Corrosão & Proteção

Ciência e Tecnologia em Corrosão

ABRACO
Associação Brasileira de Corrosão

ISSN 0100-1485

APORTE EDITORIAL

Ano 9
Nº 42
Jul/Ago 2012

ENTREVISTA

Ciência sem Fronteiras concederá 101 mil bolsas em quatro anos

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – IPT

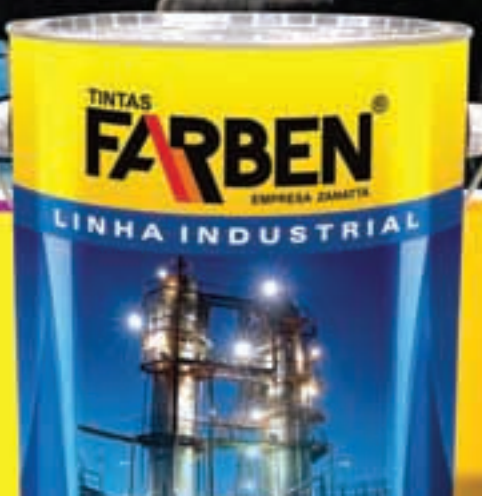
ÍCONE DA PESQUISA NO BRASIL FAZ 113 ANOS

TINTAS NORMATIZADAS FARBEN

A Farben destaca em sua Linha de Produtos Industriais, as Tintas Normatizadas que atendem as Normas Petrobras e ANVISA. São produtos desenvolvidos seguindo os exigentes padrões de qualidade, que oferecem proteção e maior resistência, utilizados na Indústria Naval, Manutenção Industrial e Indústria Geral.

TINTAS NORMATIZADAS PETROBRAS E ANVISA:

- N 1265/G: Tinta de Alcatrão Epóxi Poliamida
- N 2628: Tinta Epóxi de Alta Espessura
- N 2677/A: Tinta de Poliuretano Acrilico
- N 2198/D: Tinta de Aderência Epóxi Isocianato Óxido de Ferro
- N 1277/C: Tinta de Fundo Epóxi Pó de Zinco Amida Curada
- N 2630/A: Tinta Epóxi Fosfato de Zinco Alta Espessura
- ANVISA 105 Tipo I: Tinta Epóxi Sanitária



SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE CERTIFICADO
ISO 9001 2008

TINTAS FARBEN®
EMPRESA ZANATTA

www.farben.com.br

ABRACO
Associação Brasileira de Corrosão

A **revista Corrosão & Proteção** é uma publicação oficial da ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão, fundada em 17 de outubro de 1968. ISSN 0100-1485

Av. Venezuela, 27, Cj. 412
Rio de Janeiro – RJ – CEP 20081-311
Fone: (21) 2516-1962/Fax: (21) 2233-2892
www.abraco.org.br

Diretoria Executiva – Biênio 2011/2012
Presidente
Eng. João Hipolito de Lima Oliver – PETROBRÁS/TRANSPETRO

Vice-presidente
Eng. Rosileia Montovani – Jotun Brasil

Diretores
Adauto Carlos Colussi Riva – RENNER HERRMANN
Eng. Aldo Cordeiro Dutra – INMETRO
Eng. Fernando de Loureiro Fragata – CEPEL
Bel. Marco Aurélio Ferreira Silveira – WEG TINTAS
Dra. Olga Baptista Ferraz – INT
Dra. Simone Louise D. C. Brasil – UFRJ/EQ
Dra. Zehbour Panossian – IPT

Conselho Científico
M.Sc. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN
M.Sc. Elaine Dalledone Kenny – LACTEC
M.Sc. Hélio Alves de Souza Júnior
Dra. Idalina Vieira Aoki – USP
Dra. Iêda Nadja S. Montenegro – NUTEC
Dr. José Antonio da C. P. Gomes – COPPE
Dr. Luís Frederico P. Dick – UFRGS
M.Sc. Neusvaldo Lira de Almeida – IPT
Dra. Olga Baptista Ferraz – INT
Dr. Pedro de Lima Neto – UFC
Dr. Ricardo Pereira Nogueira – Univ. Grenoble – França
Dra. Simone Louise D. C. Brasil – UFRJ/EQ

Conselho Editorial
Eng. Aldo Cordeiro Dutra – INMETRO
Dra. Célia A. L. dos Santos – IPT
Dra. Denise Souza de Freitas – INT
Dr. Ladimir José de Carvalho – UFRJ
Eng. Laerce de Paula Nunes – IEC
Dra. Simone Louise D. C. Brasil – UFRJ/EQ
Simone Maciel – ABRACO
Dra. Zehbour Panossian – IPT

Revisão Técnica
Dra. Zehbour Panossian (Supervisão geral) – IPT
Dra. Célia A. L. dos Santos (Coordenadora) – IPT
M.Sc. Anna Ramus Moreira – IPT
M.Sc. Sérgio Eduardo Abud Filho – IPT
M.Sc. Sidney Oswaldo Pagotto Jr. – IPT

Redação e Publicidade
Aporte Editorial Ltda.
Rua Emboaçava, 93
São Paulo – SP – 03124-010
Fone/Fax: (11) 2028-0900
aporte.editorial@uol.com.br

APORTE EDITORIAL

Diretores
João Conte – Denise B. Ribeiro Conte

Editor
Alberto Sarmento Paz – Vogal Comunicações
redacao@vogalcom.com.br

Repórteres
Henrique A. Dias e Carlos Sbarai

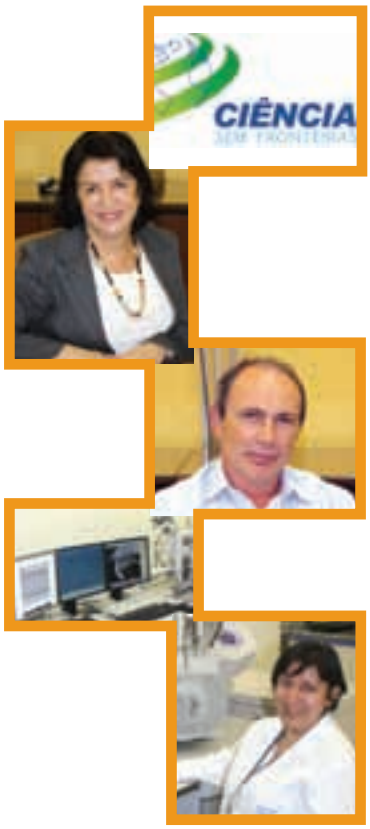
Projeto Gráfico/Edição
Intacta Design – info@intactadesign.com

Gráfica
Ar Fernandez

Esta edição será distribuída em Setembro de 2012.

As opiniões dos artigos assinados não refletem a posição da revista. Fica proibida sob a pena da lei a reprodução total ou parcial das matérias e imagens publicadas sem a prévia autorização da editora responsável.

Sumário



4
Editorial
O status da publicação científica

6
Entrevista
Ciência sem Fronteiras concederá 101 mil bolsas em quatro anos

8
IPT *2012*
Ícone da pesquisa no Brasil, IPT faz 113 anos de vida

29
Cursos *e Eventos*

Artigos *Técnicos*

11
Ensino, pesquisa e inovação tecnológica em corrosão – Parte 2
Por Simone Louise D. C. Brasil, Ladimir J. Carvalho e Estevão Freire

18
Técnica de ruído eletroquímico no estudo da corrosão de aço em petróleo
Por Emerson C. Rios e Alexsandro M. Zimer

24
Vergalhão galvanizado por imersão a quente
Por Paulo Silva Sobrinho

30
Corrosão por pite em água do mar em novas classes de aços inoxidáveis
Por César Augusto Duarte Rodrigues e Germano Tremiliosi Filho

O *status* de publicação científica

A Revista Corrosão & Proteção iniciou, há cerca de um ano, um processo de alinhamento editorial ao conceito de publicação científica para atender às exigências da SciELO – *Scientific Electronic Library Online*.

A indexação da publicação junto à instituição proporcionará aos autores de trabalhos técnico-científicos uma abrangência muito maior na divulgação dos artigos publicados. Por outro lado, a revista passará a um novo patamar, tornando-se efetivamente uma publicação de referência nesta área do conhecimento.

Esse alinhamento já pode ser notado na formatação dos artigos nas últimas três edições e implicará mudanças mais significativas no futuro, resultando em um novo projeto editorial e gráfico, que já está em desenvolvimento.

Vale a pena ressaltar que a SciELO é uma biblioteca eletrônica que abrange uma coleção selecionada de periódicos científicos brasileiros. Ela é resultado de um projeto de pesquisa da FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, em parceria com a BIREME – Centro Latino-Americano e do Caribe de Informação em Ciências da Saúde, que, a partir de 2002, passou a contar com o apoio do CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

> *"Além de propiciar maior divulgação de seus artigos, com a SciELO, a revista se elevará a um novo patamar, tornando-se efetivamente referência entre as publicações técnico-científicas"*

O projeto tem por objetivo o desenvolvimento de uma metodologia comum para a preparação, armazenamento, disseminação e avaliação da produção científica em formato eletrônico. Dessa forma, a biblioteca eletrônica proporciona um amplo acesso a coleções de periódicos, fascículos e artigos por meio de uma lista alfabética de títulos, lista de assuntos ou ainda por meio por um módulo de pesquisa de títulos dos periódicos, por assunto, pelos nomes das instituições publicadoras e pelo local da publicação.

Atualmente, estão disponíveis mais de 26 mil fascículos, 390 mil artigos e 970 periódicos de 10 países – Brasil, Argentina, Chile, Colômbia, Costa Rica, Cuba, Espanha, México, Portugal e Venezuela. Outros cinco países estão em fase de desenvolvimento para fazer parte da rede (África do Sul, Bolívia, Paraguai, Peru e Uruguai). Apenas o Brasil disponibiliza acesso à coleção de livros, com o cadastro de três editoras: Unesp – Universidade Estadual Paulista, FioCruz e Edufba (Editora da Universidade Federal da Bahia).

Consulta eletrônica – A possibilidade de ampliar e disseminar o conhecimento para um número maior de profissionais e pesquisadores que atuam direta ou indiretamente no setor da corrosão é a principal alavanca que impulsionou a revista a se alinhar à Rede SciELO. Com a adequação, todo o conteúdo técnico-científico da **Revista Corrosão & Proteção** ficará à disposição para a consulta eletrônica.

Boa leitura!

Os editores

estaçãobrasil

O MOMENTO DE ESTABELECER PARCERIAS
NO PRÉ-SAL EM SANTOS É AGORA.
QUEM NÃO APROVEITAR,
VAI FICAR A VER NAVIOS.

OIL & GAS EXPO 2012

SANTOS OFFSHORE

16 - 19 | OUTUBRO 2012 | 14H - 21H

MENDES CONVENTION CENTER | SANTOS | SP

O MAIOR EVENTO DO SETOR OFFSHORE DE SÃO PAULO AGORA É DESENVOLVIDO PELA MAIOR PROMOTORA DE FEIRAS DO MUNDO EM PARCERIA COM O IBP. BONS NEGÓCIOS E PARCERIAS ESTÃO NA PROGRAMAÇÃO.

AS NOVAS DESCOBERTAS NA BACIA DE SANTOS - EM ESPECIAL AS DA CAMADA PRÉ-SAL - CONSOLIDAM A REGIÃO COMO POLO DE DESENVOLVIMENTO DO SETOR DE EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO OFFSHORE NO BRASIL.

A SANTOS OFFSHORE É O ENCONTRO DEFINITIVO DO SETOR NO ESTADO DE SÃO PAULO PARA AS EMPRESAS QUE ATUAM – E DESEJAM ATUAR – NESTE SEGMENTO EM PLENA EXPANSÃO.

PARTICIPE DESTA FEIRA E CONHEÇA AS MAIS RECENTES INOVAÇÕES DO SETOR, INTERAGINDO COM OS *KEY PLAYERS* NACIONAIS E INTERNACIONAIS E CRIANDO REAIS OPORTUNIDADES DE NEGÓCIOS.

GARANTA SUA PRESENÇA HOJE MESMO NA
SANTOS OFFSHORE 2012. CREDENCIE-SE GRATUITAMENTE NO
WWW.SANTOSOFFSHORE.COM.BR

PATROCÍNIO MASTER: PETROBRAS, GOVERNO FEDERAL BRASIL PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

PATROCÍNIO: Mobil

APOIO ESPECIAL: Technip

APOIO INSTITUCIONAL: ABENAV, anp, ABIMAQ, IMCA

RODADA DE NEGÓCIOS: ONIP, SEBRAE 40 ANOS, SEBRAE SP

MÍDIAS DESTAQUE: BRASIL ENERGIA, upstream

APOIO: ibp

ORGANIZAÇÃO E PROMOÇÃO: Reed Exhibitions Alcantara Machado

Ciência sem Fronteiras *concederá* 101 mil bolsas em quatro anos

Governo federal deve investir mais de R$ 3 bilhões até 2015 em diversas modalidades de bolsas de estudo no exterior por meio do programa Ciência sem Fronteiras

Lançado em julho de 2011, o programa Ciência sem Fronteiras busca promover a consolidação, expansão e internacionalização da ciência e tecnologia, da inovação e da competitividade brasileira por meio do intercâmbio e da mobilidade internacional. A iniciativa é fruto de esforço conjunto dos Ministérios da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) e do Ministério da Educação (MEC), por meio de suas respectivas instituições de fomento – CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), e Secretarias de Ensino Superior e de Ensino Tecnológico do MEC.

A meta inicial é bastante ambiciosa: conceder 101 mil bolsas em quatro anos para estudantes de graduação, mestrado e doutorado. Desse total, 75 mil serão oferecidas pelo Governo Federal e as outras 26 mil serão concedidas com recursos da iniciativa privada.

Além disso, o programa busca atrair pesquisadores do exterior que queiram fixar-se no Brasil e/ou estabelecer parcerias com os pesquisadores brasileiros nas áreas prioritárias definidas no Ciência sem Fronteiras, bem como criar oportunidade para que pesquisadores de empresas recebam treinamento especializado no exterior. Para viabilizar essa iniciativa, os investimentos devem chegar a até R$ 3,2 bilhões.

Confira algumas informações passadas pela Assessoria de Comunicação da Capes.

Quais as instituições que viabilizam o programa Ciência sem Fronteiras?

Capes – *O Ciência sem Fronteiras é uma iniciativa do Governo Federal, por meio dos ministérios da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) e da Educação (MEC) e suas instituições de fomento – CNPq e Capes.*

Como o programa formaliza suas parcerias no exterior, quais os países participantes?

Capes – *A Capes e o CNPq promovem parcerias com vários institutos internacionais de educação responsáveis por alocar os estudantes no país de destino. Podemos citar, por exemplo, a chamada graduação "sanduíche" que é uma modalidade de ensino superior na qual o estudante realiza parte dos seus estudos em instituições estrangeiras. São vários os países que celebram essa parceria. Todos os interessados devem acompanhar as chamadas públicas no* site *do programa para ficar sempre atualizado sobre novas possibilidades.*

Quais as exigências e como os estudantes podem participar?

Capes – *As exigências são definidas em cada uma das chamadas e podem ser obtidas na página do programa. Todo o processo é realizado por meio do site do programa. Para graduação, o candidato deve cumprir com os seguintes requisitos:*

- *Ser brasileiro ou naturalizado;*
- *Estar regularmente matriculado em instituição de ensino superior no Brasil em cursos relacionados às áreas prioritárias do Ciência sem Fronteiras;*
- *Ter sido classificado com nota do Exame Nacional do Ensino Médio – ENEM – com, no mínimo, 600 pontos;*
- *Possuir bom desempenho acadêmico;*
- *Ter concluído 20 % do currículo previsto para o curso de graduação.*

Quais modalidades e áreas prioritárias?

Capes – *As modalidades de bolsas no exterior são graduação, tecnólogo, treinamento no exterior, doutorado "sanduíche", doutorado pleno e pós-doutorado. No programa Ciência sem Fronteiras, as áreas prioritárias incluem cerca de 20 áreas do conhecimento, como Engenharias e demais áreas*

tecnológicas, Ciências Exatas e da Terra, Biologia, Ciências Biomédicas e da Saúde, Computação e Tecnologias da Informação, Petróleo, Gás e Carvão Mineral, Energias Renováveis, Tecnologia Mineral, Biotecnologia, Nanotecnologia e Novos Materiais, e Novas Tecnologias de Engenharia Construtiva.

Quais os critérios para definir o valor das bolsas?

Capes – *O valor varia de acordo com o país de destino, mas inclui mensalidade da bolsa, auxílio-instalação, passagens aéreas e seguro-saúde. A duração da bolsa é de 12 meses, podendo estender-se até 15 meses quando incluir curso de idioma. Na área de benefícios do* site, *o estudante encontra o valor de auxílio detalhado.*

Como o intercâmbio contribui para o fomento da Pesquisa e Desenvolvimento nacional? Já houve ação similar na história do país?

Capes – *O programa vai contribuir de diversas formas para a qualificação dos recursos humanos nacional. Em linhas gerais, os principais pontos são:*

- *Investir na formação de pessoal altamente qualificado nas competências e habilidades necessárias para o avanço da sociedade do conhecimento;*
- *Aumentar a presença de pesquisadores e estudantes de vários níveis em instituições de excelência no exterior;*
- *Promover a inserção internacional das instituições brasileiras pela abertura de oportunidades semelhantes para cientistas e estudantes estrangeiros;*
- *Ampliar o conhecimento inovador de pessoal das indústrias tecnológicas;*
- *Atrair jovens talentos científicos e investigadores altamente qualificados para trabalhar no Brasil.*

Ao longo dos últimos 60 anos, Capes e CNPq sempre enviaram bolsistas ao exterior, mas não na quantidade prevista atualmente.

