

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

ESTUDO DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM TINTA DE
PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

Bolsista: Herbert da Silva Mesquita, FAPEAM

MANAUS

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL
PIB-E/0220/2015
ESTUDO DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM TINTA DE
PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

Bolsista: Herbert da Silva Mesquita, FAPEAM
Orientador: José Carlos Calado Sales Junior

MANAUS

2016

RESUMO

A corrosão, presente geralmente em materiais metálicos, tem sido um dos grandes problemas para a sua utilização. Principalmente, sobre a ação do ambiente onde o material se encontra. Desta forma, é necessário proteger a peça metálica contra os efeitos químicos, ao qual está submetida. Uma forma simples e barata é impedir que o material metálico entre em contato com o meio corrosivo por meio do uso de uma película polimérica, normalmente conhecida por “tinta”. No entanto, mesmo essa proteção está sujeita a permeabilidade dos elementos químicos responsáveis pela corrosão, e quando essa barreira é transposta a peça sofre os efeitos degradativos. De acordo, com estudos já publicados, uma forma de melhorar a permeabilidade dos filmes poliméricos é introduzir a sua estrutura nanopartículas. Que por sua vez, ocuparão vazios dentro da cadeia reticulada do polímero, impedindo a passagem de outros elementos. Assim, este trabalho tem como objetivo estudar o uso de nanopartículas de haloisita na proteção contra corrosão do aço carbono. Nanopartículas de haloisita foram adicionados em uma tinta na proporção de 5% da tinta. O desempenho anticorrosivo da tinta aditivada com haloisita foi testado sobre o aço carbono por exposição das amostras revestidas numa solução de HCl 1 mol/L utilizando técnicas eletroquímicas como EIE.

Palavras-chave: Corrosão; Metais; Nanopartículas; Tinta.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Aço SAE 1020	6
2.2. Métodos eletroquímicos no estudo de metais pintados	6
2.3. Impedância	7
2.4. Nanopartículas de Halosita	8
3. MÉTODOS UTILIZADOS	9
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	11
5. CONCLUSÕES	13
AGRADECIMENTOS	14
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15
CRONOGRAMA	16

1. INTRODUÇÃO

O aço é uma das ligas mais empregadas nas indústrias, devido a grande quantidade de Ferro que é encontrada na crosta terrestre, porém a utilização do aço requer um estudo das propriedades físicas e químicas, visando principalmente a resistência a corrosão.

A corrosão leva a deterioração do aço por ação química ou eletroquímica do meio, diminuindo assim a resistência mecânica e alterando a condutividade térmica e elétrica, além do aspecto visual. Por isso, frequentemente são utilizados produtos químicos que provocam mudanças ao meio em que se encontra a peça (ex: alterando o pH) ou simplesmente protege-se a peça com um produto aplicado diretamente sobre sua superfície (ex: tintas anticorrosivas).

O uso de tintas é um dos métodos de proteção anticorrosiva mais utilizado: por ser de fácil aplicação, boa relação custo benefício, facilidade na manutenção, além de poder utilizar um revestimento resistente ao ambiente no qual o material será exposto.

Embora as tintas anticorrosivas venham sendo utilizadas a bastante tempo, o mecanismo de atuação não está totalmente esclarecido. O filme de tinta atua como uma barreira entre o meio e o substrato metálico, mas não é totalmente impermeável a difusão de espécies químicas que podem causar o início do processo de corrosão.

Em razão disso, a proteção contra a corrosão não sucede somente das propriedades físicas dos filmes de tinta, mas também do seu comportamento elétrico e químico em meios corrosivos. Deste modo, utilizamos um teste eletroquímico empregado em avaliações de tintas: o ensaio de impedância eletroquímica.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma das ferramentas mais utilizadas por permitir uma caracterização mais completa, visto que fornece uma visão do processo de deterioração das tintas, sendo capaz de distinguir efeitos que são ocultados ou mascarados em outros testes. Trata-se de um método rápido para classificação e homologação de sistemas de pintura.

