

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química

KAREN GIOVANAZ NUNES

ESTUDO DE INIBIDORES ALTERNATIVOS DE CORROSÃO À BASE DE
TANINOS, APLICADOS EM TINTA EPÓXI COMERCIAL

Porto Alegre

2021

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química

Karen Giovanaz Nunes

ESTUDO DE INIBIDORES ALTERNATIVOS DE CORROSÃO À BASE DE
TANINOS, APLICADOS EM TINTA EPÓXI COMERCIAL

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico -
QUI” do Curso de Química Industrial, como
requisito parcial para a obtenção do grau em
Química Industrial

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

Porto Alegre
2021

FOLHA DE APROVAÇÃO

Karen Giovanaz Nunes

ESTUDO DE INIBIDORES ALTERNATIVOS DE CORROSÃO À BASE DE TANINOS, APLICADOS EM TINTA EPÓXI COMERCIAL

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico - QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau em Química Industrial

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra Eliana Weber de Menezes
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra Silvia Rosane Rodrigues
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Eduardo e Rose, que sempre me apoiaram nas minhas decisões e me incentivaram a estudar. Vocês são os meus maiores exemplos e minha base. Amo vocês.

A minha irmã Júlia, por todas as maratonas de filmes, conversas e momentos de descontração que a gente dividiu. É muito bom poder contar contigo.

Ao meu colega de curso e companheiro de vida Lucas Carvalho, contar com a tua amizade e o teu amor, tornaram mais leve essa etapa. Obrigada por sempre me entender, me apoiar e acreditar em mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. João Zimnoch pela dedicação com esse trabalho, sugestões e conhecimento dividido.

A Dra. Sílvia Rodrigues, pelo apoio na execução deste trabalho em meio ao momento que estamos vivendo e pela disponibilidade em me ajudar.

A Killing S.A, pela oportunidade de desenvolver este trabalho. Em especial aos colegas e amigos do setor de Tintas Industriais, por todo apoio, conhecimento dividido e amizade. Estamos construindo uma história de muito sucesso juntos.

As colegas químicas Micaela Jardim e Juliana Blume, pela amizade, apoio e conselhos ao longo do curso. Também quero estender aos demais amigos de curso, sou grata pelas escolhas que eu fiz, que me fizeram conhecer pessoas incríveis.

A UFRGS, pelo ensino público, gratuito e de qualidade que eu recebi. Tenho certeza que esse momento é somente um até logo.

RESUMO

A aplicação de revestimentos orgânicos em superfícies metálicas é um método utilizado para aumentar a durabilidade do metal, evitando assim perdas financeiras e impactos ambientais causados pelo fenômeno da corrosão. Sabe-se que as perdas econômicas resultantes de problemas de corrosão chegam a 3,5% do valor do PIB de um país desenvolvido, desta forma a proteção anticorrosiva se faz necessária para garantir a durabilidade dos materiais. Neste trabalho é comparado o desempenho anticorrosivo de uma tinta epóxi base solvente, com diferentes inibidores de corrosão oriundos do tanino de acácia e também com uma opção comercial já consolidada no mercado. Os taninos são compostos biodegradáveis, que apresentam bons resultados como inibidores de corrosão alternativos. O material testado apresentou uma boa resistência a corrosão em câmara de névoa salina (superior a 1000h), aderência sem deslocamento (GR0) e um bom desempenho nos testes eletroquímicos, demonstrando ser uma boa opção viável ao uso dos inibidores comerciais.

Palavras-chave: Revestimentos. Corrosão. Inibidores. Taninos.

ABSTRACT

The application of organic coatings on metallic surfaces is a method used to increase the durability of the metal, thus avoiding financial losses and environmental impacts caused by the phenomenon of corrosion. It is known that the economic losses resulting from corrosion problems reach 3.5% of the GDP of a developed country, so anti-slip protection is necessary to guarantee the durability of the materials. In this work, the anti-corrosion performance of a solvent-based epoxy paint is compared, with different corrosion inhibitors from the acacia tannin and also with a commercial option already consolidated in the market. Tannins are biodegradable compounds which shows good results as alternative corrosion inhibitors. The tested material showed good resistance to corrosion in a salt spray chamber (greater than 1000h), adherence without peeling (GR0) and a good performance in electrochemical tests, proving to be a good viable option for the use of commercial inhibitors.

Keywords: Coatings. Corrosion. Inhibitors. Tannins.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reação de obtenção da resina epóxi.	16
Figura 2: Relação da permeabilidade do filme com o PVC.	18
Figura 3: Tanino hidrolisável (a) e tanino condensado (b).	20
Figura 4: Esquema do procedimento experimental	22
Figura 5: Mandril cônico para teste de flexibilidade.....	26
Figura 6: Equipamento de névoa salina da marca Equilam.	27
Figura 7: Célula montada para a execução do teste, contendo o contra-eletrodo de platina, o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência de ECS.	28
Figura 8: Sistema montado com os cps para a execução do teste.	29
Figura 9: Equação da reta obtida no ensaio de lixiviação.	30
Figura 10: Exemplo do armazenamento dos cps para o ensaio de lixiviação	31
Figura 11: Resultado visual do teste de aderência com 3 dias de cura ao ar.	33
Figura 12: Resultado visual do impacto direto e do impacto reverso.	34
Figura 13: Comparativo entre o filme liso e filme após impacto reverso.	35
Figura 14: Exemplo de painel após teste de flexibilidade.....	36
Figura 15: Imagem aumentada do menor diâmetro observado.....	37
Figura 16: Concentração de taninos encapsulados lixiviados	42
Figura 17: Concentração de tanino livre lixiviado	42
Figura 18: Diagrama de Bode com a avaliação ao longo do tempo para a amostra R2S.	43
Figura 19: Diagrama de Bode comparativo para as amostras em 1h	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Mistura de taninos utilizada.	24
Tabela 2: Espessura média dos corpos de prova utilizados	32
Tabela 3: Resultados dos testes de aderência.....	33
Tabela 4: Teste do teste comparativo de impacto.....	35
Tabela 5: Resultado do teste de flexibilidade em mandril cônico.	36
Tabela 6: Infiltração média do teste de corrosão em névoa salina.....	38
Tabela 7: Padrões visuais do teste de corrosão em Névoa Salina.	38
Tabela 8: Avaliação do empolamento no teste de resistência a umidade	41

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais)

CPS – Corpos de Prova

CPVC – Concentração Volumétrica de Pigmentos Crítica

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

PSI - Pound-Force per Square Inch (Libra-força por polegada quadrada)

PVC – Concentração Volumétrica de Pigmentos

RT – Recomendação Técnica

VOCs – Volatile Organic Compound (Componentes orgânicos voláteis)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	TINTAS.....	14
3.1.1	Componentes básicos de uma tinta.....	15
3.1.2	Resina Epóxi	15
3.1.3	Pigmentos Anticorrosivos	17
3.1.4	Avaliação da proteção anticorrosiva.....	17
3.2	CORROSÃO.....	17
3.2.1	Proteção por Barreira	18
3.2.2	Inibidores de Corrosão.....	18
3.3	TANINOS	19
3.3.1	Aplicações	20
3.3.2	Propriedade inibidora de corrosão.....	20
3.3.3	Taninos encapsulados	21
4	METODOLOGIA	22
4.1	MATERIAIS	22
4.2	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	23
4.2.1	Identificação das amostras	23
4.3	MÉTODOS	24
4.3.1	Preparo dos corpos de prova	24
4.3.2	Aplicação da tinta	24
4.3.3	Identificação dos corpos de prova.....	25
4.3.4	Aferição da espessura seca de tinta	25
4.3.5	Teste de aderência.....	25
4.3.6	Teste de impacto.....	25
4.3.7	Teste de flexibilidade.....	26
4.3.8	Teste de resistência à umidade	27
4.3.9	Teste acelerado de corrosão em câmara névoa salina (SSC).....	27

4.3.10	Espectroscopia de Impedância eletroquímica - EIE	28
4.3.10.1	Preparo dos corpos de prova	29
4.3.11	Ensaio de Lixiviação	30
4.3.11.1	Curva de absorvância vs concentração	30
4.3.11.2	Preparo e armazenamento dos cps.....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA SECA DO FILME	32
5.2	AVALIAÇÃO DOS TESTES FÍSICOS	32
5.2.1	Teste de aderência	32
5.2.2	Teste de Impacto	34
5.2.3	Teste de Flexibilidade	36
5.3	AVALIAÇÃO DE CORROSÃO EM NÉVOA SALINA.....	37
5.4	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A ÚMIDADE	41
5.5	AVALIAÇÃO DO ESTUDO ELETROQUÍMICO	41
5.5.1	Avaliação da lixiviação de tanino por UV-VIS	41
5.5.2	Avaliação por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	43
6	AVALIAÇÃO DE CUSTOS	45
7	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

As tintas são produtos empregados na construção civil, automóveis, eletrodomésticos, instalações industriais, entre outros, não somente pensando no aspecto estético, mas também como proteção contra intempéries. Segundo a definição da norma ABNT NBR 15156, tinta é um produto líquido, pastoso ou em pó, com propriedades de formar película após secagem ou cura, composto por uma mistura formada de resinas, pigmentos, solventes, cargas e aditivos. Dentre os grupos de aditivos, temos os que são denominados de inibidores de corrosão – anticorrosivos – que têm por finalidade melhorar o desempenho da tinta, protegendo o substrato do meio corrosivo. Os sistemas de pintura anticorrosiva são muito comuns em revestimentos metálicos e causam grande preocupação devido à presença de compostos nocivos, como os VOC's (compostos orgânicos voláteis). Dessa forma, a indústria de tintas tem investido cada vez mais em tecnologias para reduzir o uso destes materiais, se adequar às legislações internacionais sem deixar de fornecer produtos de qualidade, que garantam a proteção dos materiais revestidos contra a corrosão, ação do tempo e outros agentes degradantes. Pensando nisso, esse trabalho busca uma alternativa ambientalmente correta aos aditivos convencionais inibidores de corrosão, à base de cromatos, fosfatos e zinco. Os taninos são compostos vegetais de *Acácia (Acacia mearnsii)*, que têm sido estudados por essa propriedade. Contudo sabe-se que estes compostos naturais lixiviam antes de agir como inibidores de corrosão, então também se testou taninos encapsulado através de sistema derivados de sílica produzidos por método sol-gel, para diminuir a perda do tanino no meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Investigar a viabilidade de produzir uma tinta de revestimento anticorrosiva com o uso de aditivos à base de taninos de acácia, como alternativa às tintas de revestimento aditivadas com inibidores comerciais padrão, avaliando a eficiência anticorrosiva das amostras aplicadas em substrato de alumínio.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Comparar o desempenho de tintas com diferentes combinações de taninos de acácia;
- Avaliar os problemas ocasionados pela corrosão, por meio de testes experimentais;
- Correlacionar os resultados obtidos nos testes anticorrosivos com a aditivação das tintas e comparar com o produto padrão comercial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TINTAS

As tintas são utilizadas desde o período pré-histórico e contam a história da humanidade através de pinturas rupestres, gravuras em cavernas, rochas, inscrições em papiros, decorações em sarcófagos e por outras funções estéticas. O uso das tintas para proteção começou a ser incorporado em países com condições climáticas severas, como o norte Europeu e da América. Contudo, foi somente durante a revolução industrial (1773) que ocorreu uma descrição formal da indústria de tintas e vernizes (FAZENDA, 2009).

