

## SÍNTESE DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VIA MÉTODO DE PECHINI COMO PRÉ-TRATAMENTO ALTERNATIVO PARA ESQUEMAS DE PINTURA DO AÇO CARBONO AISI 1005

Yuri H. P. Café<sup>a</sup>, Elber V. Bendinelli<sup>b</sup>, Cristina C. Amorim<sup>b</sup>, Alberto P. Ordine<sup>b</sup>, Eliane D'Elia<sup>a</sup> e Emerson S. Ribeiro<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - Eletrobras Cepel, 21941-911 Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

Recebido em 12/04/2018; aceito em 20/08/2018; publicado na web em 13/09/2018

SYNTHESIS OF Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VIA PECHINI METHOD AS ALTERNATIVE PRETREATMENT FOR CARBON STEEL AISI 1005 COATING SYSTEMS. The use of industrial painting is one of the methods for corrosion protection of metals and requires a suitable surface treatment on the metallic substrate for better adhesion between metal and paint film. In cases where the substrate presents low thickness (less than 2 mm), the phosphating pretreatment is widely used, despite of such process generates harmful residues to environment and human health. In this context, the sol-gel method has been highlighted as an easy and a cheap process, and less harmful to the environment. This work shows the development of carbon steel AISI 1005 pre-treatment by sol-gel method using niobium and/or aluminium-containing-resins, synthesized by Pechini method. Electrochemical and performance analysis were carried out in samples coated by the resins, which showed analogous behavior to phosphated systems. The proposed pre-treatment has potential for phosphating process replacement, because the morphology of the deposited layers enhanced the metallic contact surface with the organic coating, increasing its mechanical and polar adhesion. Such observation can justify its better anticorrosive performance, comparing to the untreated substrate.

Keywords: Pechini method; niobium oxide; aluminium oxide; carbon steel; pre-treatment.

### INTRODUÇÃO

Em situações nas quais a estrutura metálica apresenta chapas de baixa espessura (menor que 2 mm) e o aspecto estético da superfície revestida é importante, costuma-se realizar o pré-tratamento de fosfatização, pois se observa que a proteção anticorrosiva de um revestimento orgânico aplicado a superfícies fosfatizadas é aprimorada.<sup>1</sup> Entretanto, tal pré-tratamento demanda grande quantidade de energia. Adicionalmente, seus rejeitos apresentam grande teor de fósforo, capaz de proporcionar eutrofização nos locais de descarte, e cromo hexavalente, íon com grande caráter carcinogênico e toxicidade.<sup>2-4</sup> Por isso, busca-se, assim, o desenvolvimento de novas alternativas ambientalmente amigáveis de pré-tratamentos anticorrosivos.<sup>3</sup>

A formação de filmes finos pelo processo sol-gel é interessante pois requer sínteses a baixas temperaturas, apresenta facilidade de execução e permite que o operador exerça grande controle na composição química da camada e em sua microestrutura.<sup>5</sup> O método de Pechini, pertencente ao método sol-gel, é caracterizado pela quelação de íons metálicos por ácido cítrico e polimerização destes compostos de coordenação com etilenoglicol.<sup>6</sup> A vantagem em sua utilização está na demanda por baixas temperaturas e pela maior homogeneidade conferida ao material sintetizado.<sup>7</sup>

Devido à pouca quantidade de estudos abordando revestimentos constituídos por óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sintetizados pelo método de Pechini e depositados em aço carbono AISI 1005, como pré-tratamento alternativo ao processo de fosfatização convencional, através de ensaios eletroquímicos e ensaios acelerados de corrosão.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Síntese das resinas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo Método de Pechini

Em um béquer, 66,0 mL de etilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) foram aquecidos até 90 °C e misturados a 80,0 mL de uma solução aquosa contendo 56,7 g de ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>). Após o sistema atingir 76 °C, 10,0 g de oxalato amoniacal de nióbio (NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>) foram solubilizados em 74,0 mL de água destilada e inseridos ao meio reacional orgânico. O sistema permaneceu em aquecimento até a temperatura alcançar 108 °C. Em seguida, apenas a agitação foi mantida até que solução atingisse a temperatura ambiente (**Resina A**).

Separadamente, 80,0 mL de água destilada foram aquecidos até 75,0 °C. Em seguida, 30,7 g de ácido cítrico foram solubilizados. Assim que a temperatura do sistema se aproximou de 75,0 °C, foram adicionados 20,1 g de nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) e, após sua solubilização, foram inseridos 41,6 mL de etilenoglicol ao meio reacional. O aquecimento da mistura monofásica foi mantido a aproximadamente 100,0 °C. Em seguida, apenas a agitação foi mantida até que a solução atingisse a temperatura ambiente (**Resina B**).

Finalmente, os seguintes volumes das **Resinas A e B** foram usados para produzirem sistemas contendo as percentagens mássicas teóricas descritas na Tabela I. A metodologia descrita foi baseada em trabalhos da literatura.<sup>8-10</sup>

#### Preparação dos corpos de prova

##### Limpeza da superfície dos corpos de prova

As placas de aço carbono de dimensões 5,0 cm x 5,0 cm x 0,3 cm foram imersas em solução contendo HCl e hexametileno de tetramina,

\*e-mail: emersonsr@iq.ufrj.br

**Tabela 1.** Composições dos óxidos sintetizados e os volumes de resinas utilizados

Percentagens mássicas teóricas	Resina A, contendo nióbio (mL)	Resina B, contendo alumínio (mL)	Volume total (mL)
100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	58,0	58,0
50% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /50% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36,0	22,0	58,0
100% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58,0	0,0	58,0

conforme norma ASTM G1, entre 5,0 e 10,0 minutos, para remoção de contaminantes inorgânicos como carepa de laminação e impurezas.<sup>11</sup> Após a decapagem, os corpos de prova foram lavados com água corrente, água destilada e acetona.

#### Jateamento abrasivo seco

Algumas chapas de aço carbono foram tratadas por meio de jateamento abrasivo seco, um método de preparação de superfície que promove aderência do esquema de pintura ao substrato, de forma mecânica. As chapas utilizadas apresentavam carepa de laminação intacta e foram primeiramente desengorduradas com tolueno e jateadas até o grau de limpeza Sa 3, conforme a norma ISO 8501-1.<sup>12</sup> O perfil de rugosidade obtido variou de 30,0 a 50,0 µm.

