

Corrosão & Proteção

Revista da Associação Brasileira de Corrosão • ISSN 0100-1485 • Ciência e Tecnologia em Corrosão

Ano 17 | nº 70 | jan/fev/mar 2020


ABRACO
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO

Congresso Internacional de Corrosão

Conhecimento: uma ponte para o futuro!



A **Revista Corrosão & Proteção** é uma publicação oficial da ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão, fundada em 17 de outubro de 1968.

ISSN 0100-1485

DIRETORIA EXECUTIVA ABRACO
Biênio 2017/2018

Presidente

Olga Baptista Ferraz - INT

Vice-presidente

Zehbour Panossian - IPT

Diretores

Danilo Natalio Sanches – ZINCOLIGAS

Eduardo Torres Serra – INDIVIDUAL

Adauto Carlos Colussi Riva – RENNER COATING

Carlos Roberto Patrício – BBOSCH

Diego Gonzalo Hita – HITA

José Rocha Andrade da Silva – ELÉTRON QUÍMICA

Conselho Editorial

Dra. Célia Aparecida Lino dos Santos

Dra. Olga Baptista Ferraz

Aldo Cordeiro Dutra – ABRACO

Caroline Sousa – ABRACO

Laerce de Paula Nunes – IEC

REVISTA CORROSÃO & PROTEÇÃO

Revisão Técnica

Aldo Cordeiro Dutra – ABRACO

Jornalista Responsável

Luis Monteiro (Mtb 17055/RJ)

Redação e Publicidade

ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão

Fotografias

Arquivo ABRACO, arquivos pessoais, Can Stock Photo, Depositphotos, Dollar Photo, Fotos Públicas, Pexels, Shutterstock e Stock Unlimited.

A **Revista Corrosão & Proteção** é um veículo eletrônico concebido, desenvolvido e editado pela ABRACO.

O periódico é publicado trimestralmente no site da Associação (www.abraco.org.br/revistas).

A ABRACO não se responsabiliza, nem de forma individual, nem de forma solidária, pelas opiniões, ideias e conceitos emitidos nos textos, por serem de inteira responsabilidade de seus autores.

- 03** Editorial
- 04** Retorno em grande estilo
- 07** OPINIÃO ASSOCIADO
(R)evolução industrial e perspectivas futuras
- Hita 25 Anos
- 08** ARTIGO CIENTÍFICO
Uso de nanocontainers de sílica como reservatórios para encapsulamento de inibidor de corrosão
Brunela P. Silva; Idalina V. Aoki
- 20** ARTIGO CIENTÍFICO
Avaliação da corrosão interna utilizando técnicas intrusivas e não intrusivas em condições controladas em laboratório
Victor G. Silva; Gustavo L. Vaz; Pedro A. Ferreira; Anna Ramus; Neusvaldo L. de Almeida
- 27** ARTIGO TÉCNICO
Anodos de liga de zinco x anodos de liga de alumínio e proteção catódica por corrente impressa
Aldo Cordeiro Dutra
- 33** ARTIGO TÉCNICO
Fator de Redução da Espessura
Celso Gnecco; Roberto Mariano
- 39** ARTIGO TÉCNICO
Utilização do glicerol como aditivo na eletrodeposição de Ni para proteção contra corrosão
Javan Grisente dos Reis da Costa; Carlos Alberto Caldas de Souza; Anézio Raimundo Gomes de Oliveira Júnior; Cláudia Lisiane Fanezi da Rocha
- 47** ARTIGO TÉCNICO
Proteção catódica em estruturas de cobertura abobadada para minimização de reforço estrutural
Manuel Fernando Sousa Ferreira dos Santo; Orlando Celso Longo; Felipe da Silva Barreto
- 58** Empresas associadas

Congresso Internacional de Corrosão

A missão da Associação Brasileira de Corrosão – ABRACO é bem clara quanto à sua finalidade: difundir e desenvolver o conhecimento da corrosão e da proteção anticorrosiva, congregando empresas, entidades e especialistas e contribuindo para que a sociedade possa garantir a integridade de ativos, proteger as pessoas e o meio ambiente, dos efeitos da corrosão.

Para que esta missão seja cumprida a Associação congrega especialistas, centros de pesquisas, universidades e empresas devotadas ao estudo e ao combate à corrosão, realizando cursos, eventos, reuniões técnicas, fóruns de discussão, dentre outras iniciativas.

Dentro deste contexto os eventos assumem papel fundamental na atuação da ABRACO, desde os setoriais, como Seminário Brasileiro de Pintura Anticorrosiva (SBPA), Seminário Brasileiro de Proteção Catódica (SBPC), Seminário de Galvanização, Seminário de Corrosão Interna, Inibidores e Biocidas, Seminário de Revestimento de Dutos, dentre outros, até o nosso grande evento, o INTERCORR.

Este ano, porém, há um fato novo de significado muito especial para a ABRACO, como já ocorreu em 1978 a Associação irá sediar no Brasil o 21º Congresso do ICC (International Corrosion Council). Este evento em 2020 será realizado em São Paulo, na USP (Universidade de São Paulo), com o apoio do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) e de toda a sua equipe, cabendo uma menção especial ao trabalho da Drª Zebhour Panossian.

Em 1978 o Brasil sediou o 7º Congresso Internacional do ICC, sob a tradicional denominação de “International Congress on Metallic Corrosion - ICMC”, coordenado pela ABRACO, no Centro de Convenções do então Hotel Nacional, em São Conrado – Rio de Janeiro. A vitória da proposta do Brasil, durante o 6º ICMC, na Austrália, foi uma conquista devida ao decidido apoio do Prof. Marcel Pourbaix, Presidente do ICC, que já havia apoiado a nossa primeira proposta realizada no 5º ICMC, em Tóquio, em 1972. Vale destacar que o Congresso no Brasil foi um autêntico sucesso para a comunidade mundial da corrosão, marcando destacada época.

Da mesma forma que o evento anterior, temos a certeza do sucesso deste evento, para a nossa grande alegria e de todos os corrosionistas.

Laerce de Paula Nunes

Presidente do Conselho
Deliberativo da ABRACO



Olga Baptista Ferraz

Presidente da ABRACO





21st  ICC Congress

INTERCORR
 **2020**
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO

Retorno em grande estilo

Depois de uma edição em 1978, o Brasil sedia novamente o ICC, mais importante congresso de corrosão do mundo, recebendo participantes de diversos países

A maior cidade do país se prepara para receber o maior evento de corrosão do mundo. De 15 a 18 de dezembro, São Paulo sediará o **21st International Corrosion Congress & 8th International Corrosion Meeting (ICC/INTERCORR)**, que reunirá profissionais de diversos países para a troca de conhecimentos e experiências. Com o tema “Soluções Inteligentes para Integridade de Ativos”, o evento marcará a volta do ICC ao Brasil, depois de 42 anos.

Naquela ocasião, o Rio de Janeiro foi a sede do congresso, realizado pela ABRACO. Este ano, a Associação está mais uma vez à frente da organização, com sua vice-presidente, Zehbour

Panossian, na presidência do Comitê Executivo – função que, em 1978, na 7ª edição do ICC, coube a Aldo Cordeiro Dutra, um dos fundadores da ABRACO e seu primeiro vice-presidente. Já a atual presidente da instituição, Olga Baptista Ferraz, é a terceira vice-presidente do Comitê Executivo do ICC/INTERCORR. Além disso, vários membros da Diretoria Executiva da ABRACO participam dos comitês Organizador Local e Técnico-Científico.

Randa Abdel-Karim, da Universidade do Cairo, no Egito; Gerald Frankel, do Centro de Corrosão Fontana, nos Estados Unidos; Oscar Rosa Matos, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ); Günter Schmitt, do Instituto para a Manutenção e Proteção contra a Corrosão, da Alemanha; e VS Raja, do Instituto Indiano de Tecnologia, comandarão as plenárias. Eles representarão, respectivamente, os continentes africano, norte-americano, sul-americano, europeu e asiático. Nas sessões técnicas e palestras, haverá participantes de vários outros países: Canadá,

Chile, Colômbia, Espanha, França, Holanda, Israel, Itália, Noruega, Portugal, Reino Unido, Singapura, Suécia e Vietnã.

Segundo Zehbour Panossian, a escolha dos temas e dos palestrantes ocorreu em uma reunião com a Diretoria do Conselho Internacional de Corrosão, em Sevilha, na Espanha.

“O princípio foi contar com corrosionistas conhecidos de continentes diferentes”, explica a vice-presidente da ABRACO.

O time de palestrantes conta com dois brasileiros: Pedro de Lima Neto, professor do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará (UFC), e Fernando Rizzo, diretor do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), do Rio de Janeiro. Entre o público, o interesse é grande. Panossian revela que, até o final de março, já havia recebido mais de 250 resumos.

“Esse número é muito maior que o de resumos submetidos nos últimos eventos de corrosão do país. Isso pode representar aumento de negócios, de oportunidades de trabalho e de desenvolvimento pessoal, entre outros ganhos”, afirma.

Ainda de acordo com a vice-presidente da ABRACO, a importância do ICC/INTERCORR é tamanha que a Universidade de São Paulo (USP), o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), todos instalados na Cidade Universitária, onde será realizado o evento, estão fortemente empenhados para fazer dele um sucesso.

“Fica aqui o meu agradecimento pessoal para essas importantes entidades brasileiras”, diz.

Panossian também considera o evento “de suma importância” para os profissionais brasileiros ligados à corrosão, principalmente para aqueles que não conseguem participar de congressos fora do país.

“É uma oportunidade única para conhecer profissionais de outros países e iniciar relacionamentos internacionais, com oportunidade de estabelecer parcerias. Acho que o corrosionista brasileiro não pode perder essa chance”, aconselha.

Ganhos corporativos e individuais

O diretor da ABRACO Carlos Roberto Patrício corrobora as palavras de Panossian. Para ele, que integra o Comitê Organizador Local do ICC/INTERCORR, todos os profissionais brasileiros que criam e desenvolvem projetos ou produtos que podem ser afetados pela corrosão deveriam participar do congresso.

“No evento, estarão presentes os maiores experts do Brasil e de grande parte do mundo. São pessoas que estudam e desenvolvem processos ou projetos destinados a combater ou restringir

Confira todas as sessões técnicas do ICC/INTERCORR 2020

- Corrosão na indústria de óleo e gás
- Corrosão Atmosférica
- Corrosão de artefatos arqueológicos e históricos
- Corrosão microbiológica
- Corrosão na construção civil
- Corrosão eletroquímica
- Gerenciamento e monitoramento da corrosão
- Inibidores de corrosão e de incrustação
- Corrosão associada a esforços mecânicos
- Materiais resistentes à corrosão
- Proteção catódica e anódica
- Revestimentos metálicos e inorgânicos
- Revestimentos orgânicos
- Materiais e revestimentos resistentes a altas temperaturas
- Corrosão de metais não ferrosos
- WCO corrosão e energia verde

os efeitos da corrosão, que chega a consumir mais de 3% do PIB [Produto Interno Bruto] de um país industrializado. Portanto, conhecer os efeitos da corrosão e saber como mitigá-los pode representar ganhos enormes para melhor utilização dos recursos econômicos”, observa Patrício, que também é gerente de Relações com o Mercado da BBOSCH Galvanização.

Os desafios que os processos corrosivos impõem à economia nacional, sobretudo às indústrias, também são lembrados por Célia Aparecida Lino dos Santos, professora do Centro de Ensino Tecnológico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (CET/IPT) e membro do Comitê Técnico-Científico do ICC/INTERCORR. Para ela, a próxima edição do congresso internacional – cujo retorno ao país representa “um grande reconhecimento ao trabalho incansável de todos os corrosionistas que atuam no Brasil” – está alinhada às necessidades das empresas diante do cenário econômico global.

“O tema ‘Soluções Inteligentes para Integridade de Ativos’ induz, no setor industrial, a discussão e o surgimento de ideias que favoreçam a segurança e a redução de custos, além do desenvolvimento de técnicas de manutenção e controle da corrosão dos ativos industriais, seja nas instalações nacionais ou internacionais. Assim, o ICC Congress 2020 deseja prover soluções de controle e monitoramento da corrosão para gerar economia e desenvolvimento ao setor industrial”, afirma.

A pesquisadora Marcia Teresa Soares Lutterbach, do Laboratório de Biocorrosão e Biodegradação (LABIO/INT), destaca o caráter inovador do ICC, que tem a tradição de percorrer o mundo revelando novas tecnologias e o que há de mais moderno no controle e na prevenção da corrosão.

“Agora, temos a oportunidade de sediar o congresso no Brasil – e junto com o INTERCORR. Precisamos aproveitar essa oportunidade para trocar experiências técnicas e científica e apresentar ou reforçar contatos de nossas empresas. Estamos recebendo o mundo da corrosão. Nós somos os anfitriões, mas também temos muito a mostrar”, ressalta.

Além dos benefícios econômicos para o país e para o mundo corporativo, um evento internacional como o ICC traz uma série de ganhos pessoais e profissionais para o participante, como testemunha a vice-presidente da ABRACO, Zehbour Panossian:

“Foi nos congressos que conheci novos equipamentos, aprendi novas técnicas e conheci profissionais que foram importantes para o meu crescimento pessoal. Sempre podia contar com um congressista quando precisava de apoio. Também já resolvi muitos problemas de corrosão com os conhecimentos adquiridos nas inúmeras palestras a que assisti. Além disso, fiz grandes amizades e conheci pessoas incríveis. Enfim, eventos fazem parte da minha vida pessoal e profissional.”

21st International Corrosion Congress & 8th International Corrosion Meeting (ICC/INTERCORR)

Data: 15 a 18 de dezembro de 2020

Local: Centro de Difusão Internacional – Campus da Universidade de São Paulo (USP)

Endereço: Avenida Professor Martins Rodrigues, 310 – Butantã – São Paulo – SP

Prazo para submissão de trabalhos: 18 de maio

Mais informações e inscrições: <http://icc-congress2020.com.br>

(R)evolução industrial e perspectivas futuras - Hita 25 Anos

A Hita | Belzona surgiu em 1995 diante de demandas do mercado, a necessidade de manutenção de ativos industriais com o uso de tecnologias inovadoras que oferecessem respostas rápidas, seguras e com custos atrativos.

A oferta de soluções com o uso de polímeros de alta performance para manutenção industrial foi crescendo desde então no Brasil, diante das vantagens frente as alternativas convencionais, à exemplo da solda elétrica, com aplicabilidade restrita devido aos fatores de risco inerentes.

A possibilidade de realizar revestimentos de alta performance para situações extremas ou reparos com curta ou nenhuma parada operacional caiu nas graças da indústria brasileira e deste então tem sido a válvula propulsora para as transformações deste mercado. Impulsionados pela tecnologia, os laboratórios Belzona, líder mundial no fornecimento deste tipo de compósito, investe constantemente em estudos e testes, a fim de desenvolver produtos e aplicações, para suprir as mais diversas demandas do mercado, para os mais variados segmentos, como por exemplo produtos Surface Tolerants para reparos ou manutenção de pintura industrial, ou revestimento para altas

temperaturas resistente a erosão e corrosão, ou ainda revestimento para isolamento térmico que oferece também excelente resistência à corrosão, nosso mais recente lançamento.

Este tipo de produtos e tecnologia possibilita muito mais que reparo de uma estrutura ou equipamento, mas também o aumento da sua vida útil, evitando assim o seu descarte prematuro, contribuindo para a redução de passivos ambientais.

O caminho a ser percorrido ainda é longo se pararmos para analisar que as publicações especializadas indicam que o mundo perde o equivalente a 4% do PIB por causa dos efeitos da corrosão.

Os movimentos de produção sustentável têm contribuído para um ciclo de consumo consciente, de respeito aos recursos naturais não renováveis, hoje subvalorizados, explorados em excesso e rapidamente descartados.

Para o futuro, além de novos produtos inovadores, acreditamos que a Era 4.0 vem para revolucionar ainda mais o nosso segmento. Com o uso de Inteligência Artificial, visando a otimização dos recursos da organização como um todo, será possível, por exemplo, prever quando um reparo deverá ser realizado, com base em dados do comportamento diário e na repetição de atividades, o que vai orientar de forma muito mais assertiva o trabalho da manutenção preditiva. Logística e operações também estão inseridos neste processo, que trarão consigo inúmeras consequências positivas, à exemplo da redução de episódios emergenciais.

Uso de nanocontainers de sílica como reservatórios para encapsulamento de inibidor de corrosão

Brunela P. Silva^a; Idalina V. Aoki^b

^a Aluna de Doutorado, Mestre, Engenheira Química – Universidade de São Paulo – USP

^b Doutora/Professora, Química – Universidade de São Paulo – USP

Resumo: A corrosão representa um desafio global, e uma das formas mais comuns de se proteger a superfície de materiais metálicos é a utilização de revestimentos orgânicos. Contudo, há o risco dessa camada protetora sofrer danos, então, tornou-se extremamente promissor o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores, utilizando-se inibidores de corrosão encapsulados em nanocontainers. O objetivo do trabalho foi a síntese de nanocontainers de sílica carregados com o inibidor dodecilamina, por um processo de apenas um estágio, a caracterização das nanopartículas e o estudo da cinética de liberação do inibidor utilizando diferentes valores de pH (2; 6,7 e 11). A caracterização das nanopartículas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA/DTG). O estudo da cinética de liberação foi realizado utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados comprovaram a obtenção de nanopartículas de sílica adequadas ao uso como nanocontainers. Em relação à cinética de liberação do inibidor, constatou-se que a liberação do inibidor dodecilamina é facilitada em meio ácido (pH = 2) frente a outros pHs neutro e alcalino. A eficiência de carregamento do inibidor dodecilamina nas nanopartículas de sílica foi de 20,6 %. Conclui-se que os nanocontainers de sílica são potenciais e adequados reservatórios para encapsulamento de inibidor de corrosão a serem utilizados em tintas autorreparadoras.

Palavras-chave: autorreparação, inibidor de corrosão, cinética de liberação, dodecilamina, nanopartículas de sílica.