Já no Brasil a atividade teve início por volta de 1900, com o imigrante alemão Paulo Hering, fundador das Tintas Hering (POLITO, 2006). Em 1953, durante o governo de Getúlio Vargas, houve a criação da Petrobrás (1953), que proporcionou um massivo desenvolvimento da indústria fortemente ligada à produção de derivados do petróleo, impulsionando a indústria de tintas (PAULA, 2021). Logo após o governo Vargas, já em 1956 no período do governo de Juscelino Kubitschek, as indústrias internacionais foram atraídas para o Brasil, visto que foi realizado a abertura da economia para o capital internacional. Com o progresso da internacionalização que presidiu a economia do país, diversos processos de aquisições, fusões e associações marcaram a segunda metade dos anos 60 e formularam os rumos da indústria de tintas atual.

Desde então a indústria de tintas e vernizes vem passando por transformações de grande impacto, com o advento de novos pigmentos, resinas celulósicas e sintéticas, emulsões e agentes modificantes das propriedades desenvolvidos em laboratórios especializados (FAZENDA, 2009).

Segundo Wicks et al. (2007) as tintas podem ser classificadas por sua função (anticorrosiva, antiabrasiva, antiderrapante, decorativa, etc) e também pela formação do revestimento (lacas, látex, sistema bicomponente, secagem oxidativa, termoconversíveis, entre outros). No Brasil, a ABRAFATI divide o setor de tintas conforme o uso (pintura automotiva, repintura automotiva, indústria geral e tinta imobiliária). Somente no ano de 2020, o Brasil fabricou 1,623 bilhão de litros de tinta, colocando o país em quinto lugar no cenário mundial de tintas (ABRAFATI, 2020).

3.1.1 Componentes básicos de uma tinta

As tintas são uma mistura de substâncias químicas que podem ser divididas em quatro principais grupos: (1) *resinas*, (2) *pigmentos*, (3) *solventes* e (4) *aditivos* (WICKS et al, 2007).

Resina é a parte não volátil da tinta que fica aderida ao substrato e denomina o tipo de revestimento empregado, e que tem a função de aglutinar as partículas de pigmentos que formam o filme. É a resina o principal componente que define as características de uma tinta, como secagem, dureza, brilho, aderência, elasticidade, resistência, entre outras. Alguns exemplos são: resinas alquídicas, epoxidicas, nitrocelulosicas, acrílicas, vinílicas, etc.

Pigmentos são as partículas sólidas insolúveis no solvente e na resina, que conferem cor, opacidade, proteção e alguns outros efeitos ao revestimento. Fazenda (2009) define uma subclasse importante dos pigmentos, são os chamados pigmentos funcionais, ou cargas, que são desenvolvidas basicamente do beneficiamento de minerais e servem para modificar o comportamento de uma tinta.

Solventes é a parte volátil de tinta, que tem a função de torná-la fluida o suficiente para a aplicação no substrato, e que evapora durante a aplicação e depois de aplicado ao substrato.

Aditivos são substâncias químicas adicionadas em pequenas quantidades às tintas, tanto para melhoria do processo quanto para melhorar as propriedades do produto acabado. Alguns exemplos são: antiespumantes, aditivos reológicos, umectantes, dispersantes, de superfície, de preservação, entre outros.

3.1.2 Resina Epóxi

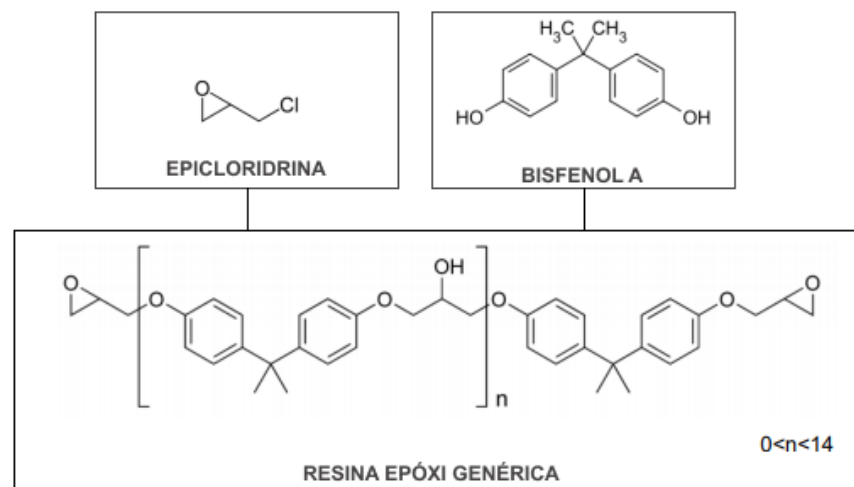
As resinas epóxi constituem uma classe importante dentre as resinas utilizadas em tintas, principalmente nas de ação protetiva (tintas de fundo), devido ao alto desempenho e resistência química do revestimento formado (FAZENDA, 2009). Essas tintas de fundo usualmente são denominadas de *primers*, e utilizadas em sistemas de pintura industrial onde é necessário um revestimento anticorrosivo aderido ao substrato.

De maneira geral, o termo epóxi refere-se ao grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono e as resinas epóxi são polímeros

caracterizados pela presença de grupos glicídila (também chamados de epóxi) em sua molécula (WICKS et al, 2007).

A formação da resina epóxi comercial ocorre principalmente através da reação de condensação entre a epícloridrina e o bisfenol A como mostra a Figura 1, onde o valor de n está relacionado com o estado físico da resina formada (líquida ou sólida), além da quantidade de equivalente epoxídicos e massa molar do polímero formado (FAZENDA, 2009).

Figura 1: Reação de obtenção da resina epóxi.



Fonte: Fazenda, 2009 (adaptado).

O uso de *primers* epóxi se dá por meio de sistemas bicomponentes, ou seja, a resina epóxi é fornecida em separado do agente de cura (componente B), que geralmente é composto de uma amina, amida, adutos ou de um isocianato (WEG, 2020). Para o *primer* epóxi comercial¹ em estudo foi utilizado um agente de cura com poliamida, que genericamente são obtidos a partir da reação de ácidos graxos dimerizados com diaminas alifáticas em excesso.

A reação com os grupos epoxídicos da resina ocorre através dos hidrogênios amínicos presentes na poliamida. O revestimento formado através desta reação oferece uma boa resistência química quanto a umidade e imersão em água e um bom desempenho quanto ao impacto, flexibilidade e aderência do filme formado (FAZENDA, 2009).

¹ Devido ao sigilo industrial, este trabalho não entra em detalhes sobre os princípios de formulação, matérias-primas empregadas e processo produtivo. Todas as informações aqui detalhadas são de conhecimento comum da indústria de tintas e conferem um panorama geral sobre o tema.

3.1.3 Pigmentos Anticorrosivos

Os pigmentos anticorrosivos também são chamados de inibidores de corrosão, aplicados principalmente em tintas de fundos – *primers* para a proteção do substrato e são comumente encontrados na indústria de tintas como fosfatos, cromatos de zinco e silicatos de cálcio (SAUL, 2014). No *primer* comercial em estudo, foi utilizado um inibidor que pertence a categoria dos inibidores que promovem a passivação anódica.

3.1.4 Avaliação da proteção anticorrosiva

A avaliação do desempenho anticorrosivo de um *primer* epóxi deve contar com testes que simulem a corrosão do metal, através da exposição do substrato a condições extremas que ocasionam a corrosão, como a névoa salina, câmara de umidade e testes eletroquímicos. Entretanto, também é necessário avaliar o comportamento do *primer* como um todo, uma vez que as superfícies revestidas estão sujeitas a trabalhos mecânicos que podem ocasionar deformações na superfície, e assim expor o metal revestido e iniciar o processo de corrosão. Para estas avaliações, são realizados testes de impacto, flexibilidade e aderência, no qual todos produzem algum estresse no revestimento e dessa forma é avaliado o desempenho do produto.

3.2 CORROSÃO

Apesar de ser associado aos metais, a corrosão é um fenômeno amplo e que também ocorre em materiais não metálicos. Segundo a definição da IUPAC, corrosão é a reação interfacial irreversível de um material (metálico, cerâmico, polimérico) com o meio envolvente, que resulta no consumo ou na dissolução do material (RY, 2020).

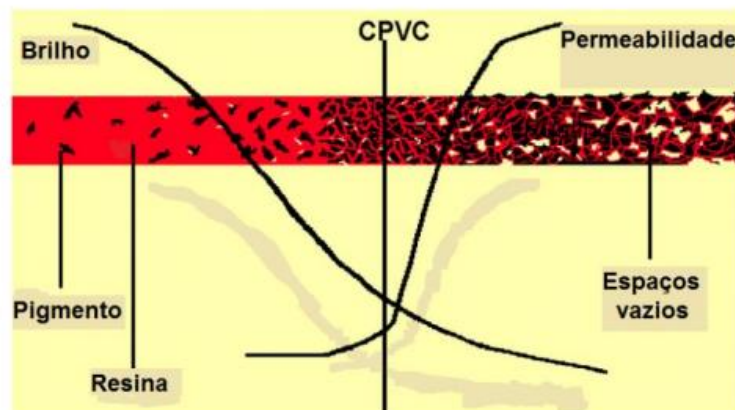
Grosser (2015) destaca o aspecto econômico do processo de corrosão e a importância dos métodos protetivos, uma vez que no Brasil as perdas ocasionadas por desgates de corrosão podem ter um custo de 3,5% do PIB do país e estima-se que 30% de todo o aço produzido no mundo é usado para a reposição de peças corroídas.

Desta forma, é indispensável o uso de métodos protetivos contra a corrosão, como o emprego de tintas que oferecem uma proteção por barreira, e além deste efeito, quando aditivadas com pigmentos anticorrosivos, conferem a habilidade de inibir o processo corrosivo, caso a barreira seja rompida (CORREA, 2017).

3.2.1 Proteção por Barreira

As tintas atuam como uma proteção por barreira contra a corrosão, o seu mecanismo consiste na formação de uma película entre o substrato e o meio corrosivo, tornando-o o mais impermeável o possível (GAUTO; ROSA, 2011). Para isso, é utilizado resinas com uma elevada densidade de reticulação e com um teor elevado de carga, a propriedade de formulação que relaciona esses dois componentes é chamada de PVC/CPVC, como mostra a Figura 2, que relaciona a concentração volumétrica de pigmentos sobre o total de sólidos da tinta (PVC) com o seu valor crítico (CPVC), ou seja, o valor limite (MATSUMOTO, 1997). A medida que o PVC se aproxima do do seu valor crítico, a permeabilidade do filme aumenta, diminuindo a proteção do substrato (SAUL, 2014).

Figura 2: Relação da permeabilidade do filme com o PVC.



Fonte: Saul, 2014.

