



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

BRUNO GOMES LINHARES

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE
REVESTIMENTOS EPÓXI COM ADIÇÃO DE LIGNINA POR MEIO DE ENSAIOS
ACELERADOS E DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA**

FORTALEZA – CE

2022

BRUNO GOMES LINHARES

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE
REVESTIMENTOS EPÓXI COM ADIÇÃO DE LIGNINA POR MEIO DE ENSAIOS
ACELERADOS E DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA – CE

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L728a Linhares, Bruno Gomes.
Avaliação do desempenho da proteção contra corrosão de revestimentos epóxi com adição de lignina por meio de ensaios acelerados e de corrosão atmosférica / Bruno Gomes Linhares. – 2022.
44 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Lignina. 2. Revestimento epóxi. 3. Proteção contra corrosão. 4. EIE. I. Título.

CDD 669

BRUNO GOMES LINHARES

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE
REVESTIMENTOS EPÓXI COM ADIÇÃO DE LIGNINA POR MEIO DE ENSAIOS
ACELERADOS E DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Roberta Bastos Vasques
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conduzir, do início ao fim, nessa jornada repleta de desafios.

À minha família, por me formar e educar a ser homem de verdade.

À minha namorada, Gabrielle, por ser o meu grande apoio e sustento para enfrentar as grandes batalhas da vida.

Aos amigos que fiz durante a graduação, por compartilharmos diversas histórias e experiências que ficarão guardadas na memória e no coração.

À Universidade Federal do Ceará, por ser, de fato, um universo de possibilidades de aprendizagem para os estudantes e para toda a sociedade.

Ao Centro Acadêmico de Engenharia Metalúrgica, por ser a melhor instituição da universidade e que contribuiu intensamente para a minha formação profissional.

Aos professores que fizeram parte da minha jornada universitária, por contribuírem diretamente para a minha formação profissional.

Ao Professor Doutor Walney Silva Araújo, pela excelente orientação com este trabalho e pela oportunidade de conhecer o mundo da pesquisa científica.

Ao Professor Mestre Otilio Diógenes, pela oportunidade de fazer parte desse trabalho incrível e por toda paciência e atenção para me instruir em tudo.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão e toda a equipe, por me acolher e me apresentar ao incrível ramo de pesquisa em corrosão.

À CAPES, CNPQ e FUNCAP, pelo apoio para realização deste trabalho.

Aos professores componentes da banca examinadora, pela disponibilidade e valiosas contribuições.

“Vós sois o sal da terra. Vós sois a luz do mundo. Assim, brilhe vossa luz diante dos homens, para que vejam as vossas boas obras e glorifiquem vosso Pai que está nos céus.”
(Mateus 5, 13-16)

RESUMO

Estruturas de aço carbono estão sujeitas ao processo de corrosão quando expostas ao ambiente atmosférico, e este processo se torna ainda mais intenso na presença de ambientes marinhos e industriais. Os revestimentos epóxi a base de alcatrão de hulha (AH) são utilizados para aplicação em diversos ramos industriais, como o de óleo/gás, para evitar ou reduzir a corrosão das estruturas de aço carbono. Em alguns países, é proibido o uso de AH devido a sua atividade cancerígena, tóxica e bioacumuladora. Em vista disso, este trabalho propõe o uso de uma resina epóxi adicionada de lignina, um subproduto da indústria de papel e celulose, como alternativa de um revestimento orgânico livre de AH. Neste projeto, foram realizados testes de imersão em solução salina (3,5% NaCl), de corrosão atmosférica em ambiente urbano e marinho-industrial e ensaios acelerados em câmara de umidade saturada e de névoa salina em revestimentos orgânicos epóxi adicionados de lignina, nas concentrações de 7,5% e 15%, desenvolvidos por um estudo anterior, para obter informações sobre o comportamento de proteção contra corrosão desses revestimentos. Na metodologia implementada, eram utilizados conjuntos de amostras de revestimento DGEBA (usados como amostras de controle), DGEBA/7,5% Lignina e DGEBA/15% Lignina para cada ensaio. O acompanhamento do desempenho dos revestimentos foi realizado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os revestimentos adicionados de lignina apresentaram desempenhos satisfatórios em relação à proteção contra corrosão, em comparação ao DGEBA, com destaque para o DGEBA/7,5% Lignina, que exibiu, em todos os ensaios, valores de resistência na ordem de $10^{11} \Omega \cdot cm^2$, predominância de resposta capacitiva e baixa degradação, enquanto o DGEBA/15% Lignina mostrou resultados significativos apenas em ambientes específicos.

Palavras-chave: Lignina; Revestimento epóxi; Proteção contra corrosão; EIE.

ABSTRACT

Carbon steel structures are subject to the corrosion process when exposed to the atmospheric environment, and this process becomes even more intense in the presence of marine and industrial environments. Coal tar (AH) based epoxy coatings are used for application in various industrial branches, such as oil/gas, to prevent or reduce corrosion of carbon steel structures. In some countries, the use of AH is prohibited due to its carcinogenic, toxic and bioaccumulating activity. In view of this, this work proposes the use of an epoxy resin added with lignin, a by-product from the pulp and paper industry, as an alternative to an AH-free organic coating. In this project, immersion tests in saline solution (3.5% NaCl), atmospheric corrosion tests in urban and marine-industrial environments and accelerated corrosion tests in saturated humidity and saline mist chambers were performed on organic epoxy coatings added with lignin, in the concentrations of 7.5% and 15%, developed by a previous study, to obtain information on the corrosion protection behavior of these coatings. In the implemented methodology, sets of coating samples DGEBA (used as control samples), DGEBA/7.5% Lignin and DGEBA/15% Lignin were used for each assay. The monitoring of the coatings performance was performed using the electrochemical impedance spectroscopy (EIE) technique. The coatings added with lignin showed satisfactory performance in relation to corrosion protection, compared to DGEBA, with emphasis on DGEBA/7.5% Lignin, which showed, in all tests, resistance values in the order of $10^{11}\Omega \cdot cm^2$, capacitive response predominance and low degradation, while DGEBA/15% Lignin showed significant results only in specific environments.

Keywords: Lignin; Epoxy coating; Corrosion protection; EIE.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de pilha eletroquímica.	17
Figura 2 – Diagramas Bode típicos para indicar a qualidade do revestimento quanto a resistência contra corrosão.	22
Figura 3 – Substrato metálico antes da limpeza.	23
Figura 4 – Substrato metálico após a limpeza.	25
Figura 5 – Substrato metálico revestido.	26
Figura 6 – Amostras preparadas para o ensaio de imersão salina.	27
Figura 7 – Amostras preparadas para o ensaio de umidade saturada.	28
Figura 8 – Amostras preparadas para o ensaio de névoa salina.	28
Figura 9 – Amostras preparadas para o ensaio de corrosão atmosférica nas estações da UFC, a esquerda, e da CSP, a direita.	29
Figura 10 – Esquema ilustrativo da montagem da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.	30
Figura 11 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 91 dias submetidos ao ensaio de imersão salina.	31
Figura 12 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 91 dias do ensaio de imersão salina.	32
Figura 13 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 42 dias submetidos ao ensaio de umidade saturada.	33
Figura 14 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 42 dias do ensaio de umidade saturada.	35
Figura 15 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 42 dias submetidos ao ensaio de névoa salina.	35
Figura 16 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 42 dias do ensaio de névoa salina.	37

Figura 17 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 270 dias submetidos ao ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano.	38
Figura 18 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 270 dias do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano.	39
Figura 19 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 270 dias submetidos ao ensaio de corrosão atmosférica em ambiente marinho-industrial.	40
Figura 20 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 270 dias do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente marinho-industrial.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composição química de aço carbono SAE 1020.	23
Tabela 2	– Quantidade dos componentes para a produção de cada resina.	24
Tabela 3	– Espessura média dos revestimentos.	26
Tabela 4	– Valores médios de $ Z $ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 91 dias do ensaio de imersão salina.	31
Tabela 5	– Valores médios de $ Z $ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 42 dias do ensaio de umidade saturada.	33
Tabela 6	– Valores médios de $ Z $ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 42 dias do ensaio de névoa salina.	36
Tabela 7	– Valores médios de $ Z $ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 270 dias do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano.	38
Tabela 8	– Valores médios de $ Z $ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 270 dias do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente marinho-industrial.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH	Alcatrão de Hulha
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
UFC	Universidade Federal do Ceará
CSP	Companhia Siderúrgica do Pecém
DGEBA	Éter de Glicidil de Bisfenol A
Lig.	Lignina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	O aço carbono e o seu processo de corrosão	16
3.2	Revestimento orgânico	17
3.2.1	<i>Revestimento epóxi com alcatrão de hulha</i>	18
3.2.2	<i>Revestimento epóxi com lignina</i>	19
3.3	Imersão salina	19
3.4	Ensaio acelerados	20
3.4.1	<i>Câmara de umidade saturada</i>	20
3.4.2	<i>Câmara de névoa salina</i>	20
3.5	Ensaio de corrosão atmosférica	21
3.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica	21
4	MATERIAIS	23
4.1	Substrato metálico	23
4.2	Revestimentos	24
5	METODOLOGIA	25
5.1	Preparação do substrato metálico	25
5.2	Aplicação dos revestimentos	26
5.3	Imersão salina	27
5.4	Ensaio de umidade saturada	27
5.5	Ensaio de névoa salina	28
5.6	Ensaio de corrosão atmosférica	29
5.7	Espectroscopia de impedância eletroquímica	29
6	RESULTADOS	31
6.1	Imersão salina	31
6.2	Ensaio de umidade saturada	33
6.3	Ensaio de névoa salina	35
6.4	Ensaio de corrosão atmosférica	37

6.4.1	<i>Ambiente urbano</i>	37
6.4.2	<i>Ambiente marinho-industrial</i>	39
7	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

A intensa e rápida urbanização e industrialização experimentada pelo mundo seguem induzindo tanto o desenvolvimento de novos materiais, com propriedades apropriadas para aplicações específicas, quanto a meios de proteção e manutenção desses, havendo destaque para os metais, uma das principais classes de materiais utilizada pela sociedade.

Os metais sofrem com o processo natural de corrosão, que provoca um ataque eletroquímico destrutivo sobre a superfície. O impacto estrutural desse processo sobre os metais evidenciou a necessidade de investimento em prevenção contra corrosão e manutenção ou substituição de produtos afetados, estimando-se, em nível econômico, que as nações industrializadas direcionam, aproximadamente, 5% de suas receitas para essa finalidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

O ambiente atmosférico, marinho e industrial favorece a corrosão dos metais, especialmente em ligas de ferro-carbono. Dessa forma, são aplicados, em diversos ramos industriais, revestimentos à base de alcatrão de hulha (AH) em estruturas de aço carbono, como as tubulações submersas em indústrias de óleo/gás. A proteção contra corrosão, feita pelo revestimento, ocorre pelas suas propriedades de baixa permeabilidade, alta resistência eletrolítica e boa adesão do revestimento à superfície metálica (JAGTAP *et al.*, 2014).