Abstract: The corrosion represents a global challenge and one of the most commons surface's protection of metallic materials is to coat them. However, there is a risk of this protective coating to suffer damages and, in this context, it is extremely promising the research and development of self-healing coatings using corrosion inhibitors encapsulated in nanocontainers. The goal of this paper was the synthesis of silica nanocontainers loaded with dodecylamine inhibitor, by one stage process, the obtained particle's characterization and kinetics of dodecylamine release at three pHs (2; 6,7 and 11). The nanoparticle's characterization were performed by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). Kinetics studies were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. The results proved that adequate and porous silica nanoparticles were obtained. Regarding the release kinetics, it was found that the inhibitor releasing is faster in acidic solution (pH = 2). The loading efficiency of the dodecylamine inhibitor in the silica nanoparticles was 20.6 %. It is possible to conclude that silica nanocontainers are promising and proper inhibitor's reservoirs as additives for self-healing coatings.

Keywords: self-healing, corrosion inhibitor, release kinetics, dodecylamine, silica nanoparticles.

Introdução

A corrosão tem sido amplamente estudada devido ao seu impacto; como por exemplo, os acidentes que levam a perdas de vidas humanas e os prejuízos econômicos, tais como recursos que são utilizados na substituição de materiais metálicos corroídos. Os revestimentos orgânicos são uma forma bastante eficaz de proteção da superfície metálica, atuando como uma barreira física entre o meio agressivo e a superfície do substrato (1-3). Entretanto, estes estão sujeitos à deterioração/falhas que levam a evolução dos processos corrosivos (2,4,5).

Neste contexto, tem-se buscado alternativas para retardar/impedir a corrosão em tal situação, e o uso de revestimentos autorreparadores têm se destacado como promissor para aplicação em superfícies metálicas, em resposta à estímulos como: deformação mecânica, irradiação de luz, mudança de pH, umidade, entre outros (6,7). Pode-se utilizar nanocontainers ou microcápsulas que são incorporados na tinta, servindo como reservatórios para os inibidores de corrosão (2). A utilização destes reservatórios torna-se extremamente importante, pois a adição dos inibidores direto na tinta pode levar a reações/interações indesejadas, o que acarretaria em uma redução da quantidade de inibidor e da proteção conferida pelo revestimento (2,8).

O interesse por materiais em escala nanométrica tem sido impulsionado nos últimos tempos, já que o uso de partículas com maiores diâmetros pode danificar a integridade do filme polimérico do revestimento (9,10). A incorporação de reservatórios de maiores tamanhos pode gerar cavidades/defeitos que reduziram a propriedade de barreira do revestimento; além de menores diâmetros levarem a melhor dispersão destas partículas (7,10). Dentre as características desejáveis para os containers encontram-se: boa compatibilidade com a matriz polimérica, estabilidade mecânica e química, boa eficiência de carregamento do inibidor e liberação dos inibidores frente à corrosão (3).

O objetivo do presente trabalho foi a síntese de nanocontainers de sílica carregados com dodecilamina (inibidor de corrosão), através de um

processo de obtenção em apenas um estágio, a caracterização destes containers e o posterior estudo da cinética de liberação do inibidor a partir dos reservatórios em três diferentes pHs (2; 6,7 e 11).

Metodologia

Os materiais utilizados para a confecção das nanopartículas de sílica foram o surfactante catiônico CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio), da marca NEON, hidróxido de amônio P.A. (28 % a 30 %), álcool etílico P.A., água deionizada, TEOS (tetraetoxisilano) da marca Pioneira e o inibidor de corrosão dodecilamina da Sigma-Aldrich (grau de pureza $\geq 99\%$). Para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foi utilizada solução salina de NaCl 0,1 mol/L, sendo o substrato aço carbono 1020. Para obter o meio ácido ou básico, adicionou-se solução de HCl 0,1 mol/L ou NaOH 1 mol/L, respectivamente, até se atingir o pH desejado.

O método utilizado para a obtenção dos containers carregados com dodecilamina emprega, primeiramente, uma solução de CTAB preparada com a adição de hidróxido de amônio P.A. (28 % a 30 %). Então, dissolve-se dodecilamina em álcool etílico P.A., incorporando-a à solução de tensoativo CTAB. Após 30 min de agitação, é adicionado o TEOS e o sistema continuou sob forte agitação, no banho à temperatura ambiente (30 °C). Então, o precipitado foi lavado com água deionizada, centrifugado e seco à temperatura ambiente. Para a agitação, utilizou-se o equipamento Ultraturrax IKA modelo T25 com o dispersor S25N-25F à 20.000 rpm. Foram também confeccionados containers de sílica em que não houve carregamento de dodecilamina, em que a única diferença foi a não adição da solução em etanol deste composto.

Nas medidas eletroquímicas, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl sat), uma placa de platina como contra-eletrodo e as chapas de aço carbono, o eletrodo de trabalho. Utilizou-se o potenciostato/galvanostato Gamry Reference 600, provido de um analisador de frequências. O meio eletrolítico constitui-se de solução salina

0,1 mol/L em três diferentes pHs (2; 6,7 e 11). Para cada pH, foram realizados testes de imersão nos tempos de 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 12 h, 24 h e 26 h, em dois diferentes sistemas: no primeiro, foi adicionado 1% (m/m) de nanocontainers de sílica sem carregamento de inibidor à solução salina e no segundo, adicionou-se 1% (m/m) de nanocontainers de sílica carregados com dodecilamina à solução salina. Nas medidas de impedância eletroquímica, a faixa de frequência utilizada foi de 100 kHz a 20 mHz, sendo a amplitude de perturbação senoidal de 10 mV rms em torno do OCP. Foram realizadas dez medidas por década logarítmica de frequência.

A morfologia dos nanocontainers de sílica foi obtida utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Tescan modelo

Vega 3 LMU, do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da EPUSP.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento TGA Q500, da TA Instruments, pela Central Analítica do IQ-USP, utilizando-se faixa de aquecimento de 30°C até 800°C, com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min.

Resultados e discussão

Após a síntese dos nanocontainers de sílica, conforme descrito na metodologia, realizaram-se as medidas de EIE como forma de monitorar de forma indireta, a liberação do inibidor, a partir dos nanocontainers. Os diagramas de Nyquist e Bode dos sistemas analisados serão

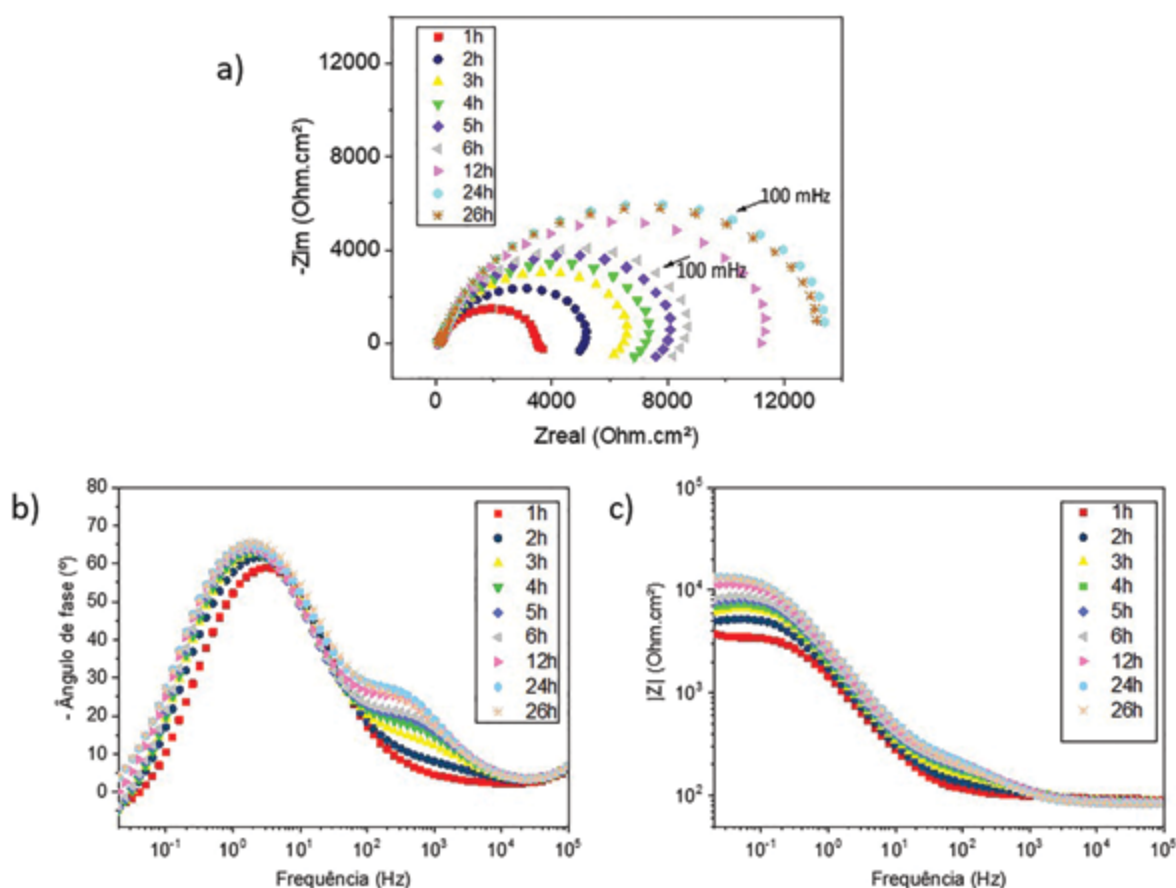


Figura 1 - Diagrama de a) Nyquist, b) Bode (-ângulo de fase versus frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl 0,1 mol/L ácido (pH=2) contendo nanocontainers de sílica sem inibidor.

apresentados, seguidos das discussões acerca dos resultados obtidos.

A Figura 1 é relativa aos testes em meio ácido (pH=2) em que foi adicionado 1% (m/m) de nanocontainers sem carregamento de inibidor à solução salina de NaCl 0,1 mol/L.

Já a Figura 2 reporta os diagramas de Nyquist e Bode do sistema que continha 1% (m/m) de nanocontainers carregados com dodecilamina na solução salina ácida.

É possível constatar que, em meio ácido contendo os containers sem inibidor (Figura 1) ocorre formação de duas constantes de tempo, fortemente evidenciada nos diagramas de Bode (ângulo de fase), enquanto que em meio ácido contendo os containers carregados com inibidor

(Figura 2) há a formação de apenas uma constante de tempo. Tal fato pode estar associado à formação de uma camada de óxido de ferro, que pode ocorrer neste meio, e que leva à visualização de uma constante de tempo de baixo valor de ângulo de fase em altas para médias frequências. O mesmo não foi observado nos sistemas que continham inibidor, o que indica a atuação deste na superfície do metal, impedindo a formação da camada de óxido no material metálico por conta dos maiores valores de módulo de impedância obtidos nessa condição com inibidor.

Outro fato interessante observado neste meio, e que novamente comprova a liberação do inibidor, são os valores do módulo de impedância ao longo do tempo de imersão para os sistemas sem e com inibidor, reportados no diagrama de

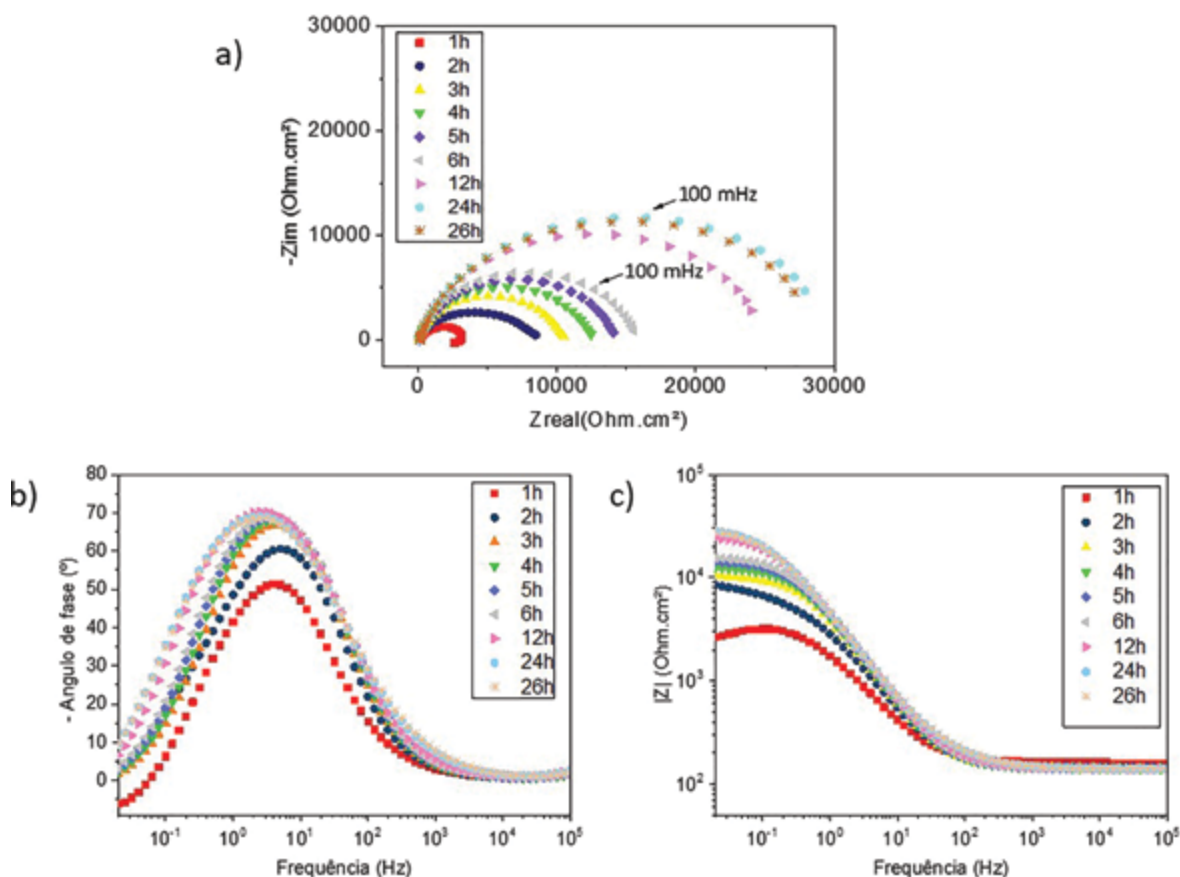


Figura 2 - Diagrama de a) Nyquist, b) Bode (-ângulo de fase versus frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl 0,1 mol/L ácido (pH=2) contendo nanocontainers de sílica carregados com inibidor.

Bode, $|Z|$ (Ohm.cm^2) versus frequência (Hz). Na Figura 1c, percebe-se uma pequena variação do $|Z|$ ao longo do tempo de imersão, obtendo-se valores relativamente próximos desse parâmetro tanto em longos tempos de imersão quanto em curtos. Já na Figura 2c, que retrata o sistema que contém o inibidor, ocorre um aumento do valor do módulo de impedância de forma significativa, em torno de uma ordem de grandeza (de 103 Ohm.cm^2 para 104 Ohm.cm^2), ao longo do tempo de imersão, e este se mantém ao longo do tempo, percebendo-se curvas praticamente sobrepostas para os tempos de 12 h, 24 h e 26 h, indicando a eficiência da liberação neste meio.

A Figura 3 representa o sistema em que a solução eletrolítica possui o pH básico ($\text{pH}=11$) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de sílica sem inibidor.

A Figura 4 representa o sistema em que o meio era solução salina básica contendo 1% (m/m) de nanocontainers de sílica carregados com inibidor de corrosão dodecilamina.

Verificam-se pelos diagramas de Nyquist e Bode tendências semelhantes, tanto em relação aos valores dos módulos de impedância, $|Z|$, quanto dos diâmetros dos arcos capacitivos, o que sugere que os sistemas contendo os nanocontainers sem inibidor e os contendo nanocontainers com inibidor obtiveram respostas muito próximas, indicando que em meio básico, a liberação do inibidor dodecilamina não foi facilitada, como foi em meio ácido.

Abaixo, a Figura 5 reporta os diagramas de Nyquist e Bode para o sistema em que foi adicionado 1% (m/m) de nanocontainers de sílica sem inibidor à solução salina em meio neutro ($\text{pH}=6,7$).

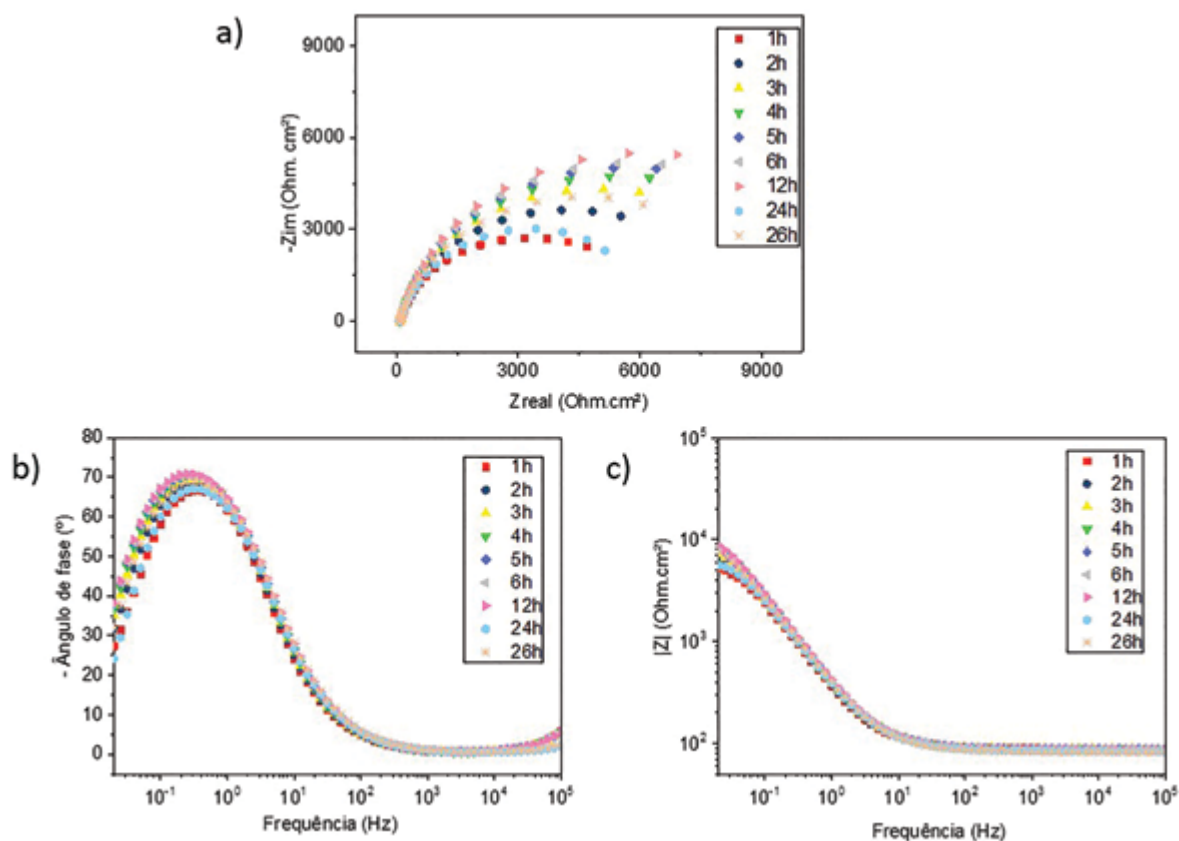


Figura 3 - Diagrama de a) Nyquist, b) Bode ($-\text{ângulo de fase}$ versus frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl 0,1 mol/L básico ($\text{pH}=11$) contendo nanocontainers de sílica sem inibidor.