3.2.2 Inibidores de Corrosão

Segundo Gentil (2003), inibidor é uma substância que quando adicionada em pequenas quantidades, reduz ou elimina a corrosão de um material. Dentre as formas de classificação, os inibidores podem ser separados quanto à composição

(inorgânicos e orgânicos) e quanto ao comportamento (oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção). Nas tintas de proteção anticorrosiva, são empregados inibidores de corrosão anódicos como silicatos, fosfatos, hidróxidos e cromatos. Neste tipo de mecanismo os inibidores empregados dão origem a uma camada passiva sobre a superfície que foi pintada, impedindo a formação da corrosão.

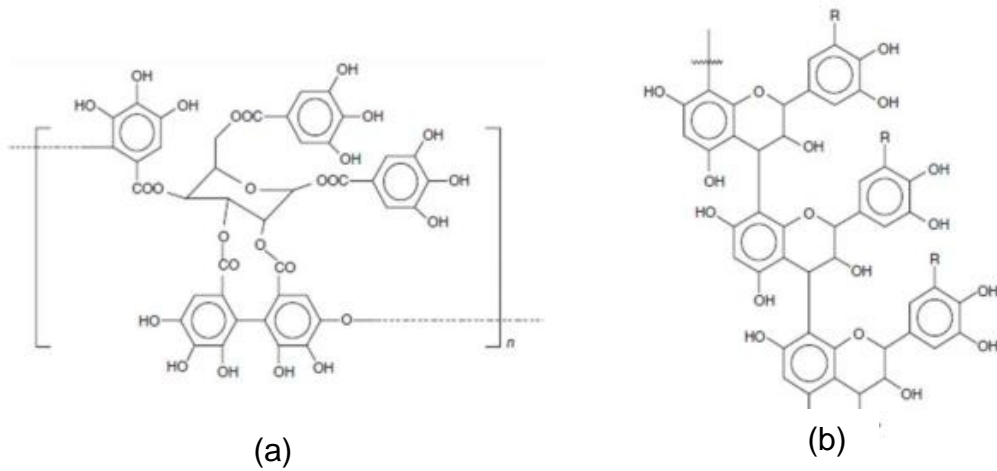
Os inibidores anódicos agem reprimindo a reação do ânodo e apoiam a reação natural de passivação da superfície. Os inibidores reagem com o produto da corrosão inicialmente formado e então formam uma película aderente e insolúvel na superfície do metal (CORRÊA, 2017). Para a proteção anódica ser efetiva, deve-se cuidar para que a concentração do inibidor seja acima da concentração crítica e assim a película formada cobrir toda a superfície e evitar o aparecimento de corrosão localizada em alguma região que não ocorreu a formação do filme protetivo (GENTIL, 2003)

3.3 TANINOS

Taninos é o termo dado as misturas complexas de compostos polifenólicos biodegradáveis, não tóxicos, extraídos de plantas e que estão associados aos mecanismos de defesa naturais das plantas (NARDELI, 2019). Estes compostos são encontrados em cascas, raízes e sementes de plantas de diversas espécies como acácia, pinheiro e carvalho (PERES, 2010). Os taninos estudados neste trabalho são oriundos da espécie de planta chamada *Acacia mearnsii*, que no Brasil é fabricado pela TANAC S.A, empresa situada em Montenegro-RS com capacidade de produção de 36 mil toneladas por ano e exporta para mais de 75 países em todo o mundo (TANAC S.A, s.d).

Usualmente, os taninos são separados em duas principais classes de compostos polifenólicos: hidrolisáveis e condensados, conforme mostra a Figura 3. Enquanto os taninos condensados são constituídos de unidades de flavonóides, os taninos hidrolisados são constituídos de ácido gálico e derivados (NARDELI, 2019).

Figura 3: Tanino hidrolisável (a) e tanino condensado (b).



Fonte: Santos, 2014.

3.3.1 Aplicações

Os taninos são compostos com diversas aplicações e amplamente difundidos no mercado. A utilização mais antiga dos taninos é na indústria do couro, pois eles possuem boa fixação ao colágeno e estão presentes em todas as etapas do processo (TANAC S.A, s.d). Os compostos oferecidos pela TANAC são aditivos que possuem diversas finalidades, como redutores de viscosidade, defloculantes, agentes de suspensão, coagulantes, entre outros e são utilizados no tratamento de efluentes, nutrição animal, indústria coureira, entre outros.

Neste trabalho foi utilizado o tanino condensado obtido da casca da acácia negra. Este composto é indicado como inibidor de corrosão, antioxidante e como matéria-prima para outros produtos químicos e é produzido à base do extrato puro de acácia (TANAC S.A, s.d).

3.3.2 Propriedade inibidora de corrosão

Já se conhece há muitos anos a ação inibidora natural dos taninos (NARDELI, 2019), mas foi na última década que estes compostos começaram a ser testados como inibidores de corrosão em metais, principalmente por conta dos problemas ambientais e toxicológicos dos aditivos comerciais. Ainda não se tem claro qual o

mecanismo de ação inibidora dos taninos e como ele protege o metal. Entretanto, especula-se que a sua ação inibidora tem relação com a estrutura da molécula, o momento de dipolo das ligações e a energia dos orbitais (NARDELI, 2019).

3.3.3 Taninos encapsulados

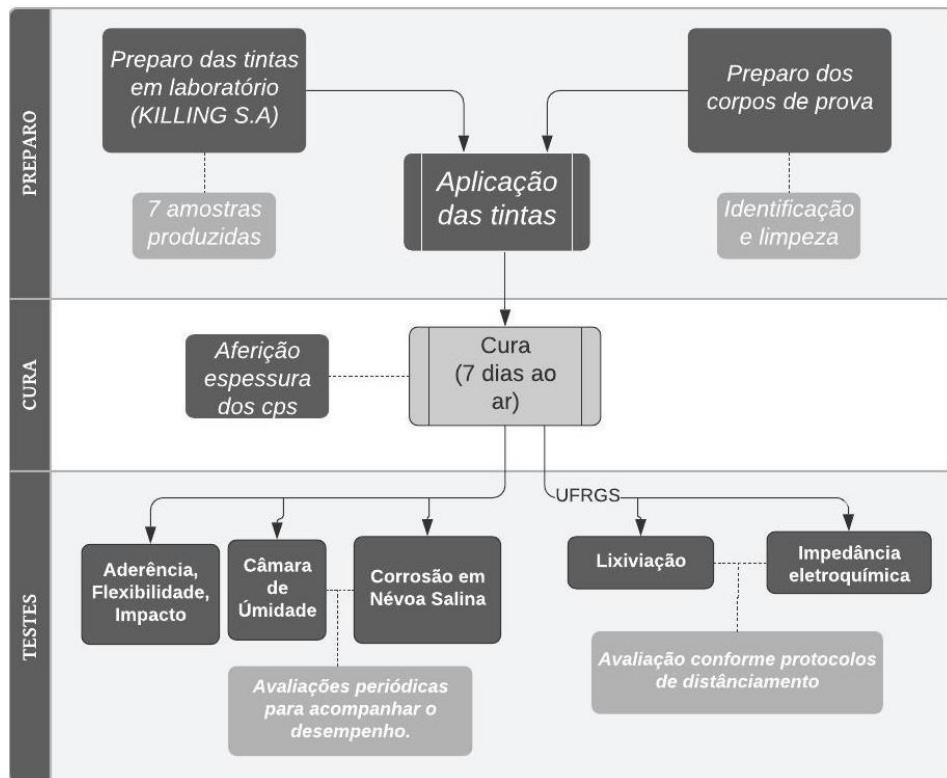
Sabe-se que os extratos naturais como os taninos podem lixiviar no meio aquoso e assim ter a sua ação anticorrosiva diminuída (RODRIGUES, 2021), assim o encapsulamento do tanino em sistema sol-gel é utilizado como uma alternativa ao uso do tanino livre, para prevenir que o tanino seja lixiviado para o ambiente aquoso quando o revestimento pintado for exposto a esse ambiente, e aumentar a sua resistência anticorrosiva.

A amostra encapsulada foi preparada tendo como base o método de obtenção de sílica gel, no qual é realizada uma hidrólise seguida de policondensação do tetraetoxissilano (TEOS).

4 METODOLOGIA

A Figura 4 apresenta um esquema com um resumo do procedimento experimental empregado neste trabalho.

Figura 4: Esquema do procedimento experimental



Fonte: Elaboração própria.

4.1 MATERIAIS

A tinta no qual os aditivos foram empregados e que foi posteriormente aplicada aos substratos foi um primer epóxi, produzido pela autora deste trabalho. O substrato adotado em todos os testes foi uma liga de alumínio 5052 (AA 5052) (Alcoa Co.). Tanto o tanino fornecido livremente de *Acacia mearnsii* De Wild (Tanac S.A.) quando a forma encapsulada, foram fornecidos pelo laboratório K106 da UFRGS já prontos para o uso. Os demais materiais utilizados foram: hidróxido de sódio; ácido tânico; água deionizada; acetona e xilol.

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

O procedimento de preparo de cada primer epóxi foi idêntico e realizado nas dependências das Tintas Killing S.A, seguindo os princípios de formulação descritos no capítulo anterior e conforme processo padrão de produção de um primer epóxi. Em cada teste foi variado o aditivo anticorrosivo, no qual os a base de taninos foi fornecida pelo laboratório K106 da UFRGS e o padrão comercial² pela empresa Tintas Killing S.A.

O processo de produção das amostras seguiu as seguintes etapas:

- **Pesagem das matérias-primas:** para todas as amostras foram utilizadas as mesmas matérias-primas na mesma proporção, variando o aditivo anticorrosivo que foi pesado em separado;
- **Pré-dispersão:** foi realizada a incorporação das matérias primas sólidas na resina epóxi e solventes, que foram adicionas lentamente sob agitação em um dispersor tipo Cowles. Após a adição, a mistura permaneceu em agitação por 45 min cada;
- **Moagem:** foi utilizado um moinho de bolas vertical, com funcionamento em batelada, com o objetivo de diminuir o tamanho das partículas sólidas insolúveis (pigmentos). Após cada passada no moinho foi medido o grau de dispersão dos pigmentos com um medidor Hegman, até que a tinta tenha um valor mínimo de 7 H;
- **Complementação:** durante o processo de moagem pode ocorrer perdas de solventes por evaporação, então nesta etapa é realizado os ajustes finais de viscosidade e sólidos da tinta.

4.2.1 Identificação das amostras

As amostras foram identificadas conforme o nome do anticorrosivo em estudo em cada alternativa ou como branco. O percentual total de anticorrosivo utilizado foi o mesmo em todos os testes. Nas amostras formuladas com taninos, foi utilizada uma mistura de tanino livre e tanino encapsulado, conforme Tabela 1.

² No capítulo anterior foi descrito a qual grupo o anticorrosivo empregado pertence. O nome comercial do produto e o fornecedor foi mantido em sigilo, sendo adotado o nome de “comercial” para o padrão industrial.

Tabela 1: Mistura de taninos utilizada.

	Branco	Comercial	R2S	R2SC8	R2SMC	WAQ	Macroscópico
Tanino livre (%)	0	0	82	82	82	100	100
Tanino encapsulado (%)	0	0	18	18	18	0	0

Fonte: Elaboração própria

A nomenclatura de cada amostra considerou o principal aditivo em estudo em cada alternativa. A mistura de tanino livre e tanino encapsulado foi necessária devido à disponibilidade limitada de tanino encapsulado para a produção do volume necessário de cada amostra de tinta.