Portanto, este trabalho teve como objetivo principal estudar tinta à base epóxi modificada com nanopartículas de haloisita pelo ensaio de impedância eletroquímica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aço SAE 1020

A composição química do aço SAE 1020 possui os teores em peso descritos na Tabela 1. Na nomenclatura, os dois primeiros dígitos desta classificação indicam um aço-carbono comum e os dois últimos indicam o percentual de carbono. Ele possui baixa temperabilidade, excelente forjabilidade e soldabilidade, porém sua usinagem é relativamente pobre. (1)

Tabela 1: Composição química do aço SAE 1020. Fonte: (1)

ELEMENTO	S	C (%)	P (%)	Mn (%)
(%) Peso	0.05	0.18-0,23	0.04	0,30- 0,60

2.2. Métodos eletroquímicos no estudo de metais pintados

No caso particular de metais pintados, os métodos eletroquímicos são, de todos os métodos disponíveis, aqueles que mais informações dão sobre as características da tinta e sobre o avanço da corrosão na zona interfacial metal-tinta. Durante muitos anos usaram-se métodos baseados em corrente contínua, nos quais se destacam as curvas da variação do potencial com o tempo de exposição, curvas da variação da corrente em função do potencial ou do potencial em função da corrente, medidas da resistência da tinta e de correntes galvânicas através da película. A maioria destes métodos, embora de elevado interesse no estudo da corrosão, não são facilmente aplicáveis a tintas, particularmente no caso de estas serem muito protetoras, devido à elevada resistência da película de revestimento. Outra desvantagem comum é o facto de serem em geral destrutivos, afetando os processos interfaciais, a aderência da tinta e em certas circunstâncias a própria integridade do filme. (2)

As medidas da impedância ganharam importância nas últimas décadas devido ao aparecimento de modernos instrumentos de medida, mais rápidos e sensíveis, e ao progresso da informática que trouxe uma grande facilidade na aquisição de dados e no tratamento de resultados. Atualmente é uma das técnicas que mais informações permite obter sobre a tinta e o processo corrosivo, com as vantagens de ser não destrutiva e não

perturbar os processos envolvidos. Algumas das áreas de maior aplicação são a electrónica, baterias, corrosão, revestimentos (tintas e anodizados, por exemplo) e interfaces líquido-líquido. (2)

2.3. Impedância

Quando um circuito eléctrico é percorrido por uma corrente alternada, é necessário considerar a impedância, Z , uma grandeza que é definida pela lei de Ohm,

$$Z = V/I \quad (2.1)$$

onde V é a diferença de potencial e I é a intensidade de corrente.

Se introduzir uma pequena perturbação senoidal ao potencial aplicado a um sistema, $V = V_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)$, este responderá com uma variação na intensidade de corrente, $I = I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)$, em que ω é a frequência angular do sinal aplicado e ϕ é a diferença de fase da resposta a esse sinal. A expressão 2.1 é rescrita:

$$Z = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (2.2)$$

No caso concreto da corrosão, a espectroscopia de impedância electroquímica permite determinar a velocidade da corrosão e dá informações sobre o mecanismo das reações que estão ocorrendo. O método por eléctrodo é interpretado em termos de um circuito eléctrico equivalente, sendo o mais comum o circuito de Randies, no qual a resistência à transferência de carga está disposta em paralelo com a capacidade da dupla camada eléctrica que se estabelece à superfície do eléctrodo e estas, por sua vez, em série com a resistência da solução de electrólito. A situação em que a velocidade do processo de eléctrodo tem um controle puramente cinético raramente ocorre e, portanto, os efeitos devidos à difusão devem ser gravados. (4)

2.4. Nanopartículas de Haloisita

Semelhante a montmorilonita, haloisita consiste em duas camadas de silicato de alumínio em 1:1 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) e perda de água ocorre em cerca de 300 °C. Ela mostra uma baixa condutividade elétrica, térmica e interações de hidrogênio fortes, em virtude de que os grupos hidroxilo interiores apresentam uma maior estabilidade do que os grupos hidroxilo superficiais. Isso permite melhorias significativas nas propriedades térmicas e mecânicas em compósitos de polímeros quando adicionada as nanopartículas de haloisita. (3)

3. MÉTODOS UTILIZADOS

O aço utilizado foi o SAE1020, sendo confeccionados 4 corpos-de-prova cilíndricos, dos quais apenas 3 foram ensaiados. Realizou-se um furo em cada corpo-de-prova para a colocação de um fio de cobre de 4 mm (Figura 1). Após a fixação do fio de cobre nas amostras, as mesmas foram embutidas a frio. Para o embutimento usou-se resina poliéster e catalisador na proporção de 100:1 em volume, como mostra a Figura 2. Ao fim, todos os corpos-de-prova foram testados com um multímetro, para certificar-se da passagem de corrente entre o fio de cobre e a superfície do aço. Em seguida, a superfície livre das amostras foram preparadas com as lixas de 220, 320, 400 e 600.