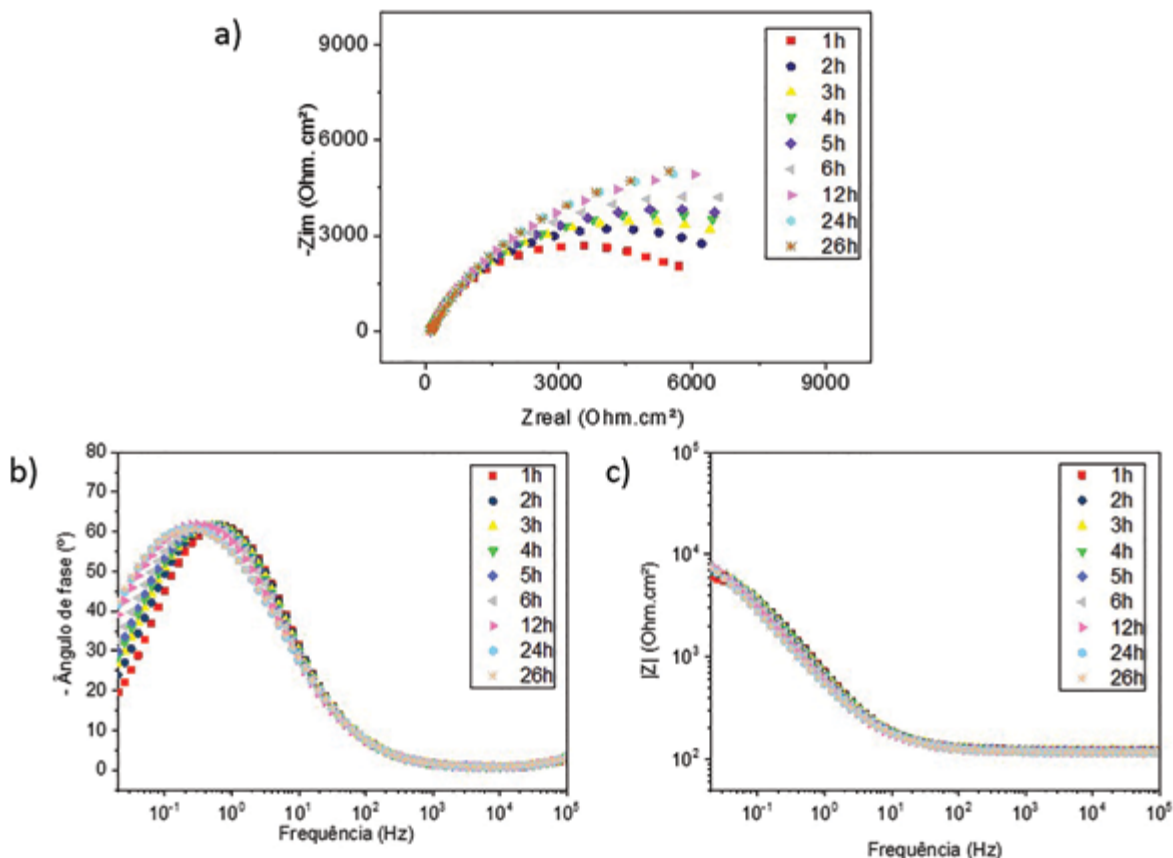


Figura 4 - Diagrama de a) Nyquist , b) Bode (-ângulo de fase versus frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl 0,1 mol/L básico (pH=11) contendo nanocontainers de sílica carregados com inibidor.

A Figura 6 diz respeito aos sistemas em que foi adicionado 1% (m/m) de nanocontainers de sílica carregados com inibidor à solução salina em meio neutro (pH=6,7).

Percebe-se pelo diagrama de Bode, $|Z|$ (Ohm.cm²) versus frequência (Hz), um ligeiro aumento no valor do módulo de impedância na presença do inibidor. Tal fato, no entanto, não é significativo para ser dito que houve uma eficiente liberação deste neste meio, quando se compara com o aumento que houve no meio ácido. A liberação em meio neutro é um pouco superior à liberação ocorrida em meio básico.

Com o intuito de facilitar a comparação da eficiência de liberação do inibidor nos três meios (ácido, neutro e básico), e assim reportar em qual foi constatado a melhor cinética de liberação, foi confeccionada a Figura 7. Nesta,

relaciona-se o valor do módulo de impedância ($|Z|$, Ohm.cm²) em baixa frequência ($f = 31,63$ mHz) obtido nos sistemas sem e com o inibidor, e para os três diferentes pHs.

Pela Figura 7 percebe-se que em curtos tempo de imersão, o módulo de impedância é próximo para os três valores de pH. À medida que aumenta o tempo de imersão, torna-se nítido que, considerando o pH, o meio ácido foi o que obteve aumento significativo no valor do $|Z|$ quando se compara o sistema com inibidor e o sistema sem inibidor. Nos meios neutro e básico, os comportamentos das curvas indicam que estes praticamente mantiveram o mesmo padrão ao longo de todo o tempo de imersão. Portanto, conclui-se que a liberação do inibidor dodecilamina encapsulado em nanocontainers de sílica, pelo processo de obtenção em apenas um estágio, é facilitada em meio ácido.

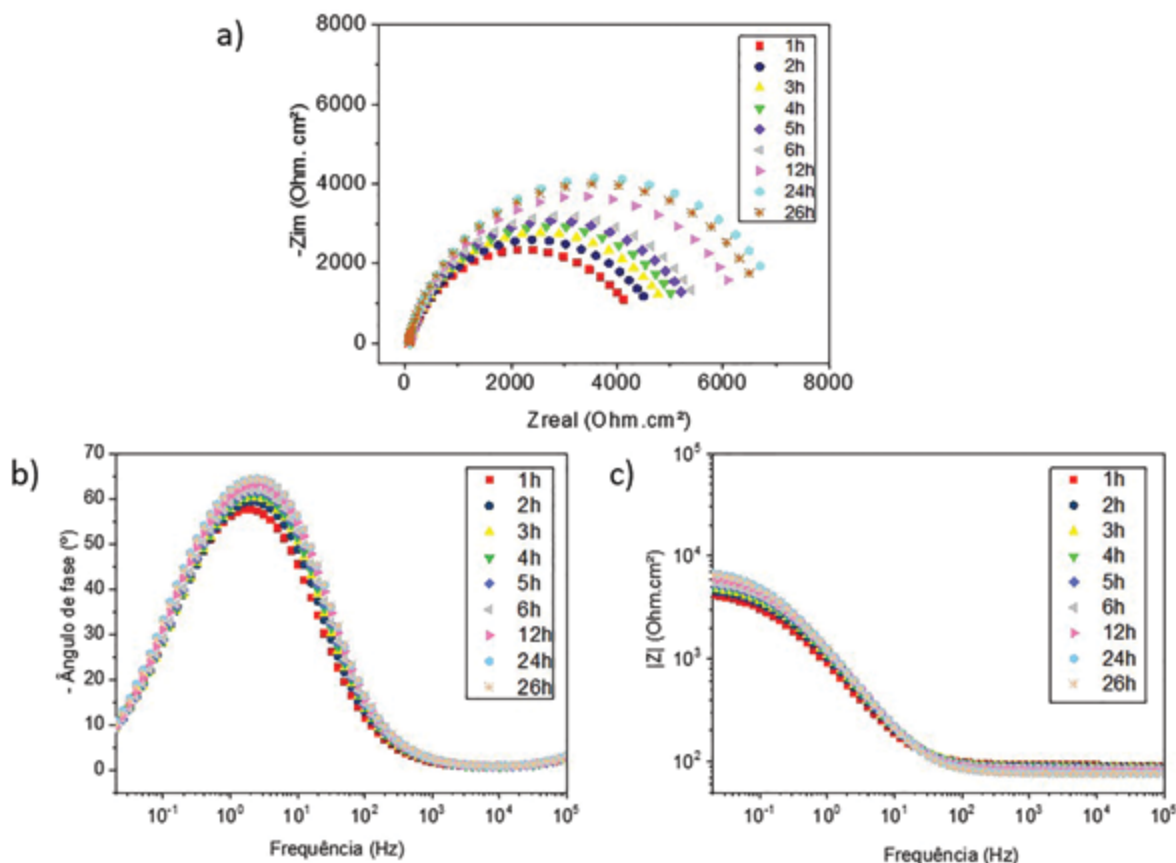


Figura 5 - Diagrama de a) Nyquist, b) Bode (-ângulo de fase versus frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl 0,1 mol/L neutro (pH=6,7) contendo nanocontainers de sílica sem inibidor.

Maia et al. (11) estudaram nanocontainers de sílica (SiNC) carregados com inibidor de corrosão 2-mercaptobenzotriazol (MBT), adicionando-os em revestimento epóxi base-água e aplicado em ligas de alumínio 2024. Os autores obtiveram curvas de concentração de MBT (mol.dm³) em solução salina ao longo do tempo (h), através do monitoramento pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O resultado evidenciou que em pH ácido houve uma maior liberação do inibidor de corrosão ao longo do tempo, dado o maior valor de concentração deste no meio ácido. A explicação para tal fato pode ser atribuída a maior solubilidade do MBT em condições ácida e alcalina e também à hidrólise do TEOS não-hidrolisado neste meio, que estaria bloqueando alguns poros dos nanocontainers, facilitando então a difusão do MBT na solução. Dessa forma, evidencia-se a

dependência da liberação do inibidor com o pH e assim, confirma a sensibilidade dos nanocontainers com a variação deste parâmetro (pH).

Fálcon et al. (12) sintetizaram nanocontainers de sílica mesoporosa, por uma rota diferente da utilizada no presente trabalho, carregando-os com inibidor de corrosão dodecilamina. Posteriormente, substrato de aço carbono foi revestido com primer alquídico contendo os containers. Os autores estudaram a cinética de liberação do inibidor em três pHs (2; 6,2 e 9) através da técnica eletroquímica EIE. Após interpretação dos diagramas de Nyquist e Bode, concluíram que a liberação da dodecilamina foi facilitada em meio ácido, em comparação aos meios básico e neutro.

Em outro estudo, Maia et al. (13) encapsularam o indicador de pH fenoftaleína em nanocontainers mesoporosos de sílica, com a intenção

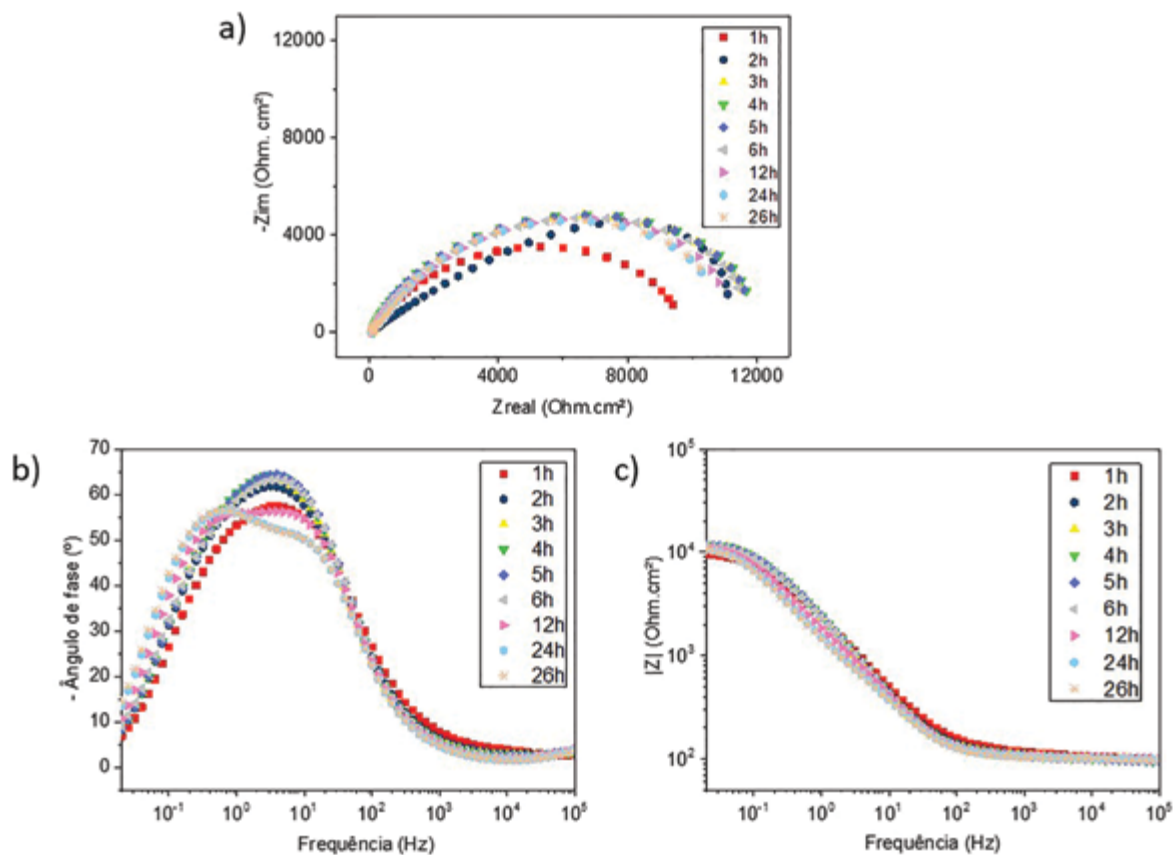


Figura 6 - Diagrama de a) Nyquist, b) Bode (-ângulo de fase versus frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl 0,1 mol/L neutro (pH=6,7) contendo nanocontainers de sílica carregados com inibidor.

de servirem como sensores de pH. O estudo da cinética de liberação da fenofaleína em solução salina em três pHs (4,7 e 9) foi realizado através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Constatou-se que em meio ácido, a liberação deste indicador é facilitada dado os maiores valores de concentração da fenofaleína, obtendo resultados semelhantes de concentração em pH básico e neutro, sendo o primeiro levemente maior que o segundo.

As Figuras 8 e 9 referem-se às imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e mostram a morfologia e o tamanho dos nanocontainers obtidos. Constata-se pela análise visual das imagens que o formato dos nanocontainers é esférico, e estes possuem uma distribuição de tamanhos na escala nanométrica entre 200 e 600 nm. Borisova et al.

(14) produziram nanocontainers de sílica com dois diferentes tamanhos: 80 nm e 700 nm, aplicando-os em revestimento epóxi base-água

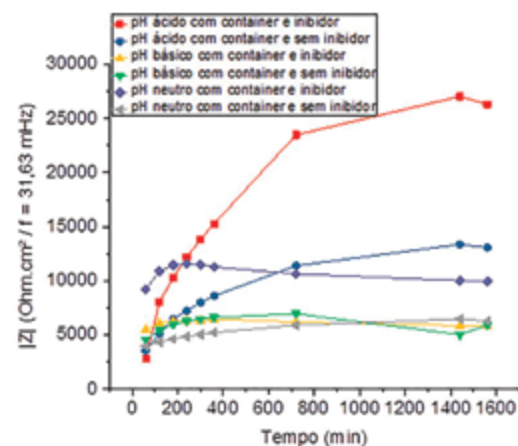


Figura 7 - Módulo de impedância ($|Z|$) versus tempo (min) considerando o valor de frequência de 31,63 mHz para os sistemas analisados.

em substrato de ligas de alumínio 2024. Chen et al. (15) sintetizaram nanocápsulas e nanoesferas de sílica porosa sendo que, em ambas as partículas o formato obtido foi esférico, a primeira possuindo 120 nm de diâmetro e a segunda na faixa de 40-90 nm de diâmetro. Zea et al. (16) também confeccionaram nanoreservatórios de sílica mesoporosa, com a morfologia esférica e diâmetro em torno de 150-200 nm.

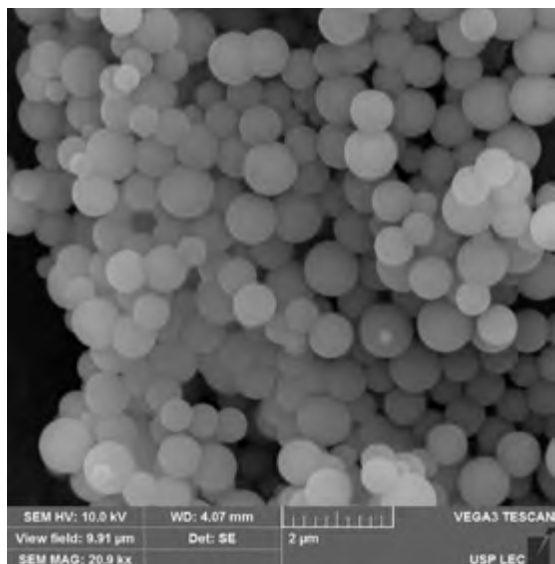


Figura 8 – Imagem de elétrons secundários obtida por MEV de nanocontainers de sílica para visualização do formato esférico e homogeneidade de tamanho.