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Preparo dos corpos de prova

Para os testes físicos (aderência, impacto, flexibilidade) e os testes de salt spray e câmara úmida foram utilizados corpos de prova (cps), medindo 9 cm x 5 cm x 0,05 cm, lavados com xilol e acetona e secos ao ar. Já para os testes de impedância e lixiviação, os cps de 5 cm x 3 cm x 0,05 cm, foram primeiro polidos com lixas de carbetto de silício de granulometria 600, lavados em seguida com xilol e acetona e secos ao ar.

4.3.2 Aplicação da tinta

Seguindo a recomendação técnica (RT) para a aplicação de um *primer* epóxi, todos os testes após a catálise dos componentes A + B tiveram sua viscosidade de aplicação ajustada para a faixa de 20 a 25 segundos em Copo Ford 4, utilizando um diluente padrão para epóxi. O método Copo Ford baseia-se na contagem do tempo de escoamento de um volume fixado de amostra através de um orifício calibrado, a uma temperatura controlada, onde a viscosidade é dada em segundos.

Os cps foram pintados com pistola a ar, utilizando uma pressão padrão de 30 psi e 3 demãos de tinta em cada. Após revestidos, os cps foram colocados para secar ao ar por um período de 7 dias antes do início dos testes.

Para a realização da aplicação, os cps de cada teste foram fixados em um painel suporte e este preso a cabine de aplicação.

4.3.3 Identificação dos corpos de prova

A partir da identificação dada as amostras, os cps utilizados nos ensaios físicos, de névoa salina e câmara úmida (9 cm x 5 cm) foram numerados de 1 até 5, e os cps polidos utilizados no teste de impedância e lixiviação (5 cm x 3 cm) de 1 até 8.

4.3.4 Aferição da espessura seca de tinta

Após a cura total das tintas ao ar, os substratos tiveram sua espessura seca medida com um medidor de camada da marca Elcometer, modelo 456. Antes de efetuar as medidas, o medidor foi calibrado utilizando um corpo de prova liso (sem revestimento) de mesmo substrato em que a tinta foi aplicada e uma placa padrão de 60 µm de espessura fornecida pelo fabricante.

4.3.5 Teste de aderência

Foi realizado um teste de aderência, seguindo a norma ABNT NBR 11003 (2009), no período de 3, 5 e 7 dias após a aplicação da tinta nos cps.

Com o auxílio de um estilete, foram feitos seis cortes paralelos verticais e seis cortes paralelos horizontais perpendiculares aos primeiros (formando um quadriculado), com a distância entre os cortes de aproximadamente 1 mm. Aplicou-se então uma fita adesiva filamentosa sobre a região cortada e em seguida a fita foi alisada com uma borracha para eliminar quaisquer bolhas e garantir a adesão da mesma a tinta. Depois disso aguardou-se 90 segundos antes de remover a fita com um movimento rápido, perpendicular ao filme.

A avaliação dos cortes quanto ao destacamento se deu segundo tabelas contidas na norma, que classifica como GR = 0 quando não há destacamento do filme e GR = 5 quando há um destacamento total da área do teste.

4.3.6 Teste de impacto

Foi realizado o teste de impacto de filme seco segundo a norma ASTM D2794 (2004), com o resultado convertido para as medidas brasileiras (kg.cm). Este teste avalia a energia de impacto necessária para produzir rachaduras no filme seco de

tinta. Para tal colocou-se um identador finalizado em setor esférico de diâmetro igual a 20 mm e massa de 1000 g em um tubo de metal com marcações de altura em cm e prendeu-se na base vazada do tubo um painel com a tinta aplicada. Para cada teste foi realizado o impacto direto e o impacto reverso, ou seja, o painel recebeu impacto diretamente na face pintada e também na face contrária. O resultado do teste é expresso na energia de impacto, e calculado da seguinte forma :

$$\text{Energia de impacto (kg.cm)} = \text{altura de queda} \times \text{peso do identador}$$

4.3.7 Teste de flexibilidade

O teste de flexibilidade foi realizado conforme norma ASTM D522 (2008). Para esta avaliação, um painel com a tinta aplicada é fixado no equipamento partindo do menor diâmetro, após a avalanca é movida da posição inicial até a posição final (180°) em um intervalo de 15 segundos, conforme Figura 5.

O resultado do teste é expresso em percentual de alongação, e é calculado medindo o comprimento a olho nu da trinca produzida, partindo da extremidade com o menor diâmetro para a de maior diâmetro. Sabendo o comprimento da trinca, deve-se converter esse valor para percentual de alongação graficamente através de dois gráficos contidos na norma, onde o primeiro estima um valor percentual de alongação e o segundo corrige esse valor considerando a camada de tinta aplicada. O resultado final de alongação se dá pela soma dos valores obtidos graficamente.

Figura 5: Mandril cônico para teste de flexibilidade.



Fonte: Bevs, 2021.

4.3.8 Teste de resistência à umidade

Utilizou-se uma câmara com umidade relativa de 100% e temperatura controlada de $38 \pm 1^\circ\text{C}$. Os cps tiveram suas extremidades protegidas com uma fita de PVC vermelha de demarcação, com alta resistência à umidade e temperatura. O teste consiste em prender os cps com um gancho dentro da câmara e avaliar o empolamento do filme (presença de bolhas) periodicamente, conforme ASTM D714-02 (2009).

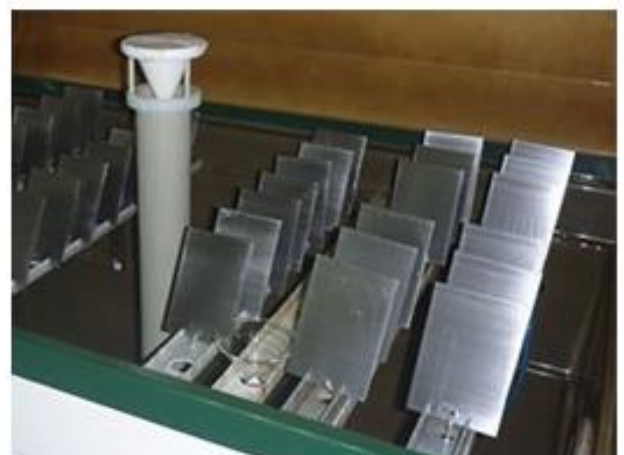
A norma avalia o tamanho das bolhas em 4 níveis e em uma escala numérica que vai de 0 a 10, sendo que o 10 representa a ausência de bolhas, 8 o menor tamanho percebida e as demais (6, 4 e 2) o aumento progressivo do tamanho das bolhas. E também avalia quanto a densidade de bolhas através de quatro níveis de referência: D (denso), MD (médio-denso), M (médio) e F (fraco).

4.3.9 Teste acelerado de corrosão em câmara névoa salina (SSC)

O ensaio acelerado em névoa salina foi feito utilizando uma Câmara Corrosão Salt Spray Tradicional da Equilam (Figura 6) com os parâmetros ajustados conforme ASTM B 117 (2009).

Figura 6: Equipamento de névoa salina da marca Equilam.

(a) Equipamento de névoa salina, vista externa. (b) Vista do gabinete interno.



As amostras tiveram suas extremidades protegidas com fita de PVC, e foram fotografadas antes do início do teste, a fim de observar o aspecto final delas após o tempo de exposição. Antes do início do teste foi realizado um corte vertical com estilete em cada chapa (tomando o cuidado para se aproximar das extremidades).

A análise das chapas quanto a infiltração (migração subcutânea a partir do risco) foi feito segundo a norma da ASTM 1654 (2008).

4.3.10 Espectroscopia de Impedância eletroquímica - EIE

As medidas foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 30/FRA 2, empregando um sistema com 3 eletrodos (a liga de alumínio AA 5052, como eletrodo de trabalho; um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e, um eletrodo de platina, como contra eletrodo), conforme Figura 7.

Figura 7: Célula montada para a execução do teste, contendo o contra-eletrodo de platina, o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência de ECS.



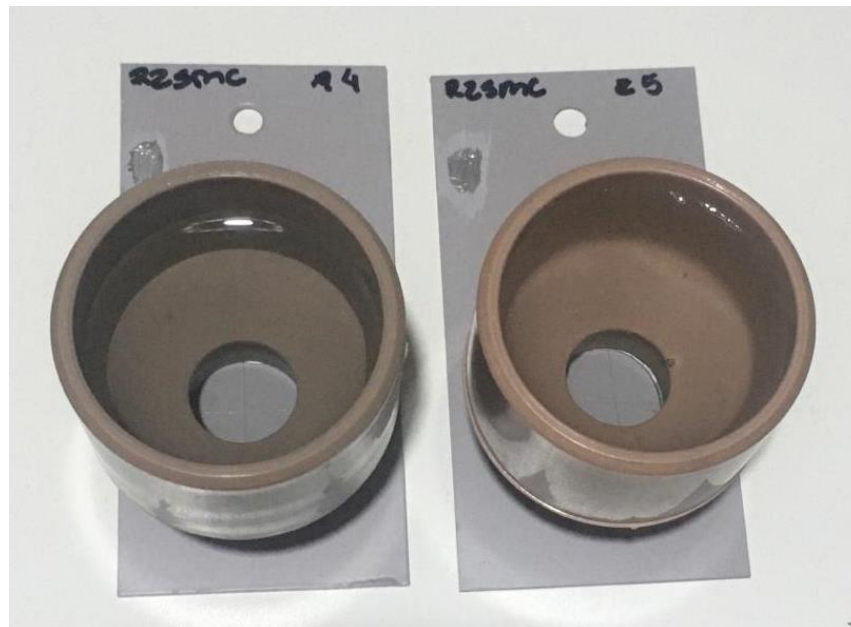
Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 7(a) é possível observar todo o sistema montado, o teste é executado dentro de uma gaiola simulando a gaiola de Faraday. Já a Figura 7 (b) apresenta a célula montada com os três eletrodos: o contra-eletródo de platina está em azul, mergulhado na solução o eletródo de referência de ECS e em vermelho o eletródo de trabalho. As medidas de impedância foram executadas em potencial de circuito aberto (OCP) no modo potencioestático com amplitude de perturbação de 10 mV, numa faixa de frequência de 10^5 Hz à 10^{-2} Hz.

4.3.10.1 Preparo dos corpos de prova

Em metade dos cps foi realizado um corte em X, a fim de expor o metal à solução eletrolítica. Após, com o auxílio de um adesivo de silicone, foi fixada em cada um dos cps uma conexão de PVC com capacidade de cerca de 60 mL e área de contato de 2 cm², conforme Figura 8. Também foi raspado um pedaço da tinta no canto superior esquerdo de cada cps para expor o metal e prender o eletródo de trabalho.

Figura 8: Sistema montado com os cps para a execução do teste.



Fonte: Elaboração própria.

Então foi preparada uma solução de NaCl 3,5 % e a mesma foi adicionada em cada um dos suportes de PVC. As avaliações foram realizadas ao longo do tempo.