#### Recobrimento dos corpos de prova com as resinas e posterior tratamento térmico

As resinas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram aplicadas nos corpos de prova por meio de trincha com uma única demão. O tratamento térmico subsequente consistiu de exposição a aproximadamente 400,0 °C por 30,0 minutos, em forno Jung N1100, a uma taxa de aquecimento de 10,0 °C min<sup>-1</sup> e sob atmosfera de gás argônio.

#### Aplicação de esquema de pintura

Após a preparação da superfície com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram aplicadas duas demãos de tinta epóxi branca em todas as amostras, por meio de trincha, seguindo-se as recomendações do fabricante. A espessura seca total do esquema de pintura foi de, aproximadamente, 100,0 µm. Antes de iniciar os ensaios, os corpos de prova foram mantidos durante, pelo menos, 7 dias nas condições de 24,0 °C e 60,0% de umidade relativa.

#### Fosfatização

Este processo foi incluído para fins de comparação de desempenho com o método de Pechini estudado. A fosfatização foi realizada nas instalações da WEG Tintas, em Jaraguá do Sul – SC, a partir de um procedimento já utilizado para fins industriais.

#### Identificação dos corpos de prova

As identificações das amostras, em função do tratamento de superfície, estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Descrição dos corpos de prova em aço carbono, grau A

Tratamento de Superfície	Identificação	
	100,0 % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NbPC
Deposição das resinas (Método de Pechini)	50,0%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /50,0% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NbAIPC
	100,0% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AIPC
Fosfatização	PhY	
Jateamento abrasivo seco (grau Sa3)	SaY	

#### Caracterização dos materiais sintetizados via método de Pechini

##### Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas num espectrômetro NICOLET Magna-IR 76 na faixa de 4000,0 a 400,0 cm<sup>-1</sup> e com resolução de 4,0 cm<sup>-1</sup>. Primeiramente, alíquotas das resinas foram aquecidas a 400,0 °C por 30,0 minutos, em atmosfera de argônio. As pastilhas (2,0% m/m) foram preparadas com brometo de potássio (KBr).

##### Microscopia Eletrônica de Varredura associada a Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV/EDS)

A análise morfológica dos óxidos sintetizados na superfície dos corpos de prova, assim como a distribuição dos óxidos sintetizados ao longo da superfície dos corpos de prova foram realizadas por meio do microscópio EVO40 (Zeiss®). O valor utilizado de tensão de aceleração dos elétrons foi igual a 20 kV e o ângulo de incidência do feixe em relação à superfície foi de 35,0°.

#### Ensaio eletroquímico

##### Potencial de circuito aberto ao longo do tempo

O acompanhamento do potencial de circuito aberto (PCA) das amostras NbPC, AIPC e NbAIPC imersas em solução de NaCl 3,5% foi realizado durante 60,0 minutos por meio do multipotenciostato AUTOLAB® PGSTAT128N.

Para fins de comparação, amostras decapadas de aço carbono foram também ensaiadas. O método de preparo destes corpos de prova consistiu na imersão, entre 5,0 a 10,0 minutos, em solução contendo HCl e hexametileno de tetramina, conforme norma ASTM G1.<sup>11</sup> Em todos os casos, foram utilizados o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina como contra-eleto-rodo.

##### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

O estudo dos processos de interface metal-revestimento-solução foi realizado por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Os corpos de prova foram submetidos a um ensaio de imersão em solução de cloreto de sódio 3,5%. Os corpos de prova analisados constituíram o eletrodo de trabalho, barras de grafite ou fio de platina foram utilizadas como contra-eleto-dos, e como eletrodo de referência utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado. O ensaio utilizou um multipotenciostato, no qual foi aplicada uma perturbação de 30,0 mV de amplitude em torno do potencial de circuito aberto, com uma faixa de varredura de frequências de 40,0 kHz a 4,0 mHz.

As análises espectroscópicas foram realizadas em gaiola de Faraday, por duas maneiras diferentes:

- Procedimento 1: Em corpos de prova recobertos com tinta epóxi, o ensaio foi conduzido por meio da imersão dos mesmos por 25,0 dias, ao longo dos quais foi medida a impedância eletroquímica do sistema metal-tinta em contato com a referida solução após 24,0; 300,0 e 600,0 h. Neste caso, a área ensaiada das amostras foi de 11,34 cm<sup>2</sup>.
- Procedimento 2: As amostras contendo apenas os revestimentos produzidos pelo tratamento térmico das resinas (ou seja, amostras não recobertas com tinta epóxi), permaneceram imersas em solução de NaCl 3,5% por 90,0 min. A impedância do conjunto substrato-revestimento foi medida em uma área de 3,13 cm<sup>2</sup>.

##### Curvas de polarização anódica e catódica

A polarização potenciodinâmica foi realizada em amostras de aço carbono não revestidas por tinta epóxi, contendo apenas a camada

depositada de resina. O mesmo ensaio foi realizado com aço carbono apenas tratado por decapagem, sem revestimento, para fins de comparação. Cada corpo de prova foi imerso em solução de NaCl 3,5% por 60,0 min, e teve seu potencial de circuito aberto registrado. Em seguida, foi feita uma varredura de potencial de -0,3 V até +0,3 V em relação ao PCA, numa taxa de 0,1 mV s<sup>-1</sup>, por meio do multipotenciostato AUTOLAB® M101. Os ramos catódicos e anódicos foram obtidos separadamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos materiais sintetizados via método de Pechini

#### Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 1 exibe os espectros de FTIR das amostras NbPC, AIPC e NbAIPC. O espectro da amostra NbPC apresenta uma banda em 3421 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação axial de ligações O-H presentes no material, originárias de moléculas de álcool remanescentes ou de água adsorvida no material, pelo manuseio do mesmo em atmosfera comum. Na região de 2924 cm<sup>-1</sup> há alguns picos que podem estar relacionados à deformação axial de grupos OH relacionados a ácidos carboxílicos.<sup>13</sup> Em 1763 cm<sup>-1</sup> e 1695 cm<sup>-1</sup> há pequenos picos relacionados à deformação axial da ligação C=O. Entre 1437 cm<sup>-1</sup> e 1375 cm<sup>-1</sup> há picos relacionados à deformação angular da ligação OH, característico de álcoois ou ácidos carboxílicos.<sup>13</sup> A deformação axial assimétrica da ligação C-C-O existente em álcoois foi detectada pela presença de alguns picos entre 1188 cm<sup>-1</sup> e 1503 cm<sup>-1</sup>. Por fim, o pico em 602 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionado à vibração da ligação Nb-O ou ainda à banda característica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo, devido à sua proximidade com os valores descritos em Ristić.<sup>14</sup>