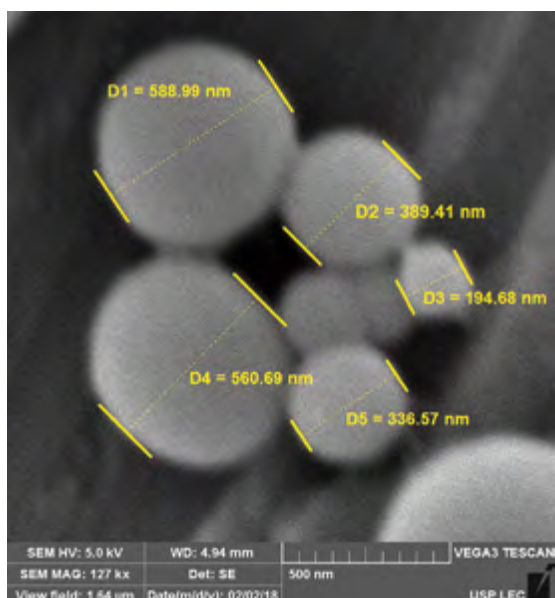


Figura 9– Imagem de elétrons secundários obtida por MEV de nanocontainers de sílica com inibidor apresentando medidas de diâmetro.

As Figuras 10 e 11 reportam as análises termogravimétricas (TGA) obtidas para a amostra de nanocontainers de sílica sem o inibidor de corrosão e a amostra de nanocontainers de sílica com o inibidor de corrosão, respectivamente. As retas vermelhas apresentadas nos termogramas são os pontos de inflexão pela mudança de inclinação das retas encontradas no termograma, para cada amostra.

Na faixa de temperatura variando de 30 ° C até em torno de 100-115 °C a perda de massa é relativa à água adsorvida contida nas amostras (4, 17). Pode-se dizer que nas amostras sem e com inibidor a etapa 1 é relativa a esse processo. A maior porcentagem de perda de massa para a amostra sem inibidor e menor na presença do inibidor deve-se ao fato da dodecilamina ocupar as cavidades porosas dos containers, impedindo assim uma maior quantidade de água adsorvida nos poros.

A etapa 2 relaciona-se a água quimicamente ligada e também a liberação inicial de orgânicos como o CTAB (na amostra sem e com inibidor) e dodecilamina (amostra com inibidor). A etapa 3 da amostra sem inibidor e etapas 3 e 4 da amostra com inibidor dizem respeito à saída e decomposição do surfactante catiônico CTAB (18-21) e também do inibidor dodecilamina (22 -24). Park et al. (23) associaram a decomposição de um composto contendo dodecilamina em sua composição na faixa de temperatura de 100 ° C a 300 ° C. Nguyen et al. (24) apresentaram a curva de TGA para a amostra de dodecilamina pura, ocorrendo decomposição em torno de 184 °C, sendo que isto ocorre sem a proteção que o nanocontainer oferece ao composto orgânico dodecilamina. Assim, a degradação da dodecilamina quando encapsulada em sílica ocorrerá em temperaturas maiores do que para a dodecilamina pura.

A dodecilamina liberada na etapa 2 da amostra com inibidor pode estar relacionada a possível adsorção do inibidor nas paredes/poros mais superficiais dos containers. Pode-se ainda inferir que as duas inflexões encontradas (3 e 4) na amostra com inibidor se deva à saída dos orgânicos (dodecilamina e CTAB) de diferentes tipos de poros, sendo possivelmente a primeira saída dos chamados mesoporos (inflexão 3) e

a segunda (inflexão 4) devido à saída dos microporos. A etapa 4 da amostra sem inibidor e etapa 5 da amostra com inibidor está associada a desidroxilação da sílica (9).

Estudos que também produziram nanocontainers de sílica mesoporosa utilizando o surfactante catiônico CTAB, com diversos intuitos, obtiveram curvas de TGA com comportamento semelhante às apresentadas neste trabalho para os nanocontainers sem inibidor, Figura 10. Dement'eva et al. (20) estudaram a funcionalização do surfactante nos containers de sílica e, utilizando dados de TGA, constataram que em até 130 °C a perda de massa era relativa à água adsorvida e, acima deste valor devia-se à degradação do CTAB na matriz de SiO₂, até em torno de 270 °C.

Em trabalho posterior, Dement'eva et al. (18) obtiveram curvas de TGA variando a concentração do surfactante CTAB nos containers de sílica. Concluíram que a degradação do CTAB inicia em torno de 200 °C para a maioria das curvas, e atinge valores em torno de 300 °C, o que está em acordo com o obtido no presente estudo.

Ainda, Maia et al. (11) também utilizaram containers de sílica produzidos com surfactante CTAB sem inibidor e carregados com inibidor 2-mercaptobenzotriazol (MBT). Novamente, a análise termogravimétrica para a amostra de nanocontainers sem inibidor evidenciou uma perda de massa significativa na faixa em torno de 180 °C a 350 °C, visualmente constatado no termograma.

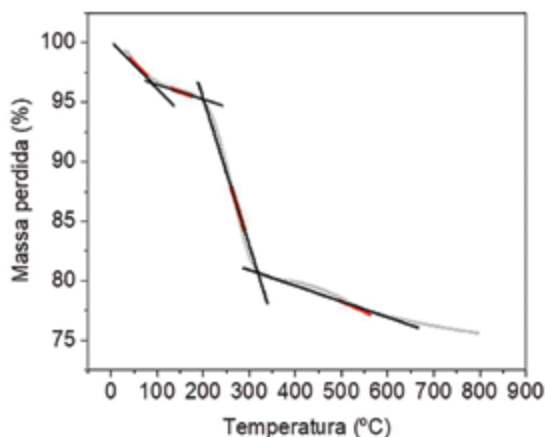


Figura 10 - Análise termogravimétrica (TGA) dos nanocontainers de sílica sem o inibidor.

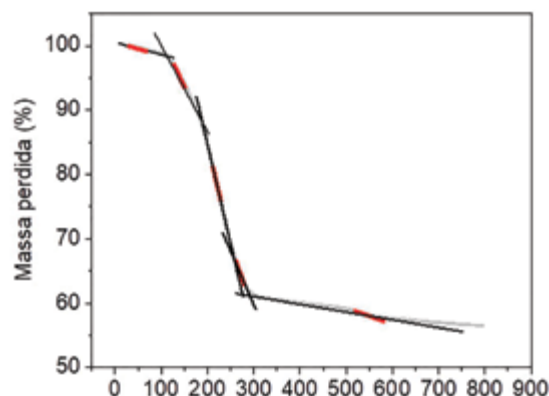


Figura 11 - análise termogravimétrica (TGA) dos nanocontainers de sílica com o inibidor.

As Tabelas 1 e 2 reportam de forma sucinta o relatado anteriormente, sendo a Tabela 1 relativa aos nanocontainers sem o inibidor e a Tabela 2 relativa aos nanocontainers com inibidor.

Então, considerando o fato de que ambas as amostras possuem a mesma massa de CTAB, pode-se dizer que a diferença entre as perdas de massa da amostra contendo o inibidor (etapas 1, 2, 3, 4 e 5) e a que não continha (etapas 1, 2, 3 e 4), somada à diferença de água fisicamente adsorvida presente nas duas amostras, seria a liberação da dodecilamina dos nanocontainers de sílica produzidos neste trabalho. Então, conclui-se que o encapsulamento de dodecilamina nos containers de sílica foi em torno de 20,6%.

Roque, J.M.F. (25) estudou a degradação de containers de sílica mesoporosa (sintetizados por uma diferente rota) contendo o inibidor dodecilamina e obteve através dos dados de TGA o valor de 15,8 % de inibidor encapsulado nos containers. Ma et al. (26) carregaram o inibidor 1-hidroxibenzotriazol (HOBT) em nanocontainers de sílica mesoporosa e obtiveram uma capacidade de carregamento do inibidor de 40%. O valor obtido neste estudo pela análise de TGA é de 20,6% de carregamento de inibidor nos containers, intermediário ao encontrado nos trabalhos citados, e o que mostra ser coerente com valores obtidos na literatura.

Etapa	Espécies destruídas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida	30 ° C - 100 ° C	2,6
2	Água quimicamente ligada e CTAB	100 ° C - 220 ° C	3,0
3	CTAB	220 ° C - 330 ° C	13,3
4	Desidroxilação da sílica	330 ° C - 800 ° C	4,8
		Total de massa perdida %	23,7

Tabela 1 – Dados da análise termogravimétrica (TGA) dos nanocontainers de sílica sem o inibidor.

Etapa	Espécies destruídas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida	30 ° C - 115 ° C	1,8
2	Água quimicamente ligada, CTAB e dodecilamina	115 ° C - 200 ° C	10,0
3	CTAB e dodecilamina	200 ° C - 260 ° C	21,0
4	CTAB e dodecilamina	260 ° C - 300 ° C	5,8
5	Desidroxilação da sílica	300 ° C - 800 ° C	4,9
		Total de massa perdida %	43,5

Tabela 2 – Dados da análise termogravimétrica (TGA) dos nanocontainers de sílica com o inibidor.

Conclusões

O presente trabalho reportou a síntese de nanocontainers de sílica carregados com o inibidor de corrosão dodecilamina, por um processo de obtenção em apenas um estágio. Foi realizada a caracterização dos containers obtidos por MEV e TGA e a análise da cinética de liberação do inibidor em três diferentes meios: ácido (pH=2), neutro (pH =6,7) e básico (pH=11). A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada nos três meios e constatou-se que a liberação do inibidor dodecilamina é facilitada em meio ácido, dado o aumento significativo do valor do módulo de impedância em baixa frequência, ao longo do tempo de imersão, do sistema contendo container com inibidor em relação ao contendo container sem inibidor. Pelas imagens de MEV verificou-se que os containers foram obtidos em escala nanométrica, com uma distribuição em tamanho entre 200 e 600 nm, possuindo um formato esférico. Em relação à análise por TGA, foi encontrado

carregamento de 20,6% de inibidor dodecilamina nos nanocontainers de sílica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à agência de fomento CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio na realização do trabalho.

Referências bibliográficas

- (1) MONTEMOR, M.F. Functional and smart coating for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface & Coatings Technology*, v. 258, p.17-37, Jun. 2014.
- (2) FÁLCON, J.M.; BATISTA, F.F.; AOKI, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. *Electrochimica Acta*, v.124, p.109-118, Jul. 2014.
- (3) WEI, H.; WANG, Y.; GUO, J.; SEHN, N.Z.; JIANG,D.; ZHANG,X.; YAN,X.; ZHU,J.; WANG,Q.; SHAO,L.; LIN,H.; WEI, S.; GUO,Z. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. *Journal of Materials Chemistry A*, v.2, p. 469-480, Out. 2015.
- (4) FÁLCON, J.M.; SAWCZEN, T.; AOKI, I.V. Dodecylamine-loaded halloysite nanocontainers for active anticorrosion coatings. *Frontier in Materials*, v.2, p. 1 -13, Nov. 2015.
- (5) SHCHUKIN, D.G.; GRIGORIEV, D.O. Corrosion protection and control using nanomaterial, Woodhead publishing, p.264-282, 2012.
- (6) SHCHUKIN, D.G. Container-based multifunctional self-healing polymer coatings. *Polymer Chemistry*, Jan. 2013.

- (7) ZAHIDAH, K.A.; KAKOOEI, S.; ISMAIL, M.C.; RAJA, P.B. Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: a review. *Progress in organic coatings*, v.11, p. 175-185, Maio.2017.
- (8) SHCHUKINA, E.; SHCHUKIN, D.; GRIGORIEV, D. Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection on powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 102, p. 60-65. 2017.
- (9) MOLLER, K.; KOBLER, J.; BEIN, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. *Advanced Functional Materials*, v.17, p.605-612, 2007.
- (10) SHCHUKIN, D.; MOHWALD, H. Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs. *Smart materials*, v.3, p.926-943, 2007.
- (11) MAIA, F.; TEDIM, J.; LISENKOV, A.D.; SALAK, A.N.; ZHELUDKEVICH, M.L.; FERREIRA, M.G.S. Silica nanocontainers for active corrosion protection. *Nanoscale*, v. 4, p. 1287-1298, Jan. 2012.
- (12) FÁLCON, J.M.; OTUBO, L.M.; AOKI, I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 303, p. 319-329, 2016.
- (13) MAIA, F.; TEDIM, J.; BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G.S.; ZHELUDKEVICH, M.L. Nanocontainer-based corrosion sensing coating. *Nanotechnology*, v.24, p. 1- 9, Set, 2013.
- (14) BORISOVA, D.; AKÇAKAYIRAN, D.; SCHENDERLEIN, M.; MOHWALD, H.; SHCHUKIN, D.G. Nanocontainer-based anticorrosive coatings: effect of the container size on the self-healing performance. *Advanced functional materials*, v.23, p. 3799-3812, 2013.
- (15) CHEN, H.; HE, J.; TANG, H.; YAN, C. Porous silica nanocapsules and nanospheres: dynamic self-assembly synthesis and application in controlled release. *Chemical Material*, v.20, p.5894-5900, Maio. 2008.
- (16) ZEA, C.; BARRANCO-GARCIA, R.; ALCÁNTARA, J.; SIMANCAS, J.; MORCILLO, M.; DE LA FUENTE, D. pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs. *Microporous and Mesoporous*, v.255, p.166-173, Jul. 2018.
- (17) LIU, M.; WU, C.; JIAO, Y.; XIONG, S.; ZHOU, C. Chitosan-halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering. *Journal of Materials Chemistry B*, v.1, p.2078-2089, Feb, 2013.
- (18) DEMENT'EVA, O.V.; SENCHIKHIN, I.N.; SEDYKH, E.M.; GROMYAK, I.N.; OGAREV, V.V.; RUDOY, V.M. Mesoporous SiO₂ - based nanocontainers synthesized on a functional template: capacity and rate of unloading. *Colloid Journal*, v.78, p. 52-64. 2016.
- (19) BARHOUM, A.; LOKEREN, L.V.; RAHIER, H.; DUFRESNE A.; ASSCHE G.V. Roles of I situ surface modification in controlling the growth and crystallization of CaCO₃ nanoparticles and their dispersion in polymeric materials. *Journal of Materials Science, Supplementary Material*, Sep. 2015.
- (20) DEMENT'EVA, O.V.; VINOGRADOVA, M.M.; FROLOVA, L.V.; OGAREV, V.A.; KUZNETSOV, Y.I.; RUDOY, V.M. SiO₂-based nanocontainers of a novel type: if the template micelles are functional, why remove them. *Colloid Journal*, v.76, p. 19-24. 2014.
- (21) KEENE, M.T.J.; GOUGEON, R.D.M.; DENOYEL, R.; HARRIS, R.K.; ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P.L. Calcination of the MCM-41 mesophase: mechanism of surfactant thermal degradation and evolution of the porosity. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, p.2843-2850, Set. 1999.
- (22) SOARES, M.C.F.; VIANA, M.M.; SCHAEFER, Z.L.; GANGOLI, V.S.; CHENG, Y.; CALIMAN, V.; WONG, M.S.; SILVA, G.G. Surface modification of carbon black nanoparticles by dodecylamine: thermal stability and phase transfer in brine medium. *Carbon*, v. 72, p. 287-295, Feb. 2014.
- (23) PARK, K-W.; JUNG, J.H.; KKIM, S-K.; KWON, O-Y. Interlamellar silylation of magadiite by octyl triethoxysilane in the presence of dodecylamine. *Applied Clay Science*, v. 46, p. 251-254, Aug. 2009.
- (24) NGUYEN, T. T.; BANDYOPADHYAY, P.; LI, X.; KIM, N.H.; LEE, J.H. Effects of grafting methods for functionalization of graphene oxide by dodecylamine on the physical properties of its polyurethane nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, v. 540, p.106-119, Jun. 2017.
- (25) ROQUE, J.M. F. Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina encapsulado para aditivação de primers com propriedades de autorreparação. 2015. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- (26) MA, X.; XU, L.; WANG, W.; LIN, Z.; LI, X. Synthesis and characterisation of composite nanoparticles of mesoporous silica loaded with inhibitor for corrosion protection of Cu-Zn alloy. *Corrosion Science*, v.129, p. 149-147, Mar. 2017.

Avaliação da corrosão interna utilizando técnicas intrusivas e não intrusivas em condições controladas em laboratório

Victor G. Silva^a; Gustavo L. Vaz^b; Pedro A. Ferreira^c; Anna Ramus^d; Neusvaldo L. de Almeida^e

^a Mestre, Engenheiro de Inspeção - PETROBRAS

^b Mestre, Químico de Petróleo - PETROBRAS

^c Mestre, Engenheiro de Petróleo - PETROBRAS

^d Mestre, Químico Industrial - IPT

^e Mestre, Físico - IPT

Resumo: A corrosão interna constitui um dos principais problemas que afetam a integridade de dutos e equipamentos de processo. Por este motivo, o monitoramento da corrosão interna se torna fundamental para antever problemas e selecionar o método mais adequado para mitigar o processo corrosivo. Devido aos problemas relacionados ao custo, logística e segurança, nas atividades relacionadas à troca de cupom e sondas, é fundamental buscar alternativas aos métodos utilizados atualmente, de modo a otimizar esta atividade. O uso de equipamentos não intrusivos para o monitoramento da corrosão interna é uma alternativa que visa otimizar esta etapa, garantido confiabilidade nos dados obtidos e mais rapidez na obtenção dos resultados. Estes equipamentos consistem em estimar a tendência da taxa de corrosão através de dispositivos instalados externamente à tubulação/equipamento, podendo ser instaladas sem a necessidade de conexões de acesso, ao contrário das técnicas convencionais. A grande vantagem da utilização desta técnica é a ausência de intervenções para troca de componentes e/ou manutenção. Para avaliar estes equipamentos foram realizados ensaios em condições dinâmicas, variando as características do fluido de modo a verificar a velocidade de resposta de alguns equipamentos comerciais, sempre comparando-os com os métodos convencionais (cupom e sonda RE). Os resultados mostraram boa correlação dos dados obtidos através das diversas técnicas avaliadas. No entanto, em uma das condições de teste foi observado divergência no resultado, entre as técnicas intrusivas e não intrusivas, devido ao local de instalação dos equipamentos, que provocou mais desgaste nos cupons e sondas RE do que na tubulação de teste.

Palavras-chave: corrosão interna, monitoração da corrosão, não-intrusivo

Abstract: Internal corrosion is one of the major problems affecting the integrity of pipelines and process equipment. For this reason, the internal corrosion monitoring becomes essential to anticipate eventual problems and select the most appropriate strategy to mitigate the corrosive process. Due to the problems related to the cost, logistics and safety inherent to coupon and electric resistance (ER) probe retrieving, it is very important to seek alternatives to the current methods, in order to optimize the monitoring tasks. The use of non-intrusive equipment (NIE) to monitor internal corrosion is an alternative that aims to optimize this step, as well as NIE has easy installation and maintenance, higher data reliability and faster results. These systems consist of estimating the trend of the corrosion rate through devices installed on the external side of pipelines without the need of access fittings, unlike conventional techniques. The great advantage of using this technique is the absence of interventions for components retrieving, minimizing operational risks. To evaluate such equipment, tests were carried out under dynamic conditions, varying the fluid characteristics in order to verify the speed of response of some commercial devices, always comparing them to conventional methods (coupon and ER probe). The results showed good correlation between both techniques (intrusive and non-intrusive). However, in one of the test conditions, there was a divergence in the result due to difference in position between NIE and intrusive equipments, which caused more wear in the coupons and ER probes than in the pipe wall.