Chiovatto *et al.* (2021) descrevem o AH como um composto com característica cancerígena, tóxica e bioacumuladora. Devido a esses pontos totalmente indesejáveis, é importante desenvolver um revestimento orgânico epóxi livre de AH, com propriedades anticorrosivas similares ao utilizado convencionalmente e com desempenho satisfatório.

A lignina é um dos compostos orgânicos mais abundantes da natureza e, segundo Zhao *et al.* (2016), cerca de 50 milhões de toneladas de lignina são extraídas anualmente pela indústria de papel e celulose, sendo apenas 2% aproveitados comercialmente. Visando a melhor utilização desse composto, que é considerado sub-produto industrial, estão sendo realizados estudos, segundo Zhang *et al.* (2021), da aplicação de lignina como componente em resinas epóxis de base orgânica, explorando os seus grupos funcionais quimicamente modificados.

Diógenes *et al.* (2021) desenvolveram revestimentos orgânicos epóxi à base de lignina acetilada, livre de AH. Os revestimentos DGEBA/7,5% Lignina e DGEBA/15% Lignina, analisados no estudo, apresentaram resultados satisfatórios quanto ao desempenho térmico, físico e mecânico, indicando-os como potenciais substitutos para o revestimento com AH, entretanto, neste presente trabalho, esses revestimentos foram submetidos a ensaios acelerados e de corrosão atmosférica, a fim de analisar o comportamento da proteção contra corrosão.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a propriedade de proteção contra corrosão de revestimentos orgânicos epóxi adicionados de lignina, nas concentrações 7,5% e 15%, para viabilizar a sua utilização como alternativa para substituição do revestimento orgânico epóxi à base de alcatrão de hulha convencional do mercado.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar as propriedades de permeabilidade e de proteção contra corrosão dos revestimentos após o ensaio de Imersão Salina;
- Avaliar a propriedade de proteção contra corrosão dos revestimentos após os ensaios acelerados de Umidade Saturada e de Névoa Salina;
- Avaliar a propriedade de proteção contra corrosão dos revestimentos após os ensaios de corrosão atmosférica realizados em ambiente urbano e em ambiente marinho-industrial.

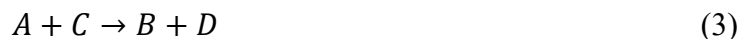
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O aço carbono e o seu processo de corrosão

O aço é, há décadas, um dos principais materiais utilizados pela sociedade, com mais de um bilhão de toneladas consumidas anualmente, devido, principalmente, a diversidade de microestruturas e de propriedades desse material (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

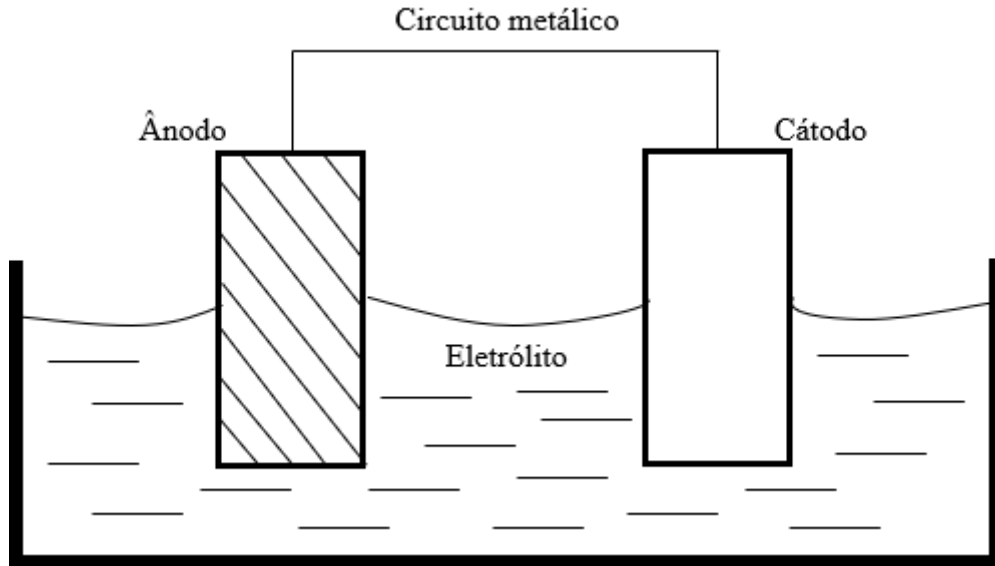
O aço é definido como uma liga metálica de ferro-carbono com elementos de liga adicionais em quantidades limitadas, que influenciam diretamente nas propriedades do material. Por meio do percentual de carbono, em peso, presente na composição, o aço pode ser classificado em baixo-carbono, para uma faixa de 0,002% a 0,30%; em médio-carbono, de 0,30% a 0,60%; ou alto-carbono, de 0,60% a 2,0% (MOURÃO *et al.*, 2007).

Os materiais metálicos, incluindo o aço carbono, são bastante suscetíveis ao fenômeno corrosivo. A corrosão metálica é baseada em reações de oxirredução, representada pela perda de elétrons de um átomo metálico, indicando uma reação de oxidação e a consequente transformação desse átomo em íon metálico devido a presença de espécies receptoras de elétrons no meio, indicando a reação de redução. As reações de oxidação, de redução e global de oxirredução são representadas, de modo genérico, pelas equações (1), (2) e (3), respectivamente (PANOSSIAN, 1993).



A reação de oxirredução de natureza eletroquímica pode ser esquematizada por uma estrutura chamada de pilha eletroquímica, esquematizada na Figura 1, que é, basicamente, um circuito fechado composto pelos seguintes componentes: ânodo, cátodo, eletrólito e circuito metálico. No ânodo ocorre a oxidação do metal e os elétrons cedidos são transportados pelo circuito metálico até o cátodo, onde ocorre a redução, representando uma condução eletrônica. Com isso, os íons gerados no cátodo se deslocam em direção ao ânodo através do eletrólito, representando uma condução iônica (GENTIL, 1996) (PANOSSIAN, 1993).

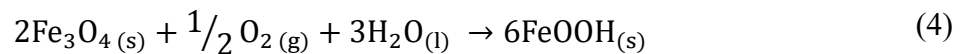
Figura 1 – Esquema de pilha eletroquímica.



Fonte: Adaptado de Gentil, 1996.

Os ambientes atmosféricos urbanos e marinho-industrial são considerados meios agressivos aos materiais metálicos, especialmente ao aço carbono, sendo o primeiro repleto de contaminantes provenientes da queima de combustíveis fósseis, que são lançados no meio, e o segundo carregado de íons cloreto, próprios do ambiente marinho, e compostos de enxofre, que são produtos da indústria (FRANCA, 2017).

A corrosão sofrida pelo aço carbono promove a formação de uma camada porosa, chamada de ferrugem, como produto de corrosão, que ocorre pela exposição do material ao ambiente atmosférico, reagindo com as moléculas de $O_{2(g)}$ e $H_2O_{(g)}$ presentes no meio, como descrito pela equação (4). Entretanto, há a possibilidade de agravamento do processo corrosivo em função da umidade relativa do ar e da reação do aço com as moléculas de $SO_{2(g)}$ ou $NO_{2(g)}$, por exemplo, dependendo das condições climáticas e do teor de poluentes no ambiente. (SILVA *et al.*, 2015)



3.2 Revestimento orgânico

A proteção de materiais metálicos, como o aço carbono, contra corrosão é realizada, principalmente, pela utilização de revestimentos orgânicos, que possuem um bom desempenho protetor e que seguem em aperfeiçoamento constante de suas propriedades.

Os revestimentos orgânicos agem como barreira entre o material e o ambiente, aumentando a resistência à corrosão, e são compostos de pigmentos sólidos descontínuos, responsáveis pela inibição do fenômeno, contidos em um aglutinante polimérico contínuo que promove a adesão do revestimento ao substrato (LYON; BINGHAM; MILLS, 2017).

A capacidade de proteção contra corrosão de um revestimento orgânico aplicado sobre um substrato metálico é dependente da qualidade do revestimento, das propriedades do substrato e das características da interface de contato entre os materiais, além da recomendação de preparação da superfície para favorecer a manutenção do sistema metal/revestimento (LAZAREVIC *et al.*, 2005).

As propriedades dos revestimentos orgânicos são, normalmente, definidas pelo tipo de resina aplicada na composição, as quais são responsáveis pela capacidade de aderência, impermeabilidade e flexibilidade (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003). As resinas epóxi, constituídas de Éter de Glicidil de Bisfenol A (DGEBA), possibilitam o desenvolvimento de revestimentos orgânicos com custo reduzido e adequadas propriedades mecânicas, químicas e adesivas, entretanto o revestimento perde qualidade na proteção contra corrosão em longos períodos de exposição ao ambiente (FENG *et al.*, 2021). Com isso, são utilizados aditivos que promovem a melhoria do revestimento.

3.2.1 Revestimento epóxi com alcatrão de hulha

O AH é um composto adicionado à resina epóxi que promove melhorias significativas na capacidade de proteção contra corrosão dos metais, principalmente de estruturas de aço utilizadas em ambiente marinho, como tubulações submersas da indústria de óleo/gás, pois o revestimento apresenta eficiente adesão ao substrato metálico, preparado ou não adequadamente; relevantes propriedades de permeabilidade, flexibilidade e dureza; e elevada resistência eletrolítica, a umidade e a radiação ultravioleta (JAGTAP *et al.*, 2014).

Apesar das importantes vantagens promovidas pelo AH ao revestimento epóxi, Chiovatto *et al.* (2021) descreve esse composto como uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos potencialmente tóxica, cancerígena e bioacumuladora à saúde humana, ao meio ambiente e aos demais organismos expostos.

Essas propriedades inconvenientes e perigosas influenciaram o desenvolvimento de formulações para substituição do AH em revestimentos epóxi. Jagtap *et al.* (2014) afirma que esses revestimentos alternativos devem possuir eficientes propriedades mecânicas, de barreira de permeabilidade, de adesão em substrato e de proteção contra corrosão.

3.2.2 Revestimento epóxi com lignina

Segundo Zhang *et al.* (2021), a lignina é a substância fenólica mais abundante da natureza e um dos principais produtos extraídos da indústria de papel e celulose, entretanto é pouco aproveitada devido a sua estrutura complexa e variável com muitas matrizes poliméricas, sendo a maior parte desse composto utilizada para queima em fornos industriais para produção de energia.

