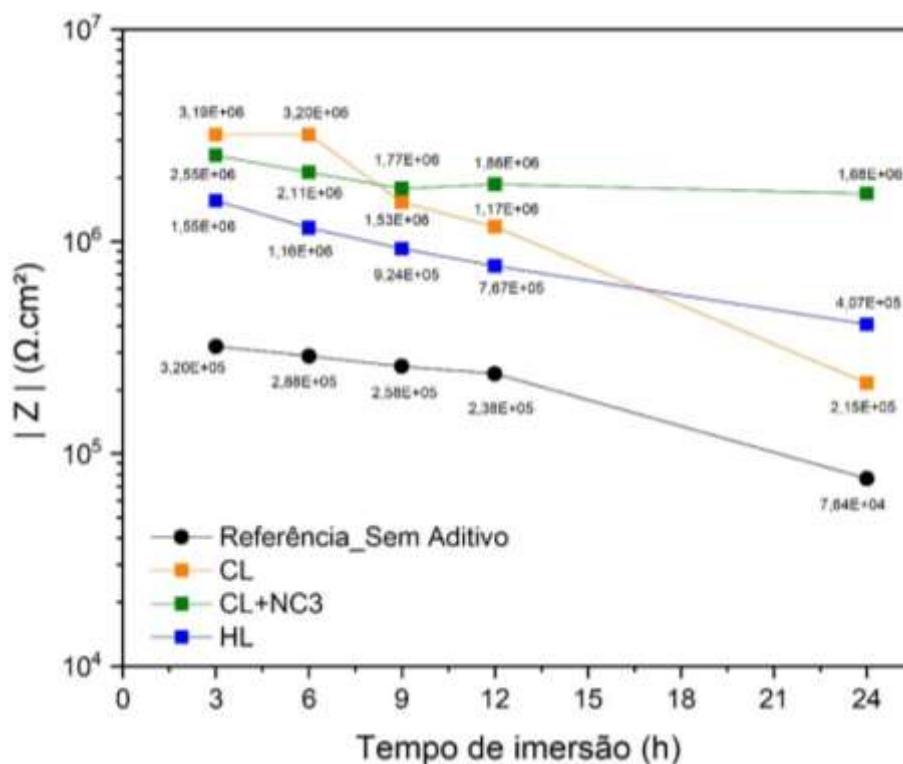
Orazem, M. E e Tribollet (2008) citam que, em ensaios eletroquímicos de EIE, para os diagramas de *Nyquist*, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior será a proteção contra os processos corrosivos. Diante disso, nos diagramas de *Nyquist* (Figura 47) verifica-se que os diâmetros do arco capacitivo, na concentração de 5 %, dos sistemas contendo CL, HL e CL+NC3 nos respectivos tempos de imersão, são maiores que os diâmetros do arco capacitivo

na ausência do inibidor. Comparando com os diagramas de *Bode*, os sistemas aditivados ainda continuam protegendo a superfície metálica.

A fim de comprovar a lixiviação dos inibidores (CL, HL e CL+NC3) para a área do dano e verificação dos produtos formados, foram realizadas as análises por DRX e Espectroscopia Raman, dos produtos formados na região do defeito provocado.

Para melhor visualização da influência do tempo de imersão para os sistemas contendo 5 % de CL, HL e CL+NC3, a Figura 48 mostra que, ao longo do ensaio, os módulos de impedância dos sistemas aditivados foram superiores ao sistema sem aditivo, podendo-se observar que os sistemas aditivados são menos afetados pela permeação do eletrólito. Portanto, pode-se admitir que essa diferença comprovou que o mecanismo de lixiviação para a concentração de 5% levou ao efeito da formação de produtos protetores na região do defeito, protegendo o metal do substrato da corrosão.

Figura 48 – Valores de módulo de impedância em baixa frequência (30mHz) para uma camada de tinta contendo 5% (m/v) de CL, HL e CL+NC3, com defeito, com aumento do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L.



Ao compararmos esses resultados encontrados para os sistemas contendo uma concentração de 5 % dos inibidores conforme apresentado nas Figuras 45 e 46, a estabilidade e

a resistência do filme se manteve, mesmo em exposição prolongada ao eletrólito, obtendo melhor eficiência de proteção contra os processos corrosivos no substrato metálico.

Para avaliar o efeito do mecanismo de proteção com mais de uma camada, que é o que se usa na prática, foram estudadas duas demãos de tinta, sendo que apenas a primeira camada (*primer*) foi carregada com 5 % de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e carbonato de lítio + Nitrato de Cério III e na segunda camada apenas a tinta de acabamento foi aplicada, com a finalidade de comparar com os resultados do sistema contendo apenas uma camada de tinta.

5.6.4. Medidas de EIE para os sistemas contendo duas camadas de tinta com 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) no primer.

5.6.4.1. Ensaio de EIE para os sistemas sem defeito com duas camadas de tinta contendo 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) com carbonato de lítio

Os resultados de EIE foram obtidos após 3, 6, 9, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L para as chapas pintadas sem aditivo (Referência_Sem aditivo) sem defeito e chapas pintadas com aditivos sem defeito. Os diagramas de *Bode* para os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas podem ser vistos na Figura 49 e os diagramas de *Bode* para 24 e 48 horas na Figura 50.

Figura 49 - Diagrama de Bode para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta, sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas.

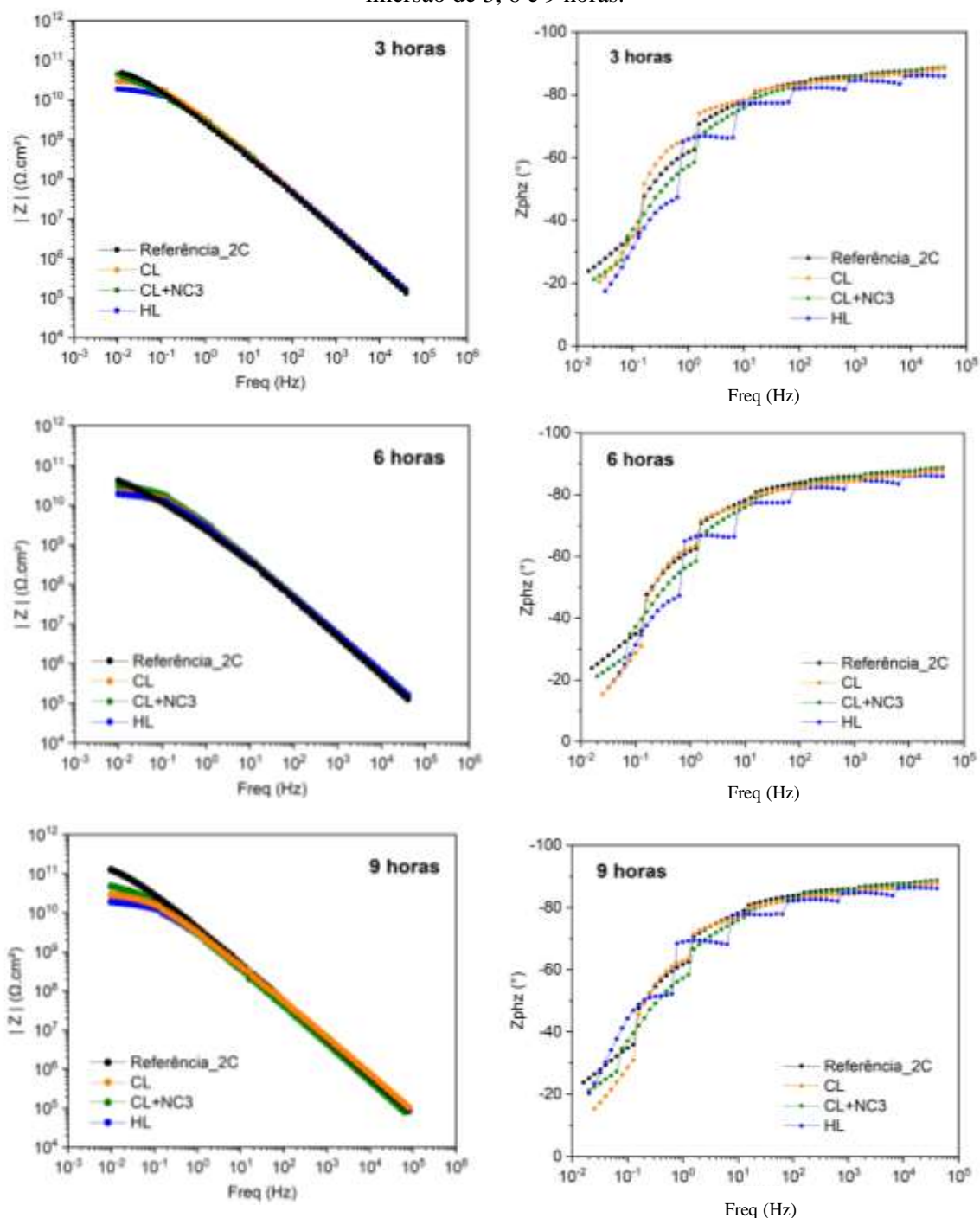
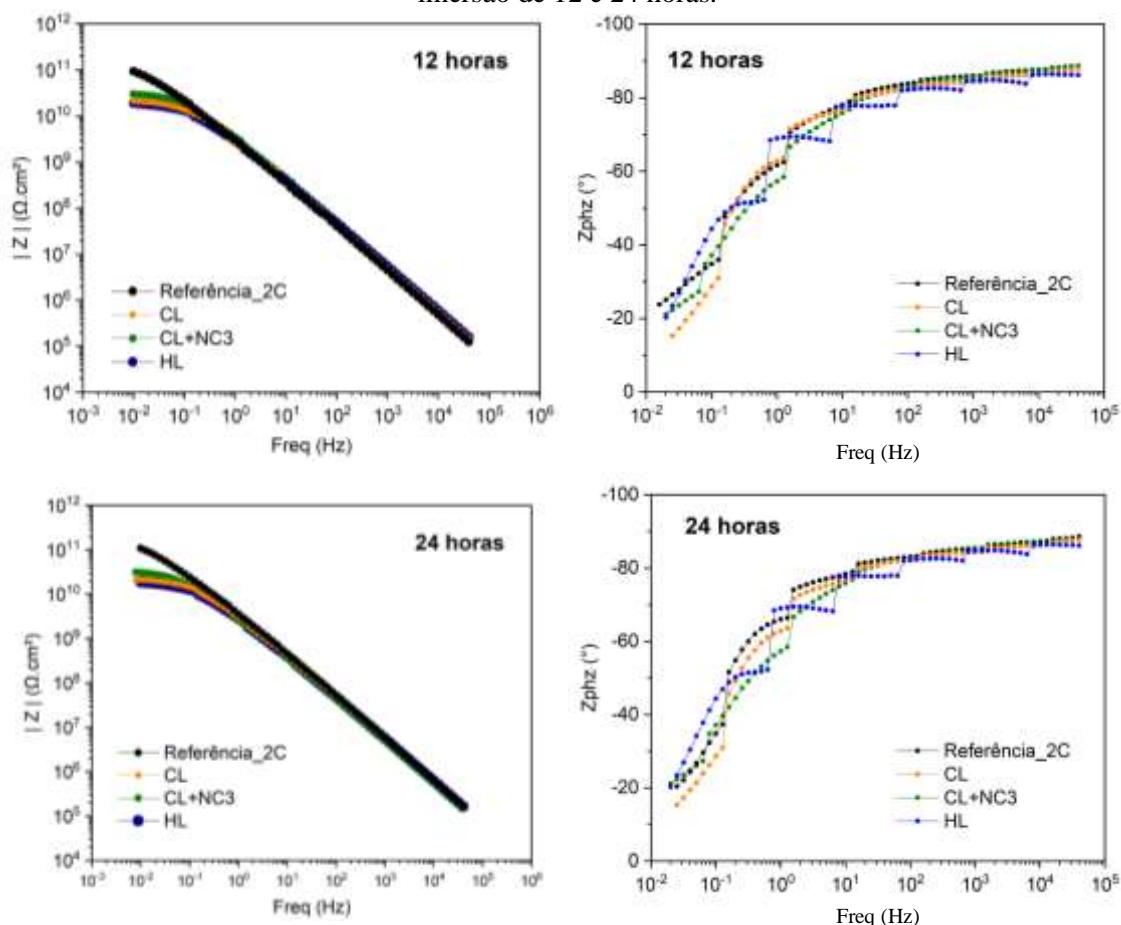


Figura 50 - Diagrama de Bode para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta, sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 12 e 24 horas.



A fim de verificar a propriedade de proteção por barreira da tinta, para o sistema contendo duas camadas de tinta, observa-se nos diagramas de *Bode* das (Figuras 49 e 50) para os tempos de imersão 3, 6, 9, 12 e 24 horas, os sistemas com CL, HL e CL+NC3 não prejudicaram e/ou afetaram a proteção por barreira, apresentando valores de $|Z|$ em baixa frequência de $10^{10} \Omega \text{cm}^2$, ficando próximo aos valores ao da referência positiva, ou seja, sistema sem aditivo e sem defeito (Referência _2C). A diminuição ficou inferior a uma ordem de grandeza, o que é aceitável na perda da propriedade de barreira, não obtendo valores inferiores a duas ordens de grandezas em comparação ao referência. Nota-se que com duas camadas de tinta os valores de módulo de impedância, em baixas frequências, foram maiores que para os sistemas com apenas uma camada de tinta (ver Figura 45).