Keywords: internal corrosion, corrosion monitoring, non-intrusive

Introdução

A corrosão interna é um dos principais problemas relacionados à integridade de dutos. A ocorrência da corrosão interna é função do tipo de material e composição dos fluidos. Geralmente, o material utilizado na fabricação de dutos é o aço ao carbono que, apesar de ter um baixo custo e boa soldabilidade, é bastante suscetível à corrosão na presença de água e oxigênio. Além disso, alguns contaminantes, como CO_2 , H_2S , sais e microorganismos, presentes nesses fluidos, aumentam sua corrosividade [1].

Por estas razões, são utilizados alguns métodos de controle da corrosão, como o uso de revestimentos protetores, injeção de produtos químicos, como inibidores de corrosão, lançamento de PIG de limpeza, entre outros. Para a aplicação do método de controle mais apropriado, é necessário monitorar a corrosão interna para determinar o potencial de corrosividade dos fluidos e ter um melhor conhecimento do processo corrosivo [1].

Uma das etapas mais importantes na monitoração da corrosão interna em dutos consiste em determinar as taxas de corrosão para avaliar o potencial de corrosividade do fluido. Atualmente, esta etapa é realizada utilizando cupons de corrosão e sondas de resistência elétrica (RE), inseridas na tubulação [1]. Essas técnicas requerem intervenções periódicas, seja para a troca dos cupons de corrosão e sua posterior avaliação, como para a substituição do elemento sensor da sonda de resistência elétrica. A frequência de troca de cupom e do elemento sensor das sondas varia de acordo com a corrosividade do fluido [2, 3].

Por outro lado, os equipamentos não intrusivos estimam a tendência da taxa de corrosão através de dispositivos instalados no lado externo da tubulação. A grande vantagem em utilizar essas técnicas é a ausência de intervenções para troca e / ou manutenção de componentes, diminuindo os riscos de operação de recuperação e otimizando a logística da monitoração da corrosão. No entanto, estes equipamentos geralmente tem baixa sensibilidade em comparação com métodos convencionais (intrusivos) [4].

Foram realizados testes em condições dinâmicas, variando as características do fluido para verificar a velocidade de resposta de cada dispositivo utilizado para monitoração da corrosão. Os resultados de perda de metal e taxa de corrosão foram comparados entre si, considerando tanto as técnicas intrusivas, quanto as não intrusivas.

Metodologia

Os testes de corrosão foram realizados em circuito fechado (*loop*) e o meio corrosivo escolhido foi água aerada com e sem contaminantes, resultando em meios com corrosividade diferente. O *loop* de teste consiste em tubos de 2 polegadas feitos de aço carbono, internamente revestidos com FBE.

Os equipamentos foram instalados em uma seção de teste, um carretel de aço carbono de 4 polegadas, na região superior do *loop*. O fluido escoava no sistema através de uma bomba que pode operar a uma vazão de até 100 L / min. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente.

A Figura 1 mostra uma imagem do circuito de teste.



Figura 1: Loop utilizado para os testes em laboratório.

Foram utilizados seis dispositivos não intrusivos além de cupons de corrosão e duas sondas de resistência elétrica. Dos seis equipamentos não intrusivos, cinco são baseados no método ultrassônicos e apenas um possui o princípio físico baseado no método de campo elétrico.

Além destes equipamentos, foram utilizados quatro cupons de corrosão em duas conexões de acesso (haste múltipla contendo dois cupons cada) e duas sondas RE diferentes: uma de alta sensibilidade (HS) e uma sonda RE convencional.

A Figura 2 mostra as duas conexões de acesso utilizadas para os cupons, a sonda RE convencional e a sonda de alta sensibilidade (da esquerda para a direita). A sonda RE convencional tem espessura de sensor de 50 mils enquanto que a de alta sensibilidade possui elemento sensor de 10 mils de espessura.



Figura 2: Dispositivos intrusivos utilizados no teste.

O objetivo principal desses testes foi avaliar a corrosividade dos meios estudados através de diferentes métodos de monitoração da corrosão para avaliar a sensibilidade de cada equipamento quando comparado aos cupons de corrosão e sondas de resistência elétrica. Foram simuladas três condições diferentes utilizando duas diferentes soluções aquosas. A Tabela 1 apresenta as condições de teste.

O ensaio foi iniciado com a solução aquosa de menor corrosividade (água desionizada aerada, sem contaminantes) durante os trinta dias

iniciais sem trocar a solução nesse período. Após 30 dias, o loop foi drenado e a solução aquosa foi substituída por água com contaminantes (3,5% de NaCl e 100 mg / L de ácido acético - ver Tabela 1). Após vinte e sete, novamente o circuito de teste foi drenado novamente e a solução foi trocada por água desionizada aerada que circulou por mais trinta e três dias. Desta maneira, o teste total durou noventa dias, com a corrosividade do fluido variando a cada trinta dias, aproximadamente. Os resultados dos três ensaios e suas respectivas discussões serão apresentados abaixo.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos pelos equipamentos não intrusivos e as sondas de resistência elétrica são mostrados na Figura 3 através da perda de metal (mm) por unidade de tempo (dias). As setas vermelhas indicam os períodos em que houve troca de solução (Condição A, B e C). Os métodos ultra-sônicos são identificados como "US" e o método do campo elétrico como "CE". A sonda ER de alta sensibilidade não funcionou na condição A porque houve um problema de comunicação inesperado que prejudicou seus resultados. Portanto, o resultado dessa sonda não foi mostrado na Figura 3.

A Figura 4 mostra a comparação da média da taxa de corrosão obtida pelos cupons de perda de massa e a média da taxa de corrosão obtida através dos equipamentos não intrusivos.

Na condição A (pH neutro com água destilada), todos os equipamentos apresentaram baixa perda de metal (média de 0,4 mm/ano em 30 dias) sendo consistente com a condição simulada e com o resultado do cupom. Após os trinta dias iniciais é possível observar a

Condição	Meio	Vazão (L/min)	Duração (dias)	Temperatura	pH (inicial)	pH (final)
A	Água deionizada aerada	100	30	Temperatura Ambiente	7	9
B	Água contendo 3.5% NaCl e 100 mg / L ácido acético		27		3.5	5
C	Água deionizada aerada		33		7	5

Tabela 1: Condição dos testes.

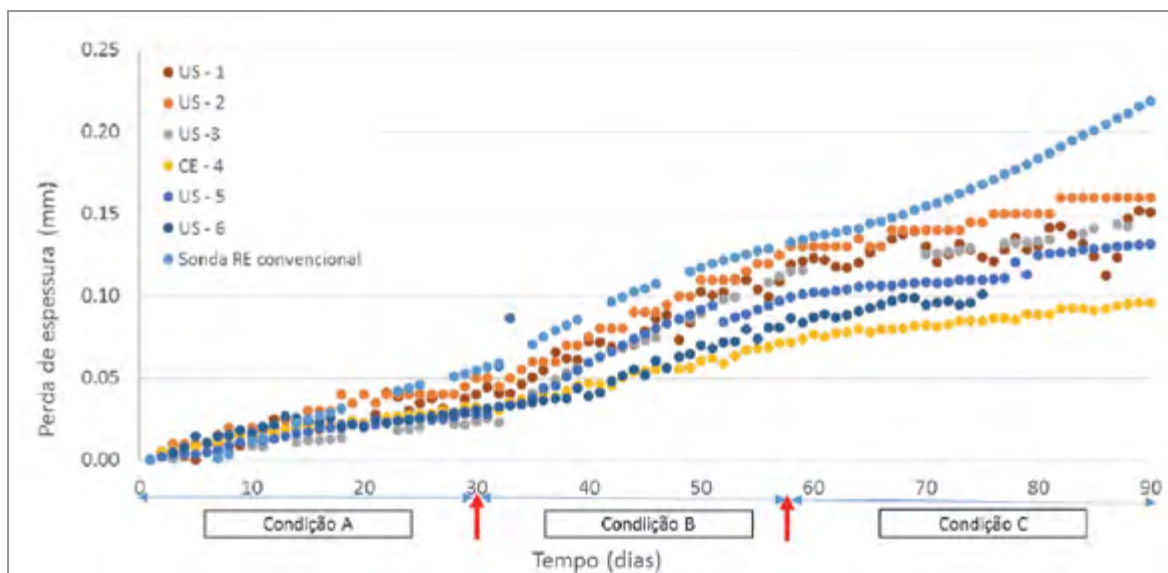


Figura 3: Perda de metal obtida através dos equipamentos intrusivos e não intrusivos.

variação na inclinação das curvas entre as condições A e B (Figura 3), indicando que houve um aumento na corrosividade do fluido observado por todos os equipamentos, intrusivos e não intrusivos. Estes resultados ocorreram como esperado, devido à troca da solução de pH neutro (Condição A) para uma solução de pH mais baixo (Condição B). A Figura 4 confirma que a taxa de corrosão média na condição B aumentou.

No entanto, na condição C (água desionizada, pH neutro) houve uma divergência entre os equipamentos intrusivos e não intrusivos, já que o primeiro mostrou um aumento na taxa de corrosão em relação à condição B e os equipamentos não intrusivos mostraram redução na taxa de corrosão, em comparação com a condição B (Figura 4).

A Tabela 2 mostra que nas condições A e B os valores de pH medidos foram similares aos valores simulados. No entanto, na condição C, a solução aquosa final apresentou uma acidificação inesperada (o pH caiu de 6,7 para 5,3). No início do teste C, o pH (medido e simulado) apresentou valor próximo do neutro (6,7 e 7,0 respectivamente). Esta redução do pH pode ter ocorrido devido a contaminação da água deionizada com a solução da condição B que continha ácido acético.

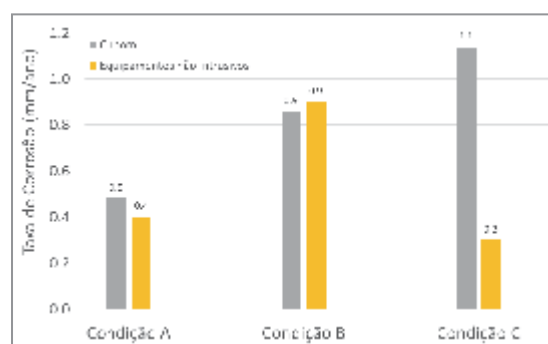


Figura 4: Taxa de Corrosão medida através dos cupons, sondas de RE e equipamentos não intrusivos para cada condição testada.

No entanto, a simulação termodinâmica não indica uma diminuição significativa do pH com uma contaminação da solução da condição C com até 10% da água utilizada na condição B (pH simulado 6,9). Outra hipótese seria que, com a mudança de inventário de uma solução ácida para uma solução neutra / alcalina, o ferro dissolvido poderia sofrer hidrólise, o que resultaria em uma diminuição do pH, conforme descrito na equação 1.



A Figura 5 mostra o diagrama Pourbaix obtido pelo software de simulação OLI STUDIO ANALYZER 9.1 para o meio estudado. O

Condição	pH inicial simulado	pH inicial medido	pH final simulado	pH final medido	Ferro dissolvido simulado mg/kg	Ferro dissolvido medido mg/kg
A	7	6,8	9,4	8,9	0,75	NA
B	3,7	3,7	6,1	5,3	45	NA
C	7	6,7	9,4	5,3	0,75	13,3

Tabela 2: pH e teor de Ferro do fluido monitorado e simulado no OLI STUDIO ANALYSER.

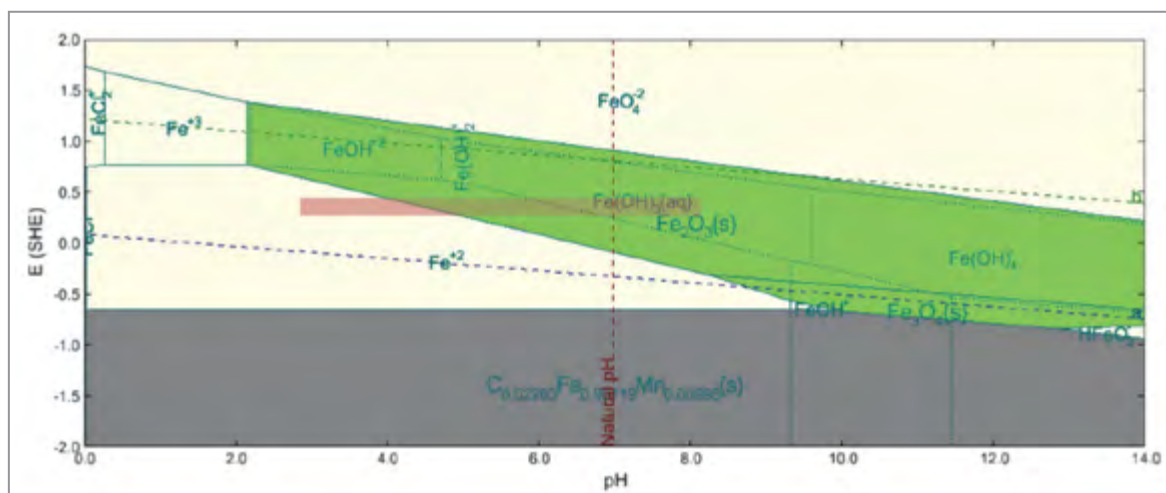


Figura 5: Diagrama de Pourbaix para o Fe em água a 25°C (OLI ANALYSER STUDIO 9.1).

retângulo vermelho indica a região do potencial de corrosão do aço carbono ($E = +0,44 \text{ V (H)}$ a 25°C). Na água ácida (condição B), uma ampla região do domínio do processo corrosivo é favorecida pela presença de O_2 no meio. Em meio neutro e alcalino, o retângulo representa a região propensa à precipitação de óxido de ferro.

Assim, uma maior geração de produtos de corrosão é esperada para o teste de água neutra (condição C). Este diagrama também favorece o argumento de hidrólise de ferro, porque com a mudança abrupta no pH durante a troca de inventário, o equilíbrio foi deslocado da região de corrosão para a região de precipitação de óxido de ferro (passivação).

A Figura 6 mostra uma fotografia da seção interna do tubo de ensaio após a condição C. Os produtos de corrosão (hidróxido de ferro) estão distribuídos em todas as geratrizes do tubo com elevada espessura, indicando uma alta taxa de precipitação de ferro. No entanto, na geratriz inferior (posição seis horas) a jusante da curva, onde cupons e sondas ER foram instalados, é

possível observar que houve remoção considerável do produto de corrosão.



Figura 6: Vista interna da seção do tubo logo após a curva.

Além do efeito protetor causado pela precipitação dos produtos de corrosão na condição C, a variação do fluxo deve ser considerada. Isso ocorre porque a seção de teste tem um diâmetro de 4 polegadas, mas a parte inferior do loop tem um diâmetro menor (2"). Considerando a vazão da bomba de 100 L / min e o diâmetro de 4 polegadas, a velocidade de fluxo é da ordem de 0,2 m / s. Conforme apresentado na Figura 7, na parte inicial do tubo de 4 polegadas, onde os instrumentos intrusivos (cupons e sondas ER) foram instalados, observou-se alguma turbulência (simulação CFD) devido à variação do diâmetro e à curva de 90°. Esta turbulência provavelmente removeu os produtos de corrosão que foram aderidos na geratriz inferior, causando diferença na taxa de corrosão medida por instrumentos intrusivos e não intrusivos, principalmente na condição C. Esta análise é bastante consistente com a imagem mostrada na Figura 6, onde pode-se observar que realmente houve a remoção do produto de corrosão na região onde os cupons de corrosão e as sondas ER foram instalados.

Isso pode explicar por que, na condição C, a taxa de corrosão observada pelos equipamentos intrusivos, que foram instalados na região de maior turbulência, permaneceu elevada, enquanto os dispositivos não intrusivos instalados na região de fluxo laminar apresentaram menor taxa de corrosão em comparação com a condição B (Tabela 3). Assim, devido à precipitação de óxido / hidróxido de ferro na condição C devido à baixa solubilidade do ferro a pH neutro, a turbulência contribuiu para a redução das características de proteção que esses produtos poderiam exercer no aço carbono, na região onde os instrumentos intrusivos foram instalados.

Conclusões

Após a análise dos resultados, é possível concluir que:

- Os cupons de corrosão e a sonda de ER convencional mostraram resultados muito consistentes, tanto na tendência de taxa de corrosão quanto em seus valores absolutos.

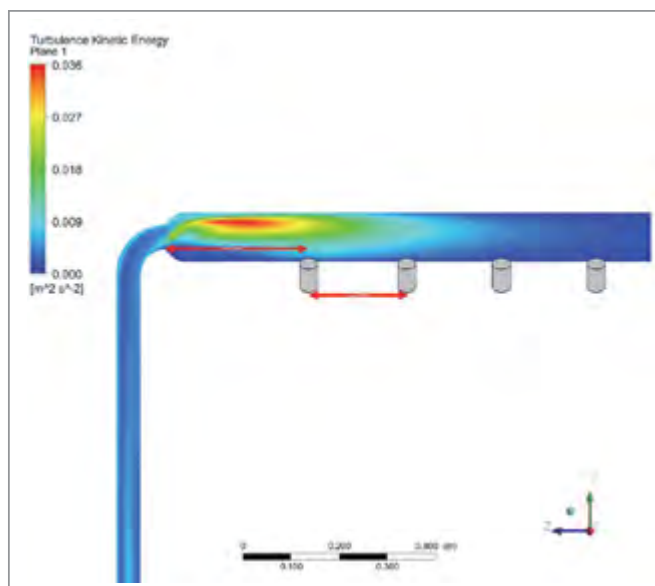


Figura 7: Simulação CFD mostrando a energia cinética após a mudança de diâmetro e a curva.