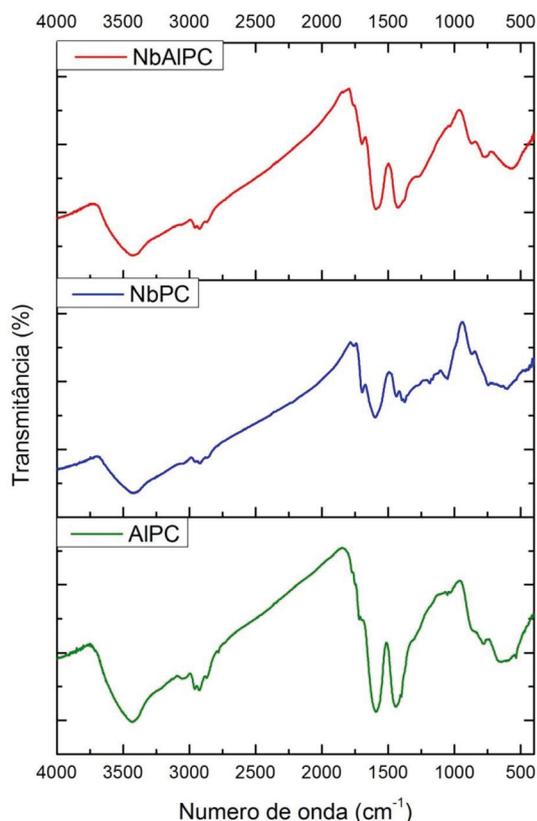


Figura 1. Espectros de FTIR das amostras NbPC, AIPC e NbAIPC, após tratamento térmico a 400 °C, por 30 minutos

O espectro de FTIR da amostra AIPC, após tratamento térmico a 400 °C em gás argônio, é semelhante ao espectro de NbPC. Em 3433 cm<sup>-1</sup>, há uma banda referente à deformação axial de grupamento OH pertencente a álcoois e/ou a água adsorvida no material.<sup>13</sup> Entre 2961 cm<sup>-1</sup> e 2872 cm<sup>-1</sup> são encontrados alguns picos, possivelmente relacionados à deformação axial de hidroxilas de ácidos carboxílicos.<sup>13</sup> Em 1593 cm<sup>-1</sup> existe um sinal intenso, associado à deformação axial assimétrica de ânions carboxilatos. Este grupo funcional também aparece em 1401 cm<sup>-1</sup>, indicando deformação axial simétrica.<sup>13</sup> Juntamente com o pico intenso em 1442 cm<sup>-1</sup>, estes sinais podem também se relacionar à deformação angular do grupamento OH de álcoois primários. Em 1502 cm<sup>-1</sup> há um pico referente à deformação axial assimétrica da ligação C-C-O presente em álcoois.<sup>13</sup> O pico em 577 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionado à presença de espécies AlO<sub>6</sub> na amostra.<sup>15</sup>

Com relação ao espectro referente à resina contendo nióbio e alumínio (NbAIPC), é possível identificar vários picos já presentes nos espectros anteriores. Em 3431 cm<sup>-1</sup> há uma banda referente à deformação axial de grupo OH pertencente a álcoois e/ou a água adsorvida no material.<sup>13</sup> Próximo a ela, entre 2886 cm<sup>-1</sup> e 2957 cm<sup>-1</sup>, há alguns picos possivelmente representantes de deformação axial de grupo OH, desta vez relacionados a ácidos carboxílicos.<sup>13</sup> O pico intenso em 1590 cm<sup>-1</sup> refere-se à deformação axial assimétrica de ânions carboxilatos. Foi identificado um sinal, relacionado à deformação angular de grupo OH, referente a álcoois ou ácidos carboxílicos em 1427 cm<sup>-1</sup> (semelhantemente ao pico identificado na amostra NbPC). Por fim, em 560 cm<sup>-1</sup> há uma banda que pode estar relacionada à presença de grupos AlO<sub>6</sub> e/ou vibrações de Nb-O.<sup>14,15</sup>

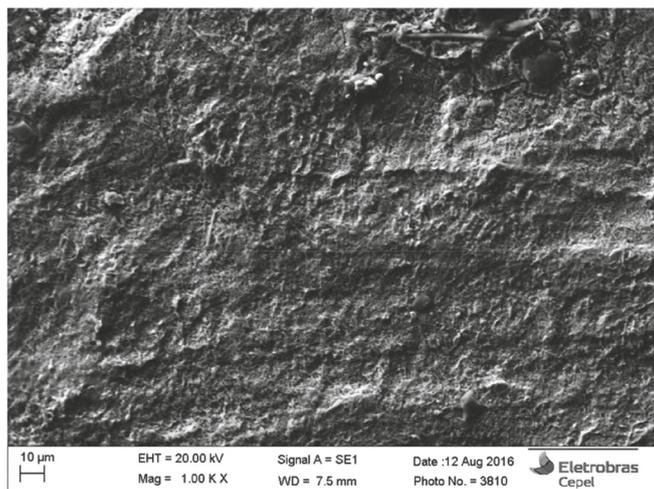
#### Microscopia Eletrônica de Varredura associada a Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV/EDS)

A Figura 2 mostra o aspecto morfológico da camada constituída por Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> após tratamento térmico a 400 °C em atmosfera de argônio durante 30 min, na superfície do corpo de prova. É possível observar que a camada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é rugosa, e que há poucas fissuras e sem nenhuma ranhura. A análise de EDS com a ampliação estudada mostrou que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está distribuído de forma homogênea por toda a superfície do corpo de prova (Figura 3).