4.3.11 Ensaio de Lixiviação

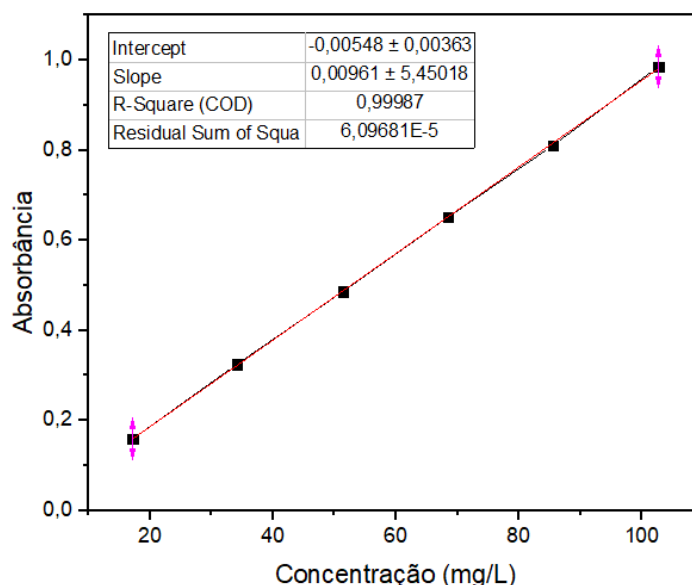
As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 100 com acessório de reflectância difusa acoplado em célula de quartzo. A concentração de tanino lixiviada foi acompanhado por UV-Vis usando o método de varredura no range de 200 nm a 800 nm, sendo identificada a maior absorbância no comprimento de onda de 278-280 nm (região de absorção dos grupos fenólicos).

4.3.11.1 Curva de absorbância vs concentração

Inicialmente foi preparada uma curva de calibração a partir do ácido tânico p.a. Para isso dissolveu-se uma massa de 0,1734g de ácido tânico em 100 mL de água deionizada, em balão volumétrico, onde o pH desta solução foi ajustado para 6,50 com solução NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A partir da solução inicial, foram preparadas seis soluções diluídas em balão volumétrico de 100 mL. Também foi preparada uma solução de concentração conhecida de tanino livre, da mesma forma que a solução de ácido tânico.

Foi escolhido o comprimento de onda de 278 nm para construção da curva de calibração, pois foi o pico de máxima absorbância observado usando o método de varredura, para então construir a curva de absorbância x concentração com as soluções diluídas, a curva de calibração e a equação da reta obtida está ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Equação da reta obtida no ensaio de lixiviação.



4.3.11.2 Preparo e armazenamento dos cps

Os cps pintados foram armazenados dentro de um frasco com um volume conhecido de água deionizada (cerca de 470 mL), conforme Figura 10.

Figura 10: Exemplo do armazenamento dos cps para o ensaio de lixiviação



Fonte: Elaboração própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA SECA DO FILME

Na Tabela 2 é apresentado a espessura média (\bar{X}) e o desvio padrão (σ) para os testes físicos, de impedância e lixiviação, em cada paine foi realizado 3 medidas de espessura e feito uma média dos valores, que serão relevantes para a análise dos resultados futuros. Para realizar a aplicação, todos os cps de um mesmo teste e com a mesma medida, foram fixados em um painel suporte e feita a aplicação da tinta em todos eles simultaneamente.

Tabela 2: Espessura média dos corpos de prova utilizados

		Branco	Comercial	R2S	R2SC8	R2SMC	WAQ	Macroscópico
Cps (9 cm x 5 cm)	\bar{X} (μm)	56	52	56	63	57	56	54
	σ	4	3	6	3	5	4	4
Cps (5 cm x 3 cm)	\bar{X} (μm)	71	65	57	53	56	54	49
	σ	4	6	5	4	6	4	2

Fonte : Elaboração própria

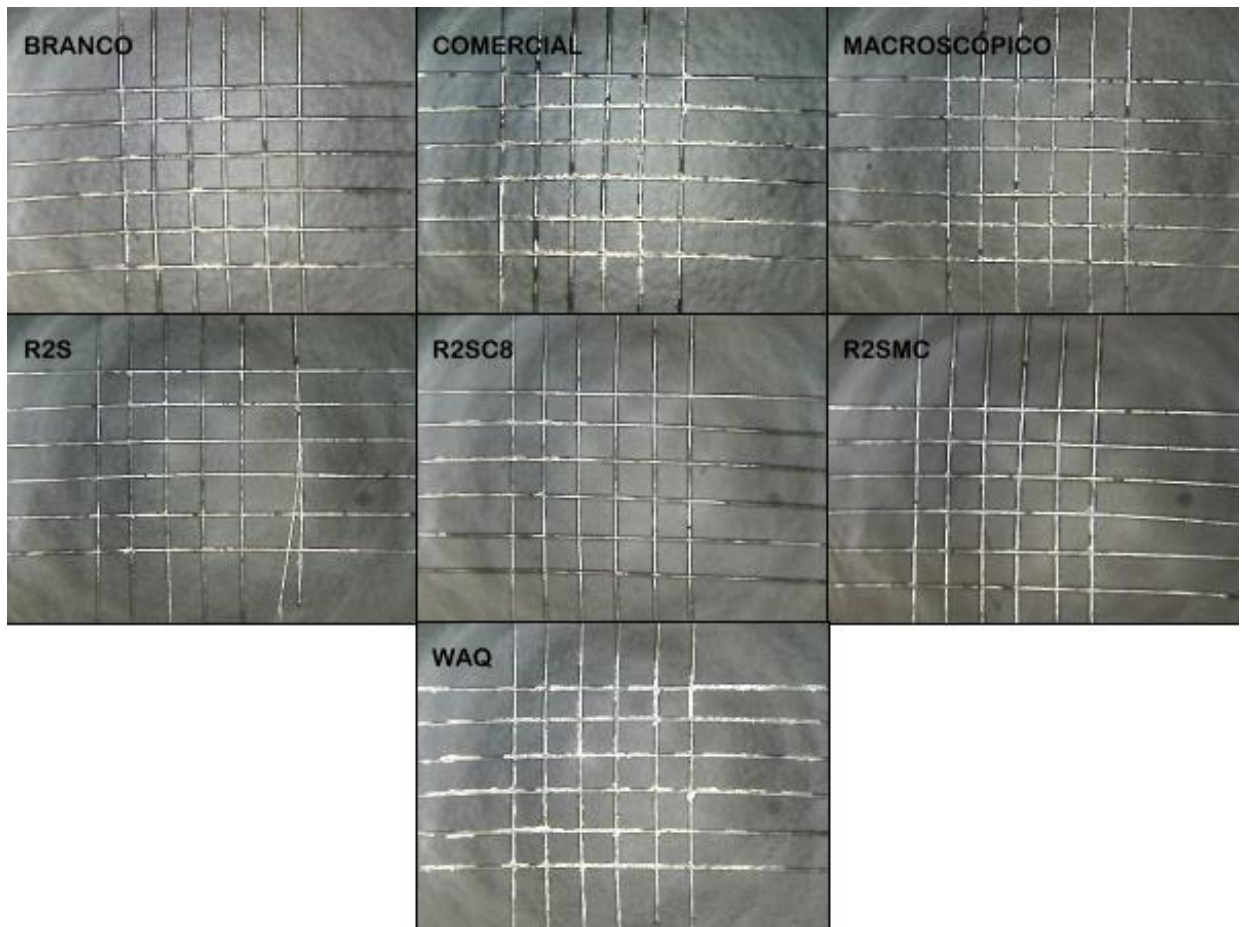
A variação da camada de tinta aplicada pode ocorrer por diversos motivos, como a velocidade de aplicação, a proximidade da pistola com o corpo de prova, a viscosidade da tinta, etc. Na RT de cada produto é definida uma faixa de espessura (geralmente de 10 a 15 unidades) considerando essas possíveis variações.

5.2 AVALIAÇÃO DOS TESTES FÍSICOS

5.2.1 Teste de aderência

Todas as amostras apresentaram uma ótima aderência ao substrato, com um resultado de GR = 0 após cura de 3, 5 e 7 dias. A Figura 11 trás o padrão visual de aderência para cada teste após 3 dias de cura ao ar. Onde o teste foi realizado em triplicata em cada tempo.

Figura 11: Resultado visual do teste de aderência com 3 dias de cura ao ar.



Fonte: Elaboração própria.

Para a visualização dos padrões de aderência foi utilizada uma lente de aumento de 10x, pode-se observar uma boa aderência para todos os cps, inclusive para o branco, sendo então a boa aderência um resultado do sistema empregado e não somente das aditivações. A Tabela 3 apresenta um compilado dos resultados obtidos no teste.

Tabela 3: Resultados dos testes de aderência

	Branco	Comercial	R2S	R2SC8	R2SMC	WAQ	Macroscópico
3 Dias	GR0	GR0	GR0	GR0	GR0	GR0	GR0
5 Dias	GR0	GR0	GR0	GR0	GR0	GR0	GR0
7 Dias	GR1	GR0	GR1	GR0	GR0	GR0	GR0