Atender 100 mil estudantes em quatro anos é uma meta bastante ambiciosa. Como o programa pretende mobilizar os estudantes para atingi-la?

Capes – *Uma das estratégias é mobilizar as instituições de ensino superior que são responsáveis pela seleção dos estudantes. Nessas instituições parceiras, existe um coordenador que poderá ajudar o aluno interessado. A lista completa das instituições, com a indicação de quem é o coordenador, está disponível no* site *do Ciência sem Fronteiras.*

> *"O programa busca atrair pesquisadores do exterior, estabelecer parcerias com cientistas brasileiros em áreas prioritárias e criar oportunidades para que especialistas de empresas recebam treinamento adequado fora do Brasil"*

Qual o investimento aportado pelas instituições governamentais ao programa?

Capes – *Os investimentos no Programa Ciência sem Fronteiras irão superar a marca de R$ 3,2 bilhões até 2015.*

Como o Ciência sem Fronteiras se interrelaciona com a iniciativa privada?

Capes – *Concebido com o foco na tecnologia e inovação, o programa tem, entre seus objetivos, o incremento da competitividade das empresas brasileiras. Assim, seus instrumentos aplicam-se às empresas que tenham núcleos de pesquisas autônomos ou em parceria com outras instituições. Além do acesso a esses instrumentos, espera-se que as empresas recebam bolsistas de pós-doutoramento (jovens talentos) e pesquisadores visitantes especiais, isto é, cientistas renomados e líderes de grupos de pesquisa no exterior, e, ao mesmo tempo, ampliem a capacitação dos seus pesquisadores utilizando-se dos instrumentos do programa, particularmente o estágio de treinamento no exterior (SPE). Vale lembrar que das 101 mil bolsas, 26 mil serão concedidas com recursos da iniciativa privada.*

O programa também procura atrair cientistas para o Brasil, como isso é feito e quais são os objetivos?

Capes – *Como foi mencionado anteriormente, o programa incentiva a vinda para o Brasil desses pesquisadores visitantes especiais por meio da oferta de bolsa e de auxílio à pesquisa. Nesta modalidade podem, também, ser solicitadas bolsas de Doutorado Sanduíche no Exterior e bolsa de Pós-Doutorado no Brasil. A inscrição deve ser feita pelo pesquisador colaborador no Brasil. Além disso, o Programa irá atrair jovens cientistas ao Brasil, principalmente brasileiros, por meio da concessão de Bolsa Jovens Talentos e auxílio à pesquisa. Nessa modalidade, pode ser solicitada uma cota de bolsa de Iniciação Científica (IC) ou Iniciação Tecnológica e Industrial – (ITI). A inscrição pode ser feita pelo pesquisador colaborador no Brasil que acompanhará o bolsista ou pelo próprio candidato à Bolsa Jovens Talentos.*

Mais informações, acesse: www.cienciasemfronteiras.gov.br

Ícone da *pesquisa* no Brasil, IPT faz 113 anos de vida

A instituição centenária revela que a receita de seu sucesso é renovar sempre e estar antenada com os constantes desenvolvimentos tecnológicos no mundo

Por Carlos Sbarai

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), um dos maiores institutos de pesquisas do Brasil, é vinculado à Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo. Sua missão é criar e aplicar soluções tecnológicas para aumentar a competitividade das empresas e promover a qualidade de vida. Há 113 anos, completados agora em junho de 2012, a Instituição vem colaborando para o processo de desenvolvimento do País. O IPT é referência nacional na área metrológica, com diversos laboratórios acreditados pelo Inmetro. Além dos projetos em pesquisa, desenvolvimento e inovação já existentes, estão sendo ampliadas as áreas de atuação em biotecnologia, novos materiais e bioenergia. Todas as grandes obras civis no Estado de São Paulo e do Brasil tiveram a participação do IPT.

Com 12 centros tecnológicos, o IPT atua de forma multidisciplinar, contemplando os mais diversos segmentos como energia, transportes, petróleo e gás, meio ambiente, construção civil, cidades, segurança. Alguns dos centros são o de Engenharia Naval e Oceânica, de Integridade de Estruturas e Equipamentos, de Metrologia Mecânica e Elétrica, de Tecnologia de Recursos Florestais e de Têxteis Técnicos e Manufaturados. Dentro desses centros há 40 laboratórios e diversas equipes de pesquisadores e técnicos altamente qualificados, atuando basicamente em quatro grandes áreas: inovação, pesquisa e desenvolvimento, serviços tecnológicos, desenvolvimento e apoio metrológico, informação e educação em tecnologia.

Dentre estes laboratórios, há o Laboratório de Corrosão e Proteção fundado em 1963. Segundo a pesquisadora Célia A. L. dos Santos, nos anos 70 o laboratório trabalhou muito para solucionar problemas de corrosão dos carburadores usados nos carros movidos a álcool. Naquela ocasião, o IPT ajudou fortemente as indústrias promovendo diversos ensaios em revestimentos para o combate a corrosão nos motores a álcool, até que se chegou a um produto final resistente ao etanol. Na década de 80, o Laboratório incorporou também o segmento de eletrodeposição de metais, que é um dos importantes métodos para a produção comercial de revestimentos metálicos. Já na década de 90, o laboratório incorporou também o segmento de tintas anticorrosivas. Atualmente, os pesquisadores estão com os olhos voltados para a nanotecnologia e nós do Laboratório de Corrosão e Proteção também estamos desenvolvendo estudos nesta área.

Em julho de 2009, o IPT inaugurou as novas instalações do Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP), como fruto de uma parceria bem sucedida com a Petrobras. A infraestrutura passou por um amplo processo de modernização que o colocou entre os mais avançados do mundo. O Laboratório tem investimentos da ordem de R$ 16 milhões concedidos pela PETROBRAS no âmbito da Rede de Materiais e de Corrosão. São mais de 4 mil metros quadrados, onde são realizados trabalhos de pesquisa e desenvolvimento em áreas como revestimentos nanoestruturados (aplicação de nanotecnologia em revestimentos de proteção), corrosão interna e externa de dutos, corrosão por biocombustíveis, ensaios eletroquímicos e ensaios de corrosão associada a fatores mecânicos.

"Hoje, o Laboratório atua em parceria com a indústria na busca de soluções para aprimorar produtos e processos. Nos últimos anos, foram desenvolvidos cerca de 50 projetos, tendo como principais parceiros empresas dos setores de petróleo, petroquímico e energia. Nós também atendemos empresas que recorrem a nossa instituição para identificar as causas da corrosão em estruturas e equipamentos, o que denominamos de análises de falhas. Além disto, temos mais de 50 ensaios voltados para a caracterização de materiais metálicos e orgânicos, sempre dedicados à proteção anticorrosiva dos metais, como ensaios de caracterização de metais e ligas e de revestimentos orgânicos, metálicos e inorgânicos; ensaios acelerados e não acelerados de corrosão; caracterização microestrutural por meio de microscopia ótica, eletrônica, força atômica e confocal", explica Celia.

O estudo da corrosão é importante para prolongar a vida útil de materiais metálicos utilizados na construção de viadutos, pontes, postes, dutos, tanques, enfim, em todas as aplicações nas quais o aço-carbono é utilizado como material estrutural. Um bom conhecimento sobre o tema contribui fortemente para a correta especificação de

Zehbour Panossian, coordenadora do novo Laboratório de Proteção e Corrosão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas

materiais, sejam eles considerados grandes elementos, como as chapas de tanques de armazenagem, ou mesmo parafusos e outros conectores.

De acordo com Neusvaldo Lira de Almeida, também pesquisador do Laboratório, o LACID – Laboratório de Corrosão Interna de Dutos é referência mundial em ensaios para avaliação da corrosividade de petróleo e derivados. "Atuamos junto à Petrobras e à Transpetro no monitoramento da corrosão interna de dutos, treinando profissionais das empresas contratadas pela PETROBRAS para essas atividades. Colaboramos também na avaliação da eficiência e na determinação da concentração dos inibidores de corrosão para dutos de transporte e tanques de armazenamento de combustíveis", revela Almeida.

Outro setor que também evoluiu bastante foi a área de Corrosão Externa de dutos e Proteção Catódica. Em trabalhos conjuntos com o CENPES-PETROBRAS, foi desenvolvida uma metodologia inédita para avaliar a probabilidade de corrosão por interferência de corrente alternada na superfície externa de dutos enterrados.

O segmento de Corrosão em Biocombustíveis tem infraestrutura adequada para desenvolver estudos das novas fontes renováveis de energia, visando à viabilização do transporte e da exportação de etanol e do biodiesel. Possui tecnologia para o desenvolvimento de metodologias específicas para estudo da qualidade do etanol e da sua corrosividade aos materiais metálicos usados no armazenamento e no transporte.

"A área de Eletroquímica conta com modernos equipamentos para ensaios eletroquímicos, incluindo potenciostatos e analisadores de frequência para a obtenção de parâmetros tradicionais que podem atuar simultaneamente em quatro sistemas. Também conta com uma Sonda Kelvin, para avaliação da atividade eletroquímica sob películas não condutoras e para identificar fases anódicas (nas quais ocorre a corrosão) e catódicas (onde não ocorre a corrosão) em ligas metálicas, além da eficiência de inibidores fílmicos de corrosão", explica Almeida.

A área de Caracterização Microestrutural de Materiais Metálicos e Revestimentos Nanoestruturados conta com modernos equipamentos para preparação metalográfica e para análises de superfície, incluindo microscópio de foco infinito e microscópio confocal que permitem análises de micropartículas. No campo das nanopartículas, a unidade está capacitada para caracterizar materiais nanoestruturados, possuindo para isto microscópio de força atômica, FEG (microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo iônico) e microscopia Raman.

Dependendo do interesse do cliente, a área de revestimentos desenvolve equipamentos e metodologias para realização de ensaios não convencionais, que reproduzem condições operacionais adversas. É o caso, por exemplo, da movimentação de líquidos transportados por navios-tanques.

Neusvaldo Lira de Almeida informou que o LCP possui ainda um laboratório flutuante instalado em região marinha do litoral paulista, dedicado aos estudos de novas tecnologias de revestimentos para aplicação *offshore*, incluindo revestimentos anti-incrustantes.

"Outra área em que estamos bem capacitados são os Ensaios Dinâmicos de Corrosão por meio de loops de corrosão, inclusive loop multifásico, equipamentos que realizam ensaios dinâmicos de corrosão interna de dutos e sob altas temperaturas e pressões e também para desenvolver estudos de corrosão-fadiga e, corrosão sob tensão / BTD", ensina Almeida.

A coordenadora do novo Laboratório de Proteção e Corrosão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Zehbour Panossian, destacou que o LCP está em constante crescimento e que, em 1993, em uma viagem para o exterior, visitou vários laboratórios de corrosão e foi onde percebeu que o negócio não era corrosão, mas sim proteção contra a corrosão. "Foi a partir desse fato que começamos a dar destaque para o assunto. Depois veio a parte de tintas e na sequência proteção catódica. Agora, mesmo que incipiente, nós começamos com a nova tendên-

cia da tecnologia, que é a incorporação de nanopartículas em revestimentos anticorrosivos. Eu estou vendo um grande crescimento do Laboratório nessa direção", comenta Zehbour.

"Fizemos um trabalho de revisão bibliográfica sobre nanotecnologia e antes dessa revisão já estávamos desenvolvendo um grande projeto com uma empresa da área de energia para incorporar nanopartículas, ou em tintas, ou em material cerâmico para proteger cabos de aterramento e ao mesmo tempo aumentar condutividade. Iniciamos este projeto de três anos, que se finaliza em 2013. Aproveitamos as oportunidades de treinamento em nanotecnologia e enviamos duas pessoas para Alemanha com o objetivo de estudar funcionalização de nanopartículas e esse projeto está indo muito bem. O IPT, também, está participando de uma iniciativa internacional para a formulação de uma nova geração de revestimentos orgânicos que combinem a capacidade anticorrosiva com propriedades anti-incrustantes e autocicatrizantes para aplicações *offshore*", revela Zehbour.

A Dra. Zehbour Panossian explica que o objetivo do projeto "Nanomar" é desenvolver revestimentos que façam a liberação controlada de inibidores de corrosão e de agentes biocidas a partir de recipientes nanoestruturados, chamados nanocontêineres, em zonas danificadas dos revestimentos anticorrosivos de estruturas como plataformas de petróleo e moinhos de vento.

Financiado pelo *Seventh Framework Programme for Research FP7*, o principal programa de financiamento da União Europeia para iniciativas de pesquisa e desenvolvimento, o projeto, com duração de 24 meses, é coordenado pela Universidade de Aveiro (UAVR), em Portugal. Além do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT, participam o *Max Planck Society*, da Alemanha, e o Instituto de Cristalografia da Rússia. Estudos feitos no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro na Universidade de Aveiro confirmaram a possibilidade de incorporar nanopartículas de características diferentes em um único revestimento anticorrosivo. "A tecnologia é solicitada a atuar somente quando um agente externo ataca uma certa região do revestimento; ou seja, é um revestimento 'inteligente' que age a partir do momento do dano, em um processo semilar ao de autocicatrização da pele humana. Enquanto uma parte das nanopartículas presentes no revestimento age como inibidora da corrosão, outra tem compostos biocidas para impedir a proliferação de microrganismos como algas e o desenvolvimento de cracas (crustáceos que se fixam e proliferam em superfícies duras, como píeres e barcos) nas áreas submersas, que colaboram para acelerar o processo de corrosão", conclui Zehbour.

A proteção contra corrosão em aplicações marítimas é feita atualmente com revestimentos tradicionais, alguns deles contendo cromatos em suas formulações, que, apesar de serem de alto desempenho, foram proibidos em diversos países por serem tóxicos. O desafio do projeto é obter um revestimento que seja tão ou mais eficiente do que os que contêm cromatos, mas não agressivo ao meio ambiente.

Neusvaldo Lira de Almeida, pesquisador do Laboratório de Proteção e Corrosão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Célia A. L. dos Santos, pesquisadora do Laboratório de Proteção e Corrosão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Ensino, pesquisa e inovação *tecnológica* em corrosão – Parte 2

Education, research and technological innovation in corrosion – Part 2

Por Simone Louise D. C. Brasil

Ladimir J. de Carvalho

Estevão Freire

Introdução

Embora no Brasil existam diversos grupos de pesquisa e empresas atuando no ramo da corrosão, nos mais diversos segmentos tais como revestimentos, inibidores, proteção catódica ou monitoramento da corrosão, o número de patentes requeridas é pequeno, o que é reflexo de um reduzido índice de produção tecnológica. Apesar do INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) estar entre os vinte escritórios que mais concedem patentes no mundo, o processo de patenteamento é demorado. Além disso, o número de patentes brasileiras requeridas em outros países é baixo. Segundo dados da OMPI (Organização Mundial de Propriedade Intelectual), a concessão de patentes vem aumentando desde 1995 em todo mundo, mas no Brasil esses números estão muito aquém do esperado, tendo em vista o desenvolvimento tecnológico observado em nosso país nas últimas décadas. Baseado nestes dados e nas informações obtidas no INPI, este estudo objetivou acompanhar a evolução dos pedidos e concessões de patentes no país especificamente na área de corrosão. Para essa pesquisa, os assuntos tratados nas patentes foram classificados por tópicos (inibidores, revestimentos, técnicas de inspeção e proteção), depositante (empresa nacional/internacional, pessoa física ou universidade/instituto de pesquisa) e país. Verificou-se que a maioria dos pedidos de patentes estrangeiras é depositada por empresas, sendo estas na maior parte multinacionais. Já no cenário nacional, a maioria dos depositantes é formada por pessoas físicas, seguida de universidades/institutos de pesquisas.

Introduction

Although several research groups and companies in Brazil work in many areas of expertise in corrosion such as coating, cathodic protection, inhibitors or corrosion monitoring, the number of patent applications is less than expected, reflecting low technological innovation. The INPI (National Institute of Industrial Property) is one of the twenty offices that grant patents over the world. Nevertheless, the patenting process is slow and the number of Brazilian patent applications in the world is small. According to WIPO (World Intellectual Property Organization), the granting of patents has been increased since 1995 worldwide, but in Brazil this number is lower than expected taking into account the technological development observed in the last decades. According to this fact and based on INPI information, the objective of this study is the evaluation of the patent applications and granted patents in the field of corrosion. For this study, the subjects of study were classified in topics (inhibitors, coatings, inspection and protection techniques), applicants (national or international company, individual, university or research institute) and country. The results showed that most of the foreign patent applications are filled by companies, which are mostly multinational. In the national scene, most applicants are formed by individuals, followed by universities/ research institutes.

O avanço científico e tecnológico faz impulsionar o desenvolvimento de produtos e equipamentos em diversos setores industriais. Entretanto, durante a vida útil de um equipamento industrial as tarefas de manutenção podem indicar algum conserto ou mesmo a sua troca, devido à ocorrência de processos corrosivos. Do ponto de vista econômico, os prejuízos causados atingem custos extremamente altos, sem falar dos acidentes, poluição e falta de segurança dos equipamentos. O estudo e a prevenção da corrosão é uma área multidisciplinar que necessita da atuação de profissionais com as mais diversas formações. As pesquisas visando o desenvolvimento de tecnologias de prevenção e controle da corrosão têm sido implementadas em universidades, centros de pesquisa e empresas do setor.