- Todos os equipamentos não intrusivos avaliados mostraram a mesma tendência de taxa de corrosão quando comparados aos equipamentos intrusivos (cupom e sonda ER). A exceção foi na condição C onde os equipamentos intrusivos sofreram processo corrosivo diferente em relação aos equipamentos não intrusivos.
- Foi possível monitorar a corrosão interna com os equipamentos não intrusivos, nas condições testadas. No entanto, não foram avaliadas condições com taxas de corrosão menores do que 0,1 mm/ano.
- O gerenciamento da corrosão interna utiliza vários recursos para garantir a integridade de dutos. Este trabalho mostrou que os equipamentos não intrusivos poderiam ser mais uma técnica a ser escolhida para esta proposta.

Referências bibliográficas

- ROBERGE, P.R., Corrosion Inspection and Monitoring. Ed. MacGraw-Hill. 2007.
- NACE SP0775 - 2013, Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. 2013.
- N-2785 rev. C, Monitoração, Interpretação e Controle da Corrosão Interna de Dutos, 2016. PETROBRAS.
- NACE 3T199, Techniques for Monitoring Corrosion and Related Parameters in Field Application. 2012.

ANODOS DE LIGA DE ZINCO X ANODOS DE LIGA DE ALUMÍNIO E PROTEÇÃO CATÓDICA POR CORRENTE IMPRESSA

Aldo Cordeiro Dutra

Consultor da ABRACO

Introdução

Apresenta-se neste trabalho considerações gerais sobre corrosão e proteção anticorrosiva bem como simples apresentação do mecanismo da corrosão eletroquímica e os mecanismos da proteção catódica, para depois entrar no tema dos anodos galvânicos de liga de zinco e os de liga de alumínio, acrescido de considerações sobre o sistema de corrente impressa.

Conceitos básicos da corrosão

A corrosão é conceituada como a degradação dos materiais metálicos pela ação indesejada química ou eletroquímica do meio, à qual pode estar associada, ou não, uma ação física, por exemplo a tensão no material, daí resultando a conhecida corrosão sob tensão fraturante, a corrosão sob fadiga ou mesmo sob condições de atrito. Neste caso os cientistas consideram o termo de “corrosão metálica” tendo em vista que o processo pode ocorrer em outros materiais que não os metálicos. Mas não é o nosso caso. Por isso corrosão para nós é um problema dos materiais metálicos.

Nas reações de corrosão geralmente os metais reagem com elementos não metálicos presentes no meio e geram produtos semelhantes aos produtos da natureza dos quais os metais foram extraídos. Assim, a corrosão equivale ao inverso dos processos metalúrgicos, o que é ilustrado na figura 1.



Fig. 1 - Ciclo dos metais

Para se obter os metais adiciona-se energia a composto por intermédio dos processos metalúrgicos de modo que os metais, na sua forma metálica, se encontram num nível de energia muito mais elevado do que o nível de energia do composto

(minério). Como tal o metal assim obtido se encontra num estado de equilíbrio metaestável e, estando num meio favorável, pela corrosão ele volta espontaneamente à forma de composto, obviamente liberando energia que não tem qualquer possibilidade de uso.

Então para manter esses metais em equilíbrio estável há necessidade de lhe agregar uma certa quantidade de energia, o que pode ser feito por várias formas, conforme ilustrado na figura 2.

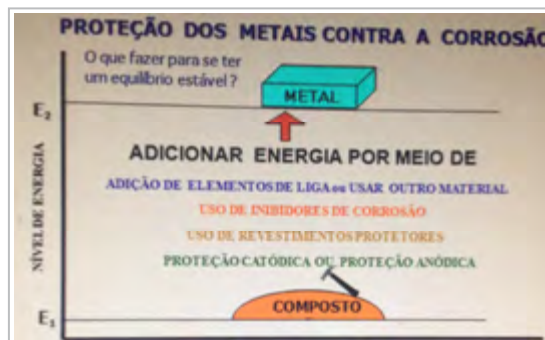


Fig. 2 - Forma de energia agregada ao metal

Nesse conjunto o método mais importante é a proteção catódica que tem o completo apoio da termodinâmica. Isto foi demonstrado pelo grande cientista belga Marcel Pourbaix, exemplificado na figura 3.



Fig 3 - Diagrama de Pourbaix - Equilíbrio do ferro na água a 25° C (simplificado)

Esse diagrama mostra a variação do potencial eletroquímico do ferro em contato com a água, em função do seu pH, na faixa de 0 a 14,

gerando três áreas principais bem distintas. A área vermelha indica o campo em que ocorre a corrosão. A área amarela significa o campo em que ocorre a passivação e, finalmente a área verde significa o campo da estabilidade termodinâmica do ferro. Nesse campo a forma estável do ferro, na água, é a forma metálica, por isso ele não sofre corrosão.

Princípios básicos da corrosão eletroquímica

Uma lei natural diz que sempre que se tem um metal em contato com um eletrólito, desenvolve-se uma diferença de potencial elétrico entre o metal e o eletrólito. Isto é devido à tendência de um átomo do metal entrar no eletrólito, ficando os elétrons no metal. Num eletrólito não se encontra elétrons. O átomo entra no eletrólito como um íon, conforme ilustrado na figura 4.

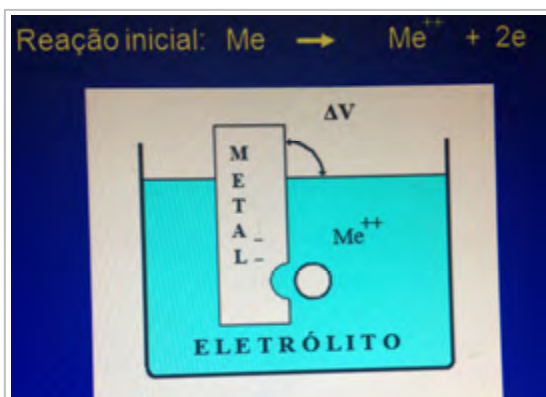


Fig. 4 - Exemplo do potencial de um metal num eletrólito

Esse potencial depende do metal, do eletrólito, da temperatura, da aeração do meio, dentre outros. Fixadas as condições do eletrólito, ele passa a ser uma função do metal. Assim, em condições padronizadas do eletrólito, cada metal tem o seu próprio potencial. Esta é a série eletroquímica dos elementos onde se encontra o chamado potencial padrão de cada um deles, facilmente encontrada nos livros de eletroquímica, e também no nosso livro de proteção catódica. Outra série importante para nós é a série galvânica dos materiais metálicos em contato com a água do mar, também facilmente encontrada na literaturacitada.

Proteção catódica

A proteção catódica é a técnica que consiste em transformar a estrutura que se quer proteger no catodo de uma célula eletroquímica e, dessa forma evitar a corrosão do catodo.

Consideremos inicialmente um recipiente com água do mar colocando aí dentro uma barra de zinco e outra de ferro, mostrando os seus potenciais de equilíbrio, conforme as seguintes reações. Este fenômeno está ilustrado na figura 5.

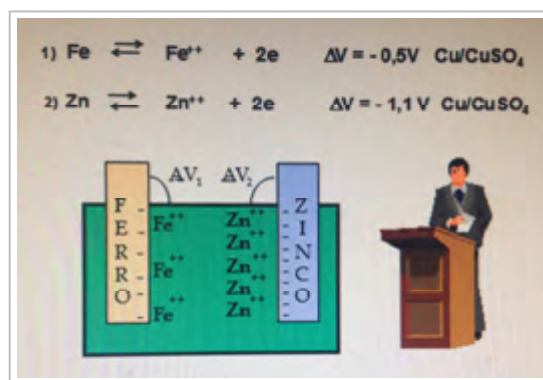
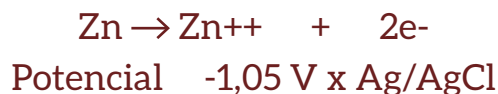


Fig. 5 - Potenciais do zinco e do ferro no mesmo eletrólito

Quando se faz a ligação de um metal ao outro cria-se uma célula eletroquímica, com uma força eletromotriz que é igual ao potencial do catodo, menos o potencial do anodo, ou seja, $fem = -0,5V - (-1,1V) = 0,60V$. Com isso o equilíbrio do sistema é rompido e as reações prosseguem. No caso do zinco a reação que continua é a reação anódica.



mantendo o potencial aproximadamente no mesmo valor e o zinco sendo consumido continuamente.

Quanto à reação no caso do ferro, a continuação é da reação inversa, ou seja, uma reação catódica reduzindo os íons Fe^{++} existentes no eletrólito, que voltam à forma metálica e a reação que era anódica, ou seja, a geração de Fe^{++} , é eliminada. Uma vez esgotados os íons Fe^{++} do eletrólito uma nova reação passa a ocorrer. Para exemplo vamos considerar que o eletrólito

(água salgada) é neutro e aerado. A nova reação que passa a ocorrer é a seguinte (reação catódica).



Nota-se que não há mais a participação do ferro nessa reação. Portanto o ferro não sofre corrosão, mantendo-se na forma metálica. A proteção é integral. Este mecanismo é ilustrado na figura 6.

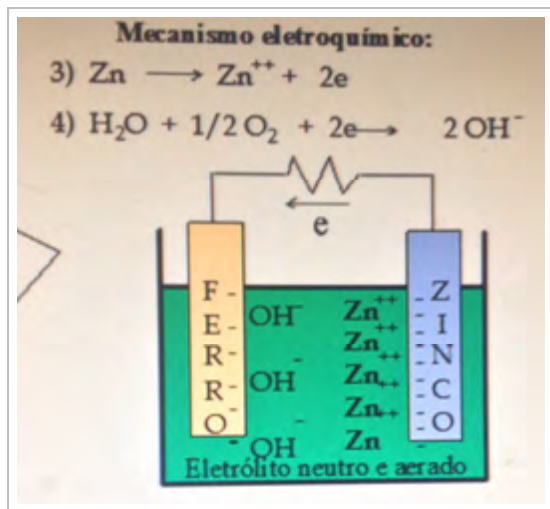


Fig. 6 - O mecanismo eletroquímico

Dependendo das condições do eletrólito outras reações catódicas podem ocorrer, porém sempre consumindo os elétrons que vão chegando à superfície catódica.

Nessa nova situação o potencial do ferro muda, tornando-se mais negativos, quanto maior for a quantidade de elétrons que chegam à sua superfície. No caso do ferro na água salgada (mar), quando o potencial chega a -0,80 V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl, tem-se a sua proteção integral.

O sistema de proteção catódica se compõe de quatro elementos: um material metálico a proteger, ou seja, um catodo; um anodo como fonte de elétrons, ou seja, uma fonte de energia; um eletrólito comum aos dois elementos e, finalmente, um componente elétrico ligando os dois primeiros elementos. O exemplo citado é de um sistema de proteção catódica galvânica. No caso do sistema de proteção catódica por corrente

impressa a força eletromotriz passa ser uma fonte externa que poder ser uma bateria, um gerador ou um retificador, por exemplo. Neste caso não há a necessidade do anodo ser desgastado. Usa-se então o que chamamos de anodo inerte, ou um material de baixíssimo consumo para dar passagem a toda a corrente requerida para a proteção da estrutura considerada.

Anodo de liga de zinco x anodo de liga de alumínio

O anodo galvânico é um dispositivo que contém uma certa quantidade de energia para ser liberada quando é instalado, para seu uso. Esta quantidade de energia é representada pela grandeza chamada capacidade de corrente, expressa em ampere.hora por quilograma - A.h/kg. Esta grandeza é função do material e de seu equivalente eletroquímico, dentre outros fatores. O anodo de liga de zinco apresenta uma capacidade de corrente, hoje especificada na norma da ABNT NBR 9358 (2013) no valor de 780 A.h/kg. A norma da ABNT NBR 10387 (2014) apresenta para a liga de alumínio, tipo I, recomendado para uso submarino, o valor de 2.500 A.h/kg.

Quando se faz um projeto de proteção catódica galvânica o primeiro dado que se obtém é a intensidade de corrente necessária à proteção da estrutura a ser protegida. O segundo passo é determinação da vida útil esperada para o sistema, a ser expressa em anos.

Com a corrente e a vida útil definidas calcula-se massa requerida de anodo, o que é dado pela fórmula:

$$M = 8760 \times V \times I / C \times F$$

Onde:

M = massa de anodo, em kg

V = vida útil do sistema definida no projeto, em ano
I = corrente, em ampere

C = capacidade de corrente do anodo, em A.h/kg

F = fator de utilização (adimensional).

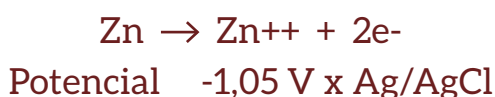
Na prática costuma-se usar como F um percentual de 85%.

Por outro lado, a massa específica da liga de zinco é de 7,14 g/cm³ e a massa específica da liga de alumínio é de aproximadamente 2,7 g/cm³.

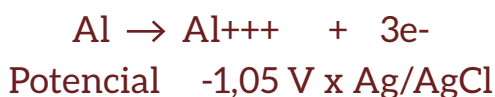
Com relação ao potencial do anodo na água do mar, medido com o eletrodo de referência de Ag/AgCl, o valor de ambos é aproximadamente o mesmo, ou seja:

-1,05 V x Ag/AgCl, conforme as normas da ABNT já citadas.

Outra diferença significativa entre ambos os anodos é que a reação anódica do zinco, mencionada acima, é:



Ao passo que a reação anódica do alumínio é:



Considerando essas diferenças, vejamos um exemplo prático, supondo que a corrente requerida para a proteção de um navio é de 20 A, para uma vida útil de 4 anos. Nestas condições a massa de liga de zinco é igual a 1.057 kg. E a massa de liga de Alumínio, igual a 330kg.

O número de anodos é função da escolha do projetista. Supondo que ele selecionou um anodo do tipo 400. Esse anodo tem uma massa bruta de liga de zinco de 40kg e tem uma capacidade de liberar corrente na água do mar, igual a 1,26A.

O número de anodos será então igual a 1057/40 = 27 anodos, supostamente a serem distribuídos ao longo do costado do navio. É necessário verificar se esses são capazes de liberar, no mínimo, a corrente e requerida pelo projeto, ou seja, uma corrente de 20 A. Como cada anodo pode liberar 1,26 A, os 27 anodos poderão liberar até 34 A. Portanto, muito acima do projetado, atendendo plenamente ao seu objetivo.

Para o anodo de liga de alumínio do tipo 400 as dimensões são as mesmas do anodo de liga de zinco, tendo em vista que usam as mesmas formas no processo de fundição, porém a

massa de liga de alumínio, considerando a sua menor massa específica, é de apenas 15 kg. O novo número de anodos será 330/15, portanto igual a 22 anodos.

Como as dimensões do anodo de liga de alumínio são as mesmas do anodo de liga de zinco e o seu potencial natural é também igual ao potencial do anodo de liga de zinco, a corrente liberada por ele será também de 1,26 A.

Verificando o atendimento do ponto de vista de liberar, no mínimo os 20 A do projeto, teremos uma corrente de 27,7 A, portanto atendendo também plenamente ao projeto.

Resta agora comparar o custo de ambos os produtos. Há pouco tempo, falando com uma pessoa da área comercial, fui informado de que o preço do anodo de liga de zinco situa-se em torno de R\$ 20,00 por quilograma. No nosso caso o custo total dos anodos seria de aproximadamente R\$ 21.140,00.

Quanto ao anodo de liga de alumínio, a informação foi de que o preço era aproximadamente o mesmo do zinco. Portanto R\$ 20,00 por quilograma. E um total de aproximadamente R\$ 6.600,00 para os 22 anodos. Portanto uma significativa diferença para menos.

Finalmente o custo da instalação. Para o caso do anodo de liga de zinco teremos uma instalação de 27 anodos e para o caso do anodo de liga de alumínio, de apenas 22 anodos.

Por outro lado, se o projeto de proteção foi feito considerando os 27 anodos de liga de zinco e, na nova docagem do navio, forem necessários repor os anodos, pode-se colocar, nos mesmos pontos, anodos de liga de alumínio do mesmo tipo e tamanho. Como resultado dessa troca, temos as seguintes mudanças: i) a nova massa de anodos de liga de alumínio será de 405 kg. ii) o custo de aquisição passará para R\$ 8.100,00, ou seja um pouco mais do que o custo previsto no exemplo anterior, mas bem menos do que o custo do anodo de liga de zinco. iii) como a massa de anodos aumentou e todas as outras características são as mesmas, a vida útil do novo sistema passa de 4 anos para aproximadamente 5 anos, usando aquela mesma fórmula de cálculo da massa.

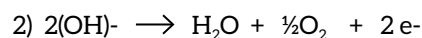
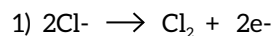
Proteção catódica por corrente impressa

O fato fundamental da proteção catódica é o suprimento de elétrons ao longo de toda a superfície que se deseja proteger de modo a produzir reações catódicas que impedem a corrosão do metal.

Para promover este suprimento de elétrons é necessário dispor-se de uma força eletromotriz. No caso do sistema galvânico, conforme apresentado acima, esta força eletromotriz resulta da diferença entre o potencial do anodo em circuito aberto e o potencial da superfície que se deseja proteger. Por exemplo, no caso do ferro e do anodo de liga de zinco tem-se: potencial do anodo em relação ao eletrodo de Ag/AgCl é de -1,050 V e o potencial de uma estrutura de aço carbono é de cerca de -0,500 V, ambos em contato com água do mar. Assim, a força eletromotriz é igual a $-0,500\text{ V} - (-1,050\text{ V}) = 0,500\text{ V}$, o que é exemplificado na figura 6 mostrando o caminho dos elétrons.

Então o fator fundamental para a proteção catódica é ter essa força eletromotriz para promover a circulação dos elétrons rumo à superfície a ser protegida. No sistema de corrente impressa essa força eletromotriz é uma fonte externa, por exemplo uma bateria, ou um gerador e, muito frequentemente, utiliza-se um retificador de corrente, alimentado por uma fonte de corrente alternada, o qual injeta corrente no sistema, ligando o seu polo positivo num conjunto de anodos de onde a corrente convencional os abandona entrando no eletrólito e alcançando a superfície a ser protegida.

A outra diferença que aparece neste sistema é a origem os elétrons que, neste caso, não resulta da decomposição do anodo que aqui é considerado inerte. Então os elétrons resultam de outras reações anódicas. Na água do mar, destacam-se as seguintes.



São esses os elétrons responsáveis pela nova corrente que vai promover a proteção da estrutura desejada. A figura 7 exemplifica esquematicamente esse circuito.