A lignina possui, em sua composição, diversos grupos funcionais e uma estrutura fenilpropanóide, fatores que proporcionam ao composto propriedades inibidoras de oxidação, possibilitando a aplicação como inibidor de corrosão (HUSSIN *et al.*, 2015).

Liu *et al.* (2021) e Zhang *et al.* (2021) realizaram estudos com resinas epóxi à base de lignina, seguindo metodologias distintas, e identificaram melhorias em propriedades térmicas, mecânicas, de reforço e de endurecimento das resinas, demonstrando a eficácia da utilização de lignina como componente base de resinas epóxi e viabilizando a utilização desse revestimento como alternativa aos revestimentos tradicionais do mercado.

Baseado na necessidade de substituição do AH, além de outros fatores, Diógenes *et al.* (2021) desenvolveram um revestimento orgânico epóxi à base de lignina acetilada, livre de AH, com propriedades térmicas, físicas e mecânicas satisfatórias, em comparação ao revestimento convencional com AH.

Além dessas propriedades, Diógenes *et al.* (2021) destacam que o revestimento adicionado de lignina apresenta uma capacidade de proteção contra corrosão superior a observada no revestimento com AH. O foco do presente trabalho é a realização de testes mais detalhados e de longa duração para promover maior confiabilidade aos dados de Diógenes *et al.* (2021) sobre o comportamento anticorrosivo do revestimento, como ensaios acelerados e de corrosão atmosférica.

3.3 Imersão salina

O ensaio de imersão salina consiste em manter o material revestido imerso em solução salina, por tempo longo e determinado, para analisar as propriedades de barreira do revestimento na proteção contra corrosão, monitorando o processo de penetração dos íons da solução na interface metal/revestimento, o que pode formar zonas propícias à corrosão do substrato (HU; ZHANG; CAO, 2003).

3.4 Ensaio acelerados

Segundo Corti, Fernández-Prini e Gómez (1982), os métodos tradicionais de avaliação de desempenho dos revestimentos geram resultados contraditórios devido à agressividade própria de cada ambiente e à diversidade de fatores que afetam os filmes protetores. Com isso, surge a necessidade de elaboração de métodos mais eficientes, que considerem o mecanismo de proteção e deterioração do revestimento.

Os ensaios acelerados, também chamados de ensaios de envelhecimento, são utilizados para verificar a capacidade de proteção contra corrosão do revestimento através da simulação de fatores como umidade, vento, sol, agentes biológicos, ambiente salino ou industrial, entre outros, analisando-os isoladamente ou combinados (BRUNO, 2018).

Os ensaios apresentados a seguir são normatizados para garantir a confiabilidade dos resultados do desempenho dos revestimentos e constam, especificamente, na literatura que envolve o desenvolvimento de revestimentos orgânicos epóxi.

3.4.1 Câmara de umidade saturada

No ensaio em câmara de umidade saturada, o material revestido é mantido em um espaço fechado exposto, por determinado tempo, a um ambiente sem poluentes atmosféricos com elevada umidade relativa onde ocorre deposição de água, em forma de orvalho, sobre a superfície do material, causando variações de cor e brilho, formação de bolhas e aceleração do processo corrosivo (BRUNO, 2018) (FRANCA, 2017).

3.4.2 Câmara de névoa salina

No ensaio em câmara de névoa salina, o material revestido é mantido em um espaço fechado que simula, por determinado tempo, um ambiente com concentração salina relevante, onde ocorre a pulverização frequente e uniforme de solução salina sobre a superfície da amostra, causando variações de cor e brilho, formação de bolhas e aceleração do processo corrosivo (BRUNO, 2018) (FRANCA, 2017).

3.5 Ensaio de corrosão atmosférica

O ensaio de corrosão atmosférica consiste em instalar o material que se deseja estudar em uma mesa suporte exposta em um ambiente corrosivo em uma estação de corrosão atmosférica e mantê-lo exposto, durante determinado tempo, ao respectivo ambiente no qual se deseja compreender a sua influência no processo corrosivo do material e, conseqüentemente, determinar a qualidade de proteção contra corrosão do revestimento aplicado.

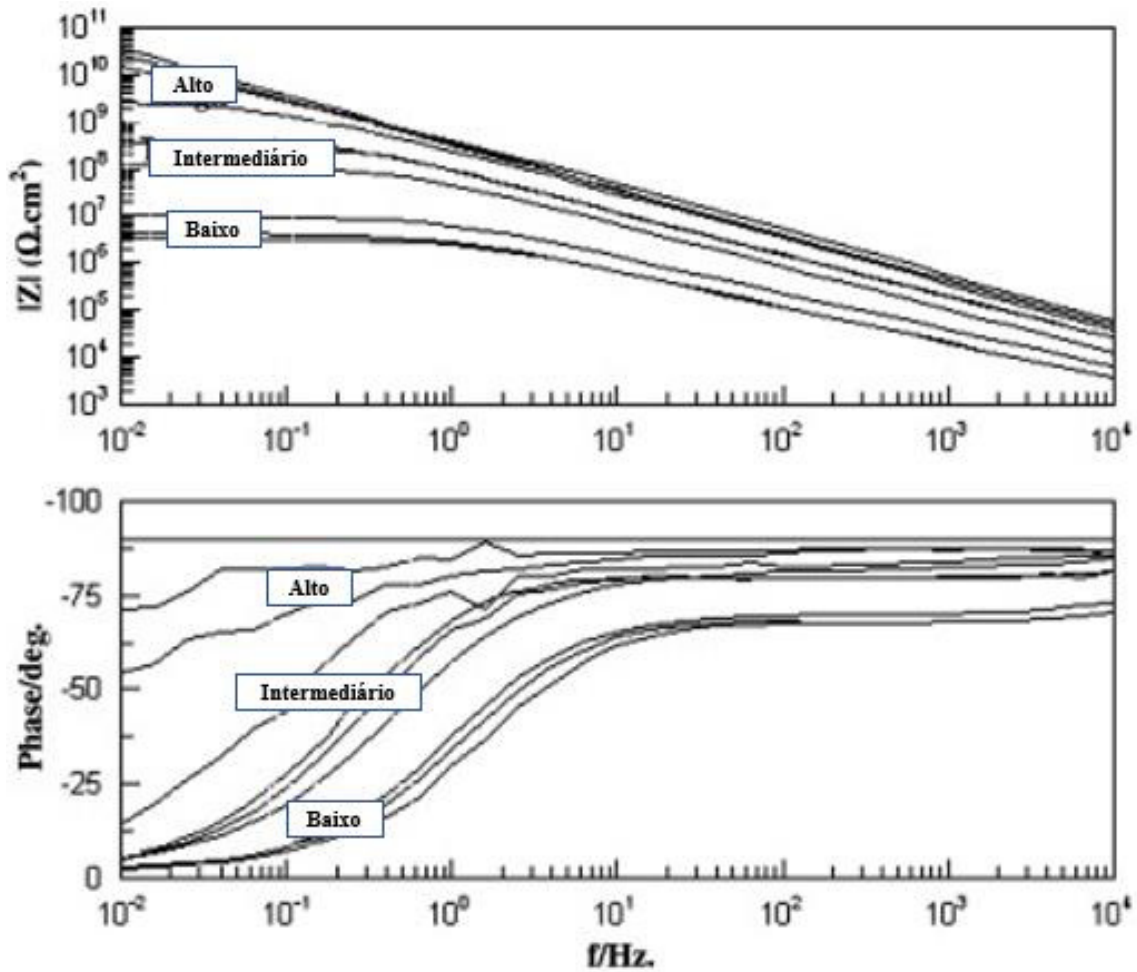
3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Considerando que uma interface eletroquímica pode ser interpretada como um circuito elétrico composto de elementos passivos, como resistência, capacitância e indutância, então Montemor, Simões e Ferreira (2003) definem a impedância, basicamente, como a resistência do circuito submetido a uma forma de onda alternada.

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica precisa, não destrutiva e reprodutiva que trabalha no domínio de frequência, apropriada para ambientes de elevada resistividade e gera informações relevantes sobre a cinética do processo corrosivo, o mecanismo de controle eletroquímico, filmes de superfície e fenômenos de transferência de massa (MONTEMOR; SIMÕES; FERREIRA, 2003) (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

A interpretação das medidas de EIE segue a metodologia apresentada em Ribeiro, Souza e Abrantes (2015), realizada por meio da representação gráfica “Bode”, que apresenta o logaritmo do módulo de impedância ($\log |Z|$) em Ohms (Ω) e o ângulo de fase (ϕ) em graus como funções do logaritmo da frequência ($\log f$) em Hertz (Hz). Baseado nessa interpretação, é possível, segundo Akbarinezhad *et al.* (2009), caracterizar um revestimento quanto a propriedade de resistência contra corrosão, sendo de qualidade alta, intermediária ou baixa, como demonstrado na Figura 2.

Figura 2 – Diagramas Bode típicos para indicar a qualidade do revestimento quanto a resistência contra corrosão.



Fonte: Adaptado de Akbarinezhad, 2009.

O diagrama Bode Módulo possibilita a análise de desempenho e degradação do revestimento. Segundo Bierwagen *et al.* (2000), o módulo de impedância pode ser interpretado como a resistência do revestimento em um modelo de circuito equivalente, sendo o revestimento categorizado por excelente, se o $|Z|$ for maior do que $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$; bom, se estiver entre $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$; ou pobre, se for menor do que $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

O diagrama Bode Phase possibilita a medição da capacidade protetora do revestimento por meio do parâmetro de capacitância. Mahdavian e Attar (2000) afirma que a elevada resistência do revestimento promove a passagem da corrente elétrica pelo capacitor (revestimento), com o ângulo de fase tendendo a -90° , indicando uma resposta capacitiva, considerada a ideal para o revestimento. Por outro lado, baixas resistências induzem respostas resistivas do revestimento, ou seja, a corrente passa pelo resistor (substrato metálico), com o ângulo de fase tendendo a 0° .

4 MATERIAIS

4.1 Substrato metálico

Foram utilizadas, como substrato metálico, placas de aço carbono SAE 1020 com dimensões de 15 cm x 10 cm x 0,3 cm, de composição química mostrada na Tabela 1, definida por um Espectrômetro de Emissão Ótica modelo PDA 7000 do Laboratório de Caracterização de Materiais. Segundo a norma de padrões de preparo de superfície SIS 05 5900 – 1988, as placas apresentam grau de oxidação B, como observado na Figura 3, indicando princípio de corrosão na superfície do aço, cuja carepa de laminação iniciou a desagregação.

Tabela 1 – Composição química de aço carbono SAE 1020.