5.6.4.2. *Ensaio de EIE para os sistemas com defeito com duas camadas de tinta contendo 5 % (m/v) de carbonato de lítio, hidróxido de lítio e nitrato de cério (III) com carbonato de lítio*

Os resultados de EIE foram obtidos após 3, 6, 9, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L para as chapas pintadas sem aditivo (Referência_Sem aditivo) com defeito e chapas pintadas com aditivos e com defeito. Os diagramas de *Bode* para os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas podem ser vistos na Figura 51 e os diagramas de Bode para 24 e 48 horas na Figura 52. Os diagramas de *Nyquist*, nos tempos de imersão 3, 6, 9, 12 e 24 horas, estão apresentados na Figura 53.

Figura 51 - Diagrama de *Bode* para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta, sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, **com defeito**, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de 3,6 e 9 horas.

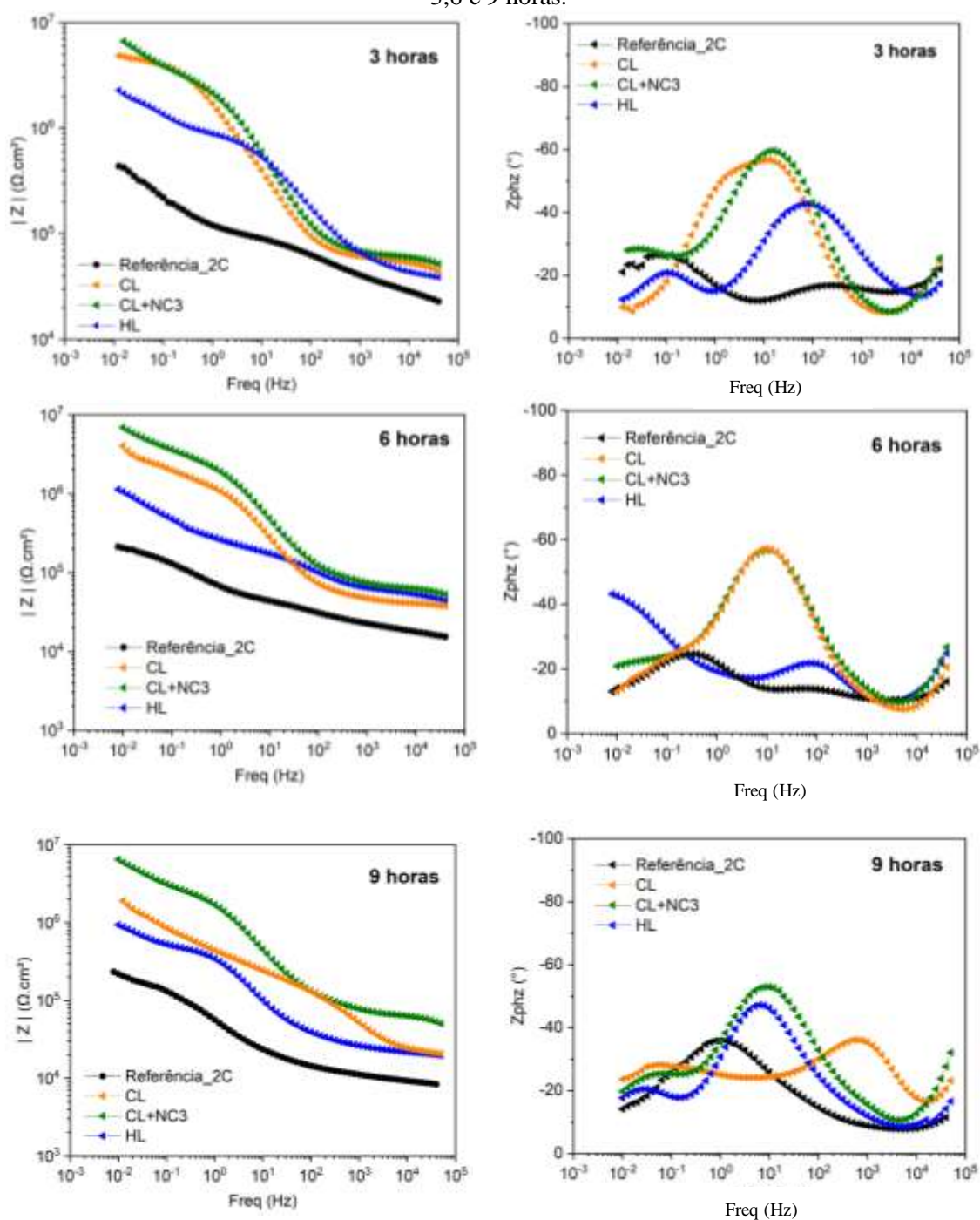


Figura 52 - Diagrama de *Bode* para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta, sem e com CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, **com defeito**, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 12 e 24 horas.

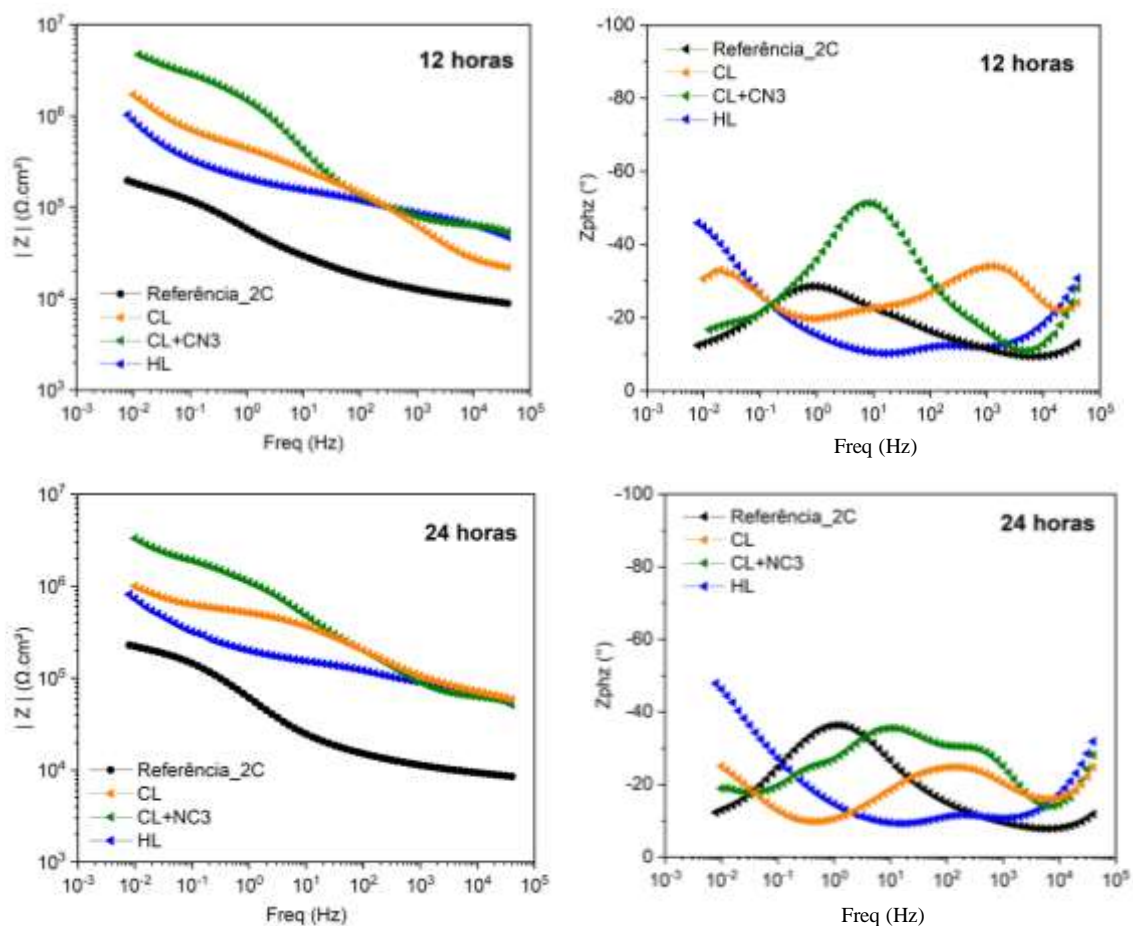
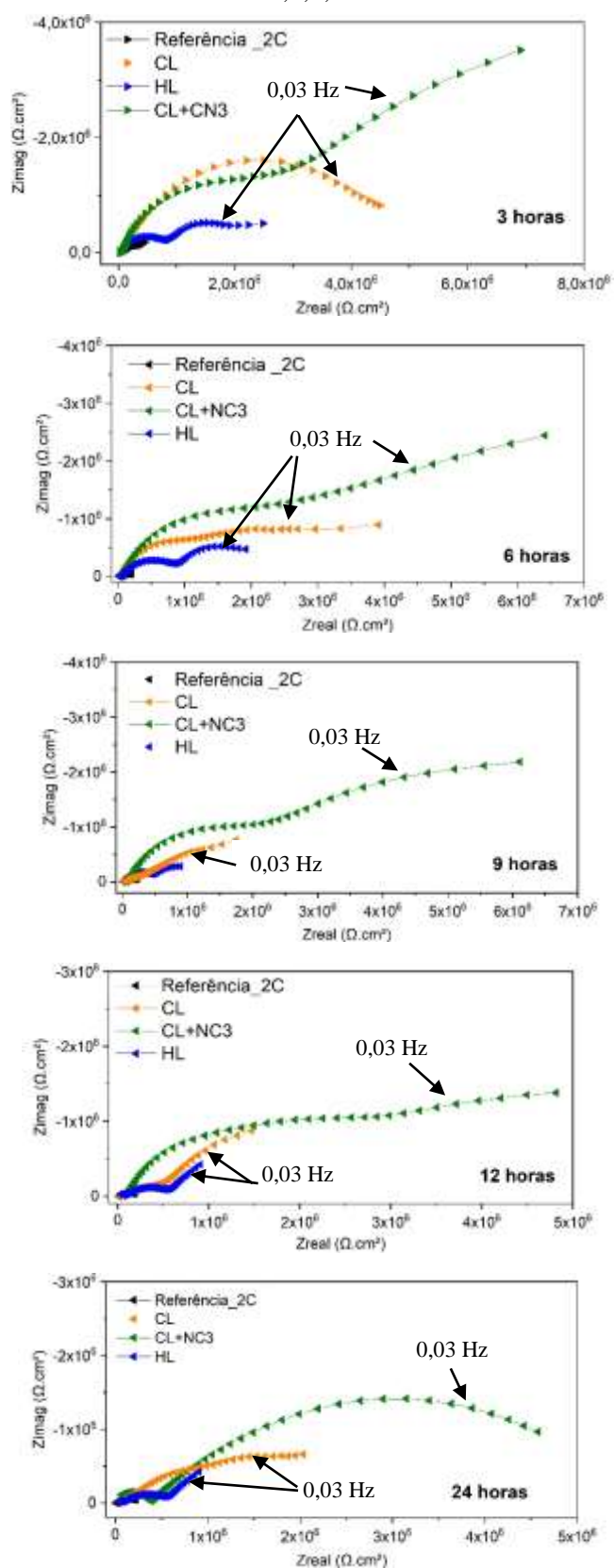


Figura 53 - Diagramas de *Nyquist* para os sistemas de pintura com duas camadas de tinta contendo CL, HL e CL+NC3 na concentração de 5 %, **com defeito**, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3,6,9, 12 e 24 horas.



Analizando os diagramas de *Bode* na Figura 51 para sistema com duas demão de tinta, com concentração de 5 % (m/v) de CL e HL no primer, nos respectivos tempos de imersão de 3 e 6 horas, observa-se que estes sistemas aditivados apresentaram valores de $|Z|$, módulo de impedância, em baixa frequência, com ordem de grandeza de 10^6 , uma ordem de grandeza maior que o sistema referência negativa, sem inibidor (referência_2C - sem aditivo). Essa diferença está associada à liberação dos íons de lítio na região do defeito e que forma um filme protetor sobre a superfície metálica, aumentando a resistência à corrosão na região do defeito pela lixiviação dos íons Li^+ a partir do primer aditivado.

Com o aumento do tempo de imersão de 9, 12 e 24 horas nas Figuras 51 e 52, verifica-se uma diminuição nos valores $|Z|$ em baixa frequência para os sistemas com CL e HL, ficando ainda, superiores ao módulo de impedância do sistema (referência 2C_sem aditivo).

Para o sistema contendo CL+NC3, mesmo com o aumento do tempo de imersão em 9, 12 e 24 horas, (Figuras 51 e 52), verifica-se que os valores de $|Z|$, módulo de impedância, em baixa frequência se manteve uma ordem de grandeza maior que o sistema referência negativa, sem inibidor (referência 2C_sem aditivo). Está diferença pode estar associada à formação do filme tanto pela liberação de íons de lítio do (CL), como pela liberação de íons Ce^{3+} que formam óxidos/hidróxidos de cério (III), na região do defeito, promovendo um filme mais espesso de produtos de corrosão com características protetoras, como já observado por outros autores da literatura (KARTSONAKIS et al., 2012; VISSER; TERRY; MOL, 2019). Este sistema mostrou os melhores resultados em termos de proteção ativa na região do defeito provocado, pela ação conjunta e sinérgica da lixiviação de íons Li^+ e Ce^{3+} .