Um estudo sobre o ensino da corrosão no Brasil[1] mostrou a existência de mais de cento e oitenta grupos de pesquisa cadastrados no CNPq, formados por pesquisadores, estudantes e técnicos. Neste estudo, foi realizado um mapeamento do ensino da corrosão em instituições no Brasil, incluindo universidades e escolas técnicas. Foi verificado que muitos profissionais se formam, mesmo em cursos de engenharia, sem qualquer conhecimento formal ou teórico sobre a disciplina Corrosão e que o conhecimento é alcançado por experiência profissional, por meio de cursos de curta duração ou, ainda, de cursos de pós-graduação. A partir de pesquisa sobre a identificação dos participantes

de eventos técnico-científicos na área de Corrosão, observou-se a presença expressiva de profissionais de universidades, demonstrando sua significativa atuação no desenvolvimento de estudos nesta área, muitas vezes em associação com institutos de pesquisa e empresas privadas.

Apesar do número de grupos de pesquisa em atuação e da presença de grandes empresas ligadas aos diversos segmentos ligados à área de corrosão como, por exemplo, revestimentos, inibidores, proteção catódica ou monitoramento da corrosão, verifica-se um baixo índice de produção tecnológica refletida em quantidade de patentes requeridas.

Documentos de patentes constituem uma valiosa fonte de informação a respeito do desenvolvimento tecnológico de um setor. Este trabalho apresenta um monitoramento tecnológico da área de proteção à corrosão refletido em patentes solicitadas e concedidas pelo INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial)[2]. O objetivo desta pesquisa foi fazer uma avaliação do segmento industrial ligado à área de Corrosão no Brasil, identificando as principais tecnologias relacionadas ao setor.

Revisão bibliográfica

Do pedido à concessão de um documento de patente

A partir do desenvolvimento de um produto ou processo novo, denominado "invenção", o inventor tem a opção de realizar uma busca prévia, altamente recomendada, em documentos de patentes já concedidos com o objetivo de verificar o requisito "novidade", antes de entrar formalmente com o pedido de patente. O chamado "depósito de patente" significa protocolar a entrega de documentos exigidos pelo INPI, sendo eles: relatório descritivo – descreve a invenção ou o modelo de utilidade de forma clara e precisa de modo a permitir que um técnico no assunto possa reproduzi-lo e indicar, quando for o caso, a melhor forma de execução, reivindicações (definem a novidade), desenhos (facultativo) e um resumo que deve ser uma descrição sucinta da matéria exposta no pedido, ressaltando de forma clara o invento pleiteado. Além disso, deve ser entregue comprovante do pagamento da retribuição relativa ao depósito.

O requerente/depositante pode ser o próprio autor ou um terceiro devidamente qualificado. Após o depósito, o pedido de patente é submetido ao Exame Formal Preliminar, no qual será protocolado, sendo considerada a data de depósito a da sua apresentação. O pedido que não apresentar a documentação exigida completa, mas que contiver dados relativos ao objeto, depositante e ao inventor, poderá ser entregue sob pena de devolução ou arquivamento da documentação. Após esse processo, ocorre a publicação onde o pedido é divulgado através da publicação na **Revista de Propriedade Industrial** após o término de 18 meses de sigilo.

O pedido de exame deve ser realizado pelo depositante, ou qualquer interessado, em até 36 meses após o depósito. Se for necessário, de acordo com exigência do INPI, o depositante poderá efetuar modificações, desde que estas não fujam da matéria contida no relatório descritivo. Após o Exame Técnico, há a emissão de um relatório relativo à patenteabilidade do pedido, adaptação do pedido à natureza reivindicada, reformulação do pedido ou divisão ou, ainda, solicitação de exigências técnicas. No caso de atender as exigências segundo a Lei da Propriedade Industrial, o processo é deferido e após o pagamento da retribuição correspondente, a carta-patente é expedida. Caso contrário, pode haver necessidade de mudança de natureza, por exemplo, de Patente de Invenção (PI) para Modelo de Utilidade (MU). Caso o parecer seja pela

Tabela 1 – Relação entre patentes pedidas e concedidas

País	*Patentes pedidas*	*Patentes concedidas*
Estados Unidos	449.226	219.614
China	391.177	135.110
Japão	344.598	222.693
República da Coréia	170.101	68.843
Brasil	22.686	3.251

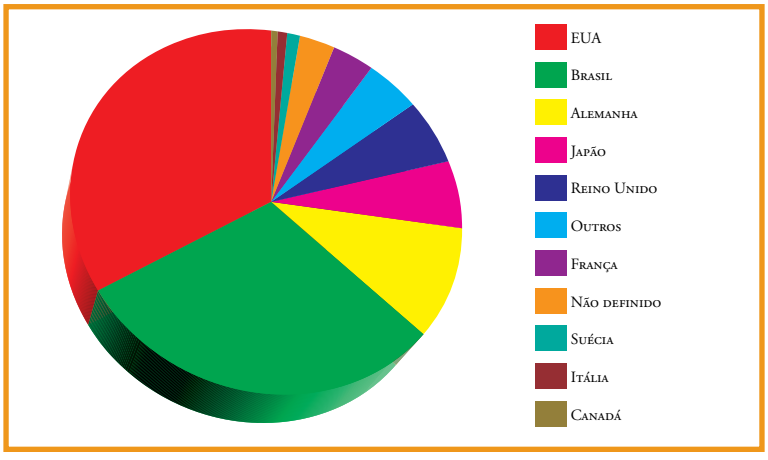


Figura 1 – Distribuição de pedidos de patentes por país

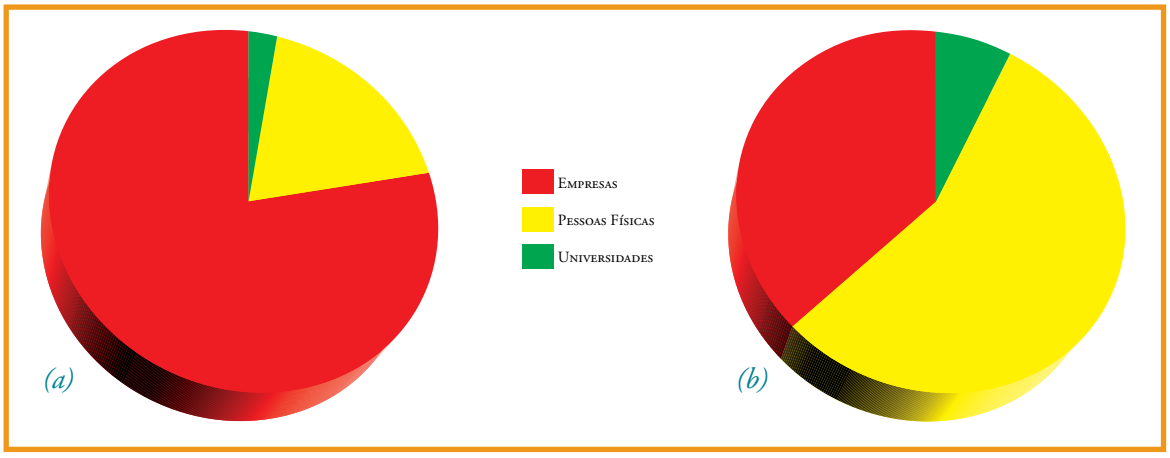


Figura 2 – Tipos de depositantes: (a) Considerando brasileiros e estrangeiros; (b) Somente brasileiros

não patenteabilidade, não enquadramento do pedido na natureza reivindicada ou pela formulação de exigências, há a possibilidade de responder a esta instância, de forma que esta seja cumprida e, então, o processo é finalmente deferido. O não cumprimento ou o contestamento da resposta implicam prosseguimento de exame técnico, o que pode acarretar o arquivamento definitivo.

Metodologia

Para a realização deste trabalho, foi realizada uma busca em documentos de patentes no *site* do INPI, utilizando a palavra chave "corrosão" selecionando-se "expressão exata" ou "palavra aproximada" no "título", assim como no "resumo" dos processos de pedidos de concessão de patentes do INPI[2]. A última atualização dos dados através do *site* foi no dia 12/2/2012, sendo obtidos como resultado:

- 707 para expressão exata "corrosão" no título;
- 837 para palavra aproximada "corrosão" no título;
- 1405 para expressão exata "corrosão" no resumo;
- 1711 para palavra aproximada "corrosão" no resumo.

Os dados foram tabelados em uma planilha contendo o número do pedido, o título e o nome do depositante, datas de depósito, incluindo Início de Fase Nacional (no caso de patentes estrangeiras) e demais datas declaradas no pedido durante o andamento do processo da patente. Além disso, os documentos foram classificados quanto ao assunto incluído no título ou resumo. Os documentos de patente encontrados foram classificados segundo os seguintes temas abordados pelos documentos: materiais resistentes, inibidor, revestimento, tratamento de superfície, prevenção, proteção anódica/catódica, ensaios de corrosão e, de forma muito genérica, o termo anticorrosivo, entre outros. Quanto ao tipo de depositante, foram classificados em universidade/instituto de pesquisa, empresa pública/privada e pessoa física. Os documentos foram ainda classificados em relação à situação em que o processo se encontra (patente concedida, processo em andamento ou arquivado).

Durante a pesquisa foram encontrados termos aproximados como corrosivos, não corrosivos, corroídos, corrimão, entre outros.

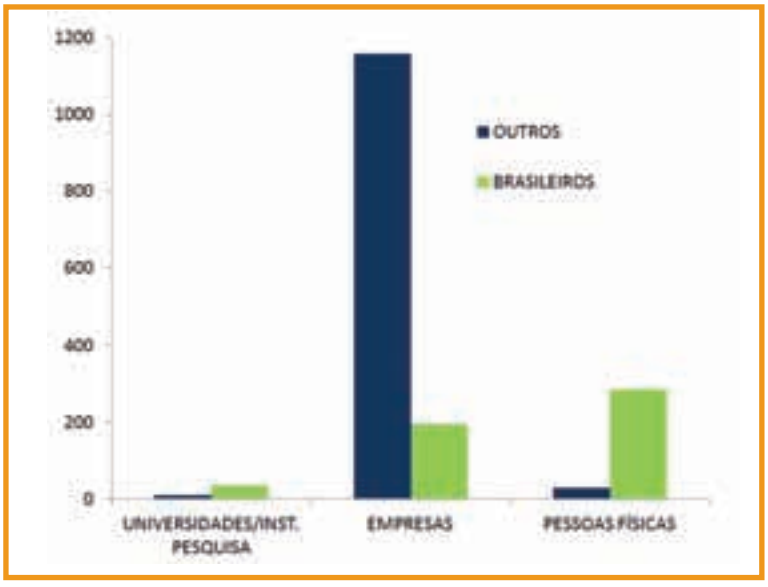


Figura 3 – Classificação do tipo de depositante – Brasileiro x Outros

Resultados e Discussão

Os resultados mostrados a seguir estão apresentados detalhando os seguintes itens:

- Distribuição de patentes por país;

Figura 4 – Número de pedidos de patentes em corrosão depositados entre 1978 e junho de 2010

- Distribuição das patentes por tipo de depositante;
- Evolução temporal dos pedidos e concessões de patentes;
- Processos de patenteamento no INPI;
- Classificação do conteúdo dos pedidos de patente;
- Dados da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (OMPI).

Distribuição de patentes por país

Neste item são apresentados os tipos de depositantes de patentes na área de corrosão. Na fig. 2(a), estão indicadas as participações de empresas brasileiras e estrangeiras que requerem patentes no Brasil, pessoas físicas (brasileiros) e universidades nacionais. Na fig. 2(b), somente estão indicadas as empresas brasileiras. Comparando os dois gráficos, verifica-se a maior contribuição de empresas estrangeiras na solicitação de patentes, em relação às empresas nacionais. Outra constatação realizada através da fig. 2(b) é a grande participação, em termos percentuais, de pessoas físicas, quando apenas são avaliados os pedidos nacionais. Finalmente, observa-se a pequena contribuição das universidades, demonstrando que o processo de patenteamento não é, até agora, uma prioridade nas instituições de ensino e pesquisa.

A figura 1 mostra a distribuição de patentes concedidas por país no período estudado. Os resultados mostraram que os Estados Unidos são o país com maior número de pedidos de patentes na área de corrosão no INPI, com cerca de 34 %, seguido do Brasil (30 %), Alemanha (10 %), Japão (6 %) e Reino Unido (6 %). Dos países encontrados, aqueles que têm o menor número de pedidos na área são Rússia e Hungria.

Distribuição das patentes por tipo de depositante

Neste item foram mapeados os tipos de depositantes de patentes na área de corrosão encontradas neste estudo, comparando com os pedidos de patentes brasileiros, conforme a figura 2.

A partir da classificação acima, é possível avaliar a participação brasileira nas patentes, conforme mostra a figura 3.

As figuras 2 e 3 evidenciam a contraposição do comportamento dos pedidos de patentes totais se comparados aos brasileiros. A maioria dos pedidos de patentes estrangeiras é financiada por empresas, sendo grande parte delas multinacionais, enquanto os pedidos nacionais são, preferencialmente, depositados por pessoas físicas e universidades/institutos de pesquisas.

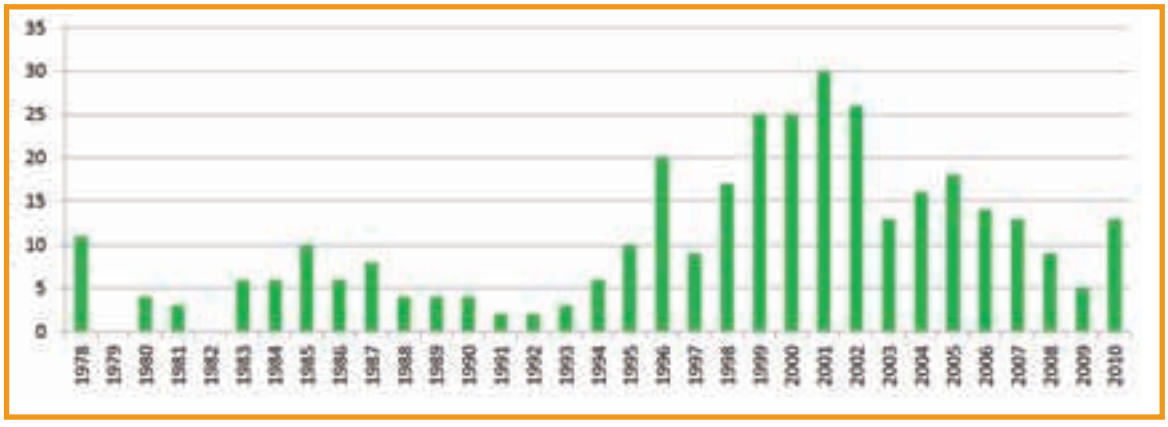


Figura 5 – Número de patentes em corrosão concedidas entre 1978 e 2010

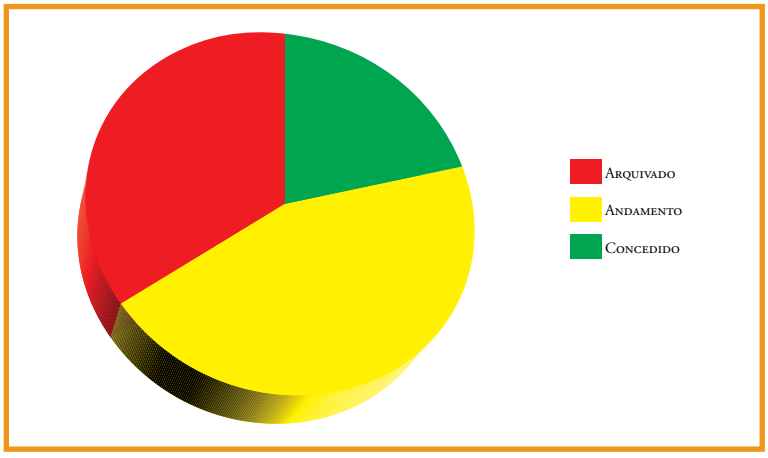


Figura 6 – Situação dos pedidos de patentes estudados

Evolução temporal de pedidos e concessões de patentes

Analisando os pedidos de patente feitos desde o final da década de 70, observa-se um crescimento do número de pedidos e concessões de patentes na área de corrosão. As figuras 4 e 5 apresentam o número de pedidos e de concessões de patente, respectivamente, desde o final da década de 70 até 2010.

Analisando os pedidos de patentes realizados no Brasil (fig. 4), observa-se um crescimento deste número na área de corrosão, sobretudo do final da década de 90 até meados da década de 2000. Essa análise parece mostrar uma corrida para a proteção intelectual nesse período, marcado pelo desenvolvimento da área de óleo e gás e o surgimento de novos desafios para alavancar esse setor.

Na figura 5, estão apresentados os números de pedidos de patentes que, de fato, foram concedidas. Por exemplo, em 2004, ocorreram mais de 120 pedidos (fig. 4), mas apenas pouco mais de quinze patentes solicitadas nesse ano foram concedidas (fig. 5).

Processos de patenteamento no INPI

Considerando uma média do tempo compreendido entre a data de depósito e a data de concessão da patente, foram encontrados 2741 dias, ou seja, aproximadamente 7,5 anos, sendo o pedido de patente concedido em menor tempo concedido em 718 dias, e o mais longo, em 4626 dias, dado que é compatível com os resultados encontrados nas figuras 4 e 5.

A figura 6 apresenta as relações percentuais dos processos em questão, onde aproximadamente 35 % estão em arquivamento ou arquivados definitivamente contra apenas 20 % concedidos. As causas de arquivamento são múltiplas. Para exemplificar, parte se refere ao não pagamento de algumas anuidades, o que configura que o pedido de patente está em processo de arquivamento. Caso o interessado não recorra a este processo e realize a manutenção do mesmo, o processo é encaminhado para o arquivamento definitivo.