% C	% Mn	% P	% S	% Si
0,203	0,459	0,014	0,019	0,014

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3 – Substrato metálico antes da limpeza.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

4.2 Revestimentos

Foram utilizadas três resinas, com diferentes concentrações de lignina, preparadas com lignina acetilada, resina epóxi DGEBA e acetato de etila. A Tabela 2 mostra a quantidade de cada componente para a produção de 100 gramas de cada resina.

Tabela 2 – Quantidade dos componentes para a produção de cada resina.

Revestimento	Massa de lignina (g)	Massa de DGEBA (g)	Volume de acetato de etila (ml)
DGEBA	0	100	0
DGEBA/7,5% Lig.	7,5	92,5	37,5
DGEBA/15% Lig.	15	85	75

Fonte: Diógenes, 2021.

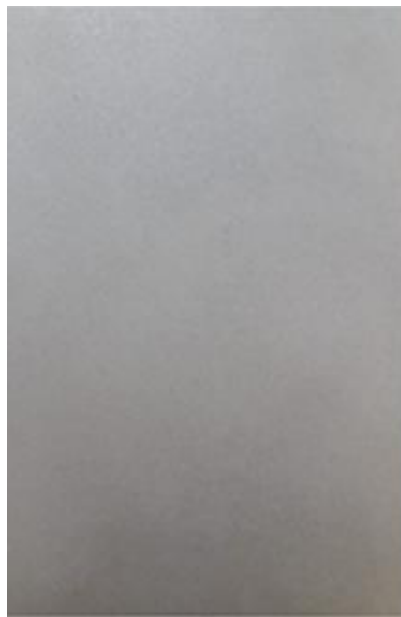
Essas resinas são misturadas ao agente de cura isoforonadiamina (IPDA) para favorecer o endurecimento.

5 METODOLOGIA

5.1 Preparação do substrato metálico

As placas foram submetidas ao processo de limpeza por jateamento abrasivo com granalhas de aço para eliminação de resíduos de óxido, usando máquina de jateamento, pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), localizado na Universidade Federal do Ceará. Em seguida, passaram por um banho de acetona e secagem com jato de ar quente. A Figura 4 ilustra a aparência das placas após a limpeza, apresentando padrão Sa 2^{1/2}, referente ao tratamento por jateamento abrasivo ao metal quase branco, segundo a norma SIS 05 5900 – 1988.

Figura 4 – Substrato metálico após a limpeza.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Diógenes *et al.* (2021) definiram que o perfil médio de rugosidade das amostras, propriedade importante para garantir melhores condições de aderência e de cobertura do substrato, era $22,96 \mu\text{m} \pm 5,35 \mu\text{m}$, medido por um aparelho rugosímetro digital para superfície PosiTector SPG.

5.2 Aplicação dos revestimentos

A aplicação dos revestimentos sobre os substratos metálicos foi realizada com a utilização de uma Trincha 2” para pintura. A cura dos revestimentos ocorreu em temperatura ambiente por 168 horas. A Figura 5 ilustra o aspecto visual padrão das amostras após a aplicação e cura dos revestimentos.

Figura 5 – Substrato metálico revestido.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

A Tabela 3 apresenta os dados de espessura média de cada revestimento, segundo Diógenes *et al.* (2021), medidos por um instrumento medidor de espessura de revestimento PosiTector®6000.

Tabela 3 – Espessura média dos revestimentos.

Revestimento	Espessura (μm)	Desvio Padrão (μm)
DGEBA	352,83	95,49
DGEBA/7,5% Lig.	350,46	86,98
DGEBA/15% Lig.	376,23	101

Fonte: Diógenes, 2021.

5.3 Imersão salina

O ensaio de imersão salina foi preparado como representado na Figura 6. Em cada amostra revestida foi fixada, com cola de cura rápida, um tubo cilíndrico de PVC de 5 cm de diâmetro. Esse espaço foi preenchido com uma solução de 3,5% NaCl e mantido, sem renovação da solução, durante o período de 91 dias. Cada cilindro preenchido de solução é coberto com um filme plástico para evitar contaminação externa e descoberto nos momentos de análise EIE, a cada 7 dias, para acompanhamento quanto à propriedade de proteção contra corrosão. Neste ensaio foram utilizadas 3 amostras de cada um dos revestimentos estudados.

Figura 6 – Amostras preparadas para o ensaio de imersão salina.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

5.4 Ensaio de umidade saturada

O ensaio de umidade saturada foi preparado como representado na Figura 7 na câmara modelo BASS-UK-01/2012, pertencente ao LPC. Em cada amostra revestida foi realizado um furo, utilizando uma furadeira, e passada uma abraçadeira plástica para suspender nas hastes internas do equipamento. Todas as amostras eram postas na câmara arbitrariamente e a temperatura de operação era mantida a $40^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$. As amostras eram retiradas da câmara nos momentos de análise EIE, a cada 7 dias, para acompanhamento quanto à propriedade de proteção contra corrosão. Neste ensaio foram utilizadas 3 amostras de cada um dos revestimentos estudados.

Figura 7 – Amostras preparadas para o ensaio de umidade saturada.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

5.5 Ensaio de névoa salina

O ensaio de névoa salina foi preparado como representado na Figura 8 na câmara modelo Q-FOG/CCT1100, pertencente ao LPC. A câmara era abastecida frequentemente com solução de 5% NaCl e mantida em temperatura de serviço. Todas as amostras eram postas na câmara arbitrariamente e retiradas nos momentos de análise EIE, a cada 7 dias, para acompanhamento quanto à propriedade de proteção contra corrosão. Neste ensaio foram utilizadas 3 amostras de cada um dos revestimentos estudados.

Figura 8 – Amostras preparadas para o ensaio de névoa salina.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

5.6 Ensaio de corrosão atmosférica

O ensaio de corrosão atmosférica foi preparado como representado na Figura 9 nas estações de corrosão atmosférica (ECA) localizadas na Universidade Federal do Ceará (UFC), representando um ambiente urbano, e na Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP), representando um ambiente marinho-industrial. Todas as amostras eram postas nas ECAs arbitrariamente e retiradas nos momentos de análise EIE, a cada 90 dias, para acompanhamento quanto à propriedade de proteção contra corrosão. Neste ensaio foram utilizadas, em cada ECA, 3 amostras de cada um dos revestimentos estudados.

Figura 9 – Amostras preparadas para o ensaio de corrosão atmosférica nas estações da UFC, a esquerda, e da CSP, a direita.



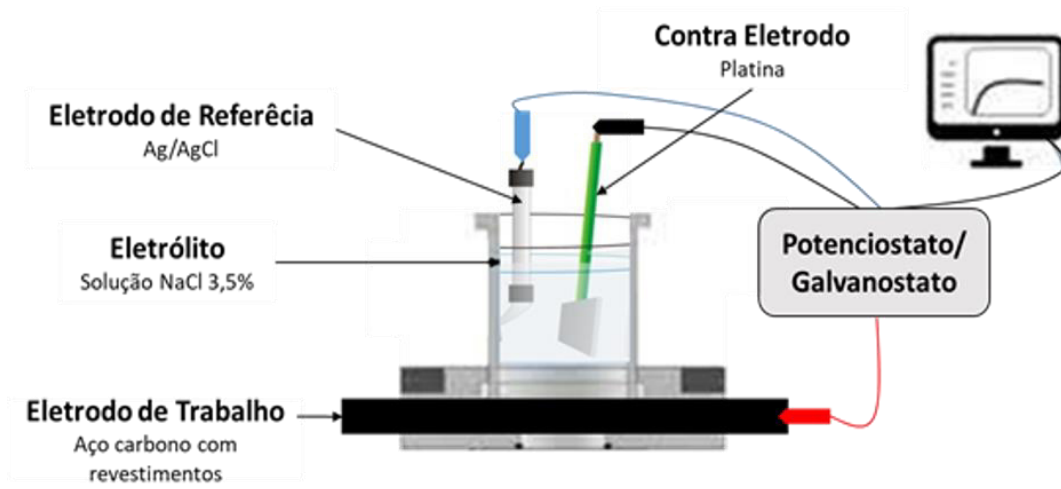
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

5.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada conforme o esquema representado na Figura 10, utilizando um potenciostato/galvanostato da marca Autolab modelo PGSTAT302N e um software NOVA 2.1 para leitura de dados do ensaio, pertencentes ao LPC.

O sistema é composto por uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com um eletrodo de referência Ag/AgCl, uma rede de platina como contra eletrodo e o substrato metálico de aço revestido como eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução NaCl 3,5% a temperatura ambiente. A célula é conectada ao potenciostato/galvanostato e ao software. O ensaio ocorria por uma perturbação potencial senoidal de 15 mV aplicada em uma faixa de frequência de 10^5 Hz até 0,006 Hz.

Figura 10 – Esquema ilustrativo da montagem da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.



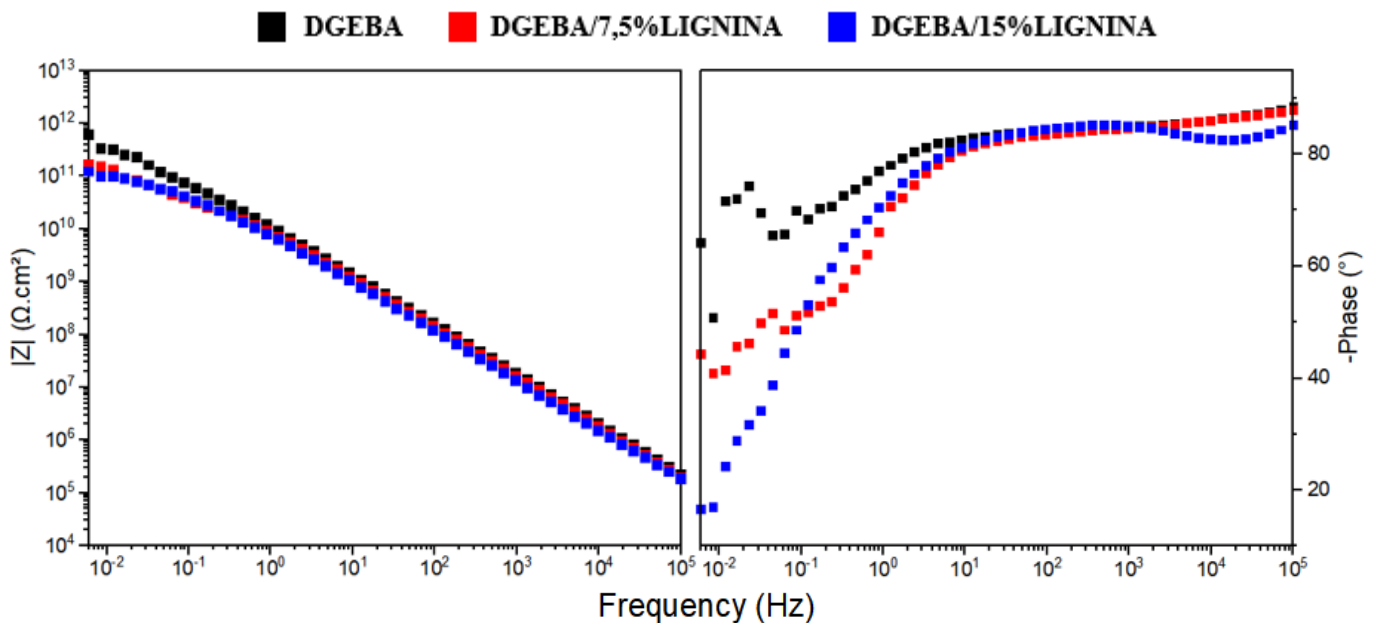
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

6 RESULTADOS

6.1 Imersão salina

As medidas de impedância eletroquímica dos revestimentos submetidos ao ensaio de imersão salina em solução 3,5% de NaCl, após 91 dias, são representadas na Figura 11 e na Tabela 4.