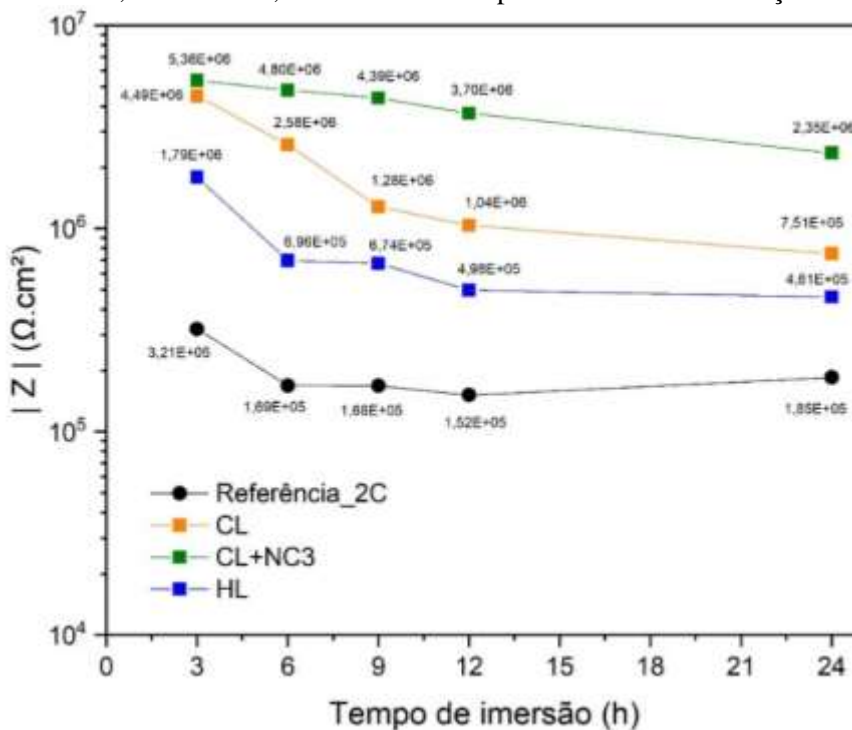
Verificando o ângulo de fase do sistema (referência_sem aditivo), nota-se a degradação do filme em altas frequências pela diminuição dos ângulos de fases devido à ausência do inibidor e não promovendo a formação de produtos de corrosão protetores (VISSER; TERRY; MOL, 2019).

Nos diagramas de *Nyquist* (Figura 53) observa-se que o diâmetro do arco capacitivo dos sistemas aditivados (CL, HL e CL+NC3) contendo duas demãos de tinta, nos respectivos tempos de imersão, foram maiores que os diâmetros dos arcos capacitivos do sistema (referência_sem aditivo), conferindo melhor proteção contra corrosão pela tinta aditivada.

Conforme apresentando na Figura 54, os valores do módulo de impedância em baixa frequência com o tempo, confirmam os dados obtidos com apenas uma camada de tinta. A aplicação adicional de mais uma camada de tinta interferiu no mecanismo de lixiviação, aumentando a resistência à corrosão ao longo do tempo. Percebe-se que o filme de inibidor

ainda continua a ser formado sobre a superfície do metal ao longo do tempo, resistindo ao ataque do eletrólito, mesmo depois de 24 horas de imersão.

Figura 54 – Valores de módulo de impedância em baixa frequência (30mHz) para os sistemas com e sem CL, HL e CL+NC3, com defeito, em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1mol/L.

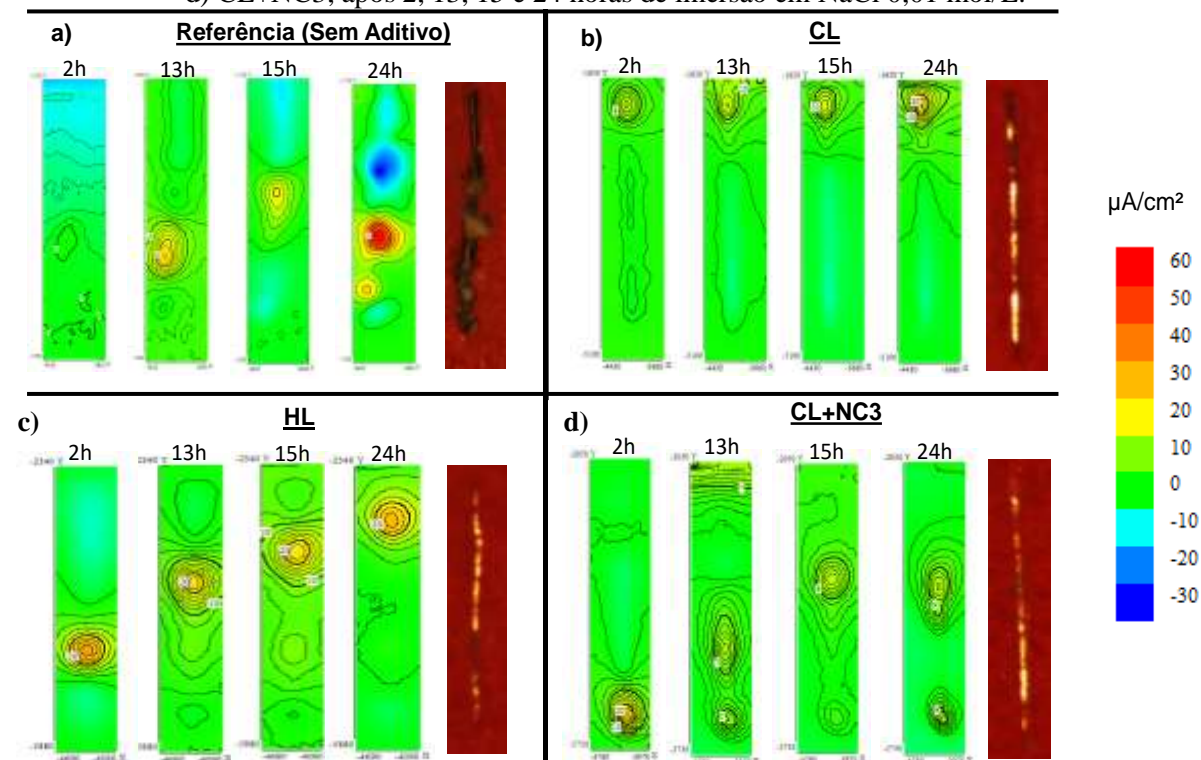


Conforme os resultados obtidos, com o acréscimo de uma camada de tinta (com 5 % de inibidores) a barreira de revestimento aumenta a resistência à corrosão e mantém a eficiência do filme formado na área do dano, quando comparada à aplicação de apenas uma camada.

5.7. MEDIDA COM A TÉCNICA DE VARREDURA COM ELETRODO VIBRATÓRIO (SVET)

As medidas de SVET foram realizadas para verificar a formação de produtos de corrosão insolúveis protetores pelo efeito de lixiviação, no local do defeito provocado. Os mapas de corrente iônicas obtidos para os tempos de imersão de 2, 13, 15 e 24 horas em solução de NaCl 0,01 mol/L, para os corpos de prova sem e com CL, HL e CL+NC3, podem ser visualizados na Figura 55.

Figura 55 - Mapas de densidade de corrente iônica obtidos pela técnica de SVET para as amostras com defeitos pintadas apenas com uma camada de tinta, sem e com aditivos, a) referência, b) CL, c) HL e d) CL+NC3, após 2, 13, 15 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L.



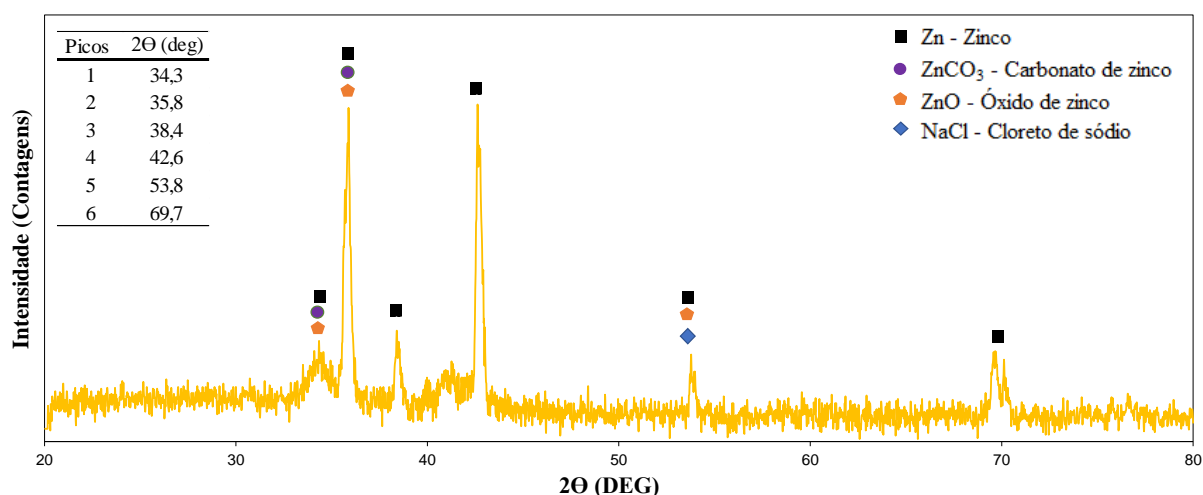
O mapa (Figura 55a) apresenta o sistema sem aditivo (referência), na região de defeito, em que as atividades iônicas anódicas e catódicas foram evidenciadas pelas densidades de corrente obtidas e áreas vermelhas (correntes anódicas) e áreas azuis (correntes catódicas). Após 24 horas, percebe-se-se, na amostra sem a adição de inibidores, altas densidades de corrente iônicas, tanto anódicas quanto catódicas, o que é visualmente comprovado pela imagem de microscopia ótica com a formação de uma quantidade significativa de produtos de corrosão na região do defeito provocado.

Analizando os mapas dos sistemas aditivados das Figuras 55b) CL, 55c) HL e 55d) CL+NC3, as atividades anódicas e catódicas ocorrem de forma discreta, evidenciada por valores praticamente nulos de densidade iônica mesmo após 24 horas de imersão. Ainda, estas amostras apresentam uma menor quantidade de produtos de corrosão no defeito, confirmada pela imagem ótica obtida após 24h de imersão. Este comportamento indica que ocorreu o mecanismo de lixiviação dos íons Li^+ e/ou Ce^{3+} , formando um filme protetor de compostos insolúveis de lítio sobre o defeito, cessando a corrosão na área do defeito da tinta.

5.8. ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NO DEFEITO PROVOCADO NA TINTA, ADITIVADA OU NÃO

A Figura 56 apresenta os difratogramas obtidos por DRX da amostra do aço galvanizado sem revestimento e sem defeito após os ensaios de EIE. O DRX da amostra do aço galvanizado sem revestimento foi realizado para posterior comparação entre os produtos de corrosão formados pela camada de zinco sem e com a pintura aditivada ou não com os sistemas aditivados como inibidor de corrosão.

Figura 56 - Difratograma dos produtos de corrosão formados no aço galvanizado sem revestimento após os ensaios de EIE obtido através do DRX, em que foram constatados Zn, ZnCO₃, ZnO e NaCl.

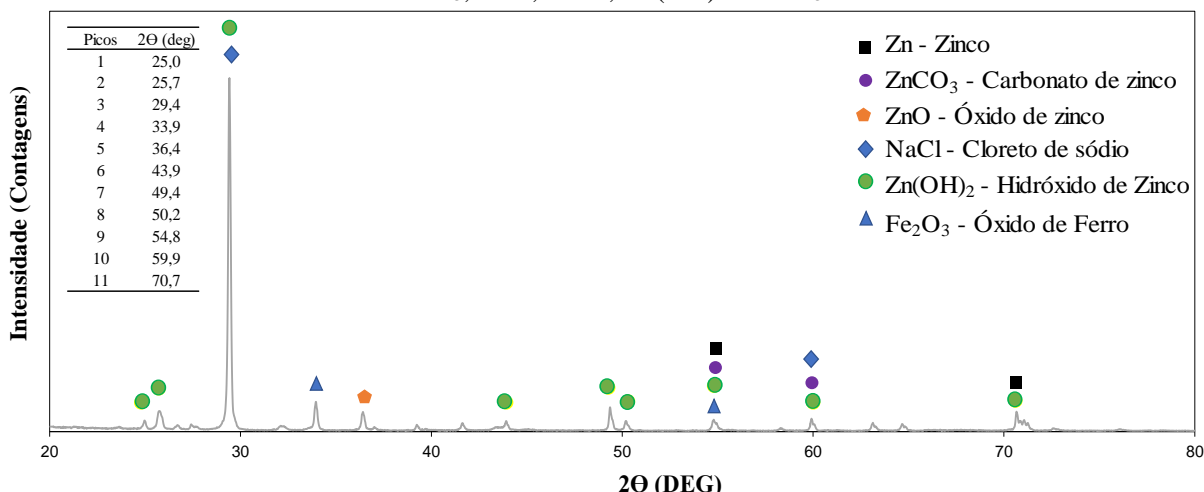


De acordo com a Figura 56, os principais picos identificados foram de zinco, nos ângulos 2θ de $34,3^\circ$; $35,8^\circ$; $38,4^\circ$; $42,6^\circ$; $53,8^\circ$ e $69,7^\circ$; verificado nas fichas dos compostos (00-004-0831) e carbonato de zinco, ângulos 2θ de $34,3^\circ$; $35,8^\circ$ identificado nas fichas (01-089-6466, 01-083-1765) e óxido de zinco nos picos em $34,3^\circ$; $35,8^\circ$ e $53,8^\circ$ identificado nas fichas (00-001-1136, 01-080-0075). Os mesmos compostos foram verificados em ângulos 2θ correspondentes por Meng et al. (2019) e Wang et al. (2020). O óxido e carbonato de zinco encontrados na análise eram esperados como os possíveis produtos de corrosão natural do zinco exposto ao ar atmosférico do laboratório (THIERRY et al., 2019). O NaCl foi encontrado devido a solução de 0,1 mol/L de NaCl que foi utilizada nos ensaios eletroquímicos de EIE realizados.