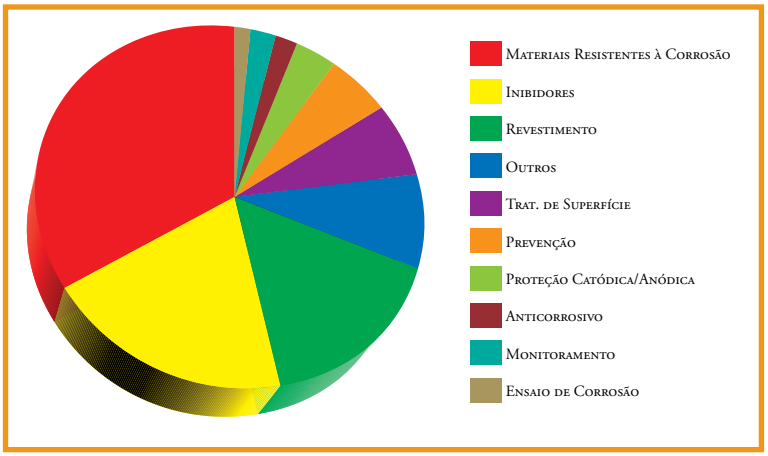


Figura 7 – Distribuição dos assuntos relacionados à corrosão nos pedidos de patente analisados.

Classificação do conteúdo dos pedidos de patente

Foram estabelecidas subdivisões para organização do conteúdo dos pedidos de patentes em função dos termos que se apresentavam no título e resumo. Por meio da análise da figura 7, verifica-se que o desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão corresponde à maioria das patentes avaliadas, seguido de inibidores e revestimentos. Aqueles que se adequaram a uma das subdivisões preestabelecidas foram prontamente determinados. Nos documentos onde não está explicitado no resumo ou no título os termos a descritos a seguir, foi feita uma breve leitura no resumo de declaração do pedido de patente, para adequá-lo desta forma a uma das subdivisões apresentadas. Existem ainda aqueles que não apresentam nem resumo, nem classificação. Para estes, foi estabelecida uma categoria extra, denominada "outros" para que a contabilização total fosse correta.

As subdivisões foram determinadas de acordo com as relações de maior recorrência ao longo da leitura dos pedidos de patente, são elas:

- **Materiais resistentes à corrosão**: pedido de patente que faz referência ao desenvolvimento

de um novo produto mais resistente a meios corrosivos, cita materiais resistentes, ou ainda objeto que é confeccionado por um material resistente;

- **Inibidor**: processo em que se utiliza um inibidor de corrosão, ou pedido de patente do próprio produto;
- **Revestimento**: podendo ser o objeto da patente ou apenas uma citação. Pode ser exemplificada como galvanização;
- **Tratamento de superfície**: qualquer tratamento ou pré-tratamento que seja responsável por evitar, retardar ou remover os efeitos causados pela corrosão;
- **Prevenção**: pedidos que indicavam apenas métodos preventivos a efeitos corrosivos, sem especificar o tipo;
- **Proteção catódica/anódica**;
- **Anticorrosivo**: Material ou substância que não apresenta característica corrosiva;
- **Monitoramento**: equipamentos ou métodos de inspeção e monitoramento de processos corrosivos;
- **Ensaio de Corrosão**: ensaios de avaliação da taxa de corrosão;

Dados da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (OMPI)

A partir dos relatórios referentes ao ano de 2010, divulgados pela Organização Mundial de Propriedade Intelectual em seu site, os gráficos abaixo foram construídos, com o propósito de estabelecer uma linha comparativa entre o número de pedidos e o número de concessões dos 20 maiores escritórios de patentes do mundo. Foram extraídos aqui 14 destes escritórios para estabelecer uma linha comparativa entre eles. Dentre esses, destacam-se o escritório dos Estados Unidos, China, e Coréia, conforme dados apresentados na tabela 1. A tabela considera todas as patentes e não somente as relacionadas à corrosão. Por estes dados, o INPI se situou em 2010, entre os 20 escritórios que mais tiveram pedidos de patentes no mundo, ocupando a 11º colocação, em contrapartida, foi o 21º a conceder patentes. Estes dados estão apresentados em forma gráfica nas figuras 8 e 9.

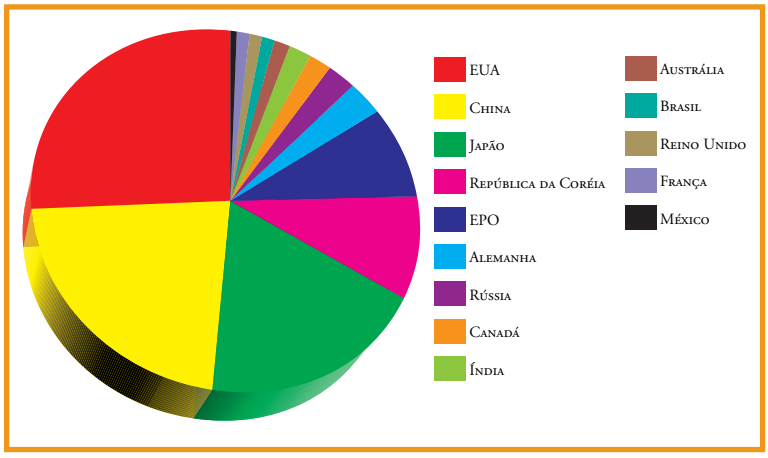


Figura 8 – Pedidos de patentes em 14 escritórios de patentes do mundo

Conclusões

A partir do estudo realizado, evidenciou-se que o Brasil não é o país que mais deposita patentes no escritório brasileiro de Propriedade Intelectual (INPI), mas o segundo colocado, com 30% dos pedidos. A primeira colocação é ocupada pelos Estados Unidos (34%). Verificou-se ainda que a maioria dos pedidos de patentes estrangeiras é depositada por empresas, sendo estas multinacionais na sua grande maioria.

Já no cenário nacional, a maioria dos depositantes é formada por pessoas físicas, seguida de universidades/institutos de pesquisas. Esta divergência pode ser justificada pelo fato da tabela de retribuições do INPI apresentar valores diferenciados para pessoas físicas e pessoas jurídicas.

Analisando-se os pedidos de patentes ao longo dos anos, observou-se um crescimento do número de pedidos e concessões de patentes na área de corrosão desde a década de 90, sendo ainda intensificado próximo ao ano 2003. Pode-se atribuir esse fato ao aumento de investimento em pesquisas como, por exemplo, os implementados pela FINEP, principalmente para projetos voltados para a área do petróleo.

Segundo dados da Organiza -

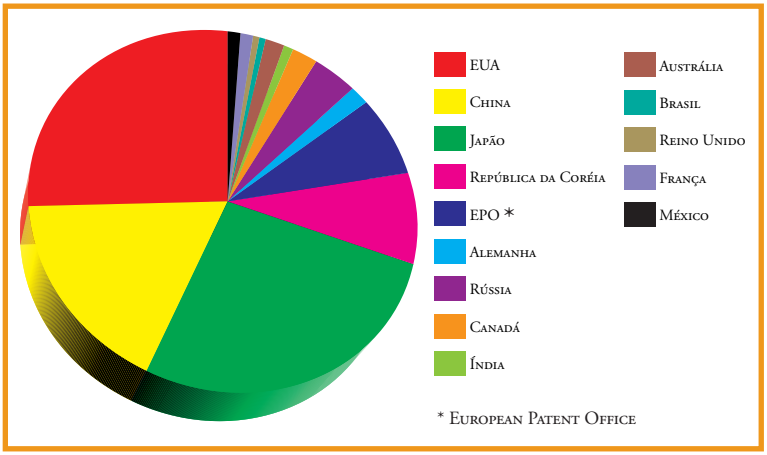


Figura 9 – Patentes concedidas em 14 escritórios de patentes no mundo

ção Mundial de Propriedade Intelectual, o INPI se situou entre os 20 escritórios que mais obtiveram pedidos de patentes no mundo em 2010, ocupando a 11º colocação ocupando, em contrapartida, o 21º lugar em concessão de patentes.

Foi observado nesse estudo que o número de pedidos e concessões de patentes na área de corrosão é bastante baixo, apesar da atuação de empresas, centros de pesquisa e universidades em estudos relacionados à corrosão e proteção.

Os resultados demonstram em geral que a solicitação de patentes relacionadas ao desenvolvimento de técnicas ou produtos no Brasil se encontra em nível bem inferior ao observado em outros países com semelhante desenvolvimento tecnológico.

Referências bibliográficas

1. Simone Louise D.C. Brasil, Izabel N. Ivancko, Mariana R. Silveira, Ladimir J. Carvalho, "Um mapeamento do ensino da corrosão no Brasil", COTEQ 2011, Pernambuco, maio 2011
2. www.inpi.gov.br, disponível em: 12 de fevereiro de 2012
3. www.wipo.int/export/sites/www/freepublications/en/intproperty/941/wipo_pub_941_2011.pdf >, disponível em: 30 de janeiro de 2012.

Simone Louise Delarue Cezar Brasil
Professora da Escola de Química da UFRJ, com Mestrado e Doutorado em Corrosão pelo Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

Ladimir José de Carvalho
Professor da Escola de Química da UFRJ, com Mestrado e Doutorado em Corrosão pelo Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

Estevão Freire
Professor da Escola de Química da UFRJ, com Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros pelo Instituto de Macromoléculas da UFRJ.

Izabel N. Ivancko
Aluna de graduação em Engenharia Química – UFRJ

Mariana R. Silveira
Aluna de graduação em Engenharia Química – UFRJ

Contato com os autores:
Simone Brasil – simone@eq.ufrj.br
Ladimir J. Carvalho – ladimir@eq.ufrj.br
Estevão Freire – estevao@eq.ufrj.br

Técnica de ruído *eletroquímico* no estudo da corrosão de aço em petróleo

Electrochemical noise method to study the corrosion of steel in crude oil

Por Emerson C. Rios

Alexsandro M. Zimer

Introdução

Investigamos a corrosão do aço AISI 1020 em petróleo considerando três espécies corrosivas em um planejamento fatorial 2^3: água do mar (0,5 % e 4,0 %), ácidos naftênicos (500 ppm e 3.000 ppm) e H_2S (50 ppm e 1.000 ppm). Utilizamos a técnica de ruído eletroquímico e transformada de ondaletas para análise dos sinais, as quais revelaram que a ocorrência de corrosão localizada no aço é mais intensa para maiores concentrações de água do mar e H_2S, sendo que a corrosão generalizada tem maior contribuição para maiores concentrações de ácidos naftênicos. Análises morfológicas foram utilizadas para corroborar os resultados obtidos.

Introduction

We investigated the AISI 1020 steel corrosion in crude oil considering three species in a 2^3 factorial design: sea water (0.5 % and 4.0 %), naphthenic acids (500 ppm and 3,000 ppm) and H2S (50 ppm and 1,000 ppm). The electrochemical noise method and wavelet transform to analysis of the signals were used, which showed that the occurrence of localized corrosion in the steel is more severe at higher seawater and H_2S concentrations, and at higher naphthenic acid concentrations general corrosion have greatest contribution. Morphological analysis was used to confirm the results obtained.

A agressão química do petróleo, o qual contém compostos corrosivos tais como H_2S, CO_2, ácidos naftênicos e sais dissolvidos em fase aquosa, combinada com efeitos físicos têm grande influência na taxa de corrosão dos oleodutos e outros equipamentos construídos em aço, sendo que a importância relativa de cada variável pode mudar com o tempo tornando muito difícil uma completa compreensão do processo corrosivo[1]. No entanto, em estudos laboratoriais é possível propor mecanismos e estimar a corrosividade através de simulações dessas variáveis com o auxílio de técnicas eletroquímicas e ópticas. Em estudos sobre sistemas eletroquímicos em meios de baixa condutividade iônica, tal como o petróleo, técnicas de corrente contínua tornam-se inviáveis devido à alta queda ôhmica na solução[2]. Neste caso, a técnica de Ruído Eletroquímico[3] pode ser aplicável para compreender o comportamento dos processos de corrosão do sistema. Esses processos podem ser investigados em potencial de circuito aberto, E_{oc}, utilizando-se dois eletrodos de trabalho idênticos, ET_1 e ET_2, entre os quais é medido o sinal de ruído de corrente, R_I, e um eletrodo de pseudo-referência de platina, E_R, para possibilitar o monitoramento do ruído de potencial. A análise dos sinais de R_I pode ser feita com o auxílio da transformada de ondaletas, conforme tem sido descrito na literatura[4], e interpretados através de diagramas de distribuição de energia, os quais mostram tendências para diferentes tipos de corrosão no sistema em estudo. Considerando que o perfil do sinal de ruído eletroquímico está relacionado aos mecanismos envolvidos nos processos corrosivos[3], é possível fazer uma comparação entre as tendências corrosivas de diferentes espécies agressivas, testadas em amostras de aço em petróleo. Este trabalho tem como objetivo principal caracterizar a corrosão do aço AISI 1020 em petróleo, levando-se em conta a presença de água do mar, ácidos naftênicos (HNaf) e sulfetos (Na_2S). A fim de obter o efeito de interação entre esses principais agentes no tipo de corrosão formada, utilizou-se um planejamento fatorial para realização dos experimentos. Para tanto, foi utilizada a técnica de ruído eletroquímico (ECN) e a transformada de ondaletas para análise dos sinais de R_I. A partir dos diagramas de energia obtidos, foi possível observar e quantificar a contribuição dos diferentes processos de corrosão no sistema.

Metodologia

Foram utilizadas amostras de aço AISI 1020 como eletrodos de trabalho, ET, as quais foram tratadas termicamente a 900 °C por 60 minutos para aliviar as tensões mecânicas e homogeneizar o tamanho dos grãos. Dois pequenos tarugos de aço foram embutidos em resina poliéster lado a lado a fim de formar um par de eletrodos idênticos (ET_1 e ET_2). A área superficial exposta de cada

Tabela 1 – Matriz e variáveis do planejamento fatorial 2^3

Experimento	*[H_2O mar]*	*[HNaf]*	*[Na_2S]*
1	–	–	–
2	–	–	+
3	–	+	–
4	–	+	+
5	+	–	–
6	+	–	+
7	+	+	–
8	+	+	+

Variáveis	*Níveis*	
	(–)	*(+)*
H2O (mar)	0,5 %	4,0 %
HNaf	500 ppm	3000 ppm
Na2S	50 ppm	1000 ppm

eletrodo era de 0,7 cm^2 e os mesmos foram polidos até lixa de granulometria 1200 e em seguida limpos em ultrassom com acetona e água deionizada (600 s). Como eletrodo de pseudo-referência, ER, foi utilizado uma placa de platina de 1,0 cm^2, embutida em poliéster.

O petróleo usado é de origem nacional e possui 17 oAPI. Foram preparadas amostras com diferentes composições a partir da adição de água do mar sintética, de acordo com o procedimento descrito na literatura[5], Na_2S e ácido naftênico, seguindo o planejamento fatorial descrito na tabela 1.

Utilizou-se um potenciostato Autolab-PGSTAT 30 com módulo ECN controlado pelo *software* NOVA 1.6 para aquisição dos sinais de R_I em E_{oc}. Esses sinais foram coletados a uma taxa de 6 Hz com um total de 4096 pontos. A análise dos sinais foi feita com o software *Matlab® Wavelet Toolbox* 4.4, utilizando-se a ondaleta *Daubechies* de ordem 4 em 8 níveis de decomposição.

Resultados e discussão

Durante as análises de ruído eletroquímico, foram obtidos os sinais de ruído de potencial, R_V, e ruído de corrente, R_I, simultaneamente, para cada um dos experimentos do planejamento fatorial (tabela 1) para o sistema aço/petróleo. A figura 1 mostra um exemplo desses sinais, para o experimento 6 após dois dias de imersão onde se observa ruídos de potencial na ordem de 10^{-5} V e ruídos de corrente na ordem de 10^{-9} A.