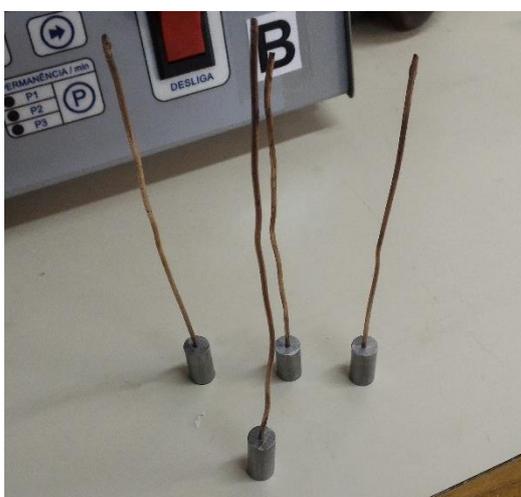


Figura 1: Corpos-de-prova sem embutimento.

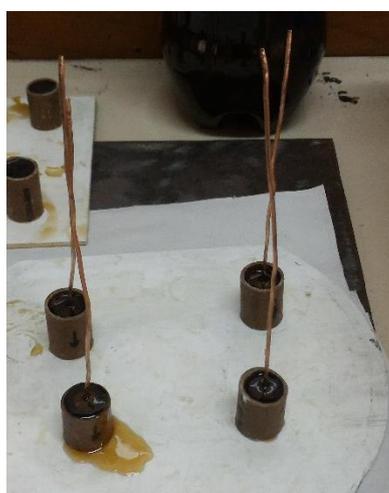


Figura 2: Corpos-de-prova embutidos com resina poliéster

Logo depois da preparação da superfície, foi iniciado o processo de pintura. A tinta utilizada no trabalho foi fornecida pela Resinar Materiais Compostos Ltda., de base epóxi, e preparada com a mistura dos componentes A e B (Resiprimer N-2680) nas proporções de 74:26 em massa. Em seguida, 1 μ L da mesma foi depositada na superfície da amostra (Figura 3). Em uma segunda amostra, a tinta foi preparada com 5% em massa de nanopartículas de haloisita (da Sigma-Aldrich e diâmetro de entre 30 e 70 nm) e depositada sobre a superfície (Figura 4). Uma terceira amostra não recebeu proteção na superfície de análise, para que pudesse ser usada como corpo-de-prova controle.



Figura 3: Corpo-de-prova com tinta sem nanopartículas.



Figura 4: Corpo-de-prova com tinta com nanopartículas.

Com o passar de 3 dias, para a secagem completa da tinta, foi realizado o teste de impedância eletroquímica. A célula eletrolítica (Figura 5 e Figura 6) foi preparada com uma solução aquosa de 20 mL, com 1 mol/L de HCl. Um PGSTAT302N, da Metrohm Autolab, utilizando o software FRA foi usado na medição. Ele permitiu uma passagem de corrente variável em função de uma frequência de 10 KHz.

O teste foi dividido em duas etapas:

- A fase de estabilização, para determinar o potencial do eletrodo, que durou cerca de meia hora; e
- A fase de ataque a superfície das amostras, que durou cerca de 45 minutos.



Figura 5: Célula eletrolítica.



Figura 6: Célula eletrolítica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foi utilizado a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em 3 corpos de prova: 1 sem revestimento, 1 com revestimento de tinta e outro com revestimento de tinta com adição de nanopartículas de haloisita. Foi utilizado como meio ácido uma solução de $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, para cada teste.

Na Figura 9, verifica-se que o sistema contendo 5% nanopartículas de haloisita apresentou uma maior resistência de polarização que as outras duas amostras (Figura 7 e Figura 8). Isso pode ser constatado devido o gráfico de impedância do corpo de prova com nanopartículas possuir um raio maior. Esse resultado sugere que os nanopartículas de haloisita retardam o processo de corrosão do aço 1020.

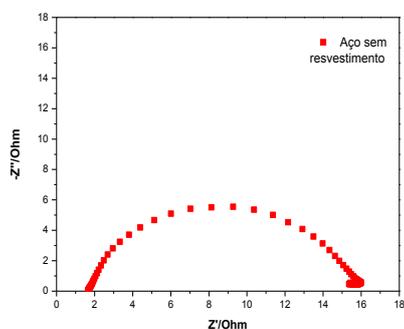


Figura 7: Impedância eletroquímica da amostra sem revestimento.