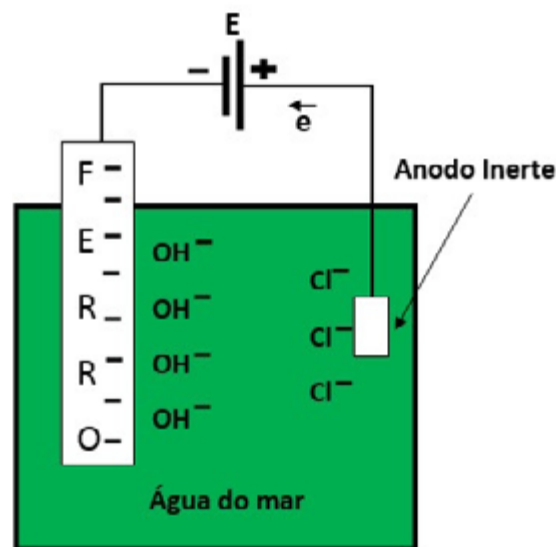


Fig. 7 - Esquema do sistema de corrente impressa.

Conclusão

Em vista do que foi apresentado, conclui-se que a vantagem do uso de anodos de liga de alumínio em relação ao uso de anodos de liga de zinco, para o mesmo número de anodos de zinco, traz uma economia financeira, no exemplo citado, da ordem de 62%, considerando o mesmo custo de instalação.

Referências

- Gentil, Vicente - CORROSÃO - 6ª Edição - Editora Gen-LTC - Ri de Janeiro 2011
- Dutra, Aldo C. e Nunes, Laerce de P. - PROTEÇÃO CATÓDICA -
- Técnica de Combate à Corrosão - 5ª Edição - Editora Interciência - Rio de Janeiro 2011

FATOR DE REDUÇÃO DA ESPESSURA

Celso Gnecco

Instrutor da ABRACO

Roberto Mariano

Instrutor da ABRACO

Resumo

Apesar de constar de normas famosas e respeitadas, poucos conhecem, ou não prestam atenção no Fator de Redução em medidas de espessura sobre superfícies de aço carbono jateadas nas Pinturas Anticorrosivas. A norma Brasileira ABNT NBR 10443 se refere ao Fator de Redução da Espessura e informa a sua origem na norma ISO 8503-1. A norma SSPC-PA 2 faz referência ao Fator de Redução que chama de "Correction Value" e também cita a norma ISO 8503. Pesquisando a norma ISO 8503, com 5 partes, a Parte 1 cita a norma ISO 19840. A ASTM D 7091 é mais um documento importante que também faz referência a ISO 19840 e a SSPC-PA 2. Estas normas citadas descrevem o uso de um valor de correção das medidas de espessura.

O acréscimo de espessura que o uso do Fator de Redução proporciona, aumenta a resistência a corrosão das camadas de Tintas Anticorrosivas sobre superfícies rugosas de aço carbono jateadas.

Abstract

Despite being part of famous and respected norms, few know, or do not pay attention to, the Reduction Factor in thickness measurements on carbon steel surfaces sandblasted in Anticorrosive Paintings. The Brazilian standard ABNT NBR 10443 refers to the Thickness Reduction Factor and reports its origin in the ISO 8503-1 standard. The SSPC-PA 2 standard makes reference to the Reduction Factor that it calls "Correction Value" and also quotes the ISO 8503 standard. Searching the ISO 8503 standard, with 5 parts, Part 1 cites the ISO 19840 standard. ASTM D 7091 it is another important document that also makes reference to ISO 19840 and SSPC-PA 2. These standards cited describe the use of a correction value for thickness measurements.

The added thickness that the use of the Reduction Factor provides, increases the corrosion resistance of the layers of Anticorrosive Paints on rough sandblasted carbon steel surfaces.

Introdução

A rugosidade obtida no jateamento abrasivo da superfície de aço carbono deve ser coerente com a espessura de película seca da tinta que será aplicada e compatível com o perfil de rugosidade recomendado na especificação ou no boletim técnico da tinta, como pode ser observado na Figura 1 abaixo.

No primeiro desenho a proteção anticorrosiva está comprometida (picos muito próximos da superfície). No segundo, a aderência da pintura pode estar afetada e no terceiro desenho, tanto a proteção anticorrosiva quanto a aderência estão contempladas e favorecidas (a camada acima dos picos é suficiente e o perfil de rugosidade é adequado).

Pergunta: O que é o Fator de Redução da Espessura citado nestas normas?

Resposta: Ao realizar as medidas de espessura em camadas secas de tintas ou pinturas, depois de calcular a média, deve ser subtraído o valor que é estipulado em uma tabela, em função da faixa de perfil de rugosidade previamente medido. A norma estabelece que se o perfil de rugosidade não foi medido ou não é conhecido, deve ser adotado o valor médio fixado na mesma tabela.

Outra pergunta: Por que este Fator de Redução deve ser aplicado?

Resposta: A rugosidade da superfície é formada por picos e vales. Em outras palavras, há espaços na superfície, que no caso de pinturas, não são preenchidos totalmente pela tinta ou revestimento. Se fosse traçada uma linha entre a média dos picos mais altos e a média dos fundos dos

vales e esta média obtida fosse adotada como a linha de onde a camada de tinta devesse iniciar, muitos picos poderiam ficar acima ou muito próxima da espessura da tinta e, portanto, a proteção não seria efetiva. Por isso, após a medida da camada de tinta, a adoção do Fator de Redução (FR) garante que a camada de tinta medida estará acima da maioria dos picos mais altos e por isso é garantida a proteção anticorrosiva da pintura e isto é o que realmente interessa.

O Sr. William Corbett da KTA Tator (1) afirma em um artigo, que enquanto algumas tintas e revestimentos são aplicados em algumas indústrias sobre superfícies metálicas lisas, a maioria dos revestimentos industriais e marítimos (as chamadas pintura anticorrosivas – Protective Coatings) são aplicados em superfícies metálicas preparadas por jateamento abrasivo ou ferramentas elétricas do tipo impacto, que geram uma rugosidade superficial conhecida como perfil de rugosidade, textura superficial, ou padrão de ancoragem. As leituras de espessura usando os tradicionais medidores segundo **SSPC-PA 2** Tipo 1 magnéticos de tração e Tipo 2 eletrônicos são afetados pela rugosidade da superfície.

Embora as especificações de revestimento possam não estabelecer explicitamente, os requisitos de espessura de revestimento seco especificados são tipicamente reconhecidos como a espessura “acima dos picos do perfil de rugosidade da superfície”. Quando qualquer tipo de instrumento é colocado sobre o metal nu, preparado por jateamento (áspero), ele exibe um valor mesmo que nenhuma camada esteja presente. Isso ocorre porque o medidor está lendo em um plano dentro do padrão pico/vale, e não

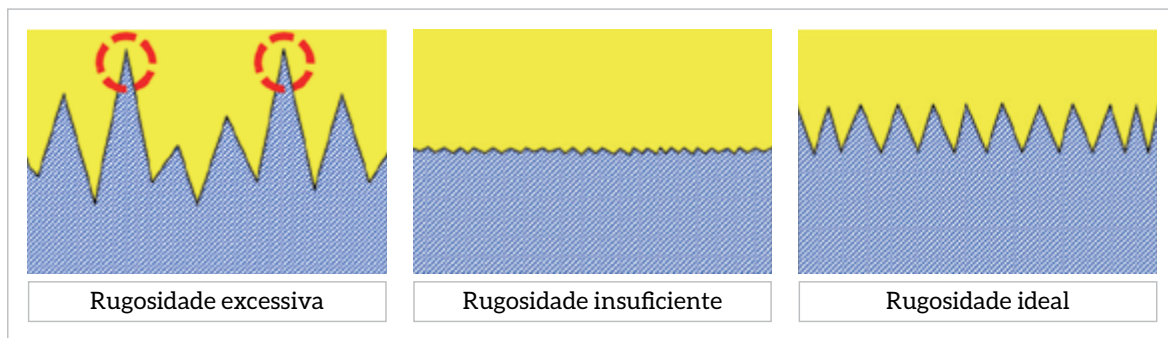


Figura 1 - Ilustração de como deve ser a rugosidade ideal para proteção e aderência das camadas de tintas anticorrosivas

apenas nos topos dos picos. Com efeito, a textura da superfície cria um “valor de fundo” que deve ser contabilizado nas leituras subsequentes do medidor, de modo que as medidas representem a espessura do revestimento acima dos picos do perfil de rugosidade da superfície.

No mesmo artigo, o Sr. Corbett cita que o Procedimento da Seção A 7.3.4 (Opção 1) da **ASTM D7091** e a Seção 6.2 da **SSPC-PA 2** descrevem um processo em que um mínimo de 10 leituras (arbitrariamente espaçadas) são obtidas usando um instrumento de medidas de espessura de revestimento sobre o metal jateado, não revestido e com a média calculada, para determinar o “efeito do metal base” e gerar uma Leitura do Metal Base (**BMR - Base Metal Reading**).

Este valor representa a profundidade do perfil de rugosidade que o instrumento está lendo e é subtraído das leituras do instrumento em áreas revestidas para determinar a espessura do revestimento acima dos picos do perfil de rugosidade da superfície. Este procedimento é utilizado tanto para sistemas de revestimento único e como de múltiplas camadas.

A norma Brasileira **ABNT NBR 10443** na sua edição de 2008 diz:

“Na utilização dos métodos de ensaio tipos A e B, quando o perfil de rugosidade superficial for conhecido e atender aos requisitos da Tabela 2, conforme ISO 8503-1, deve ser utilizado um fator de redução da espessura. Se o perfil de rugosidade não for conhecido e não existir uma amostra não

revestida, deve ser utilizado um fator de redução de 25 μm ”.

Perfil de rugosidade da superfície μm	Fator de redução da espessura (FR) μm
25 a 39	10
40 a 69	25
70 a 100	40

Tabela 2 (da norma) – Fatores de redução da espessura

NOTA 1: O fator de redução é aplicado uma vez a cada medição de espessura, independentemente do revestimento consistir em uma demão ou diversas demãos (ver Figura 1 da Norma)

NOTA 2: Os fatores de redução mencionados são aplicáveis para medição de espessuras acima de 40 μm . Para a medição de espessuras abaixo de 40 μm , o fator de redução da espessura deve ser obtido diretamente do substrato, após a preparação da superfície, conforme procedimento abaixo:

- ajustar o instrumento de acordo com as recomendações do fabricante, zerando-o numa placa de teste de aço, lisa, plana e visualmente limpa, isenta de carepa de laminação e com pelo menos 3 mm de espessura e com dimensões mínimas de 25 mm x 25 mm;
- selecionar uma película-padrão com espessura de 30 μm ;
- medir a espessura da película-padrão sobre a superfície jateada em 10 locais diferentes, e obter o valor médio;
- subtrair a média do valor da espessura da película-padrão, obtendo-se o fator de redução da espessura.

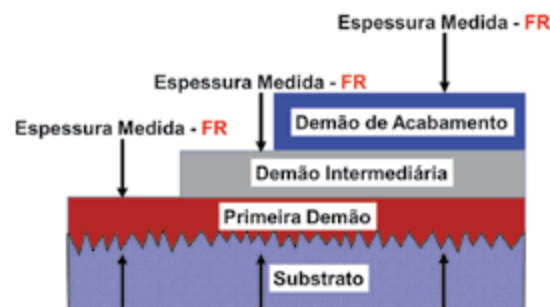


Figura 1 (da norma) – Exemplificação da utilização do fator de redução da espessura para medição de espessura em esquema de múltiplas demãos



Figura 2 – Ilustração do procedimento para medidas de espessura abaixo de 40 μm

Para medidas abaixo de 40 µm, o fator de redução da espessura deve ser obtido diretamente do substrato (item b da Tabela 2 acima) e pode ser observado na Figura 2, acima.

Medidas do perfil de rugosidade segundo ABNT NBR 15488

Os itens 4.1 ao 4.5 foram copiados da norma:

4.1 O ajuste do zero de instrumento pode ser feito sobre uma superfície plana e lisa, como uma placa de vidro, de acordo com as instruções do fabricante.

4.2 Efetuar a medição do perfil de rugosidade no primeiro metro quadrado da área jateada ou no primeiro metro linear, ...

4.3 Selecionar as regiões de medida, de acordo com o estabelecido em 4.2. Cada região selecionada deve medir 200 mm x 200 mm. Devem ser efetuadas cinco medições sendo uma no centro geométrico e as demais em suas diagonais.

Uma ilustração do que a norma diz pode ser visto na Figura 3 abaixo:

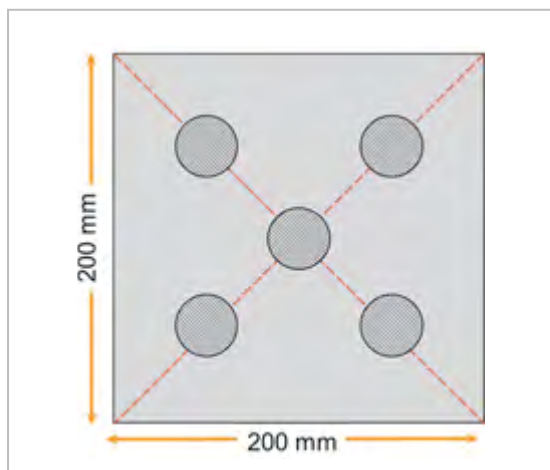


Figura 3 - Ilustração do item 4.3 com as cinco medições de perfil de rugosidade

4.4 As medições citadas em 4.2 devem ser feitas pelo posicionamento do rugosímetro nos pontos indicados evitando-se o deslizamento da agulha na superfície.

4.5 O valor do perfil de rugosidade é obtido pela média aritmética das cinco medições efetuadas.

Uma ilustração do que a norma diz pode ser visto na Figura 4 abaixo.

Exemplos de medidas de espessura de acordo com ABNT NBR 10443

Controlando o perfil de rugosidade:

- Mede o perfil (ABNT NBR 15488)
- Estando entre 25 e 100 µm, entra na Tabela 2 da norma ABNT NBR 10443 e utiliza um dos FRs
- Mede a espessura e subtrai o FR adequado.

O procedimento é ilustrado na Figura 5 abaixo:

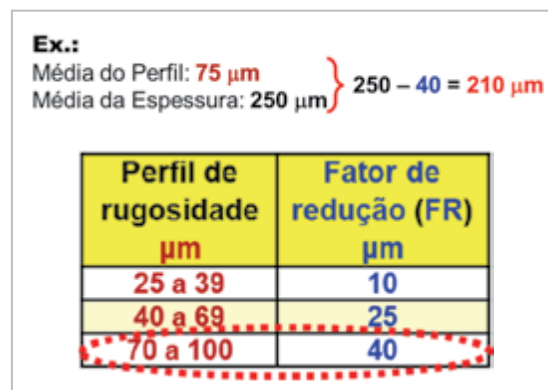
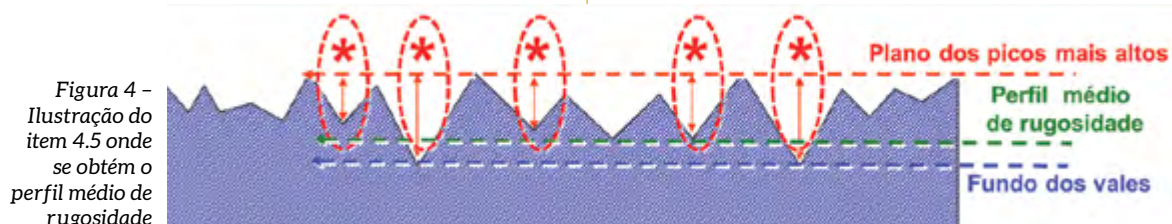


Figura 5- Ilustração de um cálculo de espessura quando o perfil de rugosidade é conhecido

Não controlando o perfil de rugosidade:

Mede a espessura e subtrai o FR adequado:

Da norma ABNT NBR 10443:



Se o perfil de rugosidade não for conhecido e não existir uma amostra não revestida, deve ser utilizado um fator de redução de 25 mm.

Um exemplo do cálculo de espessura levando em conta o FR é apresentado na Figura 6 abaixo:

Ex.:
Média da Espessura: 170 μm } $170 - 25 = 145 \mu\text{m}$

Figura 6 – Ilustração de um cálculo de espessura quando o perfil de rugosidade não é conhecido (utilizando o Fator 25 μm)

Portanto, as espessuras obtidas tanto no caso em que o perfil de rugosidade foi controlado quanto no que não houve o controle, as medidas finais de espessura foram afetadas de uma diminuição da espessura total, de maneira que se considere, tanto quanto possível, a espessura de camada acima dos picos do perfil de rugosidade (Figura 5). No segundo caso (Figura 6), não foi efetuada a medida do perfil, então, o fator de 25 μm é considerado um valor médio, em que o erro é minimizado. O ideal é sempre determinar a média do perfil de rugosidade para se obter o valor mais realista da espessura da camada e aumentar a eficiência da proteção anticorrosiva.

Um outro exemplo:

Pergunta: Como o Boletim Técnico da Tinta de Zinco Etil-Silicato que recomenda espessura de 75 μm pode indicar que o perfil de rugosidade seja de 25 a 75 μm ? Não há incoerência no Boletim?

Resposta: Não, porque a espessura é medida acima do plano dos picos da rugosidade. A quantidade de tinta que irá preencher os vales da rugosidade, chamado de “volume morto”, não faz parte da medida de espessura da camada de tinta, ou melhor, o Fator de Redução irá compensar essa aparente falta de espessura. Vejamos uma explicação a seguir, começando com os dados do Boletim Técnico que nos interessam e podem ser observados na Figura 7.

Espessura seca recomendada por demão: 75 μm

Perfil de rugosidade: 25 a 75 μm

Figura 7 – dados obtidos no Boletim Técnico da Tinta

Considerando o perfil mínimo de 25 μm :

Observando na Figura 8 um trecho da Tabela 2 da norma ABNT NBR 10443, para o perfil de 25 μm o FR é 10 e a espessura total lida no aparelho deverá ser de no mínimo 85 μm , pois $85 - 10 \text{ (FR)} = 75 \mu\text{m}$ de espessura da película seca.

Considerando o perfil máximo de 75 μm :

Observando na Figura 8 um trecho da Tabela 2 da norma ABNT NBR 10443, para o perfil de 75 μm , o FR é 40 e a espessura total lida no aparelho deverá ser de no mínimo 115, pois $115 - 40 = 75 \mu\text{m}$ de espessura da película seca.