Esses ruídos são flutuações espontâneas de potencial e corrente em torno de um estado estacionário durante o processo de corrosão. Nessa situação de estado estacionário, a carga produzida pelas reações anódicas no metal podem ser consumidas pelo recarregamento da capacitância interfacial do filme passivo formado e/ou também pelas reações de redução faradaica de espécies químicas encontradas na interface metal/petróleo, tais como: oxigênio, ácidos orgânicos, H_2S, CO_2, dentre outras. Na maioria dos casos o processo de redução não é suficientemente rápido para consumir toda a carga proveniente da oxidação do metal, logo a maior parte dessa carga gerada será utilizada para o recarregamento capacitivo do filme[6]. Dessa forma, a lenta recuperação dos transientes de potencial é causada por esse processo de descarga capacitiva e se torna mais conveniente utilizar o sinal de R_I para análise do processo de corrosão. Um transiente de potencial e corrente dos sinais é mostrado no detalhe da figura 1, onde é possível observar essa diferença no tempo de reestabilização entre o potencial, que neste caso leva cerca de 15 s, e a corrente que leva cerca de 5 s. Os trabalhos da literatura[6–8] nos informam que grandes transientes nos sinais de potencial e corrente

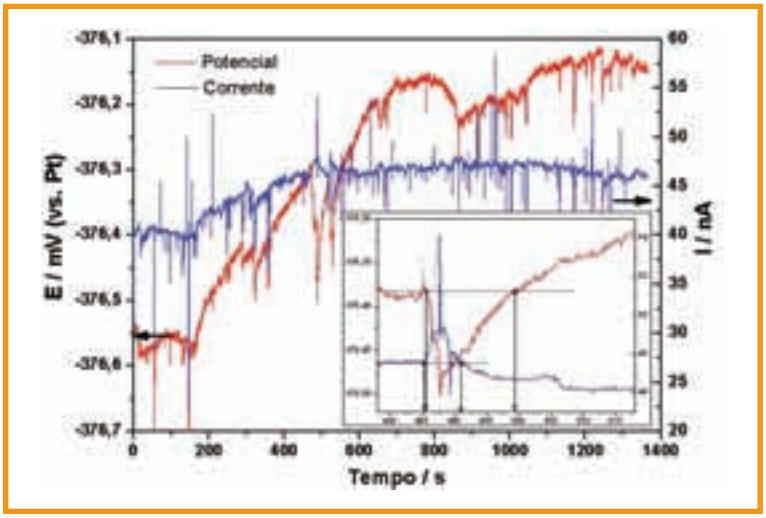


Figura 1 – Sinais originais do ruído de potencial e corrente após dois dias para o sistema aço AISI 1020/petróleo (experimento 6, tabela 1); T = 40 °C. No detalhe: transientes de potencial e corrente evidenciando seus diferentes tempos para a reestabilização

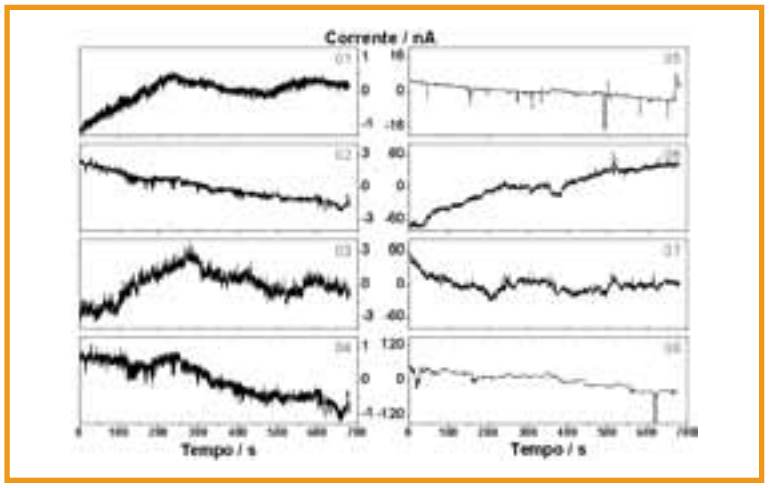


Figura 2 – Ruído de corrente do aço AISI 1020 em amostras de petróleo com diferentes composições, após 48 horas de imersão. (T = 40 °C)

indicam a formação de pites. O aumento brusco da corrente e da queda do potencial são causados pelo colapso local do filme passivo. Depois de um pequeno período de tempo de crescimento do pite, a repassivação da área afetada por esse ataque se inicia e o valor de corrente tende a voltar ao original. Portanto, os transientes de corrente refletem diretamente os processos de iniciação, crescimento e repassivação de pites, enquanto as flutuações de potencial resultam principalmente do efeito dominante da capacitância do eletrodo gerada na interface metal/eletrólito. A transformada de ondaletas pode ser utilizada para detectar, classificar e quantificar os transientes nos sinais de ruído eletroquímico em função do tempo, uma vez que é praticamente impossível estimar a posição e o tempo médio de duração de cada transiente diretamente através do sinal de R_I. Além disso, presume-se que os transientes podem sobrepor-se uns aos outros durante a formação simultânea de dois ou mais processos de corrosão, dando origem a vários picos que devem ser considerados como transientes diversos. No processo de decomposição do sinal, além dos níveis de detalhes, d_1–d_8, também é gerado o sinal de aproximação a_8. Sabe-se que a distribuição de energia em relação aos coeficientes dos níveis d_1–d_8 refletem principalmente as informações sobre os processos de iniciação ou desenvolvimento de corrosão e que o sinal a_8 está relacionado com oscilações de frequência muito baixa (<10 mHz) ou tendência da corrente contínua (dc), gerada entre os eletrodos ET_1 e ET_2[9]. Consequentemente, como esta corrente gerada não tem relação direta com os processos corrosivos de interesse, a energia do sinal a_8 será desconsiderada na análise. A tabela 2 mostra a frequência média do sinal contida em cada nível de decomposição e o período médio, ou seja, o tempo médio de duração do transiente contido no sinal para os processos de decomposição efetuados neste trabalho.

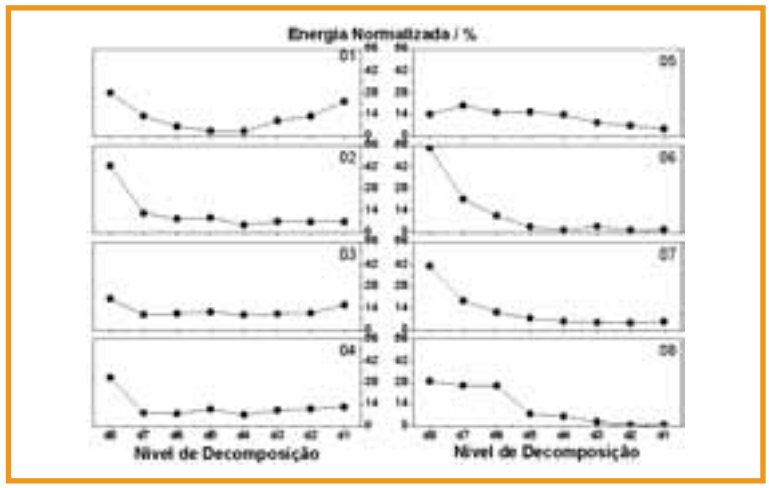


Figura 3 – Diagramas de distribuição de energia obtidos pela análise de ondaletas do ruído de corrente do sistema aço/petróleo após 48 horas

Uma vez que o sistema aço/petróleo demora a se aproximar do estado estacionário, foram aguardadas 48 horas para coletar os sinais de ruído eletroquímico. Na figura 2, são apresentados os sinais de R_I para experimentos do planejamento fatorial.

A partir de uma análise visual é possível apenas constatar, pela escala de corrente, que para as amostras de petróleo contendo menor teor de água do mar (experimentos 1 a 4) a intensidade do R_I de corrosão é menor do que para as amostras com maior teor de água (experimentos 5 a 8). Portanto, para uma análise mais aprofundada destes sinais foi realizado o processo de transformada de ondaletas em cada um dos oito sinais de R_I. Esses sinais são compostos de distintos tipos de eventos, que podem ser classificados de acordo com suas escalas de frequência, ou seja, constantes de tempo, *t*. Nesta decomposição, eventos com *t* caracteristicamente pequenos são representados pelos coeficientes contidos

Tabela 2 – Frequência e período médios para cada nível de decomposição por transformada de ondaletas dos sinais de ruído eletroquímico

	sinal	*d1*	*d2*	*d3*	*d4*	*d5*	*d6*	*d7*	*d8*
Freq. (Hz)	6,024	3,012	1,506	0,753	0,377	0,188	0,094	0,047	0,024
Período (s)	0,17	0,33	0,66	1,33	2,66	5,31	10,62	21,25	42,50

nos níveis de escala fina, d_1–d_4, enquanto que os eventos com maiores *t* são representados pelos coeficientes contidos nos níveis de escala larga, d_5–d_8. Uma vez que o processo de decomposição dos sinais de ruído é apenas uma etapa matemática para possibilitar a classificação e quantificação dos processos corrosivos que ocorrem no sistema, não serão apresentados neste trabalho os diagramas de decomposição para os experimentos. A forma mais comum de representar e interpretar os resultados obtidos da transformada de ondaletas neste tipo de aplicação é através da estimativa da contribuição energética de cada nível de decomposição em relação ao sinal original. Esse tipo de análise está bem descrito nos trabalhos de Abale e col.[4]. A representação gráfica das parcelas da energia relativa acumulada em cada nível de decomposição é denominada diagrama de distribuição de energia (EDP). A figura 3 mostra esse diagrama usado para qualificar e quantificar o tipo de corrosão em cada sistema, no qual é efetuada uma análise das parcelas da energia relativa acumulada. Nesse diagrama, as energias dos níveis de d_1 a d_4 estão relacionadas a eventos de corrosão com *t* pequenas ($t < 2,6$ s), ou seja, processos de corrosão generalizada, enquanto as energias dos níveis de d_5 a d_8 aos eventos de corrosão localizada ($t > 2,6$ s)[4].

A partir da análise da distribuição de energia contida em cada nível, observa-se que para os experimentos 5 a 8 (maior teor de água) há uma tendência de corrosão localizada (maior acúmulo de energia nos níveis d_5–d_8). Uma possível justificativa para isto é a maior concentração de íons Cl^- presentes na fase aquosa do petróleo, o que leva à formação de pites no aço. A presença desse tipo de íon pode acelerar a dissolução da liga metálica e também estabilizar a dissolução de regiões energeticamente favoráveis, como por exemplo, as inclusões de MnS e os contornos de grãos, causando portanto a corrosão localizada[10]. De modo geral, para interpretar o efeito que as três variáveis corrosivas utilizadas no planejamento fatorial (H_2O_{mar}, HNaf e Na_2S) têm nesses processos de corrosão, são apresentados na figura 4 uma análise quimiométrica dos experimentos através do gráfico normal dos efeitos para o segundo dia de imersão referente às energias dos processos de corrosão generalizada. Neste gráfico os efeitos que mais se distanciam do valor zero são os que apresentam maior significância. Quando o valor estiver na extremidade negativa, as variáveis envolvidas contribuirão pouco para desenvolver corrosão generalizada, mas muito para o processo de corrosão localizada. Já para os valores da extremidade positiva ocorre o inverso. O quadro destacado na figura 4 mostra os pesos de cada variável estudada (tabela 1), e de suas interações entre duas variáveis (1-2, 2-3 e 1-3) e entre três variáveis (1-2-3).

Através do gráfico dos efeitos, observa-se que para o segundo dia de imersão a água do mar apresenta maior tendência de gerar corrosão por pite, como já esperado, e as espécies derivadas de sulfeto também tendem a gerar processos de corrosão localizada, provavelmente nas regiões de inclusões e contorno de grãos, as quais são mais susceptíveis ao ataque durante os primeiros dias de imersão do aço. A interação entre as espécies naftênicas e sulfetos (2-3) contribuem para o processo de corrosão generalizada, e isso pode ser explicado pela capacidade que al-

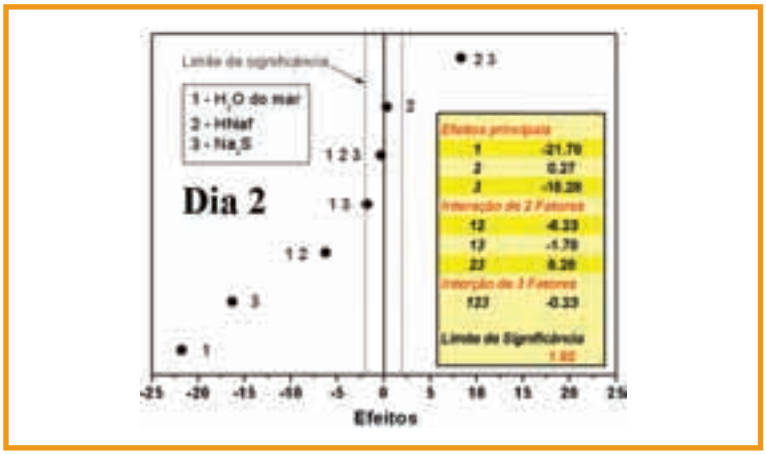


Figura 4 – Gráfico normal dos valores dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 no estudo das contribuições energéticas dos diferentes tipos de corrosão

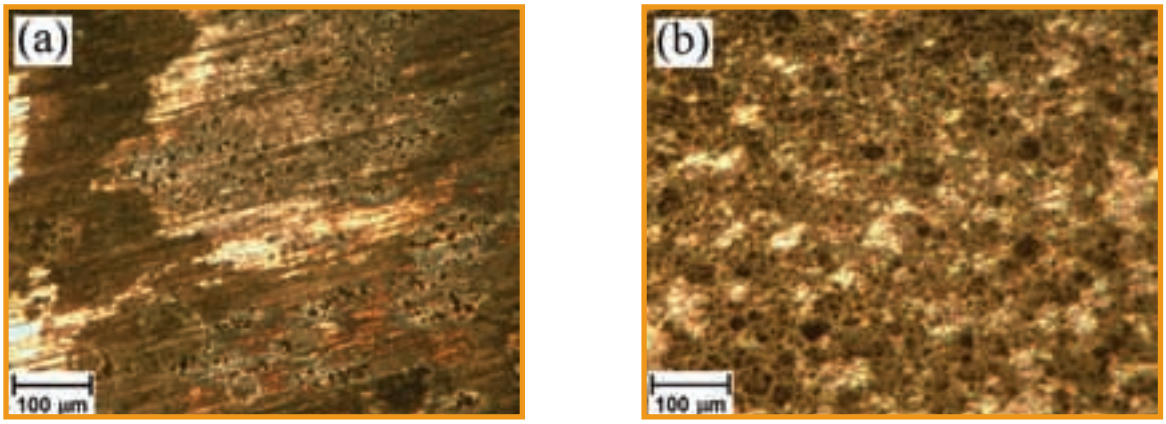


Figura 5 – Micrografias ópticas do aço AISI 1020 após seis meses de imersão em petróleo: a) 0,5 % H_2O; 500 ppm HNaf; 1000 ppm Na_2S e b) 4,0 % H_2O; 3000 ppm HNaf; 1000 ppm Na_2S

guns ácidos orgânicos têm de redissolver o filme de FeS formado sobre a superfície do aço. De modo geral, pode-se dizer que dentre os fatores principais observa-se que os processos de corrosão generalizada tendem a ocorrer quando os teores de água (1) e sulfeto (3) são menores, enquanto a corrosão localizada ocorre quando eles são maiores. Para corroborar os resultados obtidos pela análise de ruído eletroquímico, foram obtidas imagens de microscopia óptica dos eletrodos de aço após seis meses imersos nos meios estudados. Em todos os casos foi possível verificar a presença de pequenos alvéolos ou pites, justificando, portanto, a maior contribuição energética dos processos de corrosão localizada para todos os experimentos. Na figura 5 são mostradas as micrografias dos experimentos 2 e 8. No primeiro caso pode-se observar claramente a existência dos dois tipos de corrosão, com a contribuição de cerca de 26 % e 74 % de corrosão generalizada e localizada, respectivamente. No segundo caso, experimento 6, fica mais evidente a formação do tipo de corrosão localizada, cerca de 89 %.

Este tipo de análise demonstra a possibilidade de detectar os diferentes processos de corrosão codificados em um sinal complexo, tal como no presente caso. Além disso, foi possível avaliar o peso relativo dos dois processos que ocorrem ao mesmo tempo. Consequentemente, o tratamento de sinais deste tipo de sistema pode ser de grande aplicação no monitoramento de corrosão na indústria de petróleo.

Conclusão

Através das medidas de ruído eletroquímico foi observado que as emulsões com maior concentração de água, 4,0 % geraram sinais de corrente com maior intensidade de ruído indicando maior atividade corrosiva do aço. Pela análise dos diagramas de energia gerados a partir da análise do sinal de ruído de corrente com a transformada de ondaletas, foi observado que há um aumento na formação de corrosão localizada por pites quando os níveis de concentração de água e Na_2S são de 4,0 % e 1000 ppm, respectivamente. A presença de ácido naftênico no petróleo contribui para um aumento nos processos de corrosão generalizada apresentando uma interação com o Na_2S. A metodologia aqui utilizada mostrou-se eficaz na identificação e quantificação dos diferentes tipos de corrosão gerados por petróleo em aço AISI 1020.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq

Referências bibliográficas

1. D. LOPEZ, T. PEREZ, S. SIMISON, *Materials & Design*. 24 (2003) 561–575.
2. H.P. HACK, P.J. MORAN, J.R. SCULLY, ASTM STP 1056, 1990.
3. J. L. DAWSON, ASTM STP 1277, 1999.
4. A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F. BOTANA, M. MARCOS, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 4805–4816.
5. J. LYMAN, R.H. FLEMING, *Journal of Marine Research*. 3 (1940) 134.
6. Y. CHENG, *Corrosion Science*. 41 (1999) 1245-1256.
7. L. ORGAN, J.R. SCULLY, A.S. MIKHAILOV, J. L. HUDSON, *Electrochimica Acta*. 51 (2005) 225–241.
8. G. BERTHOMÉ, B. MALKI, B. BAROUX, *Corrosion Science*. 48 (2006) 2432–2441.
9. F. CAO, Z. ZHANG, J. SU, Y. SHI, J. ZHANG, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 1359–1364.
10. J. STEWART, D.E. WILLIAMS, *Corrosion Science*. 37 (1992) 457.

Emerson C. Rios

Doutor em Físico-química pela UFSCar, Mestre em Físico-química e graduado (Bacharelado e Licenciatura) em Química pela UFPR. Pós-Doutorando no Laboratório Interdisciplinar de

Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar.
Contato: emersoncostarios@yahoo.com.br

Alexsandro M. Zimer
Bacharel em Química pela UFPR (2002), mestre (2005) e doutor (2009) em Físico-Química pela UFSCar. Pós-Doutorando no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar.

Paulo C. M. Dias
Graduando em Química na UFSCar.

Marcos B. J. Freitas
Bolsista de Podutividade em Pesquisa do CNPq PQ-2 - 2011-2014. Graduado em Química pela UFSCar (1987), mestre em Química pela UFSCar (1991) e doutor em Química pela UFSCar (1998). Professor no Depto. de Física e Química da UFES e Pesquisador no LabPetro da UFES.