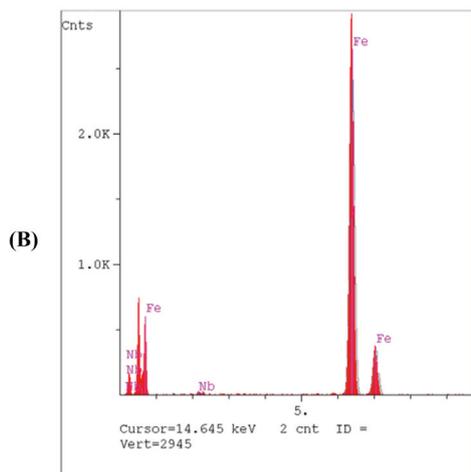
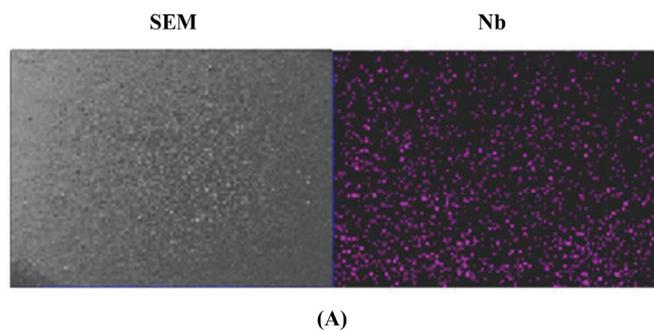
A Figura 4 mostra o aspecto morfológico da camada constituída por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após tratamento térmico a 400 °C em atmosfera de argônio durante 30 min, na superfície do corpo de prova. A Figura 4 mostra que o revestimento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta diversas fissuras, diferindo bastante do observado na Figura 2. Como não houve desprendimento aparente do revestimento devido ao manuseio da amostra, o revestimento parece estar aderido suficientemente ao substrato metálico. Também, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta considerável mobilidade na superfície do corpo de prova, devido à formação de aglomerados ou placas. No entanto, a rugosidade apresentada na Figura 4 indica que, possivelmente, houve o completo recobrimento por uma fina camada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por toda a superfície do corpo de prova, além da formação de placas de tamanhos próximos de 10 μm em outras regiões. A análise de EDS (Figura 5) corrobora com o completo recobrimento observado na micrografia da Figura 4, que mostrou que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está distribuído de forma homogênea.

A Figura 6 mostra o aspecto morfológico da camada constituída por Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após tratamento térmico a 400 °C em atmosfera de argônio durante 30 min. É possível notar que a morfologia do filme observado nesta figura é bastante semelhante daquela vista na Figura 4. No entanto, mais placas são formadas e com tamanhos menores próximos de 5 μm. Apesar de seu aspecto, não houve perda aparente de aderência do óxido misto Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositado durante a manipulação das amostras. Como observado anteriormente para o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a análise de EDS (Figura 7) corrobora com o completo recobrimento

observado na micrografia da Figura 6, que exibiu que os óxidos  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estão distribuídos de forma homogênea.



**Figura 2.** Aspecto morfológico da camada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sob ampliação de 1000 vezes

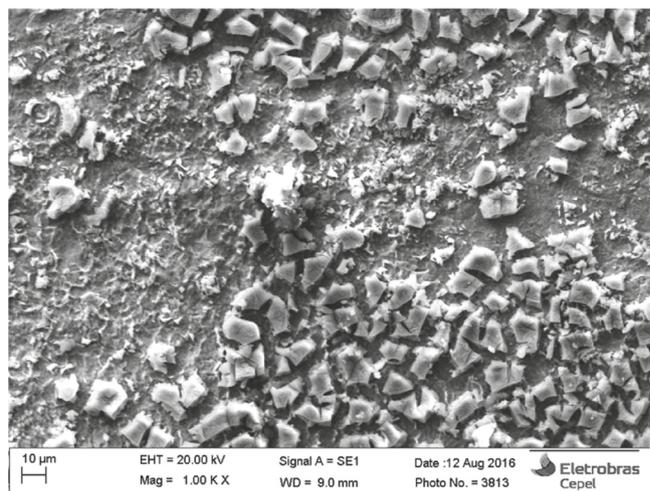


**Figura 3.** (A) Distribuição do elemento nióbio obtido por EDS em superfície da amostra revestida com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sob ampliação de 60 vezes (escala total de 2,1 mm). Mapeamento do Nb (em roxo) e (B) Espectro de dispersão de energia de uma dada região pertencente ao revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado pelo método de Pechini

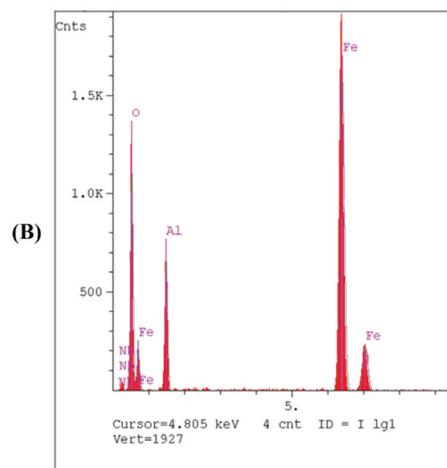
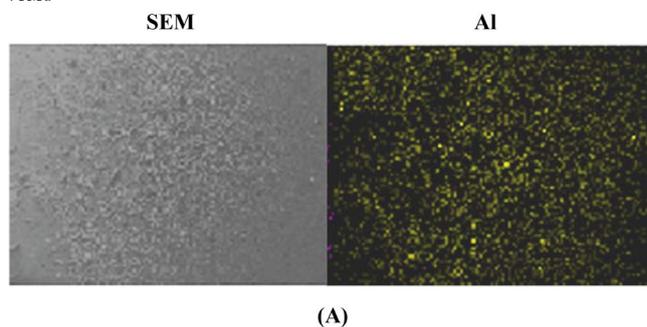
### Ensaio eletroquímicos

#### Potencial de circuito aberto ao longo do tempo

Este ensaio foi realizado com os corpos de prova de aço carbono, sem revestimento e revestidos com os óxidos (amostras NbPC, AIPC e NbAIPC), imersos em solução de NaCl 3,5%, nos quais o



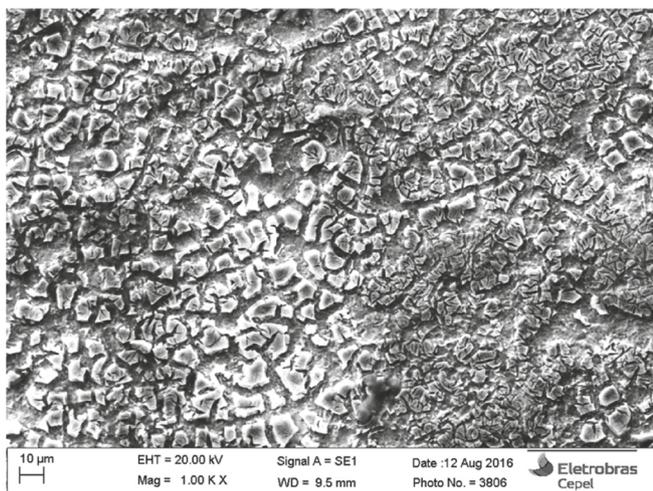
**Figura 4.** Aspecto morfológico da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sob ampliação de 1000 vezes