A Figura 57 mostra os compostos formados para o sistema da amostra de aço galvanizado com revestimento, com defeito e sem os inibidores. O DRX do sistema

(referência_sem aditivo) foi realizado para posterior comparação entre os produtos de corrosão formados pela camada de zinco apenas com a pintura e com a adição de sais inibidores de lítio e cério.

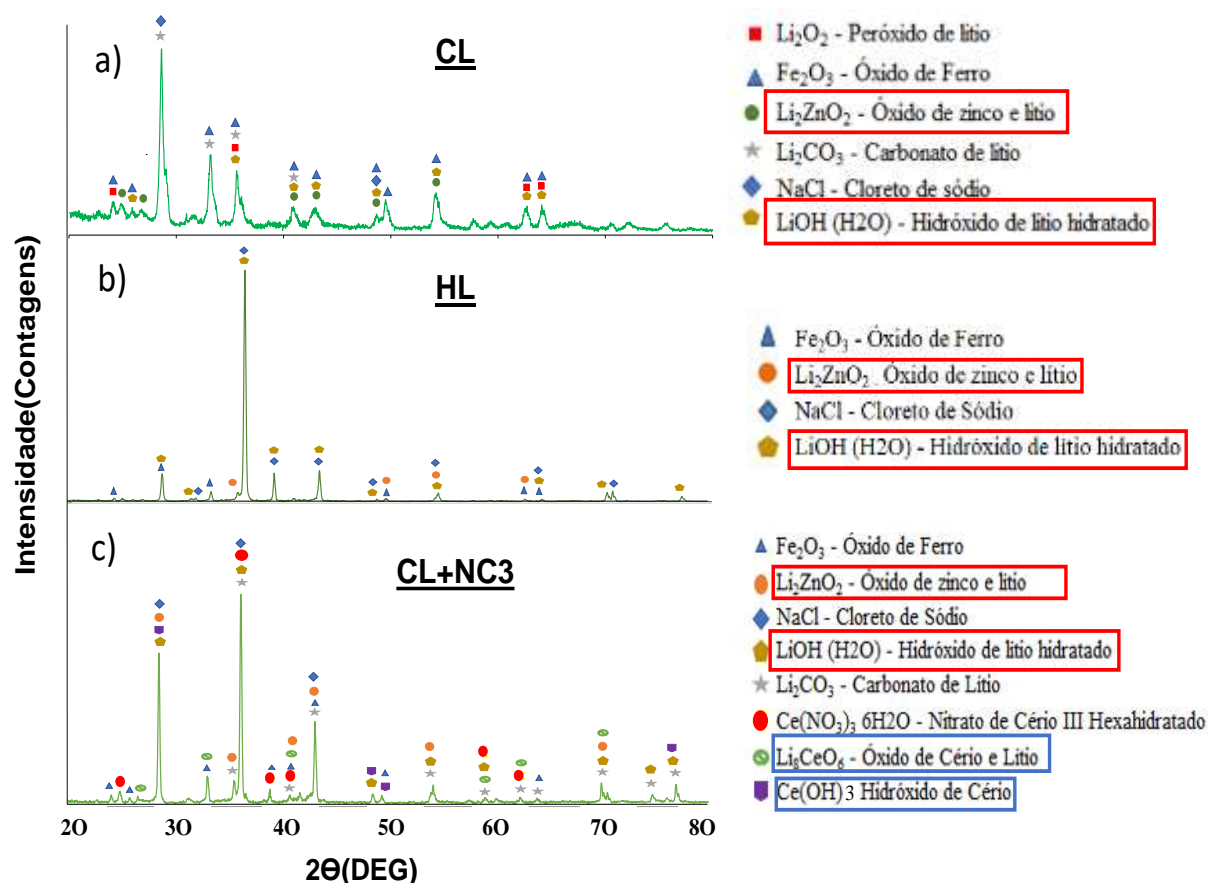
Figura 57 - Difratoograma dos produtos de corrosão formados no aço galvanizado com pintura sem aditivo (Referência_sem aditivo), com defeito, obtido através do DRX, em que foram constatados Zn, ZnCO_3 , ZnO , NaCl , Zn(OH)_2 e Fe_2O_3 .



Conforme mostrado na Figura 57, os principais picos identificados foram de Zn, ZnCO_3 , ZnO , NaCl , Zn(OH)_2 , e Fe_2O_3 . Os compostos Zn, ZnO , ZnCO_3 e Zn(OH)_2 pode ser verificado nas fichas dos compostos (00-004-0831, 00-065-3411, 01-089-6466, 00-001-0360, 00-005-0637, 00-076-1821, 00-003-0968), encontrados em ângulos 2θ correspondentes por Meng et al. (2019), Wang et al. (2020).e Nosrati et al. (2020). Os compostos Zn, ZnO , ZnCO_3 e Zn(OH)_2 constatados eram esperados como possíveis produtos de corrosão do zinco (THIERRY et al., 2019). A presença de Fe nos produtos de corrosão formados sobre a superfície do aço galvanizado é observada na Figura 57, que pode ser justificada pela composição do componente “A” da tinta: a resina epoxídica isocianato, que contém pigmento de óxidos de ferro em sua composição.

A Figura 58 mostra os compostos formados para o sistema da amostra de aço galvanizado com revestimento, com defeito e com 5 % de inibidores.

Figura 58 - Difratoograma dos produtos de corrosão formados no aço galvanizado com pintura e aditivados com a) CL, b) HL e c) CL+NC3, com defeito, obtido através do DRX.



Comparando o difratograma obtido dos sistemas na Figuras 58a) CL, b) HL e c) CL+NC3 com o sistema (referência_sem aditivo) (Figura 57), observa-se, que houve formação de espécies contendo lítio no produto de corrosão, compostos químicos formados por Zn e Li, como; Li_2O_2 , Fe_2O_3 , Li_2ZnO_2 , Li_2CO_3 , NaCl e $\text{LiOH (H}_2\text{O)}$, o que confirmou a lixiviação de íons de lítio na região do defeito, promovendo produtos de proteção contra corrosão, identificados nas fichas dos compostos (00-026-1210, 00-005-0637, 00-082-0545, 00-083-1454, 00-074-0665).

Liu et al. (2016a) e Marcoen et al. (2018) estudaram a adição de sais de lítio aos revestimentos, e afirmaram que a proteção contra corrosão ativa desses revestimentos carregados de lítio, no local do defeito, pode ser atribuída à formação de uma camada protetora dentro do defeito, devido à presença de alguns compostos insolúveis de Li, como exemplo,

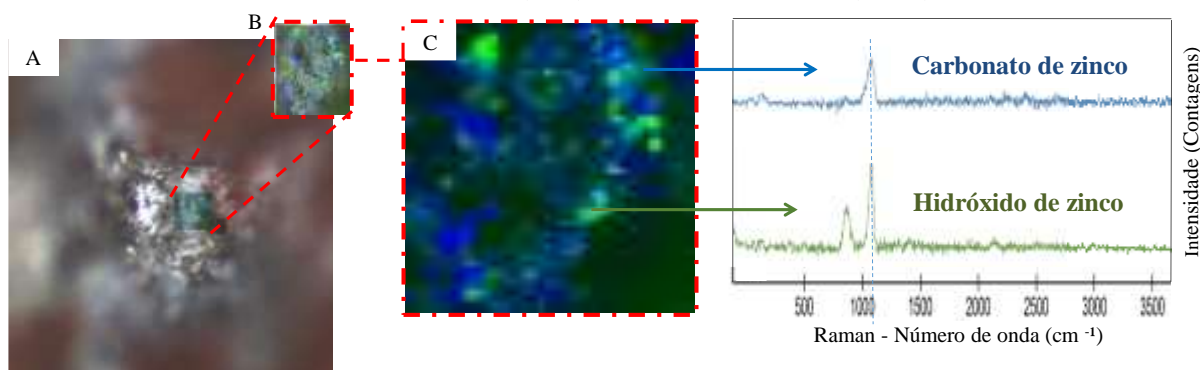
óxidos de zinco e lítio e os hidróxidos de lítio hidratado que foram formados, conforme Figura 58.

Na Figura 58c), pode-se verificar a formação de óxidos e hidróxidos de cério (III) que são provenientes no nitrato de cério (III). A presença destes dois compostos, como óxido e hidróxido de lítio e cério, confirma a formação da dupla camada protetora de íons de Li^+ e Ce^{3+} .

5.9. IMAGENS DE COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN NA REGIÃO DO DEFEITO

As Figuras 59 e 60 apresentam as imagens e os espectros obtidos por *Raman* das amostras pintadas, com e sem aditivos, na região o defeito provocado. Foi realizada uma comparação pelas diferentes cores de cada composto formado e os espectros obtidos entre os produtos de corrosão formados sobre a camada de zinco e os produtos de corrosão insolúveis protetores formados pela lixiviação de íons lítio e cério. Os corpos de prova analisados foram aqueles utilizados nas medidas de EIE.

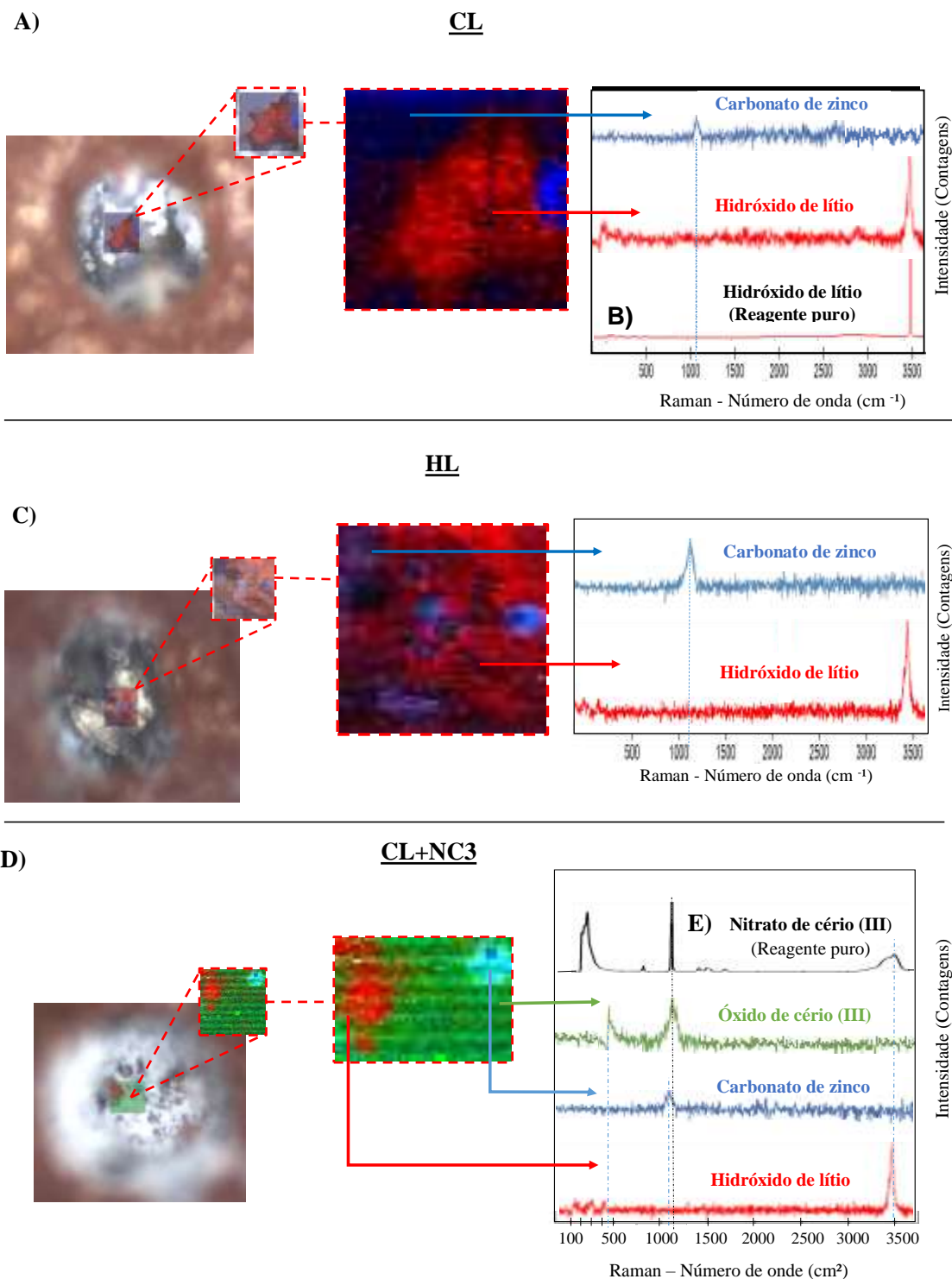
Figura 59 - Imagem de composição por Espectroscopia *Raman* dos produtos de corrosão formados: A) Imagens da referência (aço galvanizado sem aditivos), área do dano apresentando os produtos de corrosão após EIE; B) ampliação da área do dano (lente de 10x) e; C) produtos de corrosão do Zn: Carbonato de zinco (azul) e Hidróxido de zinco (verde).