Eustáquio V. C. Castro
Licenciado em Química pela UFU (1985), Mestre em Química pela UFMG (1989), Doutor em Química (Físico-Química) pela USP (1996) e Pós-Doutor pela UFMG (2003). Professor Associado da UFES no Depto. de Química e Pesquisador no LabPetro da UFES.

Lucia H. Mascaro
Graduada em Química pela UFSCar (1984), mestre em Química pela UFSCar (1988) e doutora em Química pela UFSCar (1992). Professora no Depto. de Química da UFSCar e Pesquisadora no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar.

Ernesto C. Pereira
Bacharel em Química pela UFSCar (1987), Mestre em Química pela UFSCar (1990) e Doutor em Química pela UFSCar (1994). Professor no Depto. de Química da UFSCar e Pesquisador no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar.

C K Leica

MICROSCÓPIOS, ESTEREOSMICROSCÓPIOS E EQUIPAMENTOS ÓTICOS

A **C.K. Comércio e Representação Ltda.** representa o **Grupo Leica Microsystems**, oferecendo uma completa linha de equipamentos óticos de última geração:

Microscópios para análise e equipamentos para preparação de amostras nas áreas de ciência dos materiais, tais como: metalografia, análise de águas, fluidos, efluentes e lodos ativados, petrologia e geologia, alimentos, filmes, plásticos, polímeros, têxteis e outros.

Estereomicroscópios para todas as necessidades, aliado à sua ótima performance e ótica.

Todas as possibilidades de acessórios, tais como: platinas de aquecimento, segundo observador, sistemas de câmera de tv digitais e softwares para medição e documentação das imagens.

CK COMÉRCIO E REPRESENTAÇÃO

Representante exclusivo para o Brasil da Leica Microsystems Gmbh

Tel: (11) 5188-0000 e (11) 5182-7588

www.ckltda.com.br – ckltda@ckltda.com.br

ITALLUX SOLAR 456

PROTEÇÃO CATÓDICA

O sistema de proteção catódica alimentado por foto-célula: ITALLUX SOLAR 456, possui as mesmas funções de um retificador de corrente, porém com a vantagem de manter este sistema de proteção totalmente independente da rede elétrica, muitas vezes não disponível no local de implantação dos retificadores, diminuindo os custos envolvidos com este tipo de alimentação. Controla o potencial da tubulação através de um sistema automático por meio de um eletrodo de referência, dispõe ainda entre outros recursos: horímetro para registro de horas em que o potencial encontra-se abaixo do valor mínimo de -0,85; Saída RS232 e possui também condições de proteção por até 20 km de dutos variando em função do diâmetro.

FABRICAMOS TAMBÉM:
- RETIFICADORES DO TIPO AUTOMÁTICO, MANUAL E DIGITAL
- DRENAGEM

ITALLUX

Tel/Fax: (11) 2083-5188
Av. Carlos Liviero, 791 - V. Liviero - Cep 04186-100 - São Paulo - SP
www.itallux.com.br

Vergalhão *galvanizado* por imersão a quente

Hot-dip galvanized rebar

Por Paulo Silva Sobrinho

Introdução

O artigo apresenta os problemas da corrosão do vergalhão no concreto armado que muitas vezes somente se revelam quando a estrutura está bastante comprometida. Apresenta a Galvanização por Imersão a Quente como a solução mais eficiente na proteção contra a corrosão de vergalhão, a exemplo do que já acontece há mais de 50 anos nos Estados Unidos e Europa, com respectivos cases e o mais recente aqui no Brasil, além de outras aplicações de galvanização.

Introduction

The article presents the problems of the corrosion of the rebar in the armed concrete that many times only show when the structure sufficiently is compromised. Presents the Hot-dip galvanizing as the solution most efficient in the protection against the rebar corrosion, the example of what already it happens more than has 50 years in the United States and Europe, respective cases and most recent here in Brazil, beyond other applications of galvanization.

O problema da corrosão nos vergalhões

Por mais de 50 anos, os revestimentos de zinco obtidos através de galvanização por imersão a quente têm sido usados ao redor do mundo para proteger os vergalhões da corrosão, de modo econômico e eficaz.

O concreto é um material poroso constituído de pequenos poros e capilares, através dos quais os elementos corrosivos como a água, os íons de cloreto, o oxigênio, o dióxido de carbono e outros gases se infiltram na matriz de concreto, eventualmente atingindo os vergalhões. Para cada mistura de concreto, em alguns níveis críticos de elementos corrosivos, o aço despassiva-se e a corrosão se inicia. O concreto por si só exibe boa resistência de compactação, mas possui pouca resistência de tensão, geralmente cerca de um décimo da resistência de compactação. Quando o ferro se enferruja, os produtos resultantes da corrosão são 2-10 vezes mais volumosos do que o aço original, o que gera tensão que excede a capacidade de tensão do concreto ao seu redor, fazendo-o rachar e fragmentar-se. Após a rachadura ter ocorrido, a capacidade estrutural do elemento pode ser comprometida, podendo ser necessários reparos caros para ampliar sua vida útil.

Como prevenir a corrosão dos vergalhões

Uma linha de defesa importante é proteger o próprio vergalhão por galvanização por imersão a quente. Os revestimentos obtidos através de galvanização por imersão a quente formam uma barreira constituída de camadas intermediárias de ferro-zinco e zinco metálico ao redor do aço, que isola a superfície do aço do concreto ao redor. Os vergalhões galvanizados oferecem muitas vantagens sobre os vergalhões convencionais sem proteção, incluindo:

- O zinco possui limite de concentração de cloreto mais alto para corrosão que o aço descoberto. Isso retarda significativamente o início da corrosão, a partir da infiltração de cloretos, na superfície dos vergalhões galvanizados.
- A velocidade de corrosão do zinco no concreto é menor que a do aço, e os produtos de corrosão que o zinco forma não provocam tensões internas tão prejudiciais como as que o aço produz, quando sofre corrosão dentro do concreto.
- Os revestimentos de zinco proporcionam uma proteção de sacrifício ao aço, o que significa que se ocorrer alguma imperfeição ou rachadura no revestimento expondo o aço, a corrosão se concentrará preferencialmente na camada e zinco circundante, proporcionando assim uma proteção eletroquímica ao aço exposto. Desta forma, o revestimento galvanizado não pode ser debilitado pelos produtos resultantes da corrosão do ferro, como ocorre no caso de outros revestimentos tipo barreira, por exemplo, o epóxi.
- A maior resistência à corrosão dos vergalhões galvanizados permite uma maior tolerância à diversidade e aplicações do concreto.
- O revestimento de zinco fornece proteção contra a corrosão dos vergalhões antes de serem embutidos no concreto.

Essas características dos vergalhões galvanizados reduzem sensivelmente o risco de que sejam afetados pela corrosão, que é a responsável pelo aparecimento de manchas de óxido, de rachaduras e de fragmentação do concreto. O uso de vergalhões galvanizados prolonga os intervalos de

manutenção das estruturas de concreto e reduz substancialmente o custo de manutenção como um todo.

Vergalhões galvanizados por imersão a quente

De uma forma geral, os vergalhões galvanizados podem ser tratados do mesmo modo que os vergalhões sem revestimento e não exigem precauções especiais para proteger o revestimento durante o manuseio, transporte e instalação na obra. Assim mesmo, a aderência dos vergalhões galvanizados ao concreto não é menor do que a dos vergalhões sem revestimento; e em muitos casos é ainda melhor. Isso permite utilizar as mesmas especificações de projeto no concreto armado (tamanho das barras, comprimentos das sobreposições, etc.), que se aplicam no caso dos vergalhões sem proteção.

Aplicações do vergalhão galvanizado

O uso dos vergalhões galvanizados e outros acessórios (incluindo parafusos, amarras, âncoras, barras de segurança e tubulações) está amplamente generalizado em diversas estruturas e elementos de concreto reforçado. Algumas das aplicações em que a galvanização das estruturas leva a uma decisão de engenharia rentável são as seguintes:

- infra-estrutura de transporte, incluindo pisos de pontes, pavimentos de estradas e barreiras de segurança;
- os elementos de proteção pré-moldados leves para fachadas e outros elementos arquitetônicos de construção;
- vigas e pilares exteriores e forjados, expostos às intempéries;
- construções pré-fabricadas incluindo elementos tais como módulos de cozinhas e banheiros e barracões móveis;
- elementos submersos ou enterrados sujeitos aos efeitos da água subterrânea e às flutuações das marés;
- estruturas costeiras e marítimas;
- estruturas de alto risco instaladas em ambientes agressivos.

Fotos: International Zinc Association

Figura 1 – Efeito da corrosão nas armaduras de aço

Existem muitos exemplos ao redor do mundo onde os vergalhões galvanizados têm sido usados com sucesso em diversos tipos de edificações, estruturas e construções de concreto reforçado, incluindo:

- pisos e pavimentos de pontes em concreto reforçado;
- torres de resfriamento e chaminés;
- armazéns para armazenagem de carvão;
- revestimentos de túneis, tanques e instalações para armazenagem de água;
- cais, quebra-mares e plataformas marítimas;
- marinas e ancoradouros flutuantes;
- diques e balaustradas costeiras;
- fabricas de papel, plantas de saneamento e tratamento de águas residuais;
- instalações industriais e plantas de produtos químicos;
- equipamentos, fixações para auto-estradas e barreiras de proteção;
- postes e torres de transmissão de energia feitos em concreto.

Alguns exemplos de países que possuem estruturas importantes utilizando o vergalhão galvanizado são: Austrália, Nova Zelândia, índia, Japão, Estados Unidos, Canadá, Londres, Itália, Holanda.

A experiência das Bermudas

A experiência prática e as pesquisas durante muitos anos demonstram claramente as vantagens da galvanização para a proteção anticorrosão do reforço em aço em muitos tipos de ambientes, incluindo situações de exposição a uma alta concentração de cloreto. A Galvanização tem demonstrado retardar o iní -

Figura 2 – Vergalhões galvanizados no canteiro de obras

Figura 3 – Canais de resfriamento para água do mar(a), túnel ferroviário(b), barreiras de segurança(c) e túnel(d)

cio da corrosão nas armaduras de aço e reduz o risco de danos físicos nas estruturas de concreto, causados por delaminação, rachaduras e fragmentação.

Desempenho similar dos vergalhões galvanizados foi obtido nas Ilhas Bermudas, o que confirma a durabilidade a longo prazo do concreto armado com vergalhões galvanizados, em ambientes marítimos. Há mais de 50 anos, todos os cais, quebra-mares, pisos de pontes, subestruturas e outras infra-estruturas nas Bermudas são regularmente construídos com vergalhões galvanizados. Em 1995, uma inspeção com a retirada de material do interior da Ponte *Longbird*, que na ocasião tinha 42 anos, revelou que os vergalhões galvanizados ainda tinham a espessura do revestimento de zinco muito além dos valores da nova especificação para revestimento galvanizado por imersão a quente, mesmo com níveis de cloreto no concreto entre 3 a 9 libras/jarda cúbica (1 a 4 kg/m^3). Além disso, um exame detalhado das amostras do concreto dessas estruturas revelou que os produtos resultantes da corrosão do zinco migraram para uma distância considerável (cerca de 0,4 mm), a partir da interface zinco/concreto, para o interior da matriz do concreto circundante, sem produzir nenhum efeito visível no concreto. Os estudos demonstram que em concreto de boa qualidade e que esteja bem compactado, bem conservado e com uma espessura adequada de recobrimento, os vergalhões galvanizados se conservam por períodos mais longos e são um método econômico de proteção à corrosão. Em concretos de má qualidade, particularmente aqueles que contêm uma elevada proporção de água/cimento e um recobrimento deficiente sobre a armadura, a galvanização retardará o aparecimento da corrosão do reforço provocada pela presença de cloreto, mas seus efeitos são mais limitados.

Como o zinco protege o vergalhão no concreto

A proteção contra corrosão oferecida pela galvanização aos vergalhões do concreto armado deve-se a uma combinação de

Figura 4 – Pier no Royal Bermuda Yacht Club(a) e Central de energia de Tynes Bay Bermudas(b)

vários efeitos benéficos. De primordial importância é o limite de cloretos que determina o início da corrosão, que é substancialmente mais alto (2-4 vezes) no caso do aço galvanizado, em comparação ao aço sem revestimento. Além disso, o zinco tem um limite de pH de passivação muito maior do que o aço, o que faz com que o vergalhão galvanizado resista melhor aos efeitos da redução do pH produzidos pela carbonatação, à medida que o concreto envelhece. Mesmo quando se inicia a corrosão do revestimento de zinco, sua velocidade de corrosão é consideravelmente menor do que a do aço não revestido.

Por que o vergalhão galvanizado mantém a integridade do concreto

Os produtos resultantes da corrosão do zinco são compostos minerais mais pulverulentos e menos volumosos do que os da corrosão do ferro e são capazes de migrar da superfície do vergalhão galvanizado para a matriz do concreto adjacente. Por isso, a corrosão do revestimento de zinco provoca muito poucas rupturas físicas no concreto ao seu redor.

Também há evidências que sugerem que a difusão dos produtos resultantes da corrosão do zinco ajuda a preencher os espaços porosos na interface concreto/vergalhão, tornando essa área menos permeável e ajudando a reduzir o transporte de substâncias agressivas (como os cloretos) através desta interface, que dá acesso ao revestimento de zinco. As reações entre o zinco e o concreto e a difusão dos produtos de corrosão resultantes também explicam porque os vergalhões galvanizados têm uma aderência tão boa ao concreto.

Reação inicial do zinco no concreto fresco

Quando o zinco reage com o concreto úmido, ocorre a formação de hidroxizincato de cálcio, acompanhado pela evolução do hidrogênio. Este produto da corrosão é insolúvel e protege a camada de zinco subjacente (sempre e quando o pH da mistura de concreto circundante esteja abaixo de 13,3). As pesquisas têm provado que durante este período de reação inicial e até que a passivação do revestimento e o endurecimento do concreto ocorram, parte da camada de zinco puro do revestimento é dissolvida.

Entretanto, esta reação inicial cessa quando ocorre o endurecimento do concreto e há a formação da camada de hidroxizincato. As análises dos vergalhões galvanizados, recolhidos de estruturas em campo, indicam que o revestimento permanece neste estado de passivação por períodos de tempo mais longos, mesmo estando expostos aos altos níveis de cloreto do concreto circundante.

No caso de concreto com pH elevado ou quando se espera a presença de uma certa concentração residual de cloretos, a superfície do zinco pode ser passivada, usando-se vários pós-tratamentos comerciais, com o intuito de protegê-la contra a evolução excessiva de hidrogênio, o que pode, em casos mais extremos, reduzir a força de aderência dos vergalhões. Quando o concreto se encontra em condições normais, as pesquisas têm demonstrado que não existe nenhuma diferença estatística na força de aderência do vergalhão galvanizado, tanto no caso de ter sido passivado como no caso de não ter sido.

Fonte: Porto Maravilha/RJ

Figura 5 – Passarela entre o Museu de Arte do Rio e a Escola do Olhar

Figura 6 – Obras para instalação da cobertura fluida do MAR – Foto de Clarice Tenório Barretto

Figura 7 – Perspectiva do mirante-restaurante

Aspectos econômicos dos vergalhões galvanizados

A galvanização por imersão a quente é um investimento pequeno, mas muito importante. É usada exaustivamente em todo o mundo, todos os anos, para proteger milhões de toneladas de aço contra a corrosão. A galvanização por imersão a quente é, portanto, um serviço amplamente disponível, com um custo muito competitivo em relação a outros sistemas de proteção dos vergalhões de aço. Quando comparado ao custo total da construção ou da edificação, e aos enormes custos potenciais associados à manutenção prematura do concreto danificado ou falhas da estrutura, o custo adicional pago pelo vergalhão qalvanizado é muito pequeno e plenamente justificado.

Neste ano de 2012, está sendo construído o novo prédio do MAR – Museu de Arte do Rio de Janeiro, utilizando-se mais de 80 toneladas de vergalhão galvanizado para o concreto armado e 37 colunas em aço galvanizado, para sustentação da laje que simula uma marola. Vide fotos acima. As últimas fotos mostram as peças galvanizadas ainda no Galvanizador.