**Figura 5.** (A) Distribuição do elemento alumínio obtido por EDS em superfície da amostra revestida com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sob ampliação de 60 vezes (escala total de 2,1 mm). Mapeamento do Al (em amarelo) e (B) Espectro de dispersão de energia de uma dada região pertencente ao revestimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado pelo método de Pechini

potencial de eletrodo foi monitorado ao longo do tempo, até a sua estabilização, por uma hora. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Nota-se, na Tabela 3, que em todas as amostras contendo os óxidos, sintetizadas pelo método de Pechini, o potencial de circuito aberto se estabilizou em valores maiores que  $-530$  mV/ECS. No caso do aço carbono decapado (sem revestimento de óxido), o potencial se estabilizou em aproximadamente  $-700$  mV/ECS. Houve, portanto, um deslocamento de aproximadamente 200 mV para valores mais anódicos com o aço carbono revestido com os óxidos, comprovando



**Figura 6.** Aspecto morfológico da camada de  $Nb_2O_5/Al_2O_3$ , sob ampliação de 1000 vezes

desta forma as suas propriedades anticorrosivas. Este resultado indica uma deposição compacta dos óxidos  $Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  e  $Nb_2O_5/Al_2O_3$  na superfície do corpo de prova, causando um aumento nos valores do *PCA*.

#### *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em sistemas não revestidos com tinta epóxi*

É possível notar que a impedância dos sistemas AIPC, NbPC e NbAIPC aumentou em relação ao aço decapado (Figura 8). Este

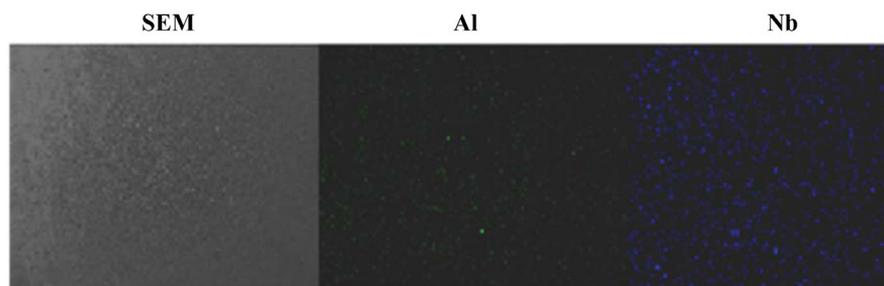
**Tabela 3.** Potencial de circuito aberto (*PCA*) das diferentes amostras após 60 min de imersão em NaCl 3,5%

Amostra	<i>PCA</i> (V/ECS)
Aço carbono decapado	-0,697
NbPC	-0,526
AIPC	-0,498
NbAIPC	-0,485

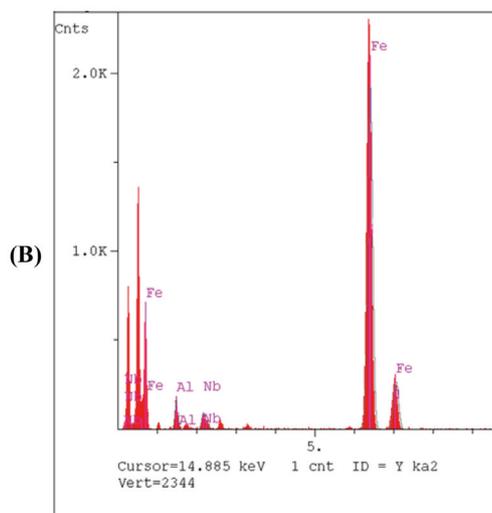
resultado indica que estes filmes de óxidos possuem satisfatória atuação, conferindo proteção por barreira ao substrato metálico. A camada pertencente ao NbPC mostrou comportamento intermediário entre os sistemas contendo alumínio (AIPC e NbAIPC) e o aço carbono decapado. Com relação ao óxido NbPC, a sua impedância foi a menor dentre os óxidos testados na faixa de mais baixas frequências. Portanto, todas as camadas depositadas, cujas resinas originárias foram sintetizadas pelo método de Pechini, conferiram proteção ao substrato em relação ao aço carbono decapado.

#### *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de sistemas revestidos com tinta epóxi*

Comparando-se os sistemas convencionais (SaY e PhY) e os substratos revestidos por óxidos sintetizados pelo método de Pechini (NbPC, AIPC e NbAIPC), todos revestidos com tinta epóxi, é claramente perceptível a diferença da permeação da solução através da película de tinta, após 24 h de imersão em solução de NaCl 3,5%. A Figura 9 reúne os diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B), cujos comportamentos são organizados em três grupos distintos:



(A)



(B)

**Figura 7.** (A) Distribuição dos elementos alumínio e nióbio obtido por EDS em superfície da amostra revestida com  $Nb_2O_5/Al_2O_3$ , sob ampliação de 60 vezes (escala total de 2,1 mm). Mapeamento do Al (em verde) e mapeamento do Nb (em azul) e (B) Espectro de dispersão de energia de uma dada região pertencente ao revestimento de  $Nb_2O_5/Al_2O_3$  preparado pelo método de Pechini

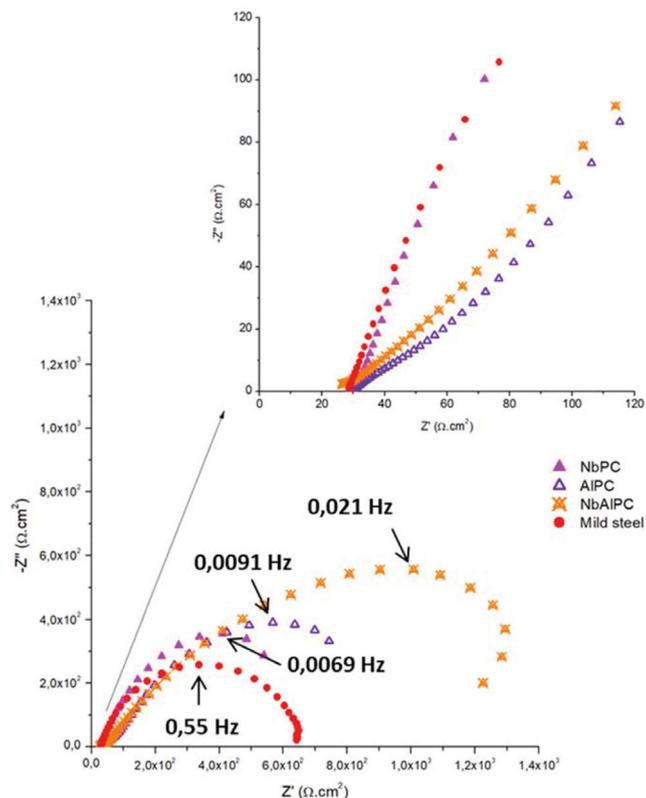


Figura 8. Comparação entre gráficos de Nyquist dos sistemas NbPC, AIPC e NbAIPC, e aço carbono decapado (Mild steel)