Na Figura 59c), são apresentados dois espectros obtidos por espectroscopia Raman dos produtos de corrosão formados, após os ensaios EIE, do sistema referência (sem a adição de aditivo), em que foi identificado um pico de carbonato de zinco (em 1030 cm^{-1}) na região do defeito e, hidróxido de zinco (em 720 cm^{-1}) (COLOMBAN; CHERIFI; DESPERT, 2008; WANG et al., 2015)

Figura 60 - Imagem de composição por Espectroscopia *Raman* da área do dano apresentando os produtos insolúveis formados pela lixiviação de íons Li^+ (cor vermelha), e íons de Ce^{3+} (cor verde) após EIE, dos produtos de corrosão formados: A) Imagens e espectros do sistema contendo CL; B) Espectro do reagente puro de hidróxido de lítio; C) Imagens e espectros do sistema contendo HL; D) Imagens e espectros do sistema contendo CL+NC3; e E) Espectro do reagente puro de nitrato de cério

III.



Na Figura 60 a) apresentam os espectros do sistema contendo carbonato de lítio e na Figura 60 c) o espectro do sistema contendo hidróxido de lítio. Nos espectros de *Raman*, foram identificados, respectivamente para cada sistema, picos de carbonato de zinco (em 1030 cm^{-1}) e picos de hidróxido de lítio (em 3500 cm^{-1}).

A Figura 60 b) mostra o espectro obtido do reagente puro de hidróxido de lítio, com picos (em 3500 cm^{-1}), confirmando a sua presença na região do defeito. Assim, é possível afirmar, que houve a lixiviação de íons de lítio na região do defeito, promovendo produtos insolúveis de proteção contra corrosão.

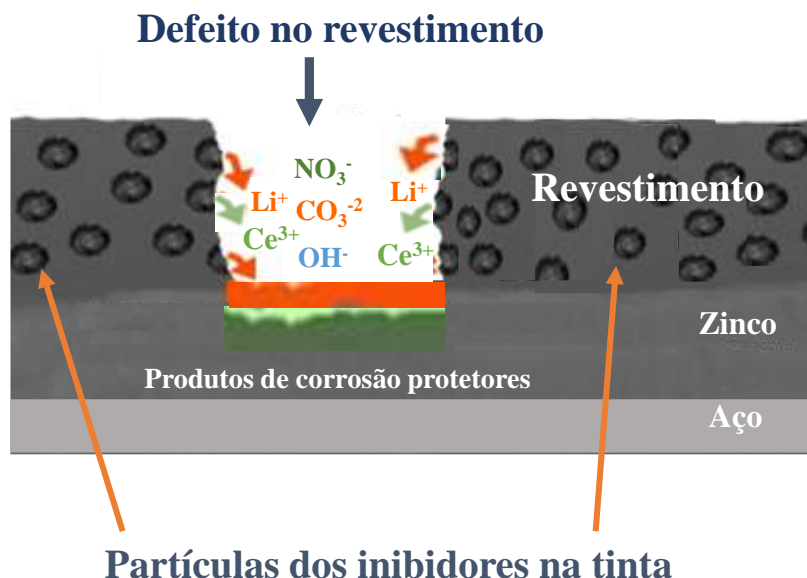
Na Figura 60 d) apresentam os espectros do sistema contendo carbonato de lítio e nitrato de cério (III). Nos espectros de *Raman*, foram identificados picos de óxido de cério III (em 454 cm^{-1}), picos de carbonato de zinco (em 1030 cm^{-1}), e picos de hidróxido de lítio (em 3500 cm^{-1}). A Figura 60 e) mostra o espectro obtido do reagente puro de nitrato de cério III, com picos (em 1040 cm^{-1}) e (em 3500 cm^{-1}), confirmando a sua presença na região do defeito. Portanto, através da presença destes picos, é possível afirmar que houve a lixiviação de íons de lítio e cério para a região do defeito, promovendo produtos insolúveis de proteção contra corrosão (KARTSONAKIS et al., 2016).

Também se nota que os produtos de corrosão de zinco estão sempre na parte inferior da camada de produtos de corrosão, mostrando que a corrosão do zinco ocorre primeiro e depois há lixiviação dos íons Li^+ , cujo produto insolúvel, o carbonato e hidróxido de lítio, está na parte intermediária da camada de produtos de corrosão, na região do defeito (ver Figura 60 A e C). O óxido de Ce(III) está presente na parte mais externa da camada de produtos de corrosão (Figura 60 D).

5.10. MECANISMO DE LIXIVIAÇÃO DE ÍONS DE LÍTIO E CÉRIO DO REVESTIMENTO ORGÂNICO CARREGADO

A formação desta camada de produtos de corrosão protetores, é ilustrada na Figura 61, explicando, como a lixiviação inicial de íons de lítio e cério do revestimento orgânico carregado e a geração de condições alcalinas na área danificada para o aço galvanizado é formada.

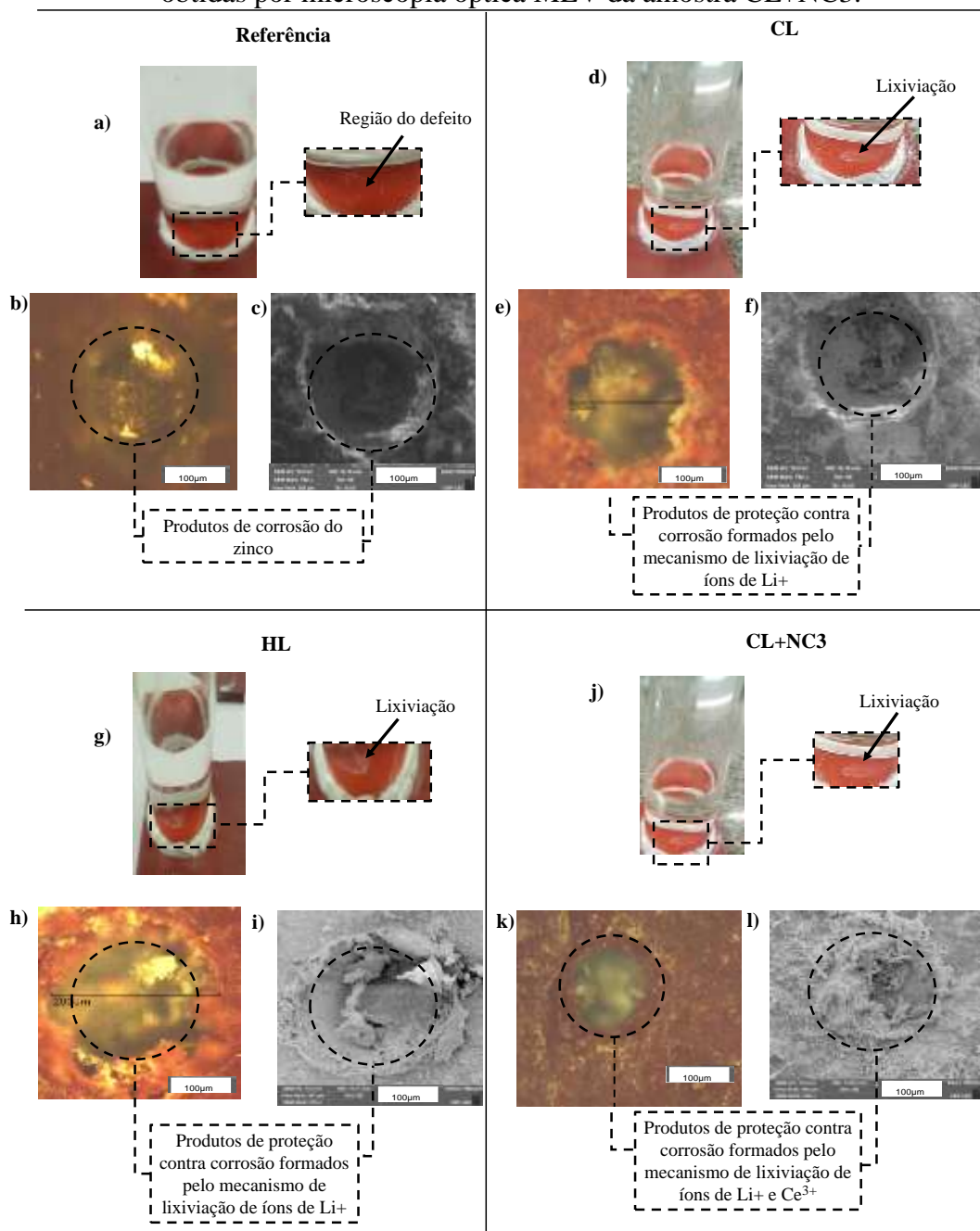
Figura 61 – Ilustração esquemática da formação da camada protetora sobre a área danificada em aço galvanizado.



Conforme a Figura 61, a formação da camada protetora sobre a área danificada, ocorre na seguinte sequência: a exposição do dano; a formação de óxidos e hidróxidos de Zn [$\text{Zn}(\text{OH})_2$] ocorre devido à interação dos íons de zinco (Zn^{2+}) e os íons de hidroxila (OH^-), provenientes da redução do oxigênio dissolvido na camada de água. Com o aumento do pH, haverá um excesso de (OH^-) disponível e uma maior dissolução do zinco metálico (KARTSONAKIS et al., 2016; QIAO et al., 2019). Diante disto, inicia-se o mecanismo de liberação e lixiviação de íons de lítio. Devido a diferença entre as cargas eletrostáticas, os **ânions** (OH^-) presentes na área do dano e os **cátions** (Li^+) dos sistemas com CL, HL e CL+NC3 na tinta, irão se atrair e ocorrer a lixiviação dos íons de lítio para área do dano. Assim, os sistemas aditivados poderão lixiviar da matriz do revestimento quando o eletrólito aquoso está presente na área danificada, aumentando a alcalinidade na região do defeito promovendo a formação de produtos de corrosão protetores.

Após a realização dos ensaios eletroquímicos dos sistemas sem e com aditivos, conforme Figura 62, foi possível a visualização dos produtos de corrosão formados na área do defeito.

Figura 62 – a) amostra de aço galvanizado pintado sem adição de aditivos e com defeito, após os ensaios eletroquímicos; Figuras b) e c) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas por microscopia óptica e MEV da amostra referência sem aditivo. Figuras d) e g) amostra de aço galvanizado pintado com adição de carbonato de lítio (CL) e hidróxido de lítio (HL) com defeito e apresentando visualmente a formação de produtos de corrosão protetores (lixiviação) dentro do defeito, após os ensaios eletroquímicos; Figuras e), h) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas por microscopia óptica e, figuras f) e i) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas MEV da amostra CL e HL. Figura j) amostra de aço galvanizado pintado com adição de carbonato de lítio junto com nitrato de cério III (CL+NC3) com defeito e apresentando visualmente a formação de produtos de corrosão protetores (lixiviação) dentro do defeito, após os ensaios eletroquímicos; Figuras k), l) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas por microscopia óptica MEV da amostra CL+NC3.



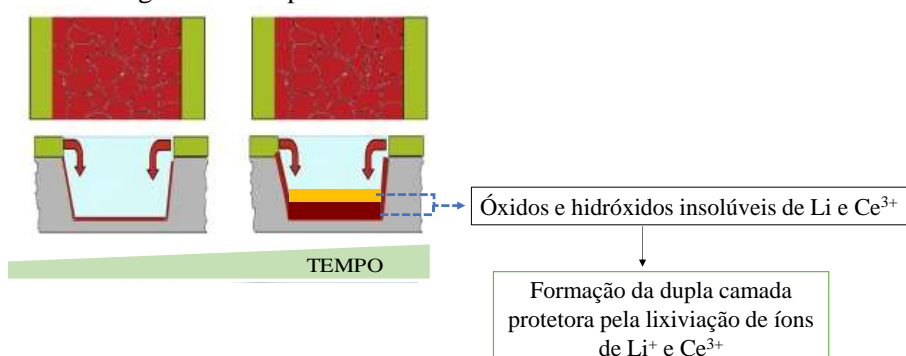
A Figura 62 a mostra o aço galvanizado pintado sem adição de aditivos e com defeito apresentando produtos de corrosão provenientes do zinco. As Figura 62b) Figura 62c) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas por microscopia óptica e MEV da amostra referência_sem aditivo.

As Figura 62 d) e g) apresentam, respectivamente, amostra de aço galvanizado pintado com adição de carbonato de lítio (CL) e hidróxido de lítio (HL) com defeito e em que foi verificada, visualmente, a formação de produtos de corrosão protetores insolúveis (lixiviação de íons de Li^+), após ensaios eletroquímicos. As Figuras e) e h) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas por microscopia óptica e, as Figuras f) e i) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas MEV da amostra CL e HL.

A Figura 62 j) apresenta amostra de aço galvanizado pintado com adição de carbonato de lítio junto com nitrato de cério III (CL+NC3) com defeito e em que foi verificada, visualmente a formação de produtos de corrosão protetores (lixiviação de íons de Li^+ e Ce^{3+}) dentro do defeito, após os ensaios eletroquímicos; as Figuras k) e l) apresentam, respectivamente, as imagens obtidas por microscopia óptica e MEV da amostra CL+NC3. Na imagem obtida por MEV da Figura 62 l), nota-se a formação completa da camada protetora sobre a região do defeito, caracterizando a proteção ativa na região do defeito provocado, pela ação conjunta e sinérgica da lixiviação de íons Li^+ e Ce^{3+} .

Conforme ilustrado na Figura 63, a presença de dois compostos de produtos de corrosão insolúveis protetores, como o carbonato de lítio e nitrato de cério (III), podem promover uma camada dupla de proteção ativa na região do defeito, pela ação conjunta e sinérgica da lixiviação de íons de Li^+ e Ce^{3+} (MARCOEN et al., 2018).

Figura 63 - Ilustração esquemática da formação da camada protetora sobre a área danificada em aço galvanizado para o sistema contendo CL+NC3.