Figura 11 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 91 dias submetidos ao ensaio de imersão salina.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Tabela 4 – Valores médios de $|Z|$ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 91 dias do ensaio de imersão salina.

Revestimento	Média ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Desvio Padrão ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Erro Padrão ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
DGEBA	$6,23 \times 10^{11}$	$1,33 \times 10^{11}$	$7,66 \times 10^{10}$
DGEBA/7,5% Lig.	$2,23 \times 10^{11}$	$6,58 \times 10^{10}$	$3,80 \times 10^{10}$
DGEBA/15% Lig.	$1,97 \times 10^{11}$	$8,20 \times 10^{10}$	$4,74 \times 10^{10}$

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

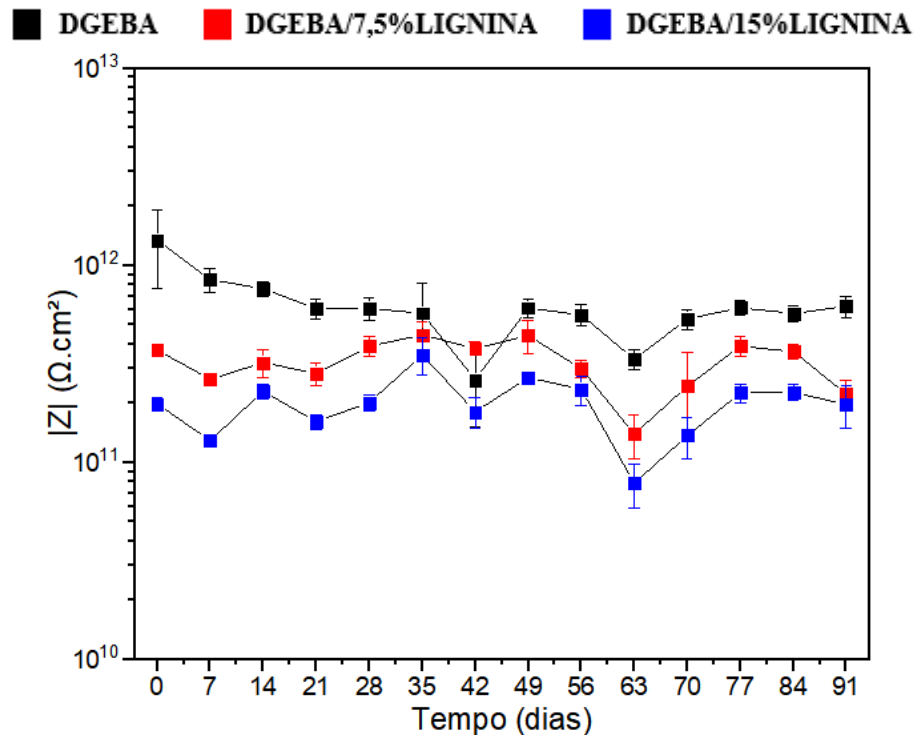
Os três revestimentos exibiram, no diagrama Bode Módulo, valores de $|Z|$ excelentes quanto ao desempenho. Os revestimentos DGEBA/7,5% Lignina e DGEBA/15%

Lignina apresentaram dados de resistência semelhantes, na ordem de $10^{11}\Omega.cm^2$ para a menor frequência (0,006 Hz), mesma ordem de grandeza obtida pelo revestimento DGEBA.

No diagrama Bode Phase, os três revestimentos apresentaram respostas capacitivas em toda a faixa de frequência superior a 10^1 Hz, com ângulos de fase muito próximos a -90° . Para frequências menores do que 10^1 Hz, o ângulo de fase do revestimento DGEBA reduziu para, aproximadamente, -60° , mantendo a predominância da resposta capacitiva. Por outro lado, os revestimentos DGEBA/7,5% Lignina e DGEBA/15% Lignina reduziram seus ângulos de fase para valores próximos a -40° e -10° , respectivamente, promovendo uma alteração para o comportamento resistivo.

A partir da Figura 12 é possível observar a performance dos revestimentos de acordo com a variação dos valores de resistência, indicados na menor frequência, durante o período de 91 dias de realização do ensaio.

Figura 12 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 91 dias do ensaio de imersão salina.



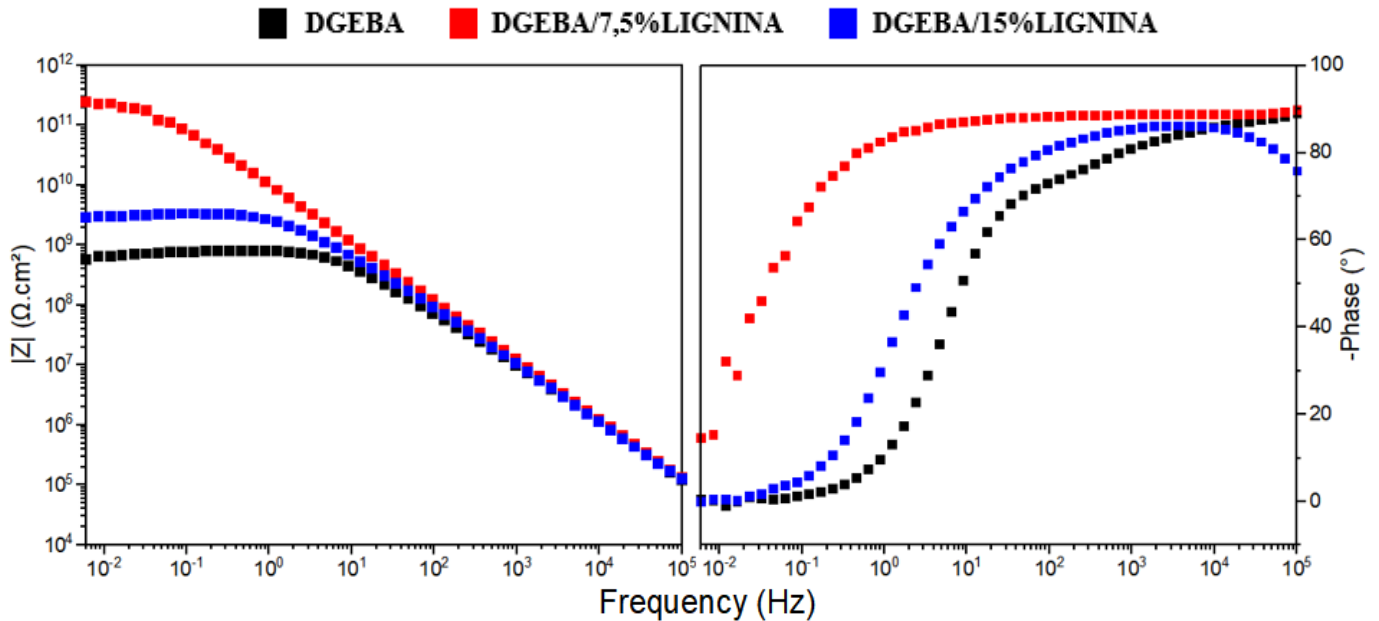
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

O revestimento DGEBA apresentou os maiores resultados, seguido do DGEBA/7,5% Lignina e, por fim, do DGEBA/15% Lignina, estando os três revestimentos com módulos de impedância entre $10^{11}\Omega.cm^2$ e $10^{12}\Omega.cm^2$.

6.2 Ensaio de umidade saturada

As medidas de impedância eletroquímica dos revestimentos submetidos ao ensaio acelerado de umidade saturada, após 42 dias, são representadas na Figura 13 e na Tabela 5.

Figura 13 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 42 dias submetidos ao ensaio de umidade saturada.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Tabela 5 – Valores médios de $|Z|$ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 42 dias do ensaio de umidade saturada.

Revestimento	Média ($\Omega \cdot cm^2$)	Desvio Padrão ($\Omega \cdot cm^2$)	Erro Padrão ($\Omega \cdot cm^2$)
DGEBA	$6,52 \times 10^8$	$7,62 \times 10^7$	$5,39 \times 10^7$
DGEBA/7,5% Lig.	$9,11 \times 10^{10}$	$1,35 \times 10^{11}$	$7,77 \times 10^{10}$
DGEBA/15% Lig.	$5,42 \times 10^9$	$4,02 \times 10^9$	$2,32 \times 10^9$

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

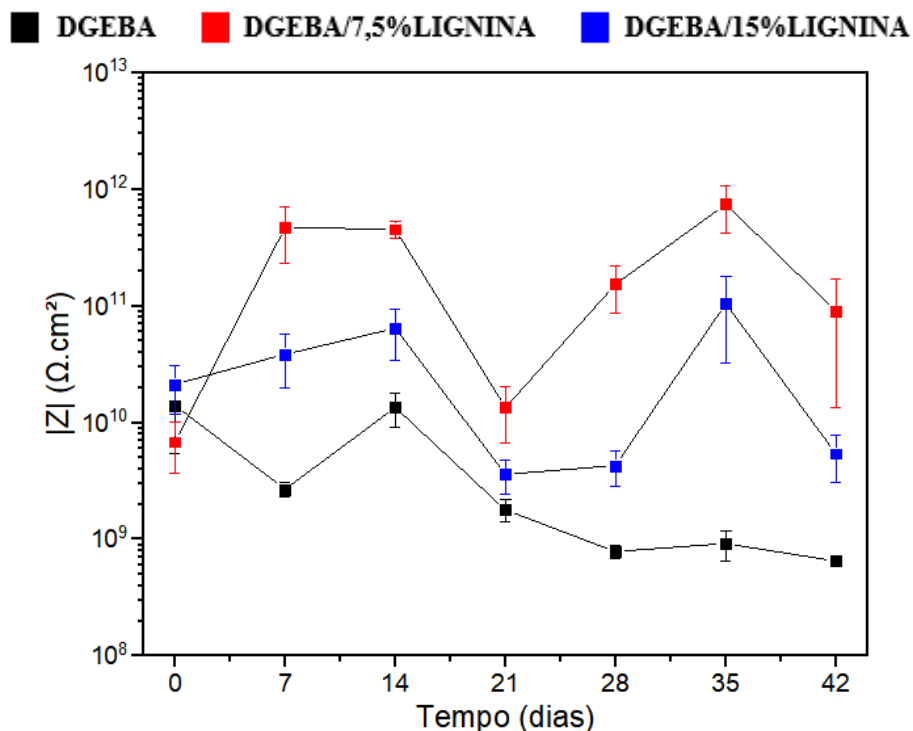
Os revestimentos DGEBA/7,5% Lignina e DGEBA/15% Lignina exibiram, no diagrama Bode Módulo, valores de $|Z|$ excelentes quanto ao desempenho, apesar do segundo estar no limite de mudança para a categoria inferior, enquanto o DGEBA apresentou desempenho considerado intermediário. O revestimento com 7,5% de lignina foi superior aos

demais, com resistência próxima à ordem de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ para a menor frequência, uma ordem de grandeza maior do que o revestimento com 15% de lignina e duas ordens de grandeza maior do que o revestimento de controle DGEBA.