Tabela 2 (da norma) – Fatores de redução da espessura

Perfil de rugosidade da superfície μm	Fator de redução da espessura (FR) μm
25 a 39	10
70 a 100	40

Figura 8 – Resumo da Tabela 2 da norma ABNT NBR 10443

Portanto, para a espessura de 75 μm e perfil entre 25 e 75 μm , a leitura no aparelho deverá estar entre 85 e 115 μm . A Figura 9 abaixo ilustra a ideia.

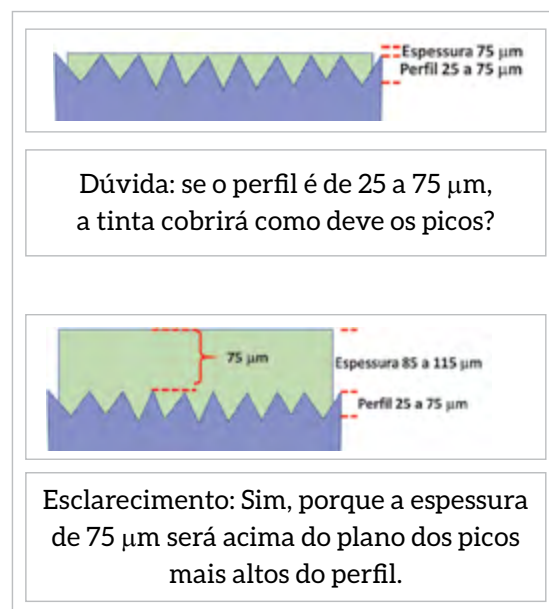


Figura 9 – Ilustração da ideia que pode parecer incoerência, mas não é.

Conclusão

Embora conste de normas famosas e respeitadas, muitos não conhecem, ou não dão muita atenção ao Fator de Redução ("Correction Value").

Se este fator não for aplicado nas medidas de espessuras secas de camadas de tintas, os relatórios indicarão valores inferiores aos que deveriam reportar e a durabilidade de um sistema de pintura poderá estar comprometida.

O que podemos concluir é que em uma superfície rugosa, como por exemplo, aço carbono jateado, com abrasivo de granulometria adequada, será proporcionado um perfil de rugosidade e por isso, parte da tinta seca irá cobrir os vales e outra parte irá cobrir e superar os picos mais altos. Do ponto de vista da corrosão, os picos mais altos poderão estar muito próximos da superfície e se constituir em áreas vulneráveis de um sistema de pintura anticorrosiva. Por isso a adoção do Fator de Redução oferece uma segurança maior no sentido de garantir que a camada de tinta aplicada estará dentro dos parâmetros de proteção esperados de uma pintura anticorrosiva com bom desempenho.

Referências

(1) **User Options for Surface Roughness Compensation when Measuring Dry Film Thickness of Coatings on Metal Surfaces** - Posted by William Corbett - Chief Operations Officer with KTA Tator, Inc. - January 24, 2020 - bcorbett@kta.com

Referências normativas

ABNT NBR 10443:2008 - Tintas e vernizes – Determinação da espessura da película seca sobre superfícies rugosas – Método de ensaio

ABNT NBR 15488:2007 - Pintura industrial - Superfície metálica para aplicação de tinta - Determinação do perfil de rugosidade

ISO 8503-1:2012 - Preparation of steel substrates before application of paints and related products – Surface roughness characteristics of blast-cleaned steel substrates – Part 1: Specifications and definitions for ISO surface profile comparators for the assessment of abrasive blast-cleaned surfaces

ISO 19840:2004 - Paints and varnishes – Corrosion protection of steel structures by protective paint systems – Measurement of, and acceptance criteria for, the thickness of dry films on rough surfaces

SSPC-PA 2:2012 - SSPC: THE SOCIETY FOR PROTECTIVE COATINGS COATING APPLICATION STANDARD NO. 2 PROCEDURE FOR DETERMINING CONFORMANCE TO DRY COATING THICKNESS REQUIREMENTS

ASTM D 7091:2013 - Standard Practice for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to Ferrous Metals and Nonmagnetic, Nonconductive Coatings Applied to Non-Ferrous Metals

UTILIZAÇÃO DO GLICEROL COMO ADITIVO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE Ni PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

Javan Grisente dos Reis da Costa

PPEQ-Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia | javan-grisente@hotmail.com

Carlos Alberto Caldas de Souza

PPEQ-Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia

Anézio Raimundo Gomes de Oliveira Júnior

PPEQ-Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia

Cláudia Lisiane Fanezi da Rocha

PPEQ-Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia

A utilização de compostos orgânicos como aditivo para melhorar a proteção contra a corrosão do aço carbono vem ganhando espaço, principalmente na eletrodeposição. A fim de melhorar a proteção contra a corrosão utilizando depósitos de Ni, o presente trabalho descreve a investigação da adição de frações de glicerol (0,07, 0,27 e 0,82 mol.L⁻¹) sobre o aço carbono AISI 1020 em meio 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl (similar ao ambiente marinho) para tempos de 24, 48 e 72 horas. Foi observada a diminuição na taxa de corrosão à medida que a quantidade de glicerol aumenta para os depósitos de Ni. Por meio de técnicas eletroquímicas como as curvas de polarização (Tafel), da resistência de polarização linear (Rp) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foi possível verificar que a adição do glicerol tem efeito positivo na melhora contra a corrosão no depósito de Ni. A partir dessa afirmação, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que o glicerol promove uma maior compactação na formação da camada dos depósitos de Ni e auxilia na sobreposição do Ni, reduzindo a quantidade de trincas.

Palavras-chave: corrosão, eletrodeposição, depósitos, níquel.

The use of organic compounds as an additive to improve corrosion protection of carbon steel has been gaining ground, especially in electroplating. In order to improve corrosion protection using Ni deposits, or the present work describes an investigation of inclusion of glycerol fractions (0.07, 0.27 and 0.82 mol.L⁻¹) on AISI 1020 carbon steel in 0.5 mol.L⁻¹ NaCl medium (similar to the marine environment) for times of 24, 48 and 72 hours. A low corrosion index was observed as the amount of glycerol increases for Ni deposits. Through electrochemical techniques such as polarization curves (Tafel), linear polarization resistance (Rp) and electrochemical impedance spectroscopy (EIE), it was possible to verify whether the application of glycerol has a positive effect on the corrosion improvement in Ni deposit. From this statement, through the scanning electron microscopy (SEM) technique that either glycerol promotes greater compaction in the formation of Ni deposits and auxiliary Ni overlap, using the amount of cracks.

Keywords: corrosion, electroplating, deposits, nickel.

Introdução

Os revestimentos de níquel obtidos através de eletrodeposição são amplamente utilizados em uma variedade de aplicações, sendo principalmente as aplicações decorativas. Estes incluem componentes para as indústrias automotivas, eletrodomésticos, itens de hardware, joias e uma ampla variedade de itens de consumo. Os revestimentos também podem ser obrigados a atender a rigorosos critérios de desempenho, que podem incluir aderência, ductilidade e resistência à corrosão, dependendo das condições de aplicação e serviço [REVIE e UHLIG, 2008]. Além das aplicações decorativas, os revestimentos de Ni obtidos por eletrodeposição também são utilizados em aplicações que requerem elevada resistência à corrosão e / ou resistência ao desgaste por abrasão. Entre estas aplicações estão o revestimento de parafusos utilizados em estruturas metálicas e no revestimento de componentes de freio.

Além de sua característica decorativa, é de suma importância destacar características anticorrosivas, magnéticas e às propriedades elétricas e mecânicas que a sua estrutura fornece (SIVASAKTHI e SANGARANARAYANAN, 2019). O grau de resistência à corrosão do níquel dependerá da espessura do revestimento e de outros fatores, incluindo a condição da superfície antes do revestimento. Os requisitos de espessura mínima podem variar de 5 μm , em que o níquel é usado como subcapa antes do ouro ou outros revestimentos, até pouco mais de 125 μm , para aplicações que envolvam proteção de longo prazo ou condições corrosivas severas (ROSE e WHITTINGTON, 2014). O níquel também é usado para recuperar componentes desgastados e, nesses casos, a espessura será determinada pela extensão do reparo necessário (SANTANA et al., 2003).

Nos depósitos de Ni através de eletrodeposição, são adicionados principalmente aditivos constituídos por sulfonatos aromáticos e compostos contendo grupos insaturados como $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{S}$, e $-\text{C}=\text{N}$, sendo bem conhecido na literatura a atuação desses aditivos como agentes clareadores, niveladores, tamponantes, ou

umectantes (LOWENHEIM, 1974) (GAMBURG et al., 2002) (ONICIU e MURESAN, 1991). No entanto, não está claro o efeito desses aditivos na resistência à corrosão do depósito de Ni. Compostos orgânicos como glicerol, manitol, sorbitol ou outros poliálcoois vem atraindo interesse na tecnologia aplicada à galvanoplastia, principalmente quando se trata de resistência à corrosão, dureza e resistência ao desgaste (MIRZAMOHAMMADI et al., 2017) (OLIVEIRA et al., 2006). O glicerol em especial vem despertando atenção por ser um subproduto obtido a partir da transformação do óleo vegetal em biodiesel, sendo, portanto, um produto abundante e de baixo custo.

Um estudo (OLIVEIRA et al., 2011) sobre o efeito da adição do glicerol na morfologia do depósito de Ni mostra que a adição desse aditivo inibe a formação de trinca no depósito. Já em relação ao efeito da adição do glicerol em um depósito de Zn-Ni, foi constatado em estudo anterior (PEDROZA et al., 2012) que a adição desse composto torna o depósito mais compacto, e eleva a resistência à corrosão. O glicerol também tem sido usado como clareador no depósito de Ni-W [(ELIAS e HEGDE, 2015). No entanto, até onde se sabe, não está claro o efeito da adição do glicerol na resistência à corrosão do revestimento de Ni. O presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito da adição do glicerol no banho de deposição de um depósito de níquel obtido por eletrodeposição, através de ensaios de perda de massa e técnicas eletroquímicas, como a obtenção de curvas de polarização (Tafel), da resistência de polarização linear (R_p) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Metodologia

Os corpos de prova foram confeccionados a partir do aço AISI 1020, recortado em pequenas partes de face retangular, em seguida levadas para o processo de decapagem em ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2,0 M, durante 30 minutos. Após a decapagem, a superfície do substrato de aço foi lixada e polida com lixas de carbetto de silício com granulometria gradativa nas lixas de 120, 280, 400, 600 e 1200 mesh. O contato entre o

fio condutor de eletricidade e o aço carbono foi feito por meio de solda Sn-Pb e coberta com resina epóxi, o visando o isolamento da área soldada. As faces expostas para a eletrodeposição ficaram com áreas variando aproximadamente entre 1,5 e 2,0 cm² para cada lado da face retangular.

Preparação do banho de Ni

Foi preparado o banho para a eletrodeposição de Ni, respeitando as condições de proporções mais eficientes, conforme a tabela 1. Além do banho de Ni puro (sem aditivos) foram preparados mais três banhos na presença de glicerol em quantidades de 0,07, 0,27 e 0,82 mol.L⁻¹.

Reagente	Concentração (g.L ⁻¹)	Função
Sulfato de Níquel (II) (NiSO ₄)	120	Principal fonte de Níquel
Cloreto de Níquel (NiCl ₂)	30	Melhorar condutividade e velocidade de deposição
Ácido Bórico (HBO ₃)	45	Estabilizar o pH (pH 5,0)

Tabela 1 - Concentrações dos reagentes no banho de eletrodeposição de Ni [8, 14]

Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição foi realizado utilizando o esquema de uma célula eletrolítica, onde uma fonte de tensão ajustável atuou promovendo o fluxo de corrente elétrica pelo circuito. Esta fonte se conectou a um multímetro utilizado para auxiliar no ajuste da corrente, que por sua vez se conectou ao catodo (corpo de prova) e ao anodo (eletrodo de grafite), os quais foram imersos no banho eletrolítico, fechando o circuito e, assim, permitindo as deposições do Ni nos corpos de prova. A densidade de corrente utilizada para a deposição do Ni foi 10 mA.cm⁻² e o tempo necessário para obter uma camada de depósitos com espessura de 5µm no banho de Ni foi 24 min e 24s.

Ensaio de perda de massa

Os ensaios de perda de massa para a obtenção da taxa de corrosão em meio de NaCl 0,5

mol.L⁻¹ decorreram em três tempos distintos de 24, 48 e 72 horas. Todos os valores foram obtidos em triplicatas. É importante salientar que a pesagem foi realizada antes da exposição ao meio corrosivo e após o período de imersão, o corpo de prova foi imerso em 0,5 mol.L⁻¹ de ácido amoniacético, com o propósito de interromper o processo de corrosão e assim sendo levado a uma balança analítica novamente para uma nova medição de sua massa, para calcular a taxa de corrosão.

Ensaio eletroquímico

Os ensaios foram conduzidos em uma célula eletroquímica tendo como eletrodo de referência, Calomelano Saturado - Hg₂|Hg₂Cl₂, o contra eletrodo de grafite e os eletrodos de trabalho de AISI 1020 revestidos pelos eletrodepósitos de Ni, em meio corrosivo de NaCl 0,5 mol.L⁻¹. As curvas e medições foram obtidas através de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT100, controlado pelo software NOVA 1.11, usando uma velocidade de varredura de 10 mV/s. Dentre os ensaios eletroquímicos realizados no presente estudo, foi estudado o comportamento do glicerol nos banhos de Ni através dos ensaios de resistência a polarização linear (Rp), para obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica (Tafel) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Rugosidade

As variações da superfície na estrutura dos depósitos de Ni com e sem o glicerol como aditivo foram avaliadas através de um rugosímetro Mitutoyo, série SJ410.

Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos eletrodepósitos de níquel revestidos com e sem glicerol como aditivo foram estudadas segundo a técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em ampliação de 6000X, utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM - 6610LV, marca JEOL. As amostras não passaram por qualquer tratamento antes das análises. Os trabalhos deverão ser limitados entre uma a quatro páginas, papel de tamanho A4, com margens esquerda e direita de

2,5 cm, margens superior e inferior de 3,0 cm, fonte Arial, tamanho 10 pt, padrão WORD, com extensão ".DOC", contendo as seções: a) Introdução; b) Metodologia; c) Resultados; d) Discussão e Conclusões e e) Referências. Havendo agradecimentos, estes deverão vir no final do artigo.

Resultados e discussões

Avaliação da resistência à corrosão

A Figura 1 representa o conjunto de resultados da taxa de corrosão, realizado em triplicata, para cada condição de tempo (24, 48 e 72 horas) em meio corrosivo NaCl 0,5 mol.L⁻¹ referentes aos depósitos obtidos na ausência e na presença de glicerol.

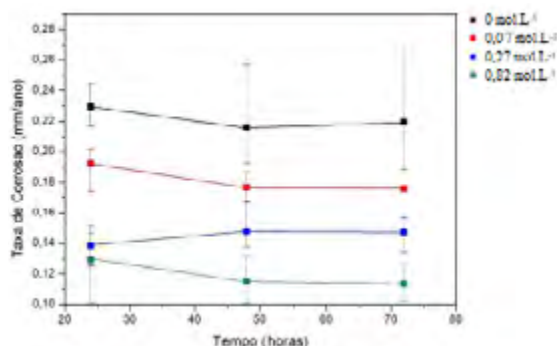


Figura 1 - Taxa de corrosão dos depósitos de Ni variando as concentrações de glicerol em NaCl 0,5 mol.L⁻¹ para diferentes tempos de exposição

Os resultados representados na Figura 1 mostram que a adição de glicerol diminui a taxa de corrosão, o que sugere que a adição deste retarda o processo de corrosão dos depósitos de Ni no meio analisado, independentemente do tempo de exposição ao meio corrosivo. Os resultados também indicam que a elevação da concentração do glicerol implica em uma maior diminuição da taxa de corrosão, sendo que o efeito de uma adição de glicerol acima de 0,82 mol.L⁻¹ não foi analisado, já que resulta na formação de um depósito não aderente.

Na Tabela 2 estão descritos os valores da resistência de polarização (Rp) e da densidade de corrente de corrosão (Icorr) para os depósitos de Ni sem glicerol e na presença de suas diferentes concentrações.

Teor de glicerol (mol.L ⁻¹)	Rp (kΩ)	Icorr (μA.cm ⁻²)
0	1,071(±0,003)	20,844(±0,526)
0,07	1,085(±0,006)	16,719(±1,785)
0,27	1,253(±0,109)	10,426(±0,754)
0,82	1,296(±0,082)	9,215(±0,492)

Tabela 2 - Valores de Rp e Icorr em NaCl 0,5 mol.L⁻¹ para os depósitos obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de glicerol

Os resultados representados na Tabela 2 mostram que com a adição do glicerol aumenta o valor de Rp e diminui o valor de Icorr decresce, indicando a elevação da resistência à corrosão. Com a elevação da concentração de glicerol há uma tendência de elevação de resistência à corrosão.

Na Figura 2 são mostradas as curvas de polarização (curvas de Tafel) dos depósitos de Ni obtidos sem glicerol e na presença de suas diferentes concentrações. Observa-se que na região anódica dessas curvas a adição do glicerol diminui a densidade de corrente indicando uma menor velocidade de corrosão com a adição desse aditivo.

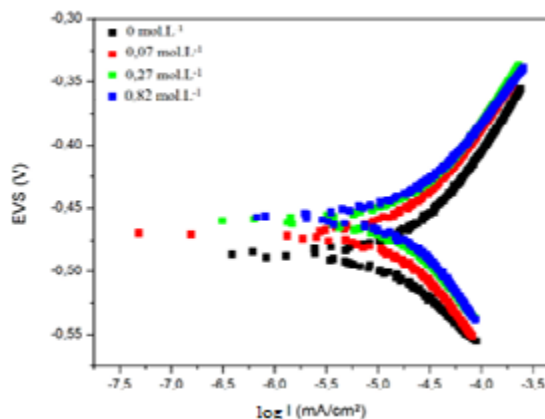


Figura 2 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos depósitos de Ni obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de glicerol variando as concentrações de glicerol em meio corrosivo NaCl 0,5 mol.L⁻¹.

Os resultados de EIE estão expostos na Figura 3, em que a Figura 3-a apresenta os diagramas de Nyquist dos depósitos constata que a componente real de impedância Z' apresenta um maior deslocamento com a adição do aditivo,