Referências bibliográficas

1. Vergalhão galvanizado por imersão a quente – um investimento concreto. International Zinc Association IZA

Engº Paulo Silva Sobrinho
Coordenador Técnico do ICZ – Instituto de Metais Não Ferrosos

Contato com o autor:
paulo.sobrinho@icz.org.br

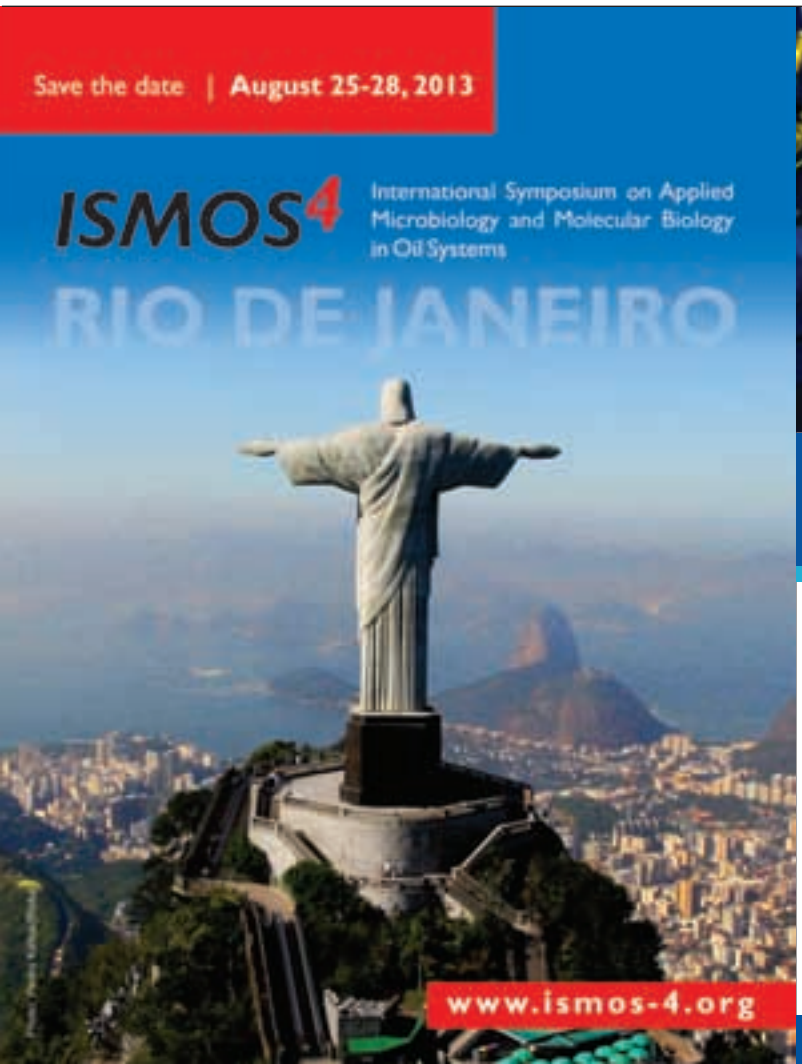
Calendário 2012 – De Setembro a Dezembro

Cursos	horas	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
Pintura Industrial							
Inspetor de Pintura Industrial N1 / RJ	88			10 a 21	15 a 26	26/11 a 7/12	
Inspetor de Pintura Industrial N1 / SP	88					26/11 a 7/12	
Insp. de Pint. Industrial N1 / Recife / PE							3 a 14
Inspetor de Pintura Industrial / RJ [1]				15			
Curso Intensivo – Inspetor N1	40			10 a 14			10 a 14
Corrosão							
Corrosão e Inibidores [2]	24				a definir		
Proteção Catódica							
Profissionais de Proteção Catódica / RJ	80			24/9 a 5/10			

[1] Revisão de Aulas Práticas
[2] Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (IBP)

Mais informações:
cursos@abraco.org.br
eventos@abraco.org.br

Atenção:
As datas estão sujeitas a alterações



Soluções em **revestimentos** contra desgaste por **abrasão** e **corrosão**

A **Portcrom** vem investindo continuamente em processos com alta tecnologia, tais como **Cromo Duro** com banhos aditivados, **Aspersão Térmica Flame Spray**, **Arc Spray**, **Plasma Spray** e o mais moderno processo **HVOF WokaJet 440 Evolink**, único na América Latina com recursos para total controle dos parâmetros de aplicação de **Carbonetos de alta dureza e densidade**.

Além disso, oferecemos **logística e pessoal qualificado para obras em campo** para aplicação de **revestimentos com Zinco e Alumínio** para proteção contra corrosão para **durabilidade superior a 20 anos**.

Tel.: +55 11 4161 8840
revestimento@portcrom.com.br

portcrom
REVESTIMENTO INDUSTRIAL

www.portcrom.com.br

Corrosão por pite em *água do mar* em novas classes de aços inoxidáveis

Pitting corrosion in sea water in the new grades of stainless steels

Por César Augusto Duarte Rodrigues

Germano Tremiliosi Filho

Introdução

O comportamento da corrosão por pite em três classes de aços inoxidáveis foi estudado por polarização anódica em água do mar. Os resultados mostram um alto desempenho na resistência à corrosão por pite nos aços superaustenítico (SASS), superduplex (SDSS) e supermartensítico microligado com Nb (SMSS + Nb), com valor para o potencial de pite de 0,96 V vs SCE e densidade de corrente de corrosão de 1,2 x 10^{-7} A.cm^{-2}, em cada caso. O aço supermartensítico microligado com Ti (SMSS + Ti) apresenta um potencial de pite de 0,41 V vs SCE e uma densidade de corrente de corrosão de 1,3 x 10^{-7} A.cm^{-2}.

Introduction

The pitting corrosion behavior of three classes of stainless steels was studied by anodic polarization in natural sea water. The results revealed a high performance to corrosion resistance, superaustenitic (SASS), superduplex (SDSS) and supermartensitic micro alloyed with Nb (SMSS+Nb), exhibits a pitting potential value of 0.96 V vs. SCE and a corrosion density current of ca. 1.2 x 10^{-7} A cm^{-2}, for each steel. The supermartensitic micro alloyed with Ti (SMSS+Ti) shows a pitting potential of 0.41 V vs. SCE, and a corrosion density current of 1.3 x 10^{-7} A cm^{-2}.

A classe denominada aços inoxidáveis superaustenítico (*superaustenitic stainless steels*, SASS), superduplex (SDSS) e supermartensitico (SMSS) apresentam melhores valores de propriedades mecânicas, soldabilidade e resistência à corrosão quando comparado aos aços inoxidáveis convencionais, austeníticos, duplex e martensíticos. Estes aços são bastante utilizados na indústria de petróleo *onshore* e *offshore*, gás, produtos químicos, tanques de produtos químicos, petroleiros, indústria de celulose e papel, equipamentos de controle de poluição, além de possível aplicação em dutos na exploração de petróleo em águas profundas e pré-sal[1-4]. As três classes dos aços possuem sua composição química nominal baseada no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, variando significativamente as quantidades destes elementos para cada classe. O aço SASS contém altas quantidades (% peso) de cromo, níquel e molibdênio (18-30 % Cr, 17-30 % Ni e 3-7 % Mo), baixas quantidades de nitrogênio, carbono, fósforo e enxofre (0,2-0,9 % N, 0,03 % ≥ C, 0,005 % ≥ P e S), o que resulta em um teor de ferro próximo ou superior a 50 %[5-7]. O aço SDSS contém altas quantidades de cromo, níquel e molibdênio (22-30 % Cr, 2-7 % Ni, 3-5 % Mo) e baixos teores de nitrogênio, carbono, fósforo e enxofre (0,3 % N, 0,02 % ≥ C, 0,005 % ≥ P e S), resultando em um aço em torno de 50 % de fase austenita e ferrita[8, 9]. Uma ligeira modificação da porcentagem da ferrita ou austenita é atribuída à variação da composição química sem alterar significativamente as propriedades mecânicas e de corrosão.

O aço SMSS possui composições químicas de 11-13 % Cr, 4-6 % Ni, 0,5-2,5 % Mo, e baixos teores de carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre (0,02 % ≥ C, 0,003 ≥ % N, P e S)[10,11].

Este trabalho avalia a resistência à corrosão por pite em água do mar natural do SASS, SDSS e SMSS microligado com Nb ou Ti (SMSS + Nb ou SMSS + Ti) através da obtenção das curvas de polarização anódica e dos respectivos parâmetros de potencial de corrosão, potencial de pite e densidade de corrente de corrosão. Uma breve discussão sobre a resistência à corrosão baseada nos teores dos elementos de liga, através dos parâmetros MARC (*Measure of Alloying for Resistance to Corrosion*) e PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*).

Materiais e Métodos

Os quatro aços inoxidáveis SASS, SDSS, SMSS + Nb e SMSS + Ti aqui estudados, foram preparados e laminados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da Indústria Villares Metals S.A. A tabela 1, apresenta os valores das composições químicas obtidas por espectrometria de massa atômica, de acordo com as normas *Unified Numbering System* (UNS) e *American Society for Testing and Materials* (ASTM) *standards* (UNS-S32760, UNS-N08020 e ASTM-A 751). O aço SASS foi solubilizado a 1.150 °C por uma hora e o SDSS em 1220 °C por uma hora e ambos subsequentemente resfriados em água. Os aços SMSS + Nb e SMSS + Ti foram tratados a 1000 °C por 45 minutos e resfriados em água. Posteriormente o aço SMSS + Nb foi revenido em 570 °C por duas horas e o SMSS + Ti em

Tabela 1 – Composição química dos aços inoxidáveis SDSS, SASS, SMSS + Nb e SMSS + Ti (% em peso)

Aço	*C*	*Cr*	*Ni*	*Mo*	*Mn*	*Si*	*N*	*Nb*	*Ti*
SDSS	0,015	27,70	6,64	3,52	0,70	0,41	0,26	–	–
SASS	0,029	18,50	17,90	6,00	0,56	0,59	0,20	–	–
SMSS + Nb	0,019	12,50	5,36	2,10	0,31	0,21	0,001	0,20	–
SMSS + Ti	0,017	12,50	5,39	2,09	0,30	0,30	0,001	–	0,13

610 °C por duas horas, e ambos resfriados ao ar.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados por polarização anódica em água do mar natural, pH 8,0 (a água do mar natural foi coletada a 25 km da costa do litoral de Cabo Frio, RJ, Brasil) empregando um potenciostato Autolab VGST-402. As amostras foram pré-condicionadas mantendo-as por 15 minutos dentro do eletrólito, sem aplicação de potencial, para obter a estabilização no potencial de circuito aberto. Após este procedimento, iniciou-se o ensaio efetivo de corrosão, aplicando-se uma velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$. As caracterizações microestruturais antes e após os ensaios de corrosão dos materiais foram realizadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Resultados

As figuras 1(a-d) apresentam as microestruturas dos quarto aços. A figura 1 (a) mostra uma microestrutura austenítica típica com tamanho de grãos entre 100-200 µm do aço SASS. A figura 1(b) exibe a microestrutu - ra típica do aço SDSS com ilhas de austenita em uma matriz fer - rita (57 % de ferrita e 43 % de austenita). As figuras 1(c e d) mostram as microestruturas finas da martensita revenida com tamanho de grãos entre 10-20 µm para os aços SMSS + Nb e SMSS + Ti, respectivamente.

A resistência à corrosão por pite foi empiricamente calculada com base na contribuição dos teores dos elementos: cromo, molibdênio e nitrogênio. Normalmente é utilizado neste cálculo, o parâmetro (PREN), que resulta num valor indicativo que serve de comparação para os vários tipos de aços inoxidáveis. O valor PREN é determinado pela seguinte equação[12, 13]:

$$PREN_{20N} = (\%\ Cr) + 3{,}3 \times (\%\ Mo) + 20 \times (\%\ N) \quad (1)$$

Por outro lado, foi recentemente introduzido na literatura especializada, o valor do parâmetro (MARC), o qual é determinado pela seguinte equação introduzida por Speidel[14]:

$$MARC = [(\%\ Cr) + 3{,}3 \times (\%\ Mo) + 20 \times (\%\ N) + 20 \times (\%\ C)] - [0{,}5 \times (\%\ Mn) + 0{,}25 \times (\%\ Ni)] \quad (2)$$

A tabela 2 apresenta os valores calculados de PREN e MARC para os quatro aços aqui estudados. Altos valores de PREN e MARC são obtidos para os aços SASS e SDSS e estes diferem entre si em apenas 5 %, ao passo que comparados aos valores calculados para os aços SMSS + Nb e SMSS + Ti esta diferença aumenta para 55 %.

Por outro lado, para evitar corrosão, é importante que se obtenha uma microestrutura livre de defeitos e fases indesejáveis, mesmo aquelas formadas em tamanho nanométrico. Mori e Bauernfeind[13] apresentam um estudo de corrosão em água do mar artificial para diferentes composições do aço SASS, que mostra uma composição química similar ao aço aqui estudado, porém, sua microestrutura austenítica contém microprecipitados ricos em Cr e Mo. Atribui-se a esta fase uma baixa resistência à corrosão por pite (potencial de pite de 0,39 V). Para o SDSS, a sua microestrutura deve estar livre de fases do tipo Cr_2N, ε (Cu), sigma e Chi, que são pontos preferenciais de pite[15]. Assim, deve-se tomar cuidado na escolha dos parâmetros de tratamento térmico, para não produzir estas fases. Ainda para o aço SDSS é rele-

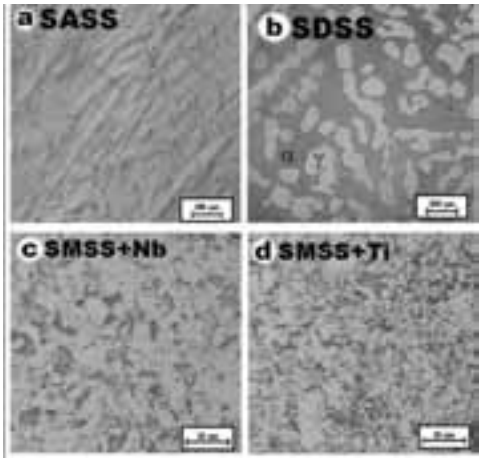


Figura 1 – Microestruturas dos aços inoxidáveis SASS (a), SDSS (b), SMSS + Nb (c) e SMSS + Ti (d)

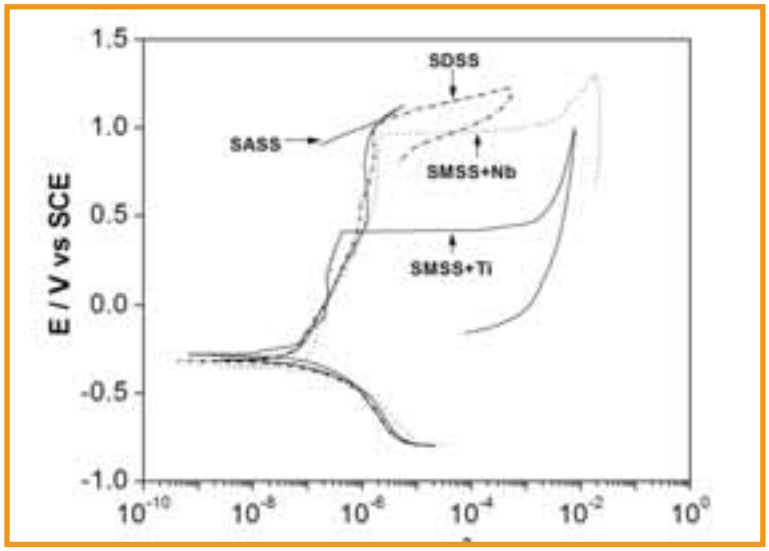


Figura 2 – Curvas de polarização dos aços inoxidáveis SASS, SDSS, SMSS + Nb e SMSS + Ti, em água do mar. Velocidade de varredura: 1 mV s^{-1}

vante notar a proporção da fase ferrita/austenita, segundo a norma pode estar dentro da faixa de 35-55 % de ferrita e de 45-65 % de austenita. Proporções com diferenças extremas geram aços de baixa resistência à corrosão, então, para um bom desempenho proporções de 50/50 % são desejáveis[16]. Os aços SMSS devem apresentar uma completa estrutura martensítica, portanto, livre das fases ferrita, *de Laves* e inter - metálicas, que são muito prejudicais a resistência à corrosão[17].

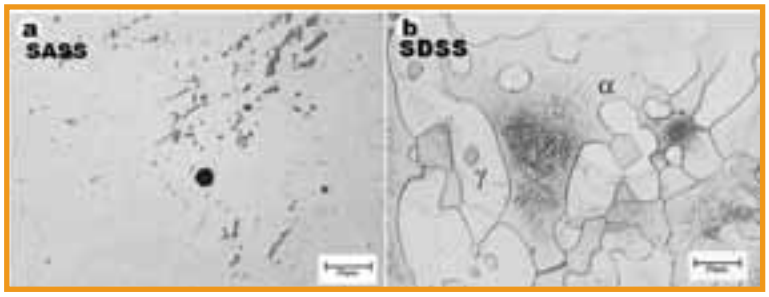


Figura 3 – Pites formados após ensaio de corrosão. (a) SASS e (b) SDSS

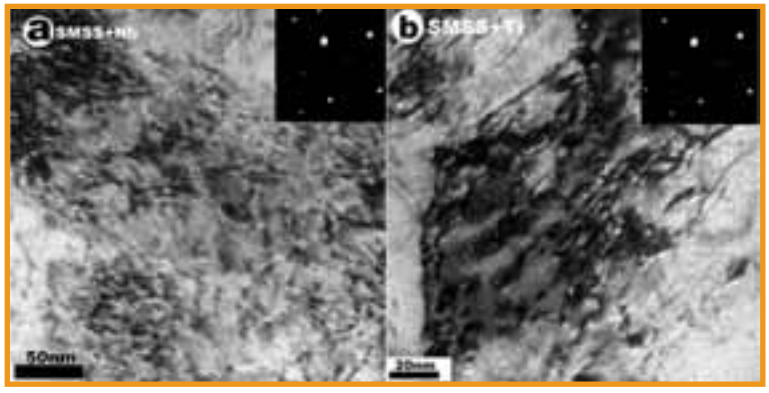


Figura 4 – Imagem MET do aço SMSS + Nb (a) imagem em campo claro, mostrando os carbonitretos de Nb(C, N) no contorno de grãos, o inserido corresponde ao padrão de difração de uma nanopartícula. Em (b) de forma similar, o SMSS + Ti mostra os carbonitretos de Ti(C, N) no contorno de grãos

A figura 2 mostra as curvas de polarização obtidas para os quatro aços estudados. A forma das curvas de polarização indica a ocorrência de diferentes processos na superfície do material. Até potenciais de 0,3 V, todos os materiais apresentam um comportamento similar, entretanto acima deste valor, começa-se a observar dissolução ativa para o SMSS + Ti. O aumento acentuado da corrente (região transpassiva) indica severa corrosão por pite e possivelmente formação de oxigênio molecular. Para os outros aços estudados, observa-se a formação de pites somente em potenciais acima de 0,9 V, indicando uma maior resistência à corrosão.