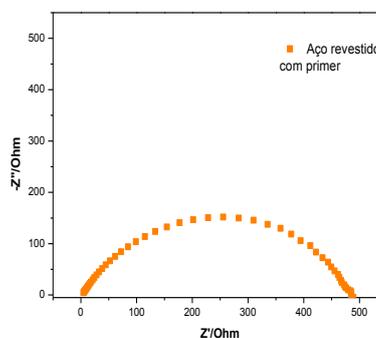


Figura 8: Impedância eletroquímica da amostra com revestimento.

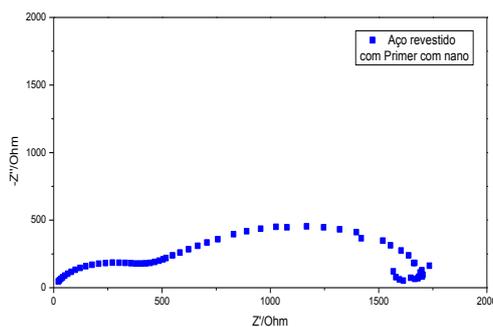


Figura 9: Impedância eletroquímica da amostra com revestimento e nanopartículas.

Na Tabela 2, podemos perceber a diferença nas resistências a oxidação em comparação com os três corpos de prova.

Tabela 2: Valores das resistências dos corpos-de-prova.

Valores das resistências	
	Resistência (Ohm cm²)
Branco	16
Revestido com tinta	500
Revestido com tinta e nanopartículas de haloisita	1800

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados de impedância obtidos para os corpos-de-prova revestidos com ou sem nanopartículas de haloisita, mostraram que a tinta sem nanopartículas, tem uma boa resistência a corrosão, porém o aumento da resistência a corrosão com a adição de nanopartículas de haloisita foi significativa, aumentando mais que três vezes o valor da impedância do aço que possuía apenas tinta, ou seja, as nanopartículas de haloisita aumentou a resistência de polarização do aço 1020, sugerindo uma desaceleração do processo corrosivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Reginaldo e Isabel; irmã, Rochelly, e namorada, Ana Beatriz, pelo apoio e incentivo.

Agradeço aos professores (orientadores) Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, Dr. José Carlos Calado Sales Junior e Msc. Rannier Marques Mendonça, pela ajuda e orientação no decorrer deste trabalho.

Aos amigos que me ajudaram durante os experimentos João Carlos Martins, Diogo Padilha, Ronny Martins.

Ao laboratório de Metalurgia e de Corrosão da Universidade Federal do Amazonas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) METALS, American Society for. Metals Handbook 9th Edition. Volume 1 Properties and Selection: Irons and Steels, OHIO–E.U.A, 1985.
- (2) BASTOS, C. A. A.; Comportamento anticorrosivo de tintas de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos, estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica. 1999. 127f. Faculdade de ciências da universidade do Porto, Portugal.
- (3) <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/nanoclay-building/halloysite-nanotubes.html>
- (4) FALCON, J.; SAWCZEN, T.; AOKI, V. I.; Uso de nanopartículas de halosita carregados com dodecilamina para aditivação de revestimentos anticorrosivos autorreparadores. 2015. 12f. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-Brasil
- (5) OLIVEIRA, F. M.; Estudo comparativo da fosfotização inorgânica do aço carbono 1008 quanto à resistência a corrosão. 2012. 15f. UTFPR, Paraná-Brasil.
- (6) ZARO, G; FERREIRA, J. Z.; Estudo do revestimento de conversão à base de zircônio como revestimento de conversão em aço galvanizado. 10f. UFRGS, Porto Alegre - Brasil
- (7) VIANA, S. E.; Resistência à corrosão de aço carbono revestido com resina melanina-alquídica contendo nanopartículas de óxido de zinco. 2012. 4f. ULBRA, Porto Alegre-Brasil.
- (8) Brandão, C. M.; Caracterização, por impedância eletroquímica, de revestimentos cinzas de carvão mineral aplicados sobre aço. 2015. 2f. UNIPAMPA, Brasil.
- (9) TORRES, V. V.; Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço carbono 1020 em HCL 1 mol L⁻¹. 2015. 8f, IFRJ, Duque de Caxias – RJ Brasil.
- (10) RESTREPO, B. M.; Estudo do efeito de auto reparação nos revestimentos aditivados com microcápsulas contendo óleo de linhaça. 2012. 92f. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-Brasil.
- (11) ALVES, T. J. G.; Corrosão microbológica do aço inoxidável 430 em meio ácido. UNICENTRO, Guarapuava – Paraná.
- (12) GONÇALVES, V.; Uso de polímeros condutores na proteção catódica em