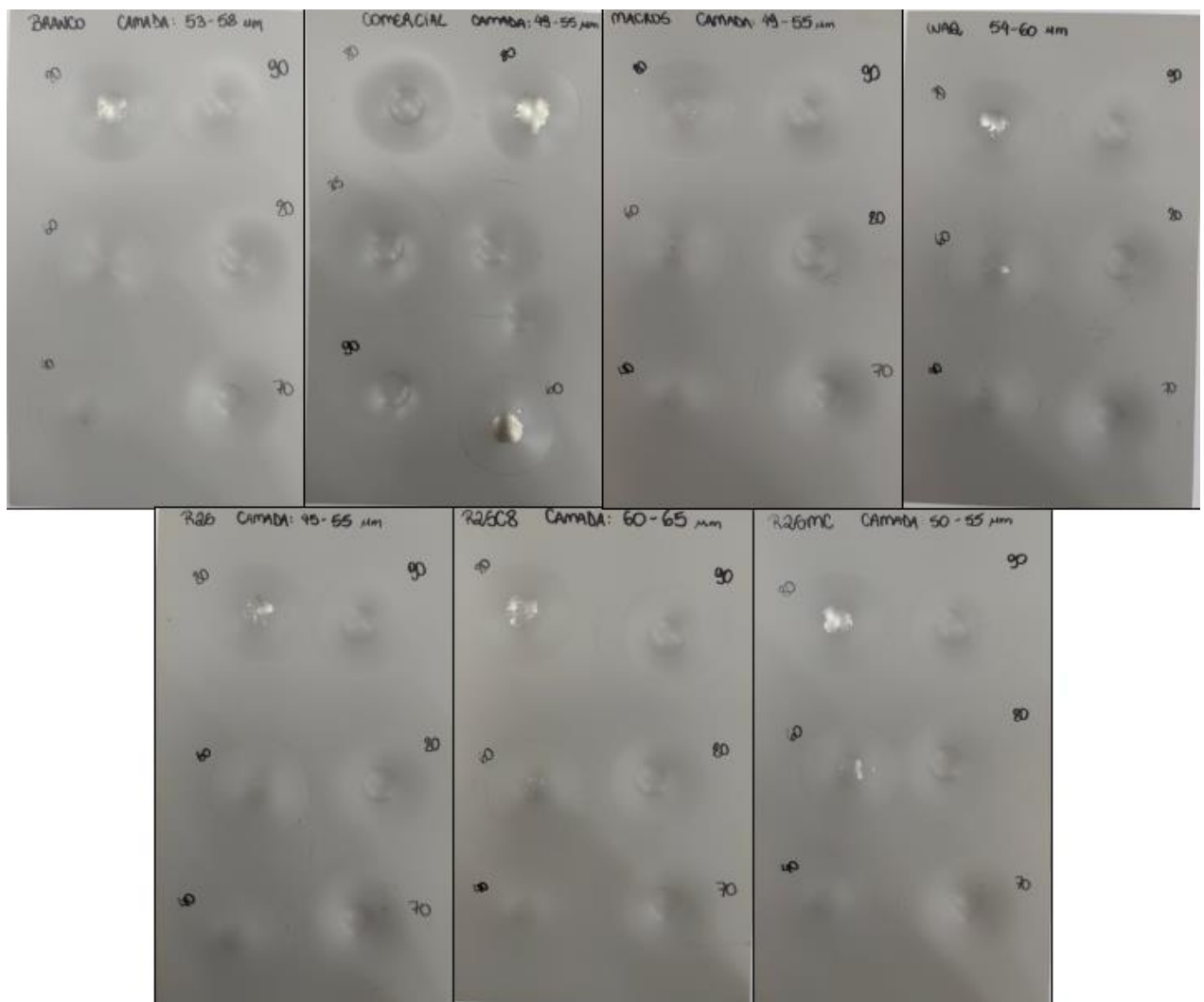
Fonte: Elaboração própria

Conforme o filme cura, ele se torna mais reticulado e conseqüentemente mais “duro”, a dureza ao longo do tempo tende a apresentar piores resultados, o que não se observou para as amostras.

5.2.2 Teste de Impacto

Os resultados obtidos quanto ao impacto direto e ao impacto reverso produzidos estão apresentados na Figura 12.

Figura 12: Resultado visual do impacto direto e do impacto reverso.



Fonte: Elaboração própria.

Todas as amostras não apresentaram defeitos até uma energia de impacto direto de 90 kg.cm. Já para o teste de impacto reverso, que é mais crítico, somente a amostra de tanino macroscópico não apresentou defeito em nenhum dos pesos aplicados. Os resultados estão expressos na Tabela 4, a fim de realizar um teste

comparativo, em todas as amostras foi aplicada a mesma energia, ou seja, foi utilizada a mesma altura (cm) e a mesma massa (kg) do identador. Então o resultado foi descrito como PASSA, quando não se observou rachaduras e NÃO PASSA nos casos em que se observou rachaduras no filme.

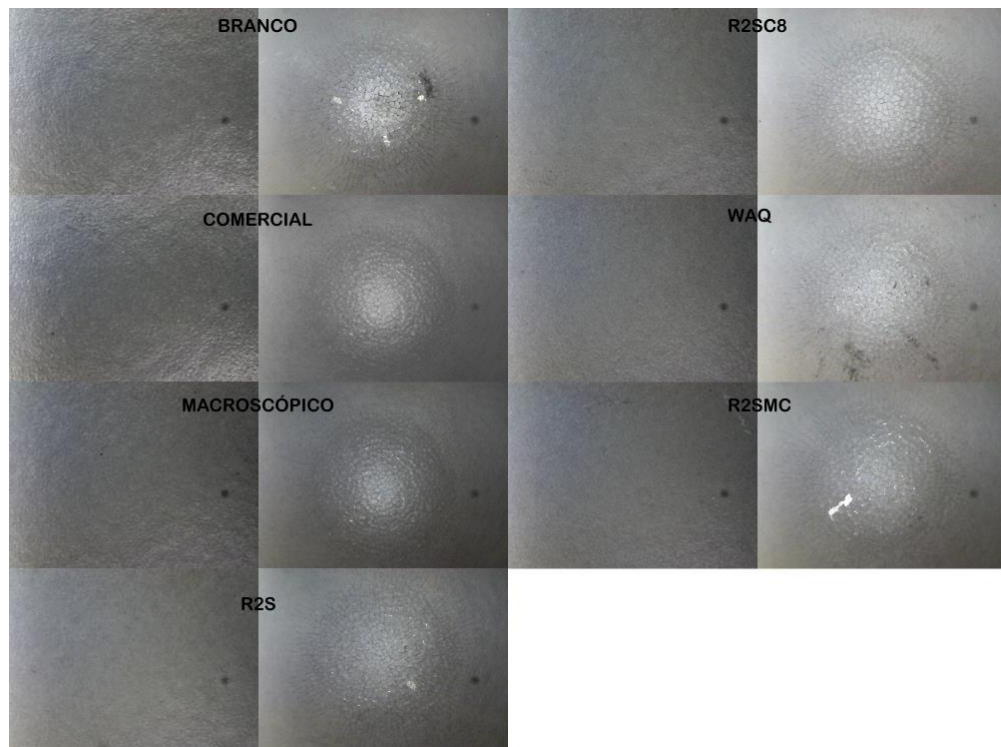
Tabela 4: Teste do teste comparativo de impacto.

	Energia (kg.cm)	Branco	Comercial	R2S	R2SC8	R2SMC	WAQ	Macroscópico
Impacto Direto	70 kg.cm	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA
	80 kg.cm	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA
	90 kg.cm	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	PASSA
Impacto Reverso	40 kg.cm	NÃO PASSA	PASSA	PASSA	PASSA	NÃO PASSA	PASSA	PASSA
	60 kg.cm	NÃO PASSA	NÃO PASSA	PASSA	PASSA	NÃO PASSA	NÃO PASSA	PASSA
	80 kg.cm	NÃO PASSA	NÃO PASSA	NÃO PASSA	NÃO PASSA	NÃO PASSA	NÃO PASSA	PASSA

Fonte: Elaboração própria

A Figura 13 apresenta uma imagem ampliada do aspecto de cada filme sem defeito em compativo com o defeito produzido com o impacto reverso de 40 kg.cm em cada amostra.

Figura 13: Comparativo entre o filme liso e filme após impacto reverso.



Fonte: Elaboração própria.

Os testes não aprovados na avaliação do impacto reverso foram o branco e o aditivado com R2SMC, o que pode ter ocorrido por conta da aditivação ou então pela variação da camada de tinta aplicada. O ponto comum a todos os painéis do lado direito foi ocasionado por uma sujeira no microscópico, não devendo ser considerado para a análise do resultado.

5.2.3 Teste de Flexibilidade

Após a realização da flexibilidade no painel, a mesma fica torcida conforme Figura 14.

Figura 14: Exemplo de painel após teste de flexibilidade



Fonte: Elaboração própria.

A partir do menor diâmetro é observado as rachaduras produzidas no painel, e o percentual de enlogação de cada teste é expresso na Tabela 5, que consta com a medida em cm do deslocamento (trinca), além do valor calculado para o % de alongação, o teste foi realizado conforme o método A descrito na norma de flexibilidade.

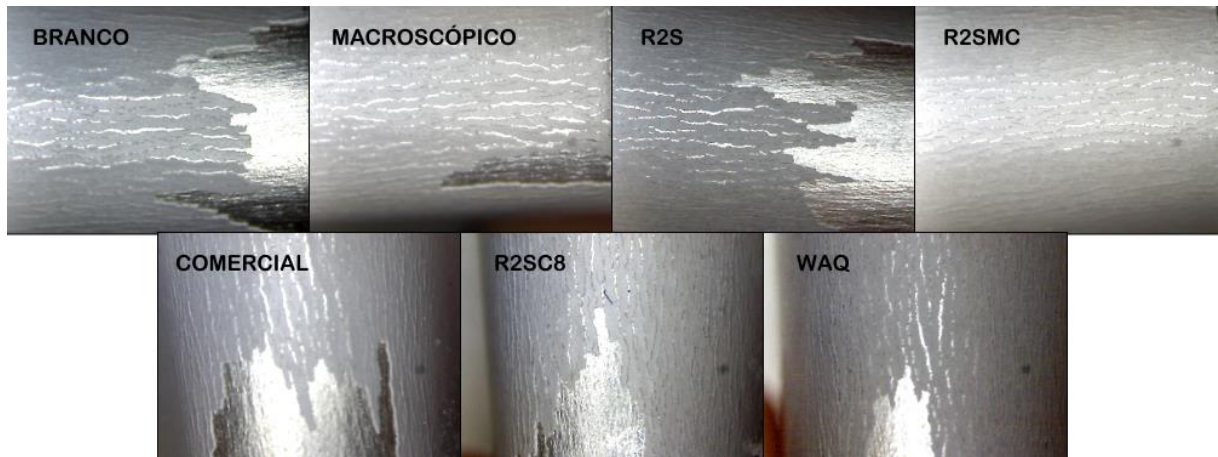
Tabela 5: Resultado do teste de flexibilidade em mandril cônico.

	Branco	Comercial	R2S	R2SC8	R2SMC	WAQ	Macroscópico
Desplacamento (mm)	5 mm	5 mm	5 mm	6 mm	0 mm	3 mm	5 mm
% alongação	23%	23 %	23%	21%	34%	27%	23%

Fonte: Elaboração própria

Na Figura 15 está apresentado uma imagem aumentada do menor diâmetro de cada amostra, onde é possível observar o deslocamento do filme produzido pelo teste de flexibilidade.

Figura 15: Imagem aumentada do menor diâmetro observado.



Fonte: Elaboração própria.

A visualização do deslocamento produzido pelo teste foi realizado com o auxílio de uma lente de aumento. Pela imagem, é possível observar o reflexo do substrato onde houve o deslocamento do filme, que no menor diâmetro ocorre de forma mais uniforme e conforme o diâmetro aumenta, o deslocamento ocorre de forma de trincas. O cálculo foi realizado considerando até onde essas trincas são observadas a olho nú.

5.3 AVALIAÇÃO DE CORROSÃO EM NÉVOA SALINA

Em cada avaliação periódica, a infiltração média é calculada e o teste se encerra quando se observa uma infiltração maior do que 3 mm no painel. Para o cálculo, é realizado 8 medidas de infiltração ao longo do corte e depois feito a média.