No diagrama Bode Phase, o revestimento DBEGA/7,5% Lignina apresentou comportamento capacitivo na faixa de frequência superior a 10^0 Hz, com ângulos de fase praticamente constantes em -90° , e sofreu uma queda acentuada para -10° , indicando um comportamento resistivo para as menores frequências. A resposta capacitiva também ocorreu no DGEBA/15% Lignina, com ângulos de fase próximos a -80° para frequências maiores do que 10^1 Hz, seguida da mudança de comportamento, pela queda da curva entre 10^1 e 10^{-1} Hz, e da predominância da resposta resistiva, em valores próximos a 0° abaixo de 10^{-1} Hz. Por fim, o revestimento DGEBA apresentou resposta capacitiva, próxima a -70° , apenas em frequências acima de 10^2 Hz, alterando a resposta com a queda da curva na faixa de 10^2 a 10^0 Hz e mantendo a predominância resistiva, próxima a 0° , abaixo de 10^0 Hz.

A partir da Figura 14 é possível observar a performance dos revestimentos de acordo com a variação dos valores de resistência, indicados na menor frequência (0,006 Hz), durante o período de 42 dias de realização do ensaio.

Figura 14 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 42 dias do ensaio de umidade saturada.



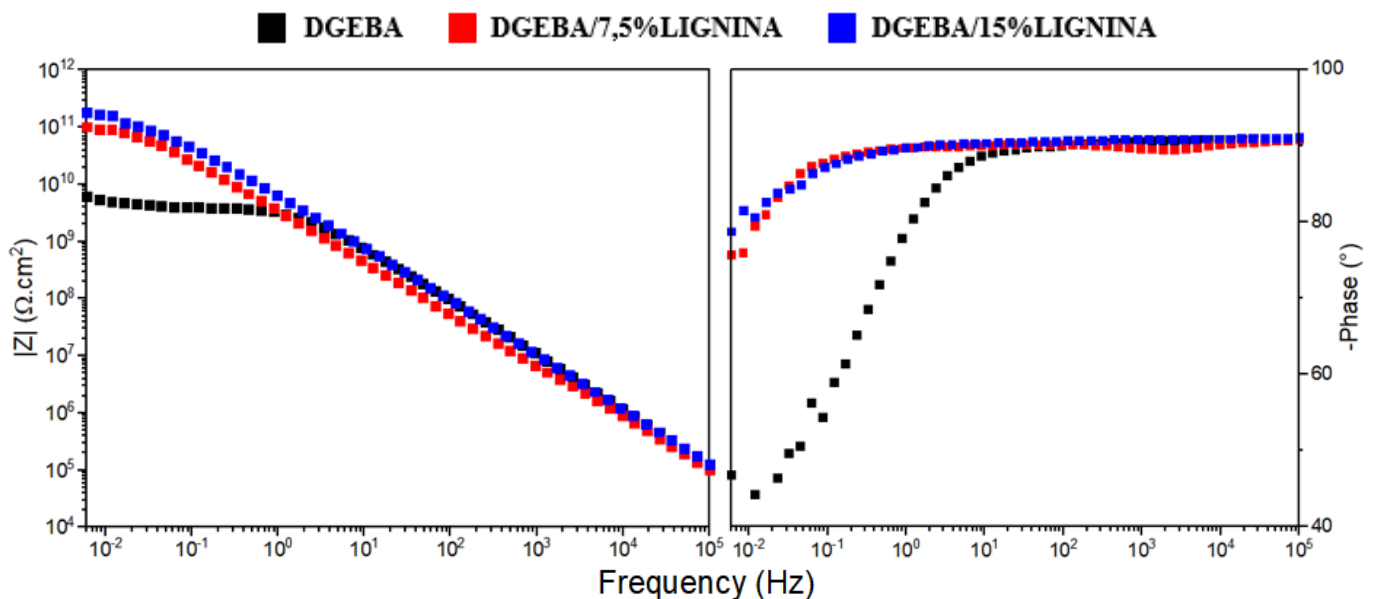
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

O revestimento DGEBA/7,5% Lignina apresentou os melhores resultados, seguido do DGEBA/15% Lignina e do DGEBA, respectivamente. Os módulos de impedância do revestimento com 7,5% de lignina permaneceram na ordem de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$, sofrendo variações pontuais para valores próximos a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$; o DGEBA/15% Lignina variou entre 10^9 e $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$; e o DGEBA iniciou com valores próximos a $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, mas reduziu intensamente para a ordem de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Os revestimentos adicionados de lignina exibiram um desempenho de tendência constante, com declínio pouco perceptível, enquanto o revestimento de controle apontou uma redução evidente da resistência.

6.3 Ensaio de Névoa Salina

As medidas de impedância eletroquímica dos revestimentos submetidos ao ensaio acelerado de névoa salina, após 42 dias, são representadas na Figura 15 e na Tabela 6.

Figura 15 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 42 dias submetidos ao ensaio de névoa salina.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Tabela 6 – Valores médios de $|Z|$ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 42 dias do ensaio de névoa salina.

Revestimento	Média ($\Omega \cdot cm^2$)	Desvio Padrão ($\Omega \cdot cm^2$)	Erro Padrão ($\Omega \cdot cm^2$)
DGEBA	$5,05 \times 10^9$	$4,57 \times 10^9$	$2,64 \times 10^9$
DGEBA/7,5% Lig.	$3,43 \times 10^{10}$	$5,94 \times 10^{10}$	$3,43 \times 10^{10}$
DGEBA/15% Lig.	$2,32 \times 10^{10}$	$2,51 \times 10^{10}$	$1,26 \times 10^{10}$

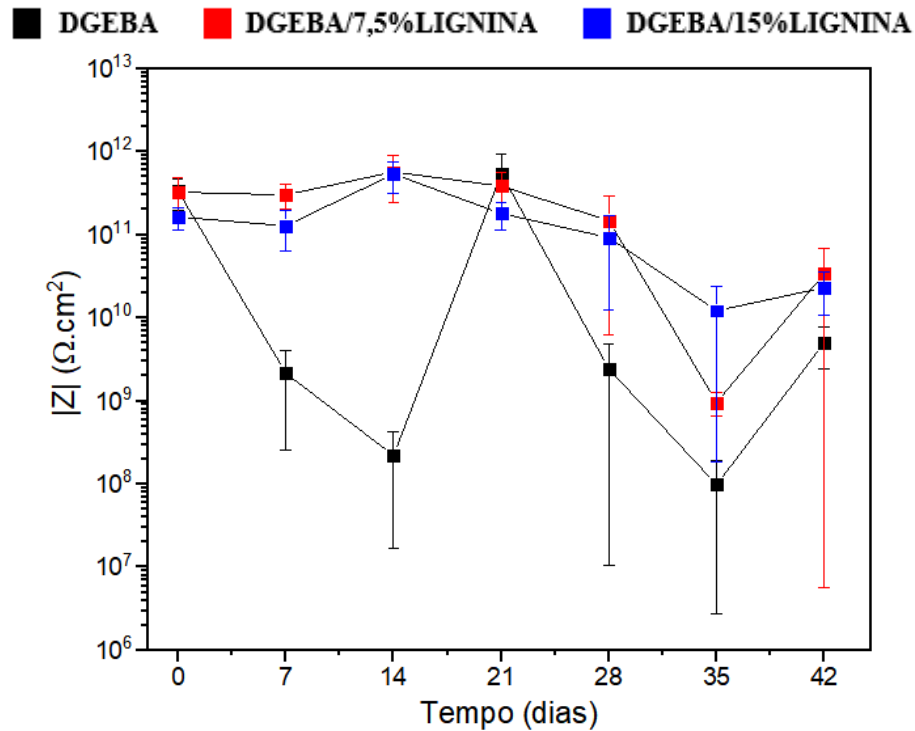
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Os três revestimentos apresentaram, no diagrama Bode Módulo, resistências consideradas excelentes. Os revestimentos DGEBA/7,5% Lignina e DGEBA/15% Lignina exibiram valores médios semelhantes, na ordem de $10^{10} \Omega \cdot cm^2$ para 0,006 Hz, sendo o primeiro numericamente superior, enquanto o valor médio do DGEBA correspondeu a uma ordem de grandeza menor.

No diagrama Bode Phase, os revestimentos adicionados de lignina também demonstraram comportamentos semelhantes, apresentando respostas capacitivas em toda a faixa de frequência aplicada na técnica de EIE, com valores quase constantes em -90° acima de 10^{-1} Hz e próximos a -80° até 10^{-2} Hz. O DGEBA, por outro lado, respondeu capacitivamente, quase constante em -90° , em frequências superiores a 10^1 Hz e o ângulo de fase reduzia proporcionalmente à diminuição da frequência, atingindo ângulo próximo a -40° na menor frequência.

A partir da Figura 16 é possível observar a performance dos revestimentos de acordo com a variação dos valores de resistência, indicados na menor frequência (0,006 Hz), durante o período de 42 dias de realização do ensaio.