Das curvas de polarização foram extraídos os valores do potencial de pite (E_p), potencial de corrosão (E_c) e densidade de corrente de corrosão (I_c), que estão apresentados na tabela 3.

Valores muito próximos para os potenciais de corrosão (em torno de -0,32 V) e densidades de corrente de corrosão (em torno de 1,3 x 10^{-7} A.cm^{-2}) são observados por todos os aços estudados. Estes valores são esperados uma vez que, apesar de teores diferentes, os aços têm a mesma base na composição química do sistema Fe-Cr-Ni-Mo, que independe da diferença nos valores de PREN e MARC para cada um dos aços estudados.

Um valor em torno de 0,96 V para o potencial de pite para o SMSS + Nb é surpreendente e muito próximo ao valor obtido para os aços SDSS e SASS. Assim, as resistências de pite destes aços são praticamente as mesmas. A grande diferença de 55 % nos valores de PREN e MARC entre os aços SMSS e SASS /SDSS indica que apenas estes parâmetros não são por si confiá-

Tabela 2 – Valores de PREN e MARC calculados para os aços inoxidáveis SDSS, SASS, SMSS + Nb e SMSS + Ti

Aço	*PREN*	*MARC*
SDSS	44,5	42,8
SASS	42,3	38,1
SMSS+Nb	19,5	18,3
SMSS+Ti	19,5	18,3

Tabela 3 – Valores de potencia de corrosão (Ec), densidade de corrente de corrosão (Ic) e potencial de pite (Ep) obtidos para os aços inoxidáveis SDSS, SASS, SMSS + Nb e SMSS + Ti

Aço	*Ec (V/SCE)*	*Ic (A cm^{-2})*	*Ep (V/SCE)*
SDSS	-0,32	0,9 x 10^{-7}	0,99
SASS	-0,31	0,9 x 10^{-7}	0,94
SMSS + Nb	-0,35	1,5 x 10^{-7}	0,96
SMSS + Ti	-0,28	1,3 x 10^{-7}	0,41

veis para selecionar aços inoxidáveis de elevada resistência à corrosão. Por outro lado, o potencial de pite para SMSS + Ti é muito menos positivo do que aquele para o SMSS + Nb, apesar dos parâmetros PREN e MARC serem idênticos. O valor do potencial de pite para o SMSS + Ti é da ordem de 0,41 V, valor este dentro da faixa de potencial de pite (0,18 V – 0,25 V vs. SCE) esperada para SMSS sem microligantes[18]. A formação de pite foi observada para todas as amostras estudadas, após atingir o respectivo potencial de pite, como ilustrado na figura 3.

O aço SASS apresenta parte residual do filme de passivação formado antes de se atingir o potencial de formação de pites, estes se apresentam dispersos com tamanho de 20 µm e pouco profundos, ver pite mostrado na figura 3(a). O aço SDSS apresenta nucleação e crescimento de micropites (da ordem de 1 µm) que se formam preferencialmente na fase de ferrita, enquanto a fase austenita é apenas ligeiramente atacada, adicionalmente, a corrosão também é observada no contorno de grãos entre as fases austenita e ferrita, figura 3(b). Os aços SMSS + Nb e SMSS + Ti apresentam uma mistura de macro e micropites, entretanto, como o filme de passivação crescido sobre o aço SMSS + Nb se rompe em elevados potenciais, os pites que se formam apresentam-se profundos e com tamanho de 40-70 µm.

Uma explicação para o bom resultado da resistência à corrosão por pite do aço SMSS + Nb esta associada à contribuição do elemento de liga Nb em quantidade favorável (0,2 % Nb) para formação em maior quantidade de nanoparticulas de precipitados de carbonitretos de Nb (C, N) em torno de 10 nm localizadas nos contornos de grãos da austenita original, figura 4(a). As imagens apresentadas nas figuras 4(a e b) foram obtidas por MET em campo claro juntamente com os correspondentes padrões de difração das nanopartículas.

Da mesma forma também foi observado na amostra SMSS + Ti nanoparticulas de carbonitretos de Ti (C, N), figura 4(b), no entanto, encontradas mais esporadicamente e em menor quantidade. Outro fato que colabora é o trabalho realizado por Kestenback, H. J. e colaboradores[19], que mostra imagem de MET das nanoparticulas de precipitados de carbonitretos de Nb e Ti (C, N), e com correspondente padrão de difração similar.

Por outro lado, em um estudo de corrosão intergranular sob tensão do aço SMSS[20], os resultados das análises microestrutural (MEV) de formação de fases, sob diferentes tratamentos térmicos, mostram a formação de micropartículas de carbonitretos de Nb e Ti (C, N) em torno de 1 µm.

Teores de Ti acima de 0,15 % ou Nb > 2,0 % levam a formação de precipitados de fases intermetálicas ao invés de carbonitretos de Nb e Ti (C, N). Quantidade de Mo superior a 2,1 % leva à formação de fase *de Laves* (do tipo Fe_2Mo), indesejável por prejudicar as propriedades mecânicas e corrosão. Vodared e colaboradores[21] observaram no estudo de tratamento térmico de aço SMSS microligado com Ti, a formação de fase *de Laves* (Fe_2Mo) em contorno de grão com tamanho de 1µm e em grande quantidade, fato atribuído à elevada quantidade de Mo (2,4 % Mo).

Conclusões

1. Os aços SASS, SDSS e SMSS + Nb exibem valores de potencial de pite, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão similares. A alta resistência à corrosão por pite é atribuída à homogeneidade da microestrutura (livre de defeitos ou fases indesejáveis) e o benefício do balanço na composição química pelos elementos Cr, Ni e Mo.
2. A excelente resistência à corrosão por pite do aço SMSS + Nb é comparável a dos aços SASS e SDSS. Fato atribuído pela formação de grande quantidade de nanopartículas de carbonitretos de nióbio [Nb (C, N)] em contornos de grãos. Além disso, o SMSS + Nb apresenta um menor preço por conter 55 % menos elementos Cr, Ni e Mo.
3. O aço SMSS + Ti mostra um razoável desempenho à corrosão, dentro do esperado para este tipo material, e de acordo com os valores pré-calculados de MARC e PREN.

4. O PREN e MARC são fatores empíricos que podem ser uti - lizados com sucesso para aços com estruturas limpas (sem precipitados e/ou compostos intermetálicos). Especificamente, para o caso do aço SMSS + Nb, estes fatores não foram apreciáveis por causa dos efeitos complexos, tais como o sinergismo dos elementos de Nb, Cr, Ni e Mo que não foram levados em conta na construção da camada passiva que melhora a resistência à corrosão por pite.

Referências bibliográficas

1. N. Rajendran, S. Rajeswari, J. Mater. Sci. 31 (1996) p. 6615.
2. J. O. Nilsson, L. Karlsson, J. O. Andersson, *Mater. Sci. Tech*. 11 (1994), p. 276.
3. H. V. Winden, P. Toussaint, L. Coudreuse, in: *Proceedings of the Conference on Supermartensitic Stainless Steels,* Bruxelas, (2002), p. 9.
4. C. C. Wu, S. H. Wang, C. Y. Chen, J. R. Yang, P. K. Chiuc, J. Fangd, *Scripta Mater*. 56 (2007) p. 717.
5. A. Zambon, P. Ferro, F. Bonillo, *Mater. Sci*. Eng. A 424 (2006) p. 117.
6. S. Heino, B. Karlsson, *Acta Mater*. 49 (2001) p. 339.
7. S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, J. A. De Souza, J. M. Neto, M. R. Da Silva, J. *Alloy Compd*. v. 416 (2006) p.179.,
8. E. Angelini, B. De Benedetti, F. Rosalbino, *Corros. Sci*. 46 (2004) p. 1351.
9. C. A .D. Rodrigues, P. L. Di Lorenzo, A. Sokolowski, C. A. Barbosa, J. M. D. A. Rollo, *Mater. Sci. Eng*., A. 460 (2007) 149.
10. P. Toussaint, J. J. Dufrane, in: *Proceedings of the Conference on Supermartensitic Stainless Steels.* Bruxelas, (2002) p. 23.
11. R. Merello, F. J. Botana, J. Botella, M. V. Matres, M. Marcos, *Corros. Sci.* v.45 (2003) p.909.
12. B. Wallen, M. Liljas, P. Stenvall, *Mater. Des*. 13 (1992) p. 329.
13. G. Mori, D. Bauernfeind, *Mater. Corros.* 55 (2004) p. 164.
14. M. O. Speidel, in: 2nd *Stainless Steel World* 2001, Finland, v.13 (2001) p.102.
15. Y. Maehara, Y Ohmori, N. Fujino, T. Kunitake, *Mater. Sci*. 17 (1983) p. 541.
16. M. Martin, L. C. Casteletti, Mater. Charact. 55 (2005) p. 225.
17. E. Deleu, A. Dhooge, J. J. Dufrane, in: *Proceedings of the Conference on Supermartensitic Stainless Steels*, Bruxelas, (1999), p. 232.
18. V. Olden, C. Thaulow, R. Johnsen, *Mater. Des*. 29 (2008) p. 1934.
19. H. J. Kestenbach, S. S. Campos, E. V. Morales, *Mater. Sci. Technol*. v. 22 (2006) p. 615.
20. H. Kassam, *Intergranular Stress Corrosion Cracking of Supermartensitic Stainless Steels*, 114p. *Master of Engineering, School of Engineering Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, England,* 2008.
21. V. Vodared, M. Tvrdy, A. Korcak, Inzynieria Materialowa, v. 5 (2001) p. 939.

César Augusto Duarte Rodrigues
Graduado em Engenharia de Materiais, mestre e doutor (Ciência e Engenharia de Materiais) pela Universidade Federal de São Carlos. Pós-doutorado na Escola de Engenharia de São Carlos em Materiai e Université de Poitiers em Físico-Químico (França).
Pesquisador no grupo de eletroquímica do Departamento de Físico Química do Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo.

Germano Tremiliosi Filho
Graduado em Química pela Universidade Federal de São Carlos, mestre em Química (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo, doutor em Ciências Química (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo, livre-docente em Eletroquímica pela Universidade de São Paulo.
Pós-doutorado na University of Ottawa, Canadá, Visiting Professor na University of Illinois at Urbana-Champaign, USA. Professor titular da Universidade de São Paulo.

Contato: cesaraug@sc.usp.br e germano@iqsc.usp.br

Empresas *associadas* à ABRACO

A ABRACO espera estreitar ainda mais as parcerias com as empresas, para que os avanços tecnológicos e o estudo da corrosão sejam compartilhados com a comunidade técnico-empresarial do setor. Traga também sua empresa para nosso quadro de associadas.

ADVANCE TINTAS E VERNIZES LTDA.
www.advancetintas.com.br

AIR PRODUCTS BRASIL
www.airproducts.com

AKZO NOBEL LTDA - DIVISÃO COATINGS
www.akzonobel.com/international/

ALCLARE REVEST. E PINTURAS LTDA.
www.alclare.com.br

API SERVIÇOS ESPECIALIZADOS EM DUTOS LTDA.
apidutos@hotmail.com

AXSON – BS COATINGS
www.bs-coatings.com

BERNARDI LTDA.
joseroberto@pinturasbernardi.com.br

BLASPINT MANUTENÇÃO INDUSTRIAL LTDA.
www.blaspint.com.br

BLASPINT PINTURA INDUSTRIAL LTDA.
www.blaspintpintura.com.br

B BOSCH GALVANIZAÇÃO DO BRASIL LTDA.
www.bbosch.com.br

CBSI – COMP. BRAS. DE SERV. DE INFRAESTRUTURA
www.cbsiservicos.com.br

CEPEL - CENTRO PESQ. ENERGIA ELÉTRICA
www.cepel.br

CIA. METROPOLITANO S. PAULO - METRÔ
www.metro.sp.gov.br

COMÉRCIO E INDÚSTRIA REFIATE LTDA.
www.vpci.com.br

CONFAB TUBOS S/A
www.confab.com.br

C & Q CONSULTORIA E TREINAMENTO
www.ceqtreinamento.com.br

D. F. OYARZABAL
oyarza@hotmail.com

DETEN QUÍMICA S/A
www.deten.com.br

DUPONT DO BRASIL S/A
www.dupont.com.br

ELETRONUCLEAR S/A
www.eletronuclear.gov.br

EGD ENGENHARIA
www.egdengenharia.com.br

FIRST FISCHER PROTEÇÃO CATÓDICA
www.firstfischer.com.br

FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S/A
www.furnas.com.br

GAIATEC COM. E SERV. DE AUTOM. DO BRASIL LTDA.
www.gaiatecsistemas.com.br

G P NIQUEL DURO LTDA.
www.grupogp.com.br

HARCO DO BRASIL IMP. E EXP.
www.harcobrasil.com.br

HENKEL LTDA.
www.henkel.com.br

HITA COMÉRCIO E SERVIÇOS LTDA.
www.hita.com.br

IEC INSTALAÇÕES E ENGª DE CORROSÃO LTDA.
www.iecengenharia.com.br

INSTITUTO PRESBITERIANO MACKENZIE
www.mackenzie.com.br

INT – INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA
www.int.gov.br

ITAGUAÍ CONSTRUÇÕES NAVAIS – ICN
qualidade@icnavais.com

JOTUN BRASIL IMP. EXP. E IND. DE TINTAS LTDA.
www.jotun.com

JPI REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS
www.polyspray.com.br

MANGELS INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA.
www.mangels.com.br

MARIA A. C. PONCIANO – ME
www.gsimacae.com.br

MORKEN BRA. COM. E SERV. DE DUTOS E INST. LTDA.
www.morkenbrasil.com.br

MTT ASELCO AUTOMAÇÃO LTDA.
www.aselco.com.br

MUSTANG PLURON QUÍMICA LTDA.
www.mustangpluron.com

NALCO BRASIL LTDA.
www.nalco.com.br

NOF METAL COATINGS SOUTH AMERICA
www.nofmetalcoatings.com

NOVA COATING TECNOLOGIA, COM. SERV. LTDA.
www.novacoating.com.br

PERFORTEX IND. DE RECOB. DE SUPERF. LTDA.
www.perfortex.com.br

PETROBRAS S/A - CENPES
www.petrobras.com.br

PETROBRAS TRANSPORTES S/A - TRANSPETRO
www.transpetro.com.br

PINTURAS YPIRANGA
www.pinturasypiranga.com.br

PORTCROM INDUSTRIAL E COMERCIAL LTDA.
www.portcrom.com.br

PPG IND. DO BRASIL TINTAS E VERNIZES
www.ppgpmc.com.br

PPL MANUTENÇÃO E SERVIÇOS LTDA.
www.pplmanutencao.com.br

PRESSERV DO BRASIL LTDA.
www.presservbrasil.com.br

QUÍMICA INDUSTRIAL UNIÃO LTDA.
www.tintasjumbo.com.br

RENNER HERMANN S/A
www.rennercoatings.com

RESINAR MATERIAIS COMPOSTOS
www.resinar.com.br

REVESTIMENTOS E PINTURAS BERNARDI LTDA.
bernardi@pinturasbernardi.com.br

ROXAR DO BRASIL LTDA.
www.roxar.com

RUST ENGENHARIA LTDA.
www.rust.com.br

SACOR SIDEROTÉCNICA S/A
www.sacor.com.br

SHERWIN WILLIAMS DO BRASIL - DIV. SUMARÉ
www.sherwinwilliams.com.br

SOFT METAIS LTDA.
www.softmetais.com.br

SURTEC DO BRASIL LTDA.
www.surtec.com.br

TBG - TRANSP. BRAS. GASODUTO BOLIVIA-BRASIL
www.tbg.com.br

TECNOFINK LTDA.
www.tecnofink.com

TECNO QUÍMICA S/A.
www.reflex.com.br

TINÔCO ANTICORROSÃO LTDA.
www.tinocoanticorrosao.com.br

ULTRAJATO ANTICORROSÃO E PINT. INDUSTRIAIS
www.ultrajato.com.br

UTC ENGENHARIA S.A.
www.utc.com.br

VCI BRASIL IND. E COM. DE EMBALAGENS LTDA.
www.vcibrasil.com.br

VECTOR LAB. DE ANÁLISES DE ÁGUA E CORR. LTDA.
zilda@vector-tecnologia.com.br

WEG TINTAS
www.weg.net

W&S SAURA LTDA.
www.wsequipamentos.com.br

ZERUST PREVENÇÃO DE CORROSÃO LTDA.
www.zerust.com.br

ZINCOLIGAS IND. E COM. LTDA.
www.zincoligas.com.br

+ SYMBIA

Alianças duradouras, valiosas, resistentes.
Assim como o níquel.

Transformar barreiras em oportunidades é a chave para o sucesso.
Há mais de 30 anos, nos transformamos em um parceiro de negócios
capaz de oferecer a segurança que a sua empresa precisa.

Distribuidores	Telefones
Alpha Galvano	11 4646 - 1500
Comercial Cometa	11 2105 - 8787
Dileta	11 2139 - 7500
IBFL	11 4447 - 9100
Metal Coat	19 3936 - 8066

Escritório de Vendas
Votorantim Metais
Tel. 11 2159 - 3259
Fax 11 2159 - 3260
www.vmetais.com.br

Votorantim
Metais