Com 768 h de teste, foi observado uma infiltração maior de 3 mm no teste aditivado com o tanino livre R2S. Então decidiu-se retirar um painel de cada teste (para fazer uma avaliação comparativa) e remover a tinta dos corpos de prova com o auxílio de uma ferramenta mecânica. A Tabela 6 apresenta a infiltração média encontrada em cada um dos cps, após os mesmos serem retirados do equipamento e ser realizada a raspagem dos mesmos

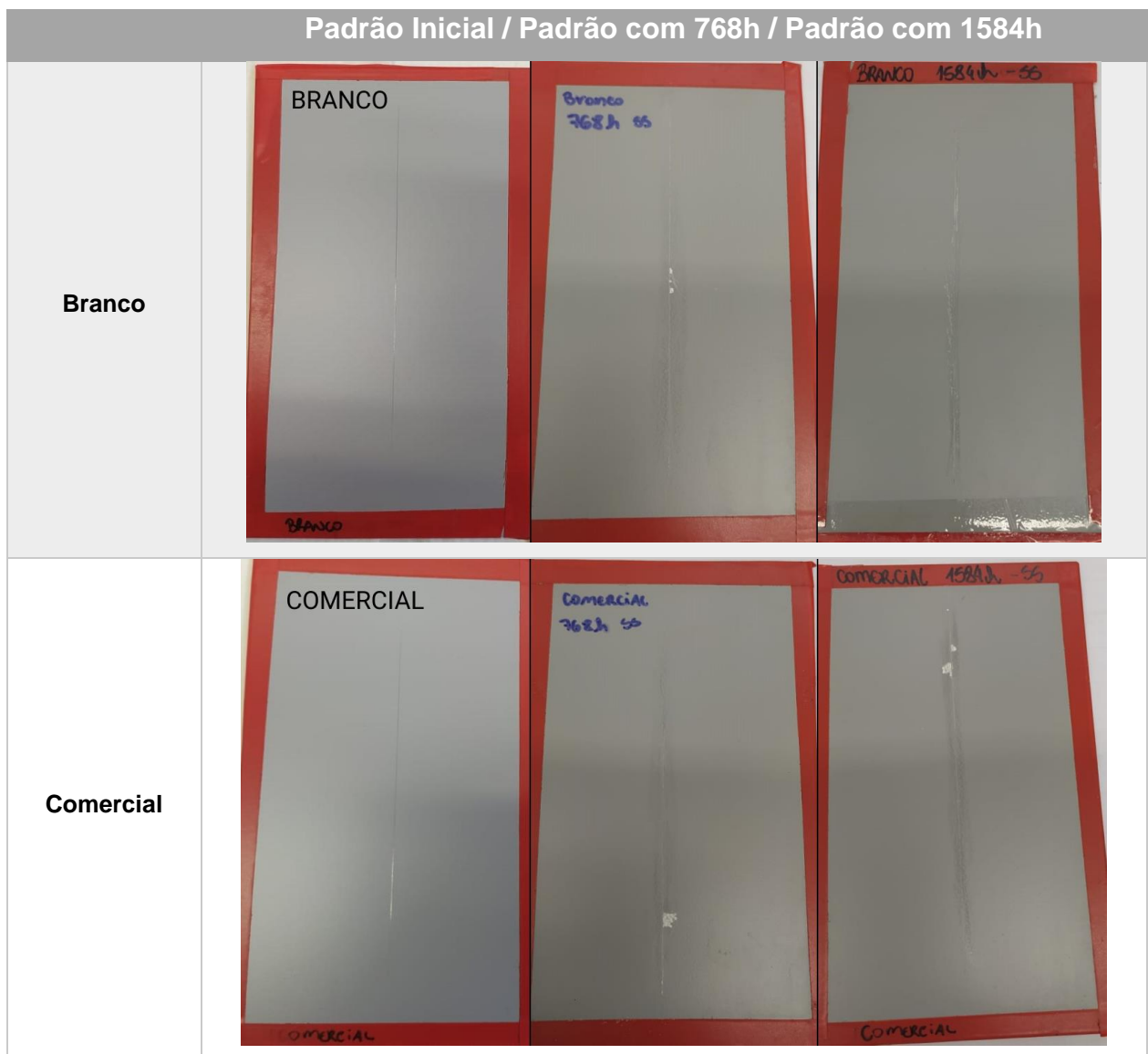
Tabela 6: Infiltração média do teste de corrosão em névoa salina.


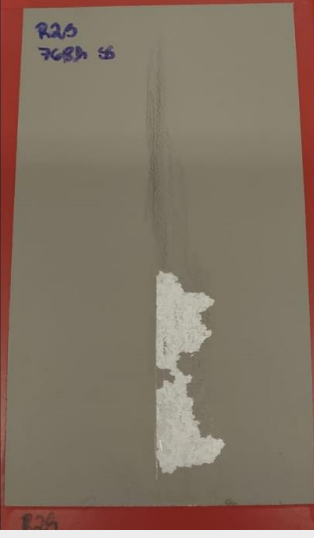


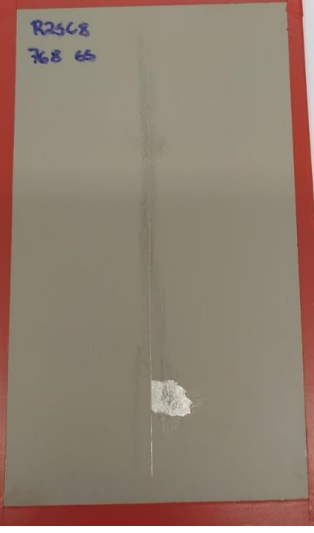



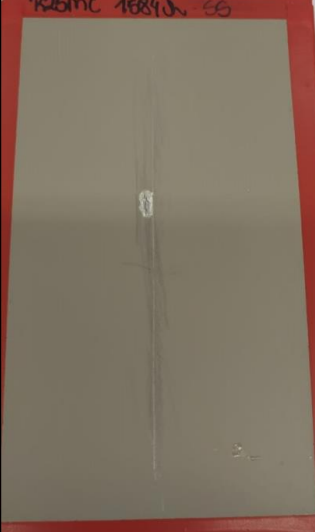
Infiltração	Branco	Comercial	R2S	R2SC8	R2SMC	WAQ	Macroscópico
768h (mm)	0,15	0,16	2,54	0,40	0,28	0	0
1584h (mm)	0	0,35	0,74	0	0,14	0	0

Fonte: Elaboração própria

Os registros visuais para os testes estão expressos na Tabela 7, que consta com o registro fotográfico de um dos padrões antes do início dos testes, o retirado com 768h e também o retirado ao final do teste com 1584h.

Tabela 7: Padrões visuais do teste de corrosão em Névoa Salina.



<p>R2S</p>	 <p>R2S</p>	 <p>R2S 768H 55</p>	 <p>R2S 1584h - 55</p>
<p>R2SC8</p>	 <p>R2SC8</p>	 <p>R2SC8 768 55</p>	 <p>R2SC8 1584h - 55</p>
<p>R2SMC</p>	 <p>R2SMC</p>	 <p>R2SMC 768H 55</p>	 <p>R2SMC 1584h - 55</p>



Fonte: Elaboração própria

Como é possível observar pelas imagens, todas as amostras apresentaram um bom resultado no teste de corrosão em névoa salina, não se observando diferenças entre os aditivos utilizados. A camada de tinta aplicada é um fator que deve ser observado quando se compara os resultados de cada amostra individualmente. Desta forma, a maior variação de camada que foi observada para a amostra R2S pode explicar a maior infiltração que foi encontrada.

De maneira geral, todas as amostras apresentaram um bom resultado ao teste. O substrato de alumínio é muito eficiente quando comparado a um substrato galvânico ou aço-carbono por exemplo. Na prática, isso significa que demorará mais tempo para se observar a infiltração nos painéis. Além de utilizar outro substrato, também pode-se diminuir a camada de tinta aplicada ou trocar a resina epóxi por

uma resina alquídica (que possui uma menor resistência), além de deixar o teste rodando por mais tempo.

5.4 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A ÚMIDADE

Os resultados do teste de umidade foram excelentes, conforme se observa na Tabela 8, pois com 768 h de teste somente uma amostra apresentou empolamento e na menor quantidade que pode ser observada. Os bons resultados também podem ser explicados pelo substrato utilizado e pelo desempenho dos aditivos utilizados.

Tabela 8: Avaliação do empolamento no teste de resistência a umidade

Infiltração	Branco	Comercial	R2S	R2SC8	R2SMC	WAQ	Macroscópico
768h	10	10	8F	10	10	10	10

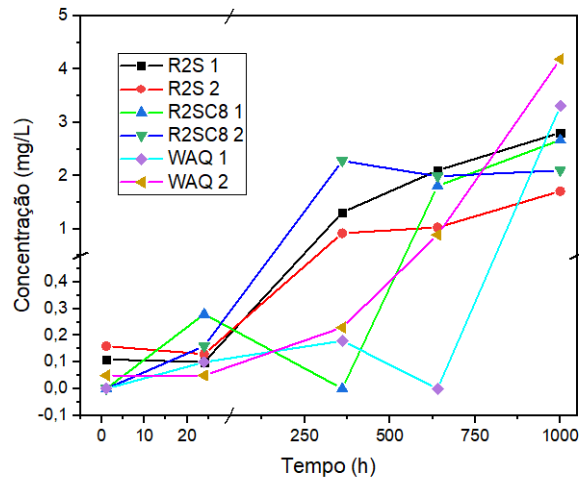
Fonte: Elaboração própria

5.5 AVALIAÇÃO DO ESTUDO ELETROQUÍMICO

5.5.1 Avaliação da lixiviação de tanino por UV-VIS

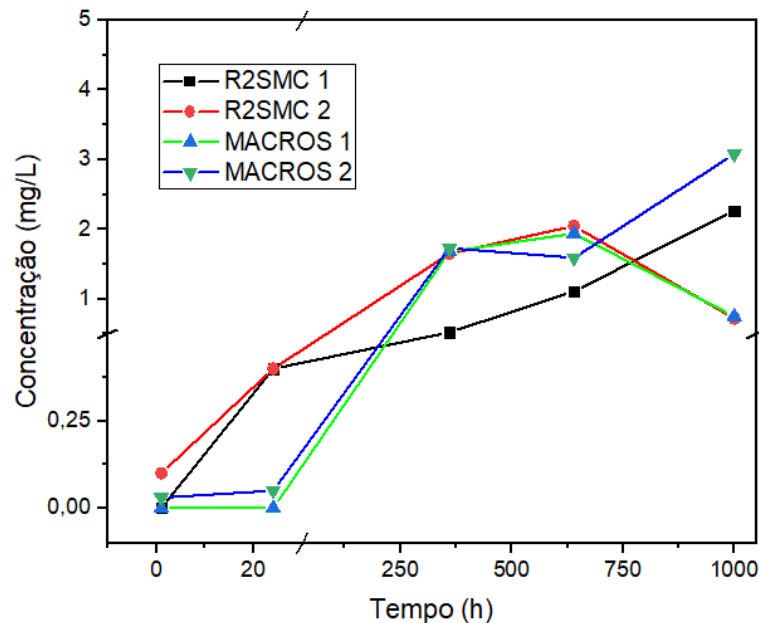
Foram realizadas avaliações periódicas no meio aquoso em que foram depositadas cada uma das amostras. A Figura 16 apresenta o comparativo entre a concentração dos lixiviados referentes aos taninos encapsulados em comparativo ao livre. Se observa pelo gráfico que o encapsulamento ajudou a diminuir a concentração do meio. Então, este seria um aditivo mais disponível no substrato e protegeria mais o substrato caso o meio aquoso fosse causar corrosão.

Figura 16: Concentração de taninos encapsulados lixiviados



Na Figura 17, é realizado um comparativo para os taninos livres que foram utilizados, onde as amostras não apresentam um comportamento linear para a lixiviação. A avaliação em mais longo prazo pode ser uma alternativa a ter uma avaliação mais clara quanto a concentração do lixiviado.