- O primeiro grupo consiste apenas no sistema de aço carbono fosfatizado (PhY) e revestido pela tinta epóxi, o qual apresentou o maior valor de impedância (Figura 9A) e, portanto, baixa permeação de eletrólito através da película de tinta. Conforme

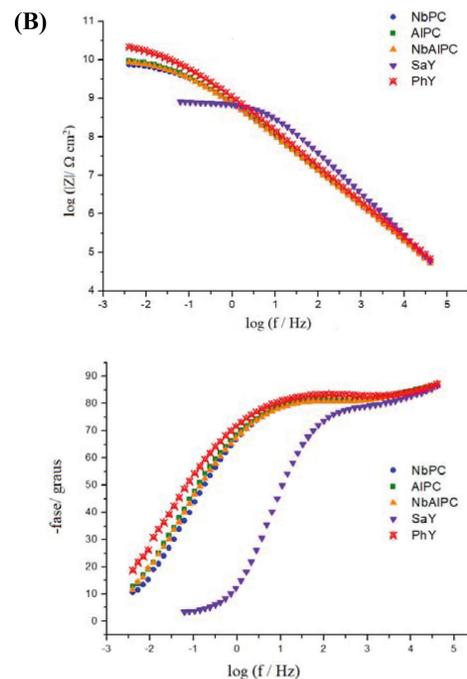
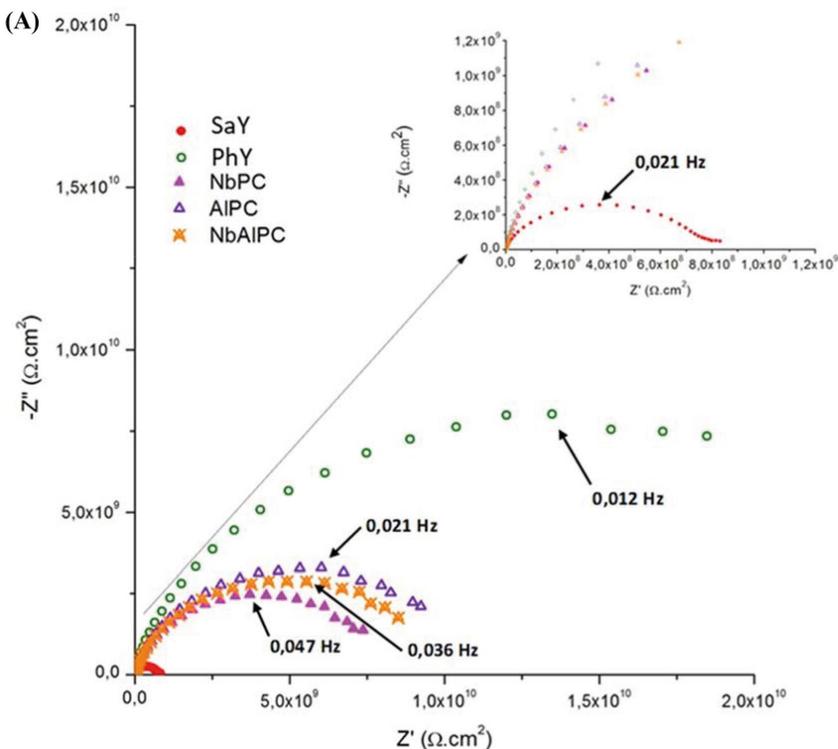


Figura 9. Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) dos diferentes sistemas, contendo aço carbono como substrato revestidos por tinta epóxi, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%

já mencionado, isso se deve à grande aderência que o pré-tratamento de fosfatização proporciona. O diagrama de Bode revela que embora a amostra PhY apresente maior valor de módulo da impedância na faixa de mais baixas frequências (Figura 9B) em relação a todas as amostras, o diagrama de fase mostrou um deslocamento do ângulo de fase máximo para frequências mais baixas e um aumento da fase em relação ao aço jateado (SaY) e revestido somente pela tinta epóxi, que também foram vistos para os três tipos de revestimentos aplicados (NbPC, AIPC e NbAIPC), mostrando que os óxidos propostos neste trabalho apresentam propriedades anticorrosivas compatíveis à camada de fosfatização;

- O segundo grupo do gráfico se refere aos sistemas cujo pré-tratamento envolveu o revestimento com os óxidos sintetizados pelo método de Pechini. Os três tipos de revestimentos aplicados (NbPC, AIPC e NbAIPC) apresentaram desempenho semelhante para este intervalo de tempo com valores muito próximos de módulo de impedância na faixa de mais baixas frequências e bem superiores ao valor observado para o aço jateado (SaY) e revestido somente pela tinta epóxi (Figura 9B);
- Por fim, o terceiro grupo do gráfico, ampliado para facilitar a visualização, refere-se ao diagrama do aço carbono jateado (SaY) e revestido somente pela tinta epóxi, o qual apresenta valores muito mais baixos de impedância, quando comparados aos demais.

É importante frisar que na faixa de mais altas frequências o comportamento observado para os cinco sistemas (SaY, PhY, NbPC, AIPC e NbAIPC) é puramente capacitivo com ângulos de fase próximos de 90 graus devido à presença da camada de epóxi. Os diagramas de ângulo de fase apresentam uma constante de tempo alargada cujo máximo desloca para valores de menores frequências nos sistemas PhY, NbPC, AIPC e NbAIPC. Esta resposta provavelmente sugere uma diminuição na cinética do processo interfacial pela presença destes revestimentos.

- Os diagramas de impedância eletroquímica dos sistemas, após aproximadamente 300 horas (12,5 dias) de imersão em solução de NaCl 3,5%, estão representados na Figura 10. O sistema contendo aço fosfatizado (PhY) continua apresentando a maior impedância, indicando alta resistência conferida pelos cristais de fosfato e pela tinta epóxi sobre o metal, o que certamente faz inibir o processo corrosivo do mesmo. As impedâncias dos corpos de prova revestidos pelos óxidos de nióbio e alumínio (NbPC, AIPC e NbAIPC) se mantiveram na ordem de grandeza apresentada na Figura 9, exibindo ainda desempenho intermediário entre o aço carbono fosfatizado e o jateado. Novamente é possível observar no diagrama de fase um deslocamento do ângulo de fase máximo para frequências mais baixas e o aumento da fase em relação ao aço jateado (SaY) e revestido somente pela tinta epóxi, tanto para o aço fosfatizado (PhY) como para o aço revestido com os óxidos de nióbio e alumínio (NbPC, AIPC e NbAIPC), sendo este deslocamento um pouco mais proeminente para o sistema PhY. Quanto ao aço carbono jateado (SaY), esse continua apresentando o pior desempenho dentre todos, sendo que a continuidade da imersão fez diminuir o seu módulo de impedância na faixa de mais baixa frequência.