Figura 16 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 42 dias do ensaio de névoa salina.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

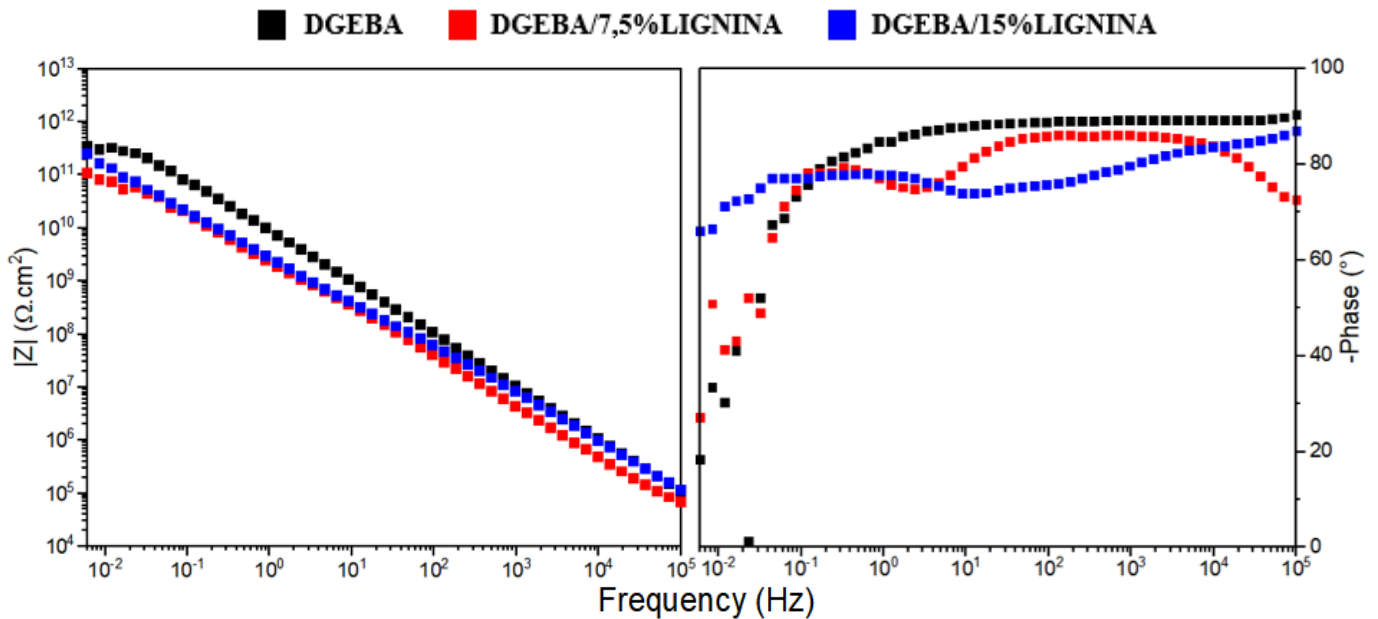
Os revestimentos adicionados de lignina exibiram desempenhos semelhantes em todo o período analisado, iniciando com valores de resistência entre 10^{11} e $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$, e seguiram tendências de redução controlada, atingindo a ordem de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$. O DGEBA gerou dados com variações consideráveis, mas, no geral, demonstrou um padrão de desempenho menor que os outros revestimentos.

6.4 Ensaio de corrosão atmosférica

6.4.1 Ambiente urbano

As medidas de impedância eletroquímica dos revestimentos submetidos ao ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano na Estação de Corrosão Atmosférica (ECA) da Universidade Federal do Ceará (UFC), em Fortaleza – CE, após 270 dias, são representadas na Figura 17 e na Tabela 7.

Figura 17 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 270 dias submetidos ao ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Tabela 7 – Valores médios de $|Z|$ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 270 dias do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano.

Revestimento	Média ($\Omega \cdot cm^2$)	Desvio Padrão ($\Omega \cdot cm^2$)	Erro Padrão ($\Omega \cdot cm^2$)
DGEBA	$5,24 \times 10^{11}$	$3,61 \times 10^{11}$	$2,08 \times 10^{11}$
DGEBA/7,5% Lig.	$2,82 \times 10^{11}$	$1,53 \times 10^{11}$	$8,81 \times 10^{10}$
DGEBA/15% Lig.	$2,12 \times 10^{11}$	$1,93 \times 10^{11}$	$1,11 \times 10^{11}$

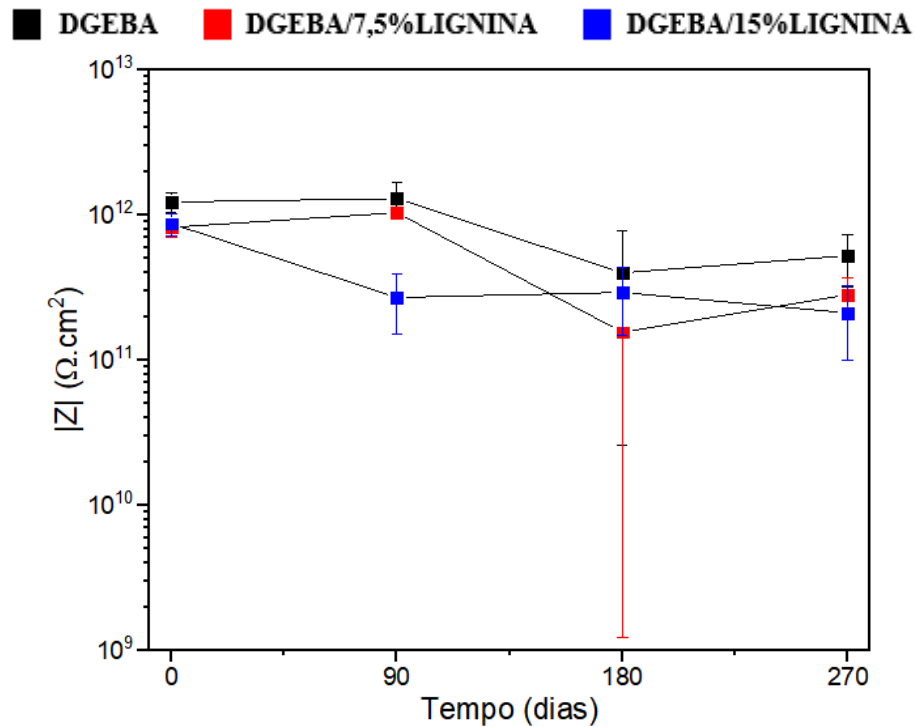
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Os três revestimentos apresentaram, no diagrama Bode Módulo, resistências consideradas excelentes, na ordem de $10^{11} \Omega \cdot cm^2$ em 0,006 Hz, com comportamentos semelhantes.

No diagrama Bode Phase, o revestimento DGEBA/15% Lignina demonstrou respostas predominantemente capacitivas com ângulos de fase superiores a -70° em toda a faixa de frequência analisada. Por outro lado, o DGEBA e o DGEBA/7,5% Lignina tiveram respostas capacitivas acima de 10^{-1} Hz, sendo o primeiro quase constante em -90° e o segundo variando entre -80° e -70° . Para frequências menores, ambos os revestimentos atingiram ângulos próximos a -20° .

A partir da Figura 18 é possível observar a performance dos revestimentos de acordo com a variação dos valores de resistência, indicados na menor frequência (0,006 Hz), durante o período de 270 dias de realização do ensaio.

Figura 18 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 270 dias do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano.



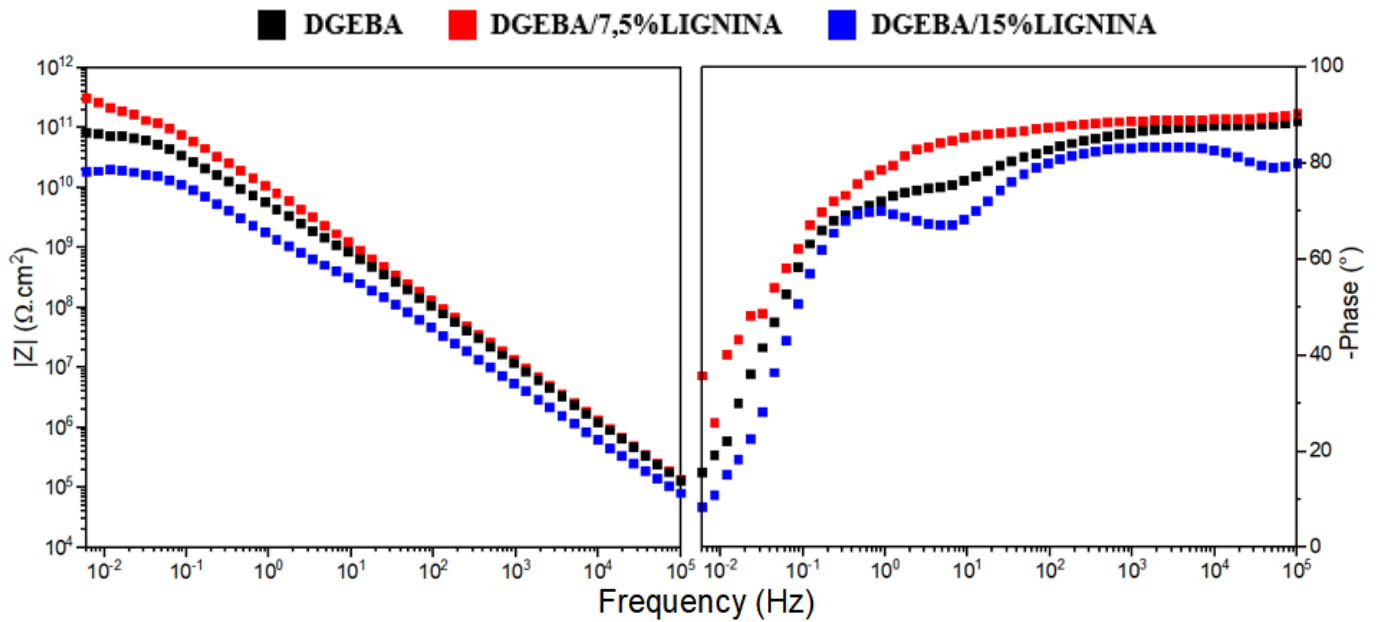
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Os revestimentos exibiram desempenhos semelhantes em todo o período analisado, com tendências de redução controlada, variando entre valores de resistência de 10^{11} e $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$, sendo o DGEBA o revestimento numericamente superior, seguido do DGEBA/7,5% Lignina e do DGEBA/15% Lignina, respectivamente.

6.4.2 Ambiente marinho-industrial

As medidas de impedância eletroquímica dos revestimentos submetidos ao ensaio de corrosão atmosférica em ambiente marinho-industrial na Estação de Corrosão Atmosférica (ECA) da Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP), em Pecém – CE, após 270 dias, são representadas na Figura 19 e na Tabela 8.