Figura 17: Concentração de tanino livre lixiviado

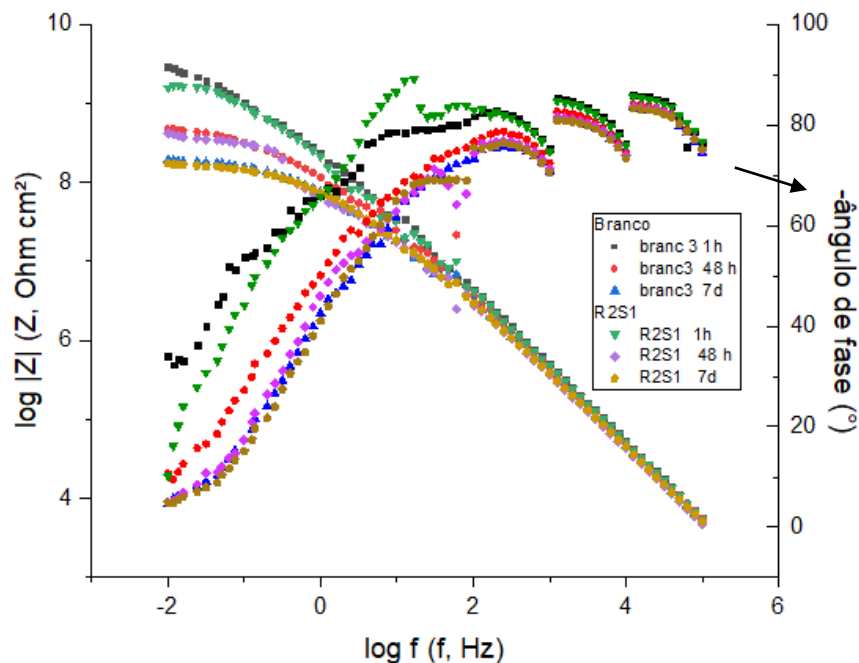


É importante relembrar, que foram utilizadas misturas de tanino livre AQ com os encapsulados para ter o mínimo de amostra que foi necessário para produzir. Um passo futuro para uma avaliação mais crítica é utilizar cada opção pura, para assim poder observar diferenças mais significativas quando aos lixiviados.

5.5.2 Avaliação por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 18 representa o resultado da avaliação da impedância eletroquímica para a amostra R2S ao longo do tempo, que mostra o comportamento do tanino lixiviado em comparativo com a amostra do branco, que é a tinta sem anticorrosivo. É possível que as duas amostras apresentem um desempenho semelhante quanto a inibição da corrosão. Observando o eixo de $\log |Z|$ no qual representa a impedância, observa-se que ao longo do tempo se perde o efeito inibidor, conforme o tempo em imersão aumenta. Todos os ensaios foram realizados em solução de NaCl 3,5% com a presença do inibidor e na sua ausência (branco).

Figura 18: Diagrama de Bode com a avaliação ao longo do tempo para a amostra R2S.

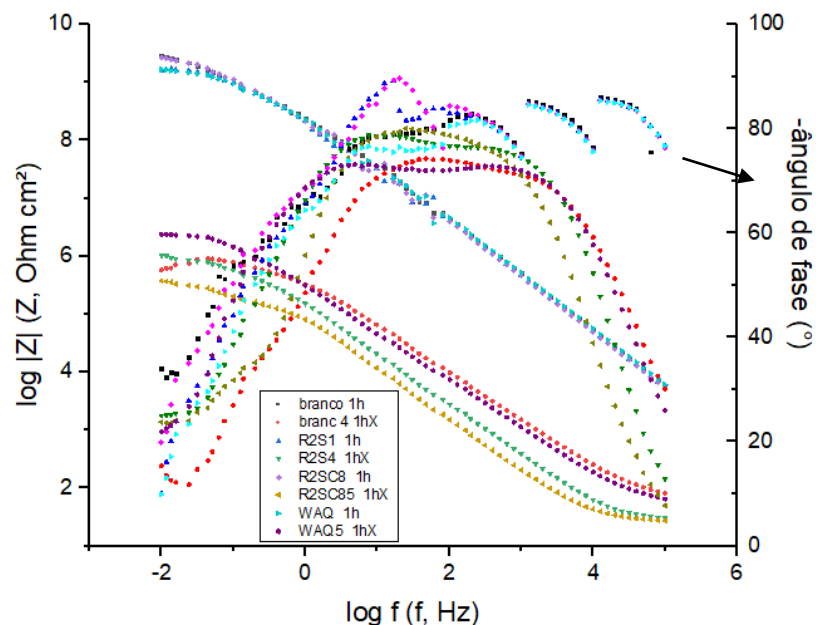


Conforme pode ser verificado na figura anterior, observa-se que nos tempos de 48 h e 7 dias houve uma melhora nos resultados de impedância total ($\log |Z|$), sempre em comparação com o branco do respectivo tempo. Isso é uma indicação de que os sistemas encapsulados não apresentam lixiviação imediata, disponibilizando o inibidor ao longo do tempo. Em termos do ângulo de fase, apesar do resultado ter apresentado uma quebra na sequência dos mesmos (provável interferência externa à amostra), pode se verificar o efeito da formação do filme da tinta, o que é observado nas altas frequências e, sobretudo. Sendo que um ângulo de fase

máximo próximo a 90° , como observado, indica a eficiência do filme formado em evitar a permeação do eletrólito.

Já na Figura 19, é apresentado um comparativo para as amostras encapsuladas e o WAQ em relação ao branco, no tempo de 1h. A duplicata das amostras faz referência a aquelas em que foi realizado o corte em X e na que o teste foi realizado sem o corte.

Figura 19: Diagrama de Bode comparativo para as amostras em 1h



Na Figura 19, é possível observar que as amostras que inicialmente apresentam uma maior efeito inibidor são as oriundas do tanino WAQ. Nas amostras sem o defeito observa-se que todas apresentaram alto valor de impedância total, sendo que apenas a amostra WAQ, sem encapsulamento apresentou resultado inferior ao branco. Nas amostras com corte (defeito artificial) observa-se a queda nos valores de impedância. Essa queda é esperada uma vez que devido ao corte o eletrólito tem acesso direto à superfície metálica. Apenas a amostra R3SC8 apresentou impedância total inferior ao valor do branco.

Em termos de ângulo de fase, é possível verificar que a existência de 2 máximos nas análises das amostras com defeito, isso pode ser atribuída a presença de 2 constantes de tempo e, sobretudo um alargamento do ângulo de fase em relação ao branco, mostrando melhor eficiência das amostras contendo o inibidor.

6 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Para a avaliação de custos comparou-se o inibidor comercial de corrosão com o tanino livre AQ fornecido pela TANAC S.A e o impacto que a mudança tem no custo de formulação de uma tinta epóxi.

Considerando uma formulação com tanino é possível reduzir o custo do inibidor em cerca de 60%, além da vantagem ambiental que o tanino apresenta. Pensando na proteção do meio ambiente e da sociedade, é válido o investimento em um material que cause menos impacto no meio. Desta forma, o encapsulamento do tanino é uma vantagem quanto a substituição do inibidor comercial pelo tanino, este processo pode reduzir a margem entre o inibidor comercial e o utilizando os taninos, mas é um investimento que pode contribuir ainda mais com o desempenho do produto.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado a viabilidade de produzir uma tinta de revestimento anticorrosiva com o uso de aditivos à base de taninos de acácia, como alternativa às tintas de revestimento aditivadas com materiais comerciais de inibição. Assim, foi possível comparar o desempenho das diferentes aditivações de taninos realizadas por meio de testes físicos e eletroquímicos. As aditivações realizadas mostraram-se eficientes quanto a inibição da corrosão e também ao desempenho dos cps nos testes físicos, os resultados são promissores para a produção de uma tinta anticorrosiva com um material ambientalmente correto, como os taninos.

Estima-se que nos trabalhos futuros seja possível avaliar diferentes concentrações de inibidores e o impacto das mudanças nos resultados de corrosão, e assim definir a concentração ideal de taninos em uma tinta.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11003/09**: Tintas - Determinação da aderência. Rio de Janeiro, RJ. 2009. 9 p.
- ABRAFATI - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE TINTAS. **Portal Abrafati**. O Setor de Tintas no Brasil. [S.l.]. ABRAFATI, 2020. Disponível em: <https://abrafati.com.br/o-setor-de-tintas-no-brasil/>. Acesso em: 14 abr. 2021.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM B 117**: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. West Conshohocken, PA. 2009.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D 522**: Standard Test Method for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings. West Conshohocken, PA. 2008.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D 1654**: Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments. West Conshohocken, PA. 2008.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2247**: Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100% Relative Humidity. West Conshohocken, PA. 2002.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2794**: Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact). West Conshohocken, PA. 2004.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D 714**: Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. West Conshohocken, PA. 2009.
- CORRÊA, B. B. D. M. **Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora**. Orientador: Idalina V. Aoki. 2017. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- FAZENDA, J. M. R. **Tintas** : Ciência e Tecnologia. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2009.
- GAUTO, M. A.; ROSA, G. R. **Processos e Operações Unitárias da Indústria Química**. 1 ed. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, v.1, 2011.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.

- GROSSER, F. N. **Inibidores Orgânicos de Corrosão: Estudo com compostos naturais obtidos de diversas espécies de mentas**. 2015. Tese (Doutorado) - Curso de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2015.
- MATSUMOTO, N. M. **Planejamento e Otimização na Formulação de Material Polimérico (Tintas)**. Orientador: Lúcia Helena Mei. 1997. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1997.
- MERCON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. **Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico**. Química Nova na Escola, São Paulo, v. 1, n. 19, p. 11-14, 2004.
- NARDELLI, Jéssica V. Tannin: **A natural corrosion inhibitor for aluminum alloys**. Elsevier, São Paulo: Progress in Organic Coatings, ano 2019.
- PAULA, Danilo Pereira. **História da Tinta Brasileira**. In: LinkedIn. [S.l.]. 27 mar. 2016. Disponível em: <https://www.linkedin.com/pulse/tinta-brasileira-danilo-pereira-paula/>. Acesso em: 3 mai. 2021.
- PERES, R. S. **Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para aço carbono**. Orientador: Denise S. Azambuja. 2010. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- POLITO, Giulliano. **Principais Sistemas de Pinturas e suas Patologias**. Belo Horizonte: UFMG, Faculdade de Engenharia 2006.
- RODRIGUES, S. R. S. **Inibidor de corrosão metálica, ambientalmente correto, a base de tanino, como potencial aditivo para tintas**. Prêmio Abrafati de Ciência em Tintas, Porto Alegre, 2021.
- RY, Jacek. **Recent Advances in Corrosion Science**. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 19 abr. 2020.
- SANTOS, C. D. Encapsulamento de taninos de *Acacia mearnsii* por métodos Sol-Gel. 2014. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2014.
- SAUL, A. C. **Obtenção de microcápsulas aplicadas a "Tintas Inteligentes" de proteção anticorrosiva**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2014.
- TANAC S.A. **Produtos - Especialidades**. [S.l.]. TANAC, s.d. Disponível em: <https://www.tanac.com.br/pt-br/produtos/especialidades>. Acesso em: 25 abr. 2020.

WEG (org.). **Treinamento Pintura Industrial: Tintas Líquidas**. São Paulo. 2020. E-book (92p.)

WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PEPPAS, S. P. **Organic Coatings: Science and Technology**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.