A Figura 11 apresenta os diagramas de Nyquist dos sistemas após cerca de 600 horas (25 dias) de imersão em solução de NaCl 3,5%. As amostras PhY, NbPC, AIPC e NbAIPC mantiveram seus valores de impedância, conforme pode ser observado nas Figuras 9 e 10. O sistema SaY também apresenta aspecto semelhante ao retratado na Figura 10, indicando estabilidade do esquema de pintura no intervalo de 300 a 600 h de imersão.

#### Curvas de polarização anódica e catódica

Qualitativamente, observa-se na Figura 12 um deslocamento do potencial de corrosão de todas as amostras revestidas (NbPC, AIPC e NbAIPC) para valores bem mais positivos, em relação ao substrato decapado. Estes resultados indicam que a presença dos recobrimentos a base de óxidos causa uma passivação do aço carbono, sendo o óxido de alumínio o que mais deslocou o potencial de corrosão.

Consequentemente, no ramo anódico das curvas de polarização há uma diminuição significativa da densidade de corrente para uma larga faixa de potenciais. Sabe-se que os óxidos de alumínio e de nióbio, na faixa de pH e potencial estudado, apresentam característica passiva.

A polarização catódica do aço carbono sem recobrimento apresentou uma curva típica do processo de redução do  $\text{O}_2$  com aparecimento de uma região de corrente limite, mostrando ser um processo sob controle difusional. Nas demais amostras, observou-se o aumento da densidade de corrente catódica. Este comportamento pode estar relacionado à redução das espécies presentes na camada depositada.

#### CONCLUSÃO

O recobrimento de aço carbono, a partir de resinas produzidas pelo método de Pechini, resultou em óxidos de baixa cristalinidade e resíduos orgânicos advindos dos reagentes iniciais. A aplicação por meio de trincha ressaltou a praticidade da metodologia descrita e a possibilidade de execução em estruturas maiores.

Corpos de prova não recobertos por tinta, mas revestidos pelos óxidos, conferiram proteção à oxidação do aço carbono AISI 1005. Tal afirmação fundamenta-se no deslocamento do potencial de corrosão e das curvas de polarização para valores mais positivos, em relação ao substrato decapado.

Sistemas pintados contendo depósitos formados por óxidos  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  e componentes orgânicos não totalmente degradados pelo tratamento térmico apresentaram desempenho comparável aos sistemas fosfatizados, quando imersos em solução aquosa de NaCl 3,5%. Esse comportamento ocorreu devido à atuação conjunta de:

- Aderência mecânica, proporcionada pelo aumento da superfície de contato da tinta com o revestimento dos óxidos;
- Aderência polar, resultante da interação entre os grupos polares da tinta epóxi com os óxidos depositados e os resíduos orgânicos presentes na superfície.