Figura 19 – Diagramas de Bode Módulo e Bode Phase, respectivamente, dos revestimentos após 270 dias submetidos ao ensaio de corrosão atmosférica em ambiente marinho-industrial.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Tabela 8 – Valores médios de $|Z|$ dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 270 dias do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente marinho-industrial.

Revestimento	Média ($\Omega \cdot cm^2$)	Desvio Padrão ($\Omega \cdot cm^2$)	Erro Padrão ($\Omega \cdot cm^2$)
DGEBA	$8,64 \times 10^{10}$	$4,93 \times 10^{10}$	$2,85 \times 10^{10}$
DGEBA/7,5% Lig.	$1,18 \times 10^{11}$	$1,73 \times 10^{11}$	$9,97 \times 10^{10}$
DGEBA/15% Lig.	$7,14 \times 10^{10}$	$1,01 \times 10^{11}$	$5,83 \times 10^{10}$

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

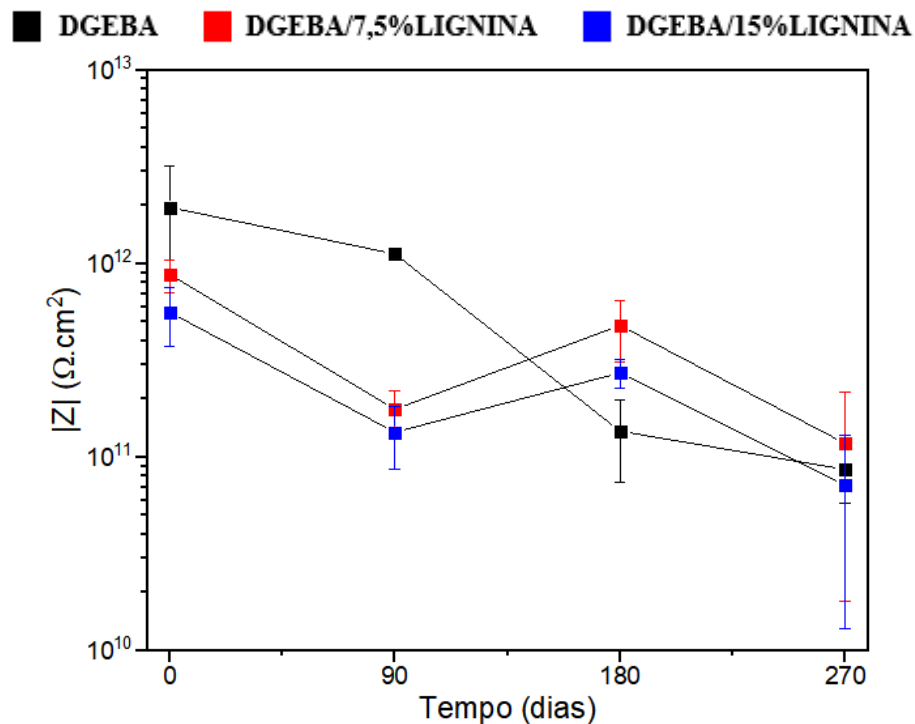
Os três revestimentos apresentaram, no diagrama Bode Módulo, desempenhos considerados excelentes, na ordem de $10^{11} \Omega \cdot cm^2$ para o DGEBA/7,5% Lignina e $10^{10} \Omega \cdot cm^2$ para o DGEBA e o DGEBA/15% Lignina para a frequência mínima de 0,006 Hz.

No diagrama Bode Phase, o revestimento DGEBA/7,5% Lignina respondeu capacitivamente acima de 10^0 Hz, constante em -90° , e diminuiu o ângulo de fase em frequências menores, encerrando em -30° , aproximadamente. O DGEBA e o DGEBA/15% Lignina apresentaram comportamentos semelhantes, com respostas predominantemente capacitivas, acima de 10^0 Hz, e reduziram para ângulos próximos a -10° . No intervalo referente à resposta capacitiva, o revestimento com 15% de lignina teve variação dos ângulos

de fase entre -80° e -70° , enquanto o DGEBA demonstrou um padrão de dados contínuo entre -90° e -80° .

A partir da Figura 20 é possível observar a performance dos revestimentos de acordo com a variação dos valores de resistência, indicados na menor frequência (0,006 Hz), durante o período de 270 dias de realização do ensaio.

Figura 20 – Gráfico de variação da resistência dos revestimentos, em 0,006 Hz, após 270 dias do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente marinho-industrial.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Os revestimentos exibiram desempenhos satisfatórios em todo o período analisado, variando de resistências próximas a $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ para valores próximos de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$. O DGEBA demonstrou uma tendência de queda de resistência mais intensa, enquanto os revestimentos adicionados de lignina seguiram com uma tendência de pouca redução. O revestimento de controle foi, inicialmente, melhor que os demais, entretanto, no final do período de análise, ele apresentou resultados entre os revestimentos com lignina.

7 CONCLUSÃO

No ensaio de imersão salina, os três revestimentos apontaram dados satisfatórios e semelhantes quanto ao desempenho na proteção contra corrosão. Comparando-se os revestimentos adicionados de lignina, o DGEBA/7,5% Lignina apresentou resultados numericamente melhores que o DGEBA/15% Lignina.

No ensaio de umidade saturada, o DGEBA/15% Lignina e o DGEBA tiveram resultados satisfatórios e aproximados, sendo o primeiro pouco superior, mas eram significativamente menores que o DGEBA/7,5% Lignina, que apresentou elevada resistência, baixa degradação e predominância de passagem de corrente pelo revestimento.

No ensaio de névoa salina, os revestimentos adicionados de lignina apresentaram resultados satisfatórios e semelhantes, superiores ao DGEBA, com elevada resistência, baixa degradação durante o período analisado e predominância de resposta capacitiva.

No ensaio de corrosão atmosférica realizado na ECA de ambiente urbano, os três revestimentos apresentaram resultados satisfatórios e semelhantes, sendo DGEBA numericamente superior aos adicionados de lignina, seguido do DGEBA/7,5% Lignina e do DGEBA/15% Lignina, respectivamente. Quanto ao ensaio realizado na ECA de ambiente marinho-industrial, os revestimentos também apresentaram resultados satisfatórios, com destaque para os adicionados de lignina, que se mantiveram pouco afetados em todo o período analisado, enquanto o DGEBA apresentou uma tendência de degradação mais intensa.

Os revestimentos adicionados de lignina apresentaram desempenhos satisfatórios em relação à proteção contra corrosão, em comparação ao DGEBA, com destaque para o DGEBA/7,5% Lignina, que exibiu, em todos os ensaios, valores de resistência na ordem de $10^{11} \Omega \cdot cm^2$, predominância de resposta capacitiva e baixa degradação, enquanto o DGEBA/15% Lignina mostrou resultados significativos apenas em ambientes específicos.

REFERÊNCIAS

- ARCELORMITTAL. **Guia do Aço**. [acesso em 29 out 2021]. Disponível em: <https://brasil.arcelormittal.com/pdf/produtos-solucoes/catalogos/catalogo-guia-aco.pdf?asCatalogo=pdf>
- BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: microstructure and properties**. 4. ed. Butterworth-Heinemann, 2017.
- BIERWAGEN, G. P. *et al.* Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance – thermal cycling testing. **Progress in Organic Coatings**, v. 39, n. 1, p. 67-78, ago. 2000.
- BRUNO, G. U. **Avaliação da degradação natural e acelerada de revestimentos orgânicos**. Porto Alegre: 2018. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Área de Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Corrosão e degradação dos materiais. *In*: CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021. p. 542-578.
- CHIOVATTO, A. C. L. *et al.* Effects of substances released from a coal tar-based coating used to protect harbor structures on oysters. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, p. 112221, maio 2021.
- CORTI, H.; FERNÁNDEZ-PRINI, R.; GÓMEZ, D. Protective organic coatings: membrane properties and performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 10, n. 1, p. 5-33, mar. 1982.
- DIÓGENES, O. B. F. *et al.* Development of coal tar-free coatings: acetylated lignin as a bio-additive for anticorrosive and uv-blocking epoxy resins. **Progress in Organic Coatings**, v. 161, p. 106533, dez. 2021.
- FENG, Z. *et al.* Salt crystallization-assisted degradation of epoxy resin surface in simulated marine environments. **Progress in Organic Coatings**, v. 149, p. 105932, dez. 2020.
- FRANCA, M. G. A. **Avaliação da camada de conversão nanocerâmica em substratos metálicos galvanizados e não-galvanizados combinados com tinta poliéster**. Fortaleza: 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Fortaleza, 2017.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- GERDAU. **Manual de Aços**. 3. ed. [acesso em 29 out 2021]. Disponível em: https://www.feis.unesp.br/Home/departamentos/engenhariamecanica/maprotec/catalogo_acos_gerdau.pdf
- GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio de Janeiro: IBS/SBCA, 2003.

HU, J. M.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Determination of water uptake and diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, n. 4, p. 273-279, jun. 2003.

HUSSIN, M. H. *et al.* Improved corrosion inhibition of mild steel by chemically modified lignin polymers from *Elaeis guineensis* agricultural waste. **Materials Chemistry and Physics**, v. 163, p. 201-212, ago. 2015.

JAGTAP, S. D. *et al.* Mechanical and anticorrosive properties of non-toxic coal-tar epoxy alternative coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 2, p. 395-402, fev. 2014.

LAZAREVIC, Z. Z. *et al.* The study of corrosion stability of organic epoxy protective coatings on aluminium and modified aluminium surfaces. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 1, p. 98-102, fev. 2005.

LIU, G. *et al.* Preparation and properties of novel bio-based epoxy resin thermosets from lignin oligomers and cardanol. **International Journal of Biological Macromolecules**, nov. 2021.

LYON, S. B.; BINGHAM, R.; MILLS, D. J. Advances in corrosion protection by organic coatings: what we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 2-7, jan. 2017.

MAHDAVIAN, M.; ATTAR, M. M. Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: phase angle at high frequencies. **Corrosion Science**. v. 48, n. 12, p. 4152-4157, 2006.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement and Concrete Composites**. v. 25, n. 4-5, p. 491-502, 2003.

MOURÃO, M. B. *et al.* **Introdução a siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed. São Paulo: IPT, 1993.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Ibracon Structures and Materials Journal**. v. 8, n. 4, p. 529-546, ago. 2015.

SILVA, M. V. F. *et al.* Carbon steel corrosion: an everyday approach for chemistry teaching. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 293-296, fev. 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Preparation of carboxylated lignin-based epoxy resin with excellent mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 150, p. 110389, maio 2021.

ZHAO, W. *et al.* From lignin association to nano-/micro-particle preparation: extracting higher value of lignin. **Green Chemistry**, v. 18, n. 21, p. 5693-5700, 2016.