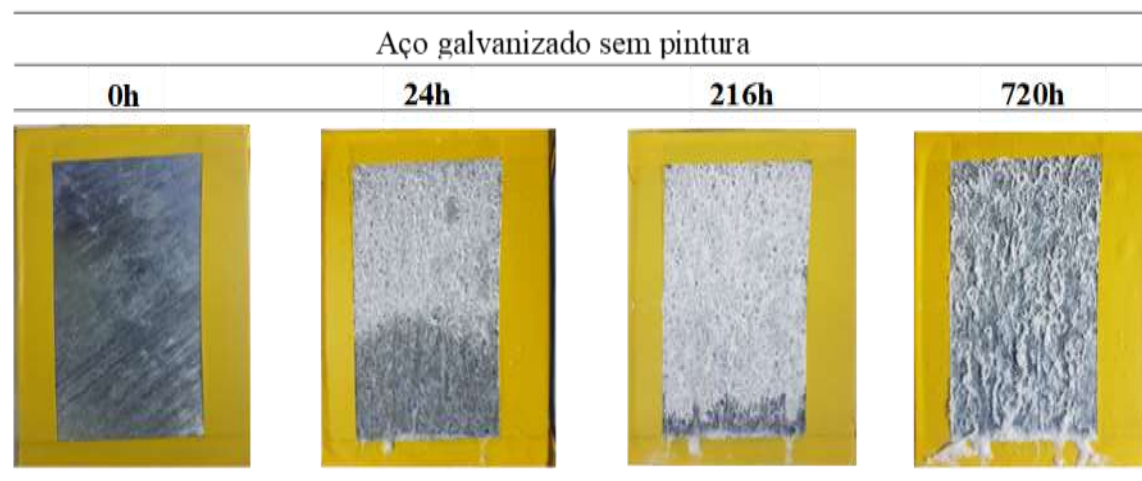
Conforme Figura 63, do sistema contendo carbonato de lítio + nitrato de cério (III), o princípio de lixiviação e o mesmo, porém com uma carga a mais de íons (Ce^{3+}). Devido a diferença entre as cargas eletrostáticas, os **ânions** (OH^-) presentes na área do dano e os **cátions** de (Li^+) do carbonato de lítio e (Ce^{3+}) do nitrato de cério (III) na tinta irão se atrair e ocorrer a lixiviação dos íons de lítio e cério para área do dano. Assim, os sistemas aditivados poderão liberar íons da matriz do revestimento quando o eletrólito aquoso está presente na área danificada, aumentando a alcalinidade na região do defeito promovendo um filme mais espesso de produtos de corrosão protetores. Diante disso, conforme observado no MEV (Figura 62) o sistema contendo CL+NC3 foi o que se obteve-se uma melhor eficiência em comparação aos demais sistema, devida a formação completa do filme pela ação conjunta e sinérgica da lixiviação de íons Li^+ e Ce^{3+} na região do defeito, promovendo um filme mais espesso de produtos de corrosão protetores.

5.11. ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA

As imagens mostradas nas Figuras 64, 65, 66 e 67 são resultados das chapas expostas na câmara de névoa salina após 720 horas, a fim de verificar inicialmente o comportamento de inibição quando a tinta é aditivada. Após o termino destes ensaios, foi realizada a remoção da tinta em torno do defeito, posteriormente foi avaliado e classificado o grau de corrosão de cada condição, conforme a norma ISO 4628-8, 2006.

A Figura 64 apresenta o aspecto do corpo de prova de aço galvanizado sem pintura, que foi submetido ao ensaio de corrosão acelerada por névoa salina, exposto por 720 h.

Figura 64 – Imagem do ensaio de névoa salina para o corpo de prova do aço galvanizado sem pintura, exposto à névoa salina durante 720 horas.



Na amostra da Figura 64, do aço galvanizado sem revestimento, observa-se a formação de produtos de corrosão branca, provenientes da corrosão do zinco, após 24h de exposição (QIAO et al., 2019) e que se intensificou com o maior tempo de exposição.

As Figuras 65, 66 e 67 apresentam as imagens dos sistemas de pintura contendo duas camadas de tinta, sem e com CL, HL e CL+NC3, submetidos ao ensaio de corrosão acelerada por névoa salina.

Figura 65 – Imagens das triplicatas dos ensaios de névoa salina para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta do sistema **(referência sem aditivo)**, com defeito, antes do ensaio de névoa salina e após até 720 horas de exposição.

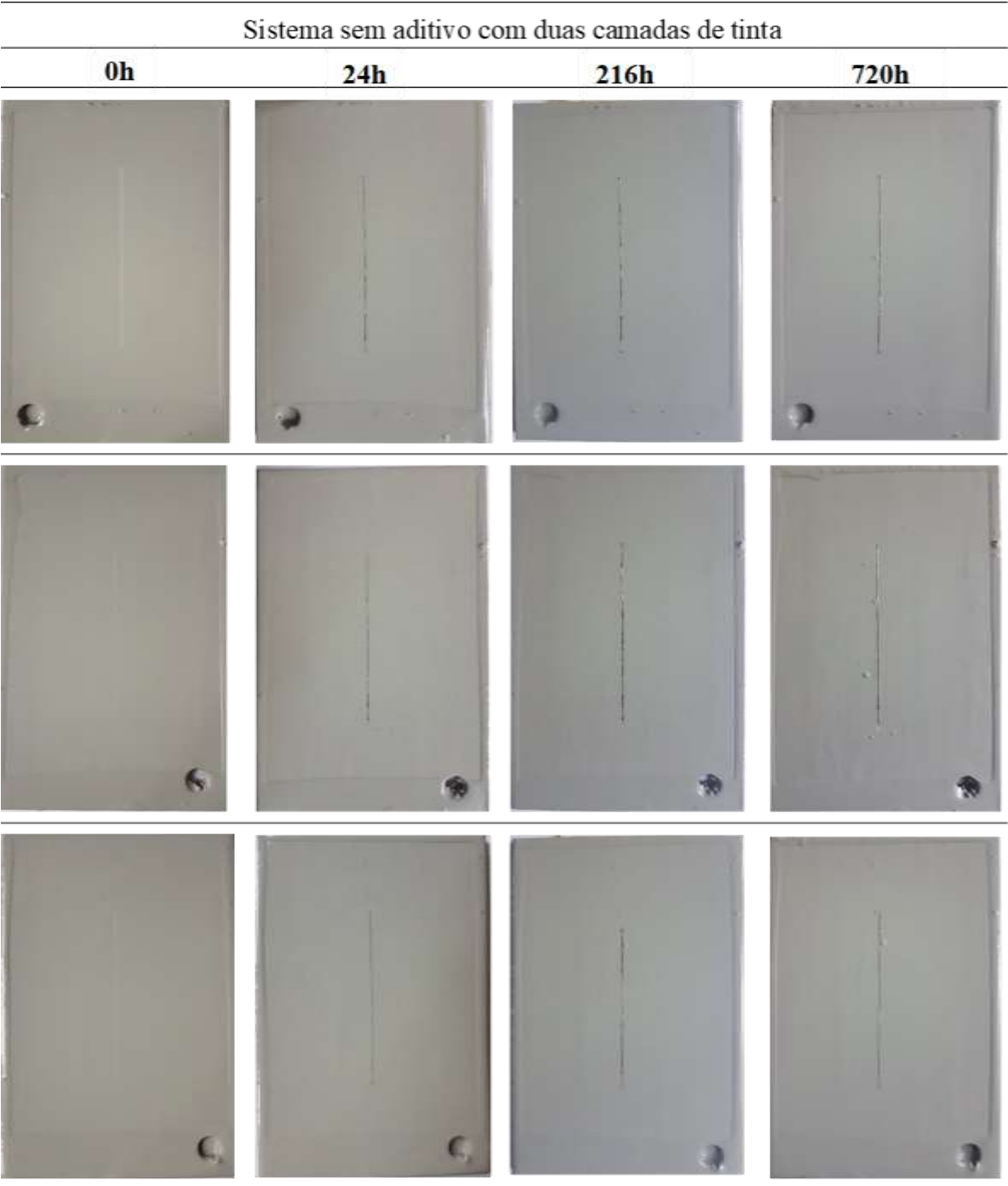


Figura 66 - Imagens das triplicatas dos ensaios de névoa salina para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta contendo carbonato de lítio na concentração de 5 % na primeira camada, com defeito, antes do ensaio de névoa salina e após chegando a 720 horas de exposição.



Figura 67 - Imagens das triplicatas dos ensaios de névoa salina para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta **contendo hidróxido de lítio** na concentração de 5 % na primeira camada, com defeito, antes do ensaio de névoa salina e após até 720 horas de exposição



Figura 68 - Imagens das triplicatas dos ensaios de névoa salina para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta contendo carbonato de lítio + nitrato de cério (III) na concentração de 5 % na primeira camada, com defeito, antes do ensaio de névoa salina e após até 720 horas de exposição



Pelas imagens apresentadas, observa-se que para os sistemas dopados contendo CL, HL e CL+NC3 das respectivas Figuras 66, 67 e 68, estão apresentando melhores resultados quando comparado ao revestimento sem o aditivo (Figura 65), com o corte sem a presença visível de produtos de corrosão e com aparente fechamento do corte.

A Figura 65 mostra, que os corpos de prova revestidos sem aditivos apresentam poucos produtos de corrosão na área danificada e o corte permanece visivelmente aberto após 720 horas de exposição de névoa salina. Já os defeitos dos corpos de prova revestidos e carregados com 5% de CL, HL e CL+NC3 (Figuras 66, 67 e 68), na primeira camada (*primer*), apresentaram-se limpos, formando-se uma película protetora e mantendo sua eficiência após 720 horas de exposição à névoa salina, obtendo melhores resultados quando comparado ao revestimento sem o aditivo (Figura 65).

5.11.1. Avaliação e classificação do grau de corrosão

Após a exposição por 720 horas na névoa salina, a fim de verificar a eficiência dos sistemas avaliados, nas 69 e 70 são apresentados os destacamentos dos corpos de prova na região em que foi realizada a incisão, e também o tratamento das imagens e a classificação do grau de corrosão obtido, conforme ISO4628-8.

Figura 69 - Imagens das triplicatas dos **corpos de prova sem aditivos** que foram destacados após os ensaios de névoa salina de 720 horas de exposição e o grau de corrosão obtido, conforme indicado na norma ISO4628-8.

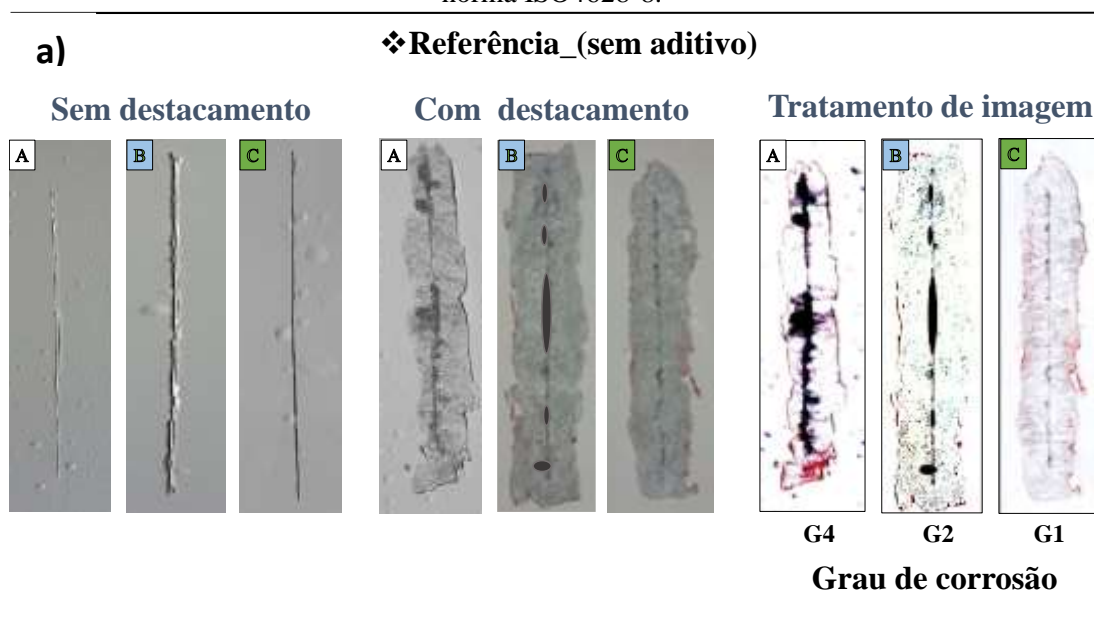
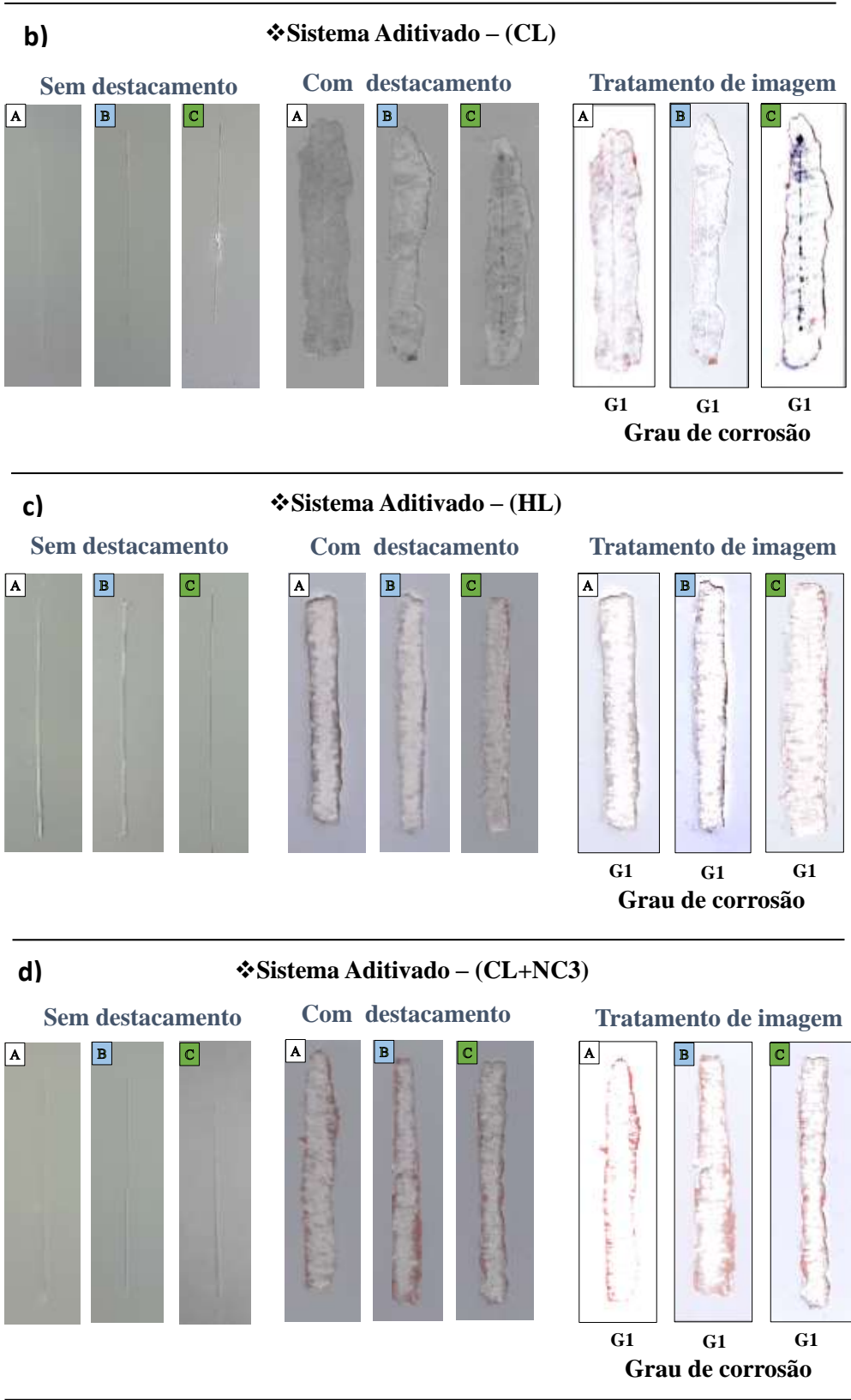


Figura 70 - Imagens das triplicatas dos **corpos de prova aditivados** que foram destacados após os ensaios de névoa salina de até 720 horas de exposição e o grau de corrosão obtido b) CL, c) HL e d) CL+NC3, conforme indicado na norma ISO4628-8.



Observa-se na Figura 69, que a área corroída do sistema sem aditivos (referência) é significativa quando comparada com os sistemas aditivados contendo CL, HL e CL+NC3 na Figura 70, sendo que a classificação quanto ao grau de corrosão conforme norma ISO4628-8 do sistema sem aditivo foi (G4, G2 e G1), mostrando a falta de reprodutibilidade nos resultados e a progressão da corrosão sob a tinta a partir do defeito; já para os sistemas aditivados foram (G1, G1 e G1), praticamente não houve alastramento da corrosão sob a camada da tinta, a partir do defeito ou corte provocado na pintura, mostrando o efeito protetor provido pela presença dos sais de lítio e cério na tinta.

Os resultados obtidos nos ensaios de névoa salina mostram que, nos sistemas aditivados, a lixiviação de íons de lítio e cério para área do defeito está ocorrendo, e produtos de corrosão protetores e insolúveis estão sendo formados impedindo a progressão da corrosão sob a tinta.

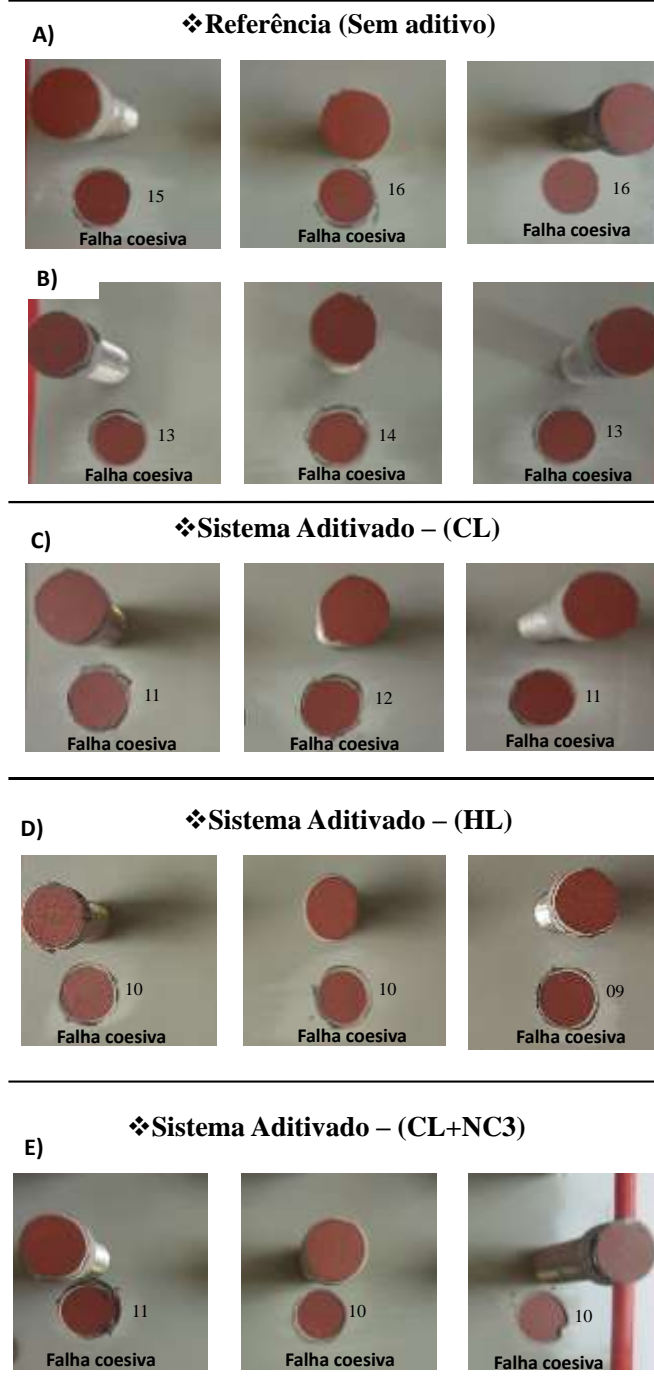
5.12. AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DOS SISTEMAS DE PINTURA PELO MÉTODO *PULL OFF*

Os testes foram realizados 15 dias após a retirada dos corpos de prova dos ensaios de névoa salina. O tempo de cura do adesivo epóxi bicomponente utilizado para fixar os dollies nos corpos de prova foi de 24 horas. Os testes de aderência foram feitos em triplicata, utilizando corpos de prova que foram submetidos, ou não, ao ensaio de névoa salina, para investigar se a propriedade de aderência do revestimento sofreu alterações devido a incorporação do aditivo.

Conforme Figura 71, os resultados obtidos foram organizados de maneira a exibir primeiro os resultados obtidos para os corpos de prova que não passaram pelo ensaio de névoa salina, seguido dos resultados dos corpos de prova que se submeteram ao ensaio.

Figura 71 – Resultados dos ensaios de *pull-off* para os corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta com e sem aditivo na primeira camada:

Chapas que **não foram submetidas ao ensaio de névoa salina**: A) Referência (sem aditivo). Chapas que **foram submetidas ao ensaio da névoa salina**: B) Referência (sem aditivo); C) Sistema aditivado com CL; D) sistema aditivado com HL e E) sistema aditivado com CL+NC3.



Em cada uma das imagens da Figura 71, pode-se observar a região dos corpos de prova ensaiada, o *dolly* utilizado e o valor em MPa da tensão de tração empregada para destacar o

dolly do revestimento. Observa-se que ocorreram falhas coesivas na primeira camada de tinta em todos os ensaios realizados, para todos os corpos de prova.

Na figura Tabela 7 são apresentados os valores de tensão de arrancamento obtidos.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de *pull-off* com os valores de tensão (Mpa) e das médias obtidas dos sistemas: Referência (sem aditivo) das chapas que não foram submetidas à névoa salina; e das chapas, com e sem aditivos que foram submetidas ao ensaio de névoa salina.

Valores de aderência obtida (Mpa)					
Condição					
Chapas não submetidas à névoa salina		Chapas submetidas à névoa salina			
Triplicatas	Referência_(Sem aditivo)	Referência_(Sem aditivo)	CL	HL	CL+NC3
1	15	13	11	10	11
2	16	14	12	10	10
3	16	13	11	09	10
Média e o desvio padrão	16 ±1	13 ±1	11 ±1	10 ±1	10 ±1

Como pode ser observado na Tabela 7, as médias das tensões de tração obtidas por meio dos ensaios de pull-off para os CPs, que passaram ou não, pelo ensaio de névoa salina, houve diminuição do valor de aderência com a presença dos aditivos. Essa diminuição não é elevada e manteve os valores de adesão por pull-off na faixa aceitável de 10-12 Mpa. Em razão do tipo de falha do revestimento ter sido coesiva para as todas as situações e na 1º camada de tinta, onde estão os aditivos e mesmo quando eles não estão presentes, pode-se concluir que a presença dos aditivos não perturbou de forma negativa a adesão dos sistemas de pintura.

Portanto, pode-se concluir que a adição do CL, HL e CL+NC3 na tinta aplicada sobre o substrato metálico não comprometeu as propriedades de aderência do sistema de pintura.

Os resultados demonstraram que os aditivos podem ser considerados uma nova e promissora classe de inibidores de corrosão para a incorporação em revestimentos orgânicos aplicados em aço galvanizado.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, um revestimento orgânico foi carregado com três inibidores diferentes a 5% (m/v): carbonato de lítio, hidróxido de lítio e uma mistura de carbonato de lítio e nitrato de cério (III). Estes aditivos demonstraram eficiência de inibição de corrosão no aço galvanizado após 24 horas de exposição em meio de solução de NaCl 0,1 mol/L, comprovada pelas técnicas eletroquímicas EIE e SVET. Estes aditivos foram capazes de ser lixiviados da matriz do revestimento para região do defeito, formando sobre esta superfície um filme insolúvel de produtos de corrosão protetores. A detecção destas camadas protetoras contendo compostos insolúveis de zinco, lítio e cério III foi observada nas análises realizadas por DRX, espectroscopia *Raman* e MEV. Através dos resultados obtidos no ensaio de névoa salina e *pull-off*, pode-se verificar que, nos sistemas estudados, ocorreu a lixiviação íons de lítio e cério de produtos de corrosão protetores e insolúveis para área do defeito e que não prejudicaram a aderência do sistema de pintura. Assim, foi possível a obtenção de um sistema Duplex de proteção para o aço galvanizado por imersão a quente pelo processo não contínuo que aumentou sua resistência à corrosão, garantindo a maior durabilidade do sistema.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a aplicação de uma outra tinta própria para o aço galvanizado com teor de sólidos acima de 19%, para facilitar a aplicação.

Estudar o uso de outros aditivos como oxalato de lítio e sais de alumínio e comparar a eficiência com os compostos aqui estudados.

Avaliar a eficiência dos aditivos do sistema de pintura por tempo superior a 720 horas em névoa salina. E também por tempos mais longos com a técnica eletroquímica de EIE.

REFERÊNCIAS

ABNT-7348. Pintura industrial - Preparação de superfície de aço com jateamento abrasivo ou hidrojateamento. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 7, 2017.

ABNT 15877. Pintura Industrial -Determinação da resistência à tração em sistemas de pintura e outros revestimentos anticorrosivos. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 1–15, 2020.

ABNT 9209. Preparação de superfícies para pintura - Processo de fosfatização. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 2, 2016.

AKZO NOBEL. **Interplate 341Ficha Técnica - International Protective Coating**, 2007.

ALVES, B. X. P. et al. **Estudo Comparativo Entre Os Diversos Métodos Empregados No Combate À Corrosão Na Indústria Do**, 2017.

AMIRUDIN, A. . T. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. v. 26, p. 1– 28, 2016.

AMO, B. DEL et al. Performance of coated steel systems exposed to different media: Part I. Painted galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 50, p. 179–192, 2004.

AOKI, I. V. **Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2018.

AOKI, I. V. et al. Avaliação de aditivos para autorreparação de tintas por meio de ensaios de laboratório, acelerados e de campo. **Relatório técnico Petrobras**, 2019.

ARAÚJO, L. M. P. DE. **Caracterização das gotículas geradas por nebulizadores utilizando técnica de incidência laminar direta (ILD)**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

Associação de Galvanizadores por Imersão a Quente da África do Sul. Proteção do aço por processo de galvanização por imersão a quente e sistemas de revestimento Duplex, 2009.

ASTM A123. **Standard Specification for Steel Sheet , Zinc-Coated (Galvanized) or Zinc-Iron Alloy- Coated (Galvannealed) by the Hot-Dip Process 1Annual Book of ASTM Standards**, 2015.

ASTM B-117, I. **Standard Practice for Operating Salt Spray (FOG) Apparatus.Water**, 2019.

ASTM D6386. **Standard Practice for Preparation of Zinc (Hot-Dip Galvanized) Coated Iron and Steel Product and Hardware Surfaces for Painting 1ASTM Standards**,

2010.

ASTM E3.34776, I. ASTM E3.34776 Standard Guide for Preparation of metallographic specimens. **ASTM Standards**, v. 11, p. 1–17, 2017.

BASTOS, A. C.; QUEVEDO, M. C.; FERREIRA, M. G. S. The influence of vibration and probe movement on SVET measurements. **Corrosion Science**, v. v. 92, p. 309–314, 2015.

BATISTA, K. B. **Caracterização de superfícies de aços galvanizados utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

BIERWAGEN, G. P. **Organic Coatings for Corrosion Control**. Washington (DC): American Chemical Society, Washington, DC, 1998. v. 689

BIRYUKOVA, A. I. et al. The effect of the chemical composition of intermetallic phases on the corrosion of thermal diffusion zinc coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 372, p. 166–172, 2019.

CARDOSO, W. DA S.; PORCINO, B. DA S. **Vantagens do Sistema Duplex a pintura do aço galvanizado à quente como uma alternativa eficiente para a proteção contra corrosão**, 2016.

CHEN, Z. Y.; PERSSON, D.; LEYGRAF, C. Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc-Effect of CO₂ and SO₂. **Corrosion Science**, v. 50, n. 1, p. 111–123, 2008.

CHUNG, P. P. et al. Effects of heat treatment on microstructure evolution and corrosion performance of mechanically plated zinc coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 377, n. June, p. 124916, 2019.

COLOMBAN, P.; CHERIFI, S.; DESPERT, G. Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n. 7, p. 881–886, 2008.

COTTING, F. **Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2017.

Dados oficiais do World Bank e projeções da Trading Economics: PIB Brasil. Disponível em: <<https://tradingeconomics.com/brazil/gdp>>. Acesso em: 24 abr. 2020.

DALLIN, G. et al. Duplex Zinc Coatings for Corrosion Protection of Steel Structures. **Transportation Research Board**, n. January, 2018.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, p. 60, 2007.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes Ciência e Tecnologia**. 3. ed. São Paulo: Abrafati, 2005.

FEQ. DISPERSIVA DE RAIOS X MEV / EDS Instrumentação Identificação Características Exemplos de Resultados Obtidos. v. 450, p. 15–16, 2017.

FERRARI, J. V. Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície do aço zincado no processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente: influência no desempenho de tintas e determinação de pré-tratamentos para pintura adequados. 2006.

FLORES, E.; NOVÁK, P.; BERG, E. J. In situ and Operando Raman spectroscopy of layered transition metal oxides for Li-ion battery cathodes. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, n. AUG, p. 1–16, 2018.

FRAGATA, F.; KRANKEL, F. Ensaio de Resistência à Tração em Tintas e Esquemas de Pintura. **SBPA - Seminário Brasileiro de Pintura Anticorrosiva**, p. 68, 2014.

GALVINFONOTE. Protegendo Chapas de Aço Galvanizadas de Manchas de Estocagem. **GalvInfo Center - International Zinc Association 3.**, p. 1–7, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

GIACCHERO, L. F. **Estudo da resistência à corrosão de filmes orgânicos para proteção temporária do aço-carbono e aço galvanizado**. [s.l.] Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, 2013.

GROYSMAN, A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. **Koroze a ochrana materiálu**, v. 61, n. 3, p. 100–117, 2017.

HUANG, Y. LIANG et al. Field Study of Weather Conditions Affecting Atmospheric Corrosion by an Automobile-Carried Atmospheric Corrosion Monitor Sensor. **Journal of Materials Engineering and Performance**, n. Ref 30, 2020.

INDUSTRIAL, F. P. Technology Guide № 1 9 SELEÇÃO DE SISTEMAS DE PINTURA ANTICORROSIVA PARA SUBSTRATOS GALVANIZADOS. **SSPC, THE SOCIETY FOR PROTECTIVE COATINGS**, p. 1–6, 2012.

ISO 4628-8. International Standard International Standard. **61010-1 © Iec:2001**, v. 2006, p. 13, 2006.

JONES, F. N.; NICHOLS, M. E.; PAPPAS, S. P. **Organic coatings: science and technology**. 4. ed. USA: John Wiley & Sons, 2017.

KARTSONAKIS, I. A. et al. Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel. **Corrosion Science**, v. 57, p. 30–41, 2012.

KARTSONAKIS, I. A. et al. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel. **Corrosion Science**, v. 112, p. 289–307, 2016.

KHANNA, A. S. **High-performance organic coatings**. 1. ed. Cambridge England: Woodhead Publishing Limited, 2008.

KINA, A. Y. **Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO₂**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ/COPPE, 2011.

KOSLOWSKI, L. A. D. et al. **Avaliação do efeito de aditivos nas propriedades de tinta em pó poliéster para substratos de aço galvanizado e vidro**. ABRAFATI 2017. Anais...São Paulo - SP: 2017

KRÄNKEL, F. **Treinamento: Pintura Industrial com Tintas LíquidasDT-12 Desenvolvimento Tecnológico**, 2018.

KUBOTA, M.; MATSUMOTO, S.; MATSUDA, H. Enhancement of hydration rate of LiOH by combining with mesoporous carbon for Low-temperature chemical heat storage. **Applied Thermal Engineering**, v. 150, p. 858–863, 2019.

LEKBIR, C. et al. Effect of Immersion Time and Cooling Mode on the Electrochemical Behavior of Hot-Dip Galvanized Steel in Sulfuric Acid Medium. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 6, p. 2502–2511, 2017.

LESSA, R. F. G. **Estudo de patologias de pintura e ocorrência de corrosão atmosférica em plataforma de petróleo**. [s.l: s.n.].

LIU, Y. et al. Protective film formation on AA2024-T3 Aluminum Alloy by leaching of lithium carbonate from an organic coating. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, n. 3, p. C45–C53, 2016a.

LIU, Y. et al. An investigation of the corrosion inhibitive layers generated from lithium oxalate-containing organic coating on AA2024-T3 aluminium alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 8, p. 798–803, 2016b.

MARCOEN, K. et al. Compositional study of a corrosion protective layer formed by leachable lithium salts in a coating defect on AA2024-T3 aluminium alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 119, n. September 2017, p. 65–75, 2018.

MARCUS, P.; MANSFELD, F. B. (EDS.). **Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering**. **CRC Press**, 2005.

MARTINS, J. I. F. P. **A CORROSÃO: a outra perspectiva de abordagem Corrosão e Protecção de Materiais**, 2012.

MEEUSEN, M. et al. The use of odd random phase electrochemical impedance spectroscopy to study lithium-based corrosion inhibition by active protective coatings.

Electrochimica Acta, v. 278, p. 363–373, 2018.

MENG, Y. et al. Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution. **Bioactive Materials**, v. 4, p. 87–96, 2019.

MONDAL, A. et al. Root cause analysis of an uncommon surface defect on galvanized steel sheet. **Engineering Failure Analysis**, v. 93, p. 64–75, 2018.

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

MOREIRA, V. B. **Avaliação de revestimento orgânico sobre aço galvanizado de diferentes tamanhos de grão.**

NACE. Brush-off Blast Cleaning - SSPC-SP7. **Nace International**, 2016.

NOSRATI, P. et al. One-step synthesis of high purity ZnO micro/nanostructures from pure Zn and pre-alloyed brass powders by vapor phase transport. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 11689–11697, 2020.

NOWICKA-NOWAK, M. et al. Influence of hot-dip galvanised coating morphology on the adhesion of organic coatings depending on the Zinc Bath Pb content and the postgalvanising cooling method. **International Journal of Corrosion**, v. 2018, 2018.

NUNES, L. P. **Fundamentos da Resistência à Corrosão**. 1. ed. Rio de Janeiro: Ltda, Interciência, 2007.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2008.

ORDINE, A. P. et al. **Fundamentos de Inspeção de Pintura Anticorrosiva-Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL)**, 2017.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. 6. ed. GERDAU, 2015.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. 1. ed. São Paulo: IPT, 1993. v. 2

PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão à quente com tratamento térmico do revestimento metálico**. [s.l: s.n.].

QIAO, C. et al. Corrosion kinetics and patina evolution of galvanized steel in a simulated coastal-industrial atmosphere. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 35, p. 2345–2356, 2019.

RANGEL, C. M.; TRAVASSOS, M. A. Li-based conversion coatings on aluminium:

An electrochemical study of coating formation and growth. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 5823–5828, 2006.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4^a ed. Cambridge, Massachussts: Wiley interscience, 2008.

ROBERGE, P. R. **Corrosion Engineering - Principles and Practice**. New York: McGraw-Hill Education, 2008.

ROQUE, J. M. F. **Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina ecapsulado para aditivação de primers com propriedades de autorreparação**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

ROSSI, B.; MARQUART, S.; ROSSI, G. Comparative life cycle cost assessment of painted and hot-dip galvanized bridges. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 41–49, 2017.

SALIK, Y. Z.; ALTUNCU, E.; ÜSTEL, F. Failure evaluation of galvanized high carbon steel spring wires. **Acta Physica Polonica A**, v. 135, n. 4, p. 646–649, 2019.

SARKAR, K. et al. Investigation of microstructure and corrosion behaviour of prior nickel deposited galvanised steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 348, n. March, p. 64–72, 2018.

SCHNITZER, R. et al. Multi-Scale Microstructural Characterization. **Practical Metallography**, v. 55, n. 9, 2018.

SCHOEMAN, L.; BURTY, M. Cleaning optimization of hot-dip galvanized steel surfaces in preparation for paint application. **Materials Science Forum**, v. 941 MSF, p. 1772–1777, 2018.

SCHWEITZER, P. A. **Corrosion Engineering Handbook - Fundamentals of metallic corrosion**. 2. ed. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.

SERÉ, P. R. et al. Behavior of two eco-compatible duplex systems used in the construction industry against corrosion. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 50, p. 1–6, 2014.

SHANGHAI, S. B. et al. **Process for corrosion -protecting Pretreatment of a metallic surface containing steel, galvanized steel, aluminum, an aluminum alloy, magnesium and/or a zinc-magnesium alloy**, 2019.

SILVA, L. G. DA; HORA, H. R. M. DA; JUNIOR, M. E. Efeitos da corrosão atmosférica nas empresas do Porto do Açu cinco anos após o início das operações. **Revista Cadernos do Desenvolvimento Fluminense**, p. 119–132, 2018.

THIERRY, D. et al. Long-term atmospheric corrosion rates of hot dip galvanised steel

and zinc-aluminium-magnesium coated steel. **Materials and Corrosion**, v. 70, p. 2220–2227, 2019.

VIEIRA, M. R. S. **Avaliação de ensaios simulativos de corrosão e biocorrosão em sistemas estático e dinâmico de revestimentos aplicados em aço carbono**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

VISSER, P. et al. The corrosion protection of AA 2024-T3 aluminium alloy by leaching of lithium-containing salts from organic coatings. **Faraday Discussions**, v. 180, 2015.

VISSER, P. et al. Study of the formation of a protective layer in a defect from lithium-leaching organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 99, p. 80–90, 2016a.

VISSER, P. et al. Lithium salts as leachable corrosion inhibitors and potential replacement for hexavalent chromium in organic coatings for the protection of aluminum alloys. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 13, n. 4, p. 557–566, 2016b.

VISSER, P. et al. Electrochemical evaluation of corrosion inhibiting layers formed in a defect from lithium-leaching organic coatings. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 164, n. 7, p. C396–C406, 2017.

VISSER, P. et al. Mechanism of passive layer formation on AA2024-T3 from alkaline lithium carbonate solutions in the presence of sodium chloride. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 165, n. 2, p. C60–C70, 2018.

VISSER, P.; TERRY, H.; MOL, J. M. C. Active corrosion protection of various aluminium alloys by lithium-leaching coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 51, n. 12, p. 1276–1287, 2019.

WANG, M. et al. Electronic structure and optical properties of Zn(OH)₂: LDA+U calculations and intense yellow luminescence. **RSC Advances**, v. 5, n. 106, p. 87496–87503, 2015.

WANG, Z. et al. Facile constructing ZnO/ZnCO₃ heterojunction for high-performance photocatalytic NO oxidation and reaction pathway study. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, p. 4527–4534, 2020.

WICKS, Z. W. **Organic Coatings for Corrosion Control**. Washington: UNIV OF ALBERTA, 2003.

WOLYNIEC, S. **Zincagem por Imersão a quente**. São Paulo: Apostila da Associação Brasileira de Metal (ABM), 2006.

YAN, M.; GELLING, V. J.; HINDERLITER, B. R.; BATTOCCHI, D. . T.; D. E.; BIERWAGEN, G. P. S. Method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings. **Corrosion Science**, v. v. 11, p. 984– 994, 2010.

YANG, S. et al. Adhesion evaluation of duplex paint system for sustainable

infrastructure. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 9, 2017.

YU, Z.; HU, J.; MENG, H. A Review of Recent Developments in Coating Systems for Hot-Dip Galvanized Steel. **Frontiers in Materials**, v. 7, n. April, p. 1–19, 2020.

ZAKI AHMAD. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

ZHANG, F. et al. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. **Corrosion Science**, v. 144, n. August, p. 74–88, 2018.