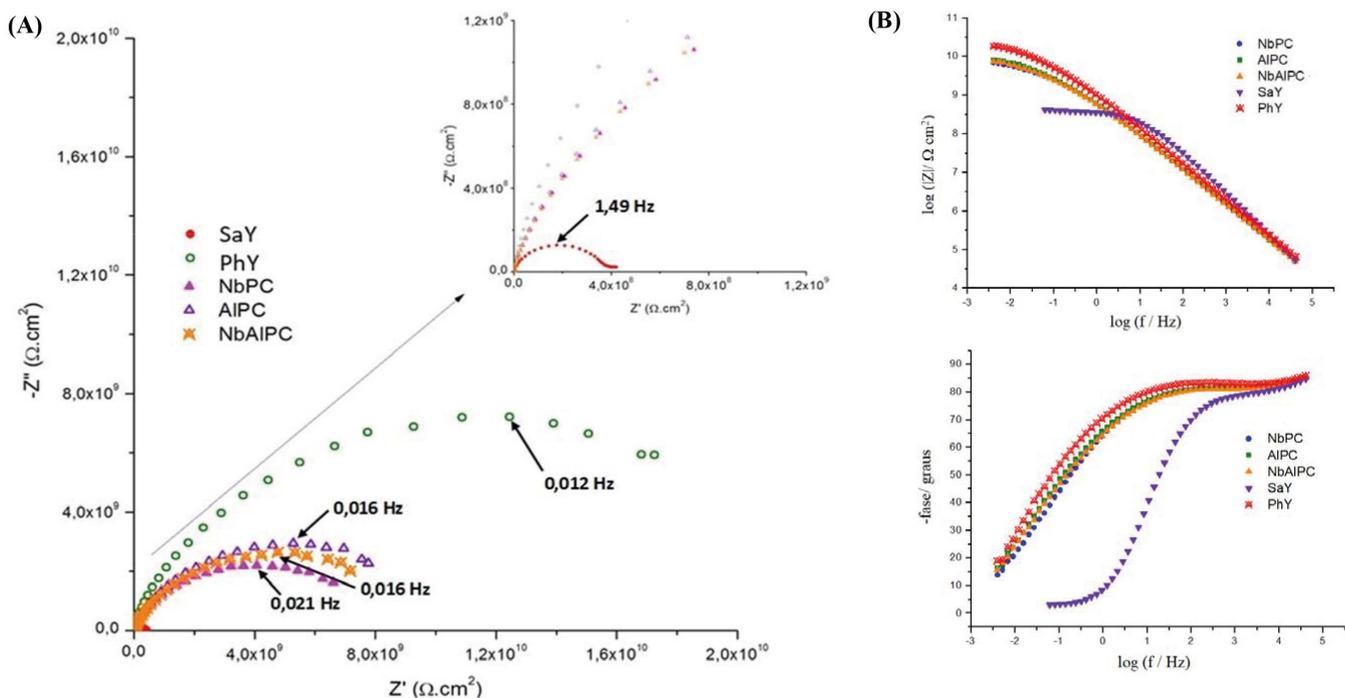
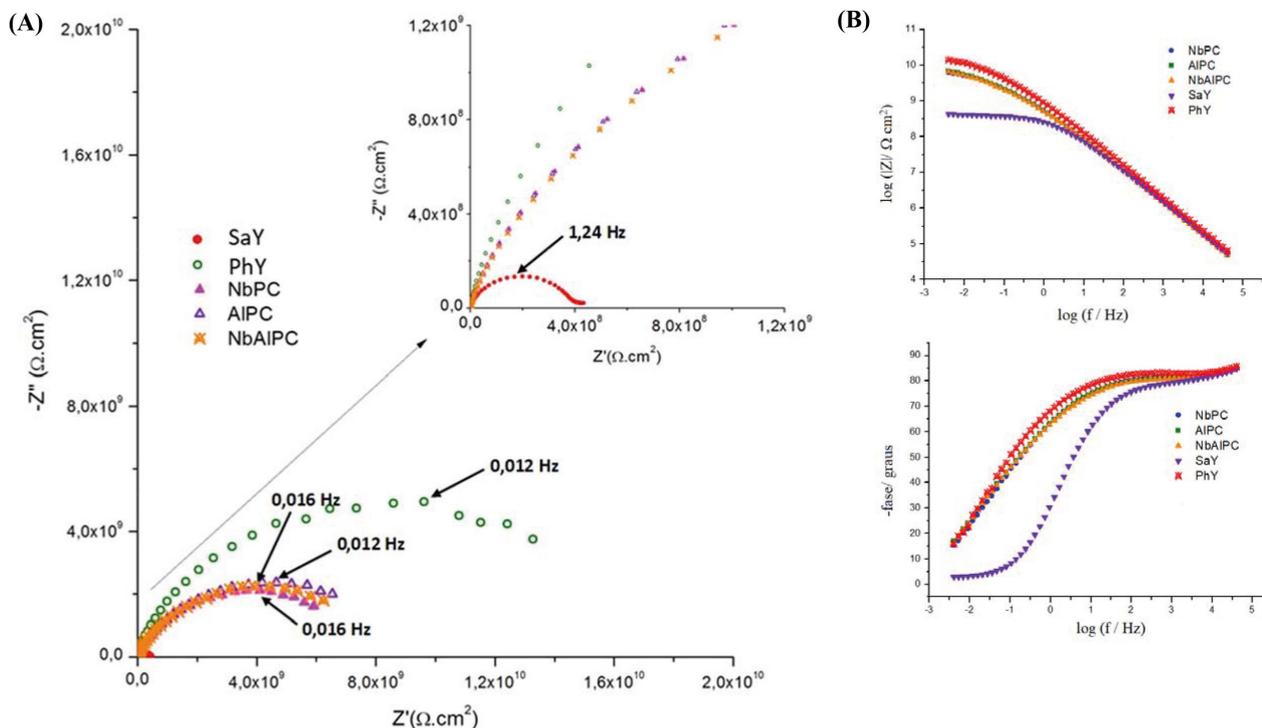
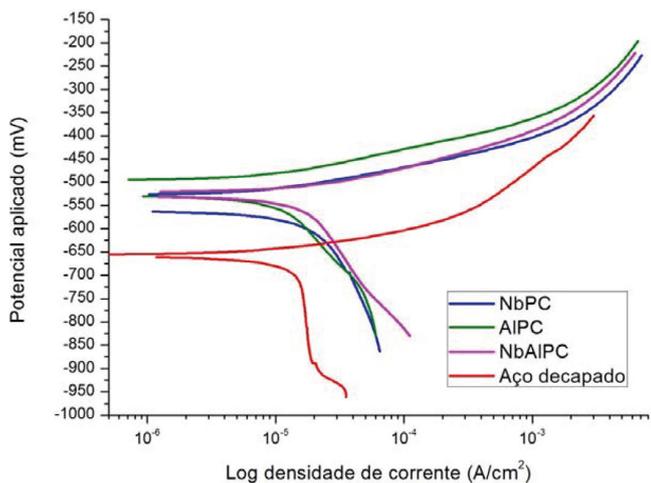


Figura 10. Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) dos diferentes sistemas, contendo aço carbono como substrato e revestidos por tinta epóxi, após aproximadamente 300 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%



**Figura 11.** Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) dos diferentes sistemas, contendo aço carbono como substrato e revestidos por tinta epóxi, após aproximadamente 600 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%



**Figura 12.** Curvas de polarização dos diferentes sistemas obtidos pelo método de Pechini e de aço carbono decapado, utilizado como referência

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPERJ pelas bolsas de pesquisa e apoio financeiro, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- Gentil, V.; *Corrosão*, 6ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2014.
- Abrashov, A. A.; Grigoryan, N. S.; Vagramyan, T. S.; Meshlakin, V. P.; Kotelnikova, A. V.; Gribova, A. A.; *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2016**, *52*, 1170.
- Liu, Y. H.; Jin, X. H.; Hu, J. M.; *Corros. Sci.* **2016**, *106*, 127.
- Ramanathan, E.; Balasubramanian, S.; *Surf. Coat. Technol.* **2016**, *304*, 228.
- Owens, G. J.; Singh, R. K.; Foroutan, F.; Alqaysi, M.; Han, C. H.; Mahapatra, C.; Kim, H. W.; Knowles, J. C.; *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *77*, 1.
- de Oliveira, A. L. M.; Bouquet, V.; Dorcet, V.; Ivier, S.; Deputier, S.; de Souza, A. G.; Siu-Li, M.; Longo, E.; Weber, I. T.; dos Santos, I. M. G.; Guilloux-Viry, M.; *Surf. Coat. Tech.* **2017**, *313*, 361.
- Vaez, S. H.; Razavi, R. S.; Loghman-Estarki, M. R.; Alhaji, A.; Ghorbani, S.; Mishra, A. K.; *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 1217.
- Rosario, A. V.; Pereira, E. C.; *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 665.
- Costa, M.; Lira, H.; Ribeiro, P.; Freitas, N.; *Materia* **2014**, *19*, 171.
- Lisboa, A. J. T.; Vasconcelos, N. S. L. S.; Rangel, J. H. G.; Oliveira, M. M. O.; Longo, E.; Varela, J. A.; Vasconcelos, J. S.; *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 9509.
- ASTM, American Society for Testing and Material, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*, ASTM G1, 2003.
- ISO, International Organization for Standardization, *Preparation of steel substrates before application of paints and related products – Visual assessment of surface cleanliness – Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings*, ISO 8501-1, 1988.
- Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2006.
- Ristic, M.; Popovic, S.; Music, S.; *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 2658.
- Ivanova, T.; Harizanova, A.; Koutzarova, T.; Vertruyen, B.; *Superlattices Microstruct.* **2015**, *85*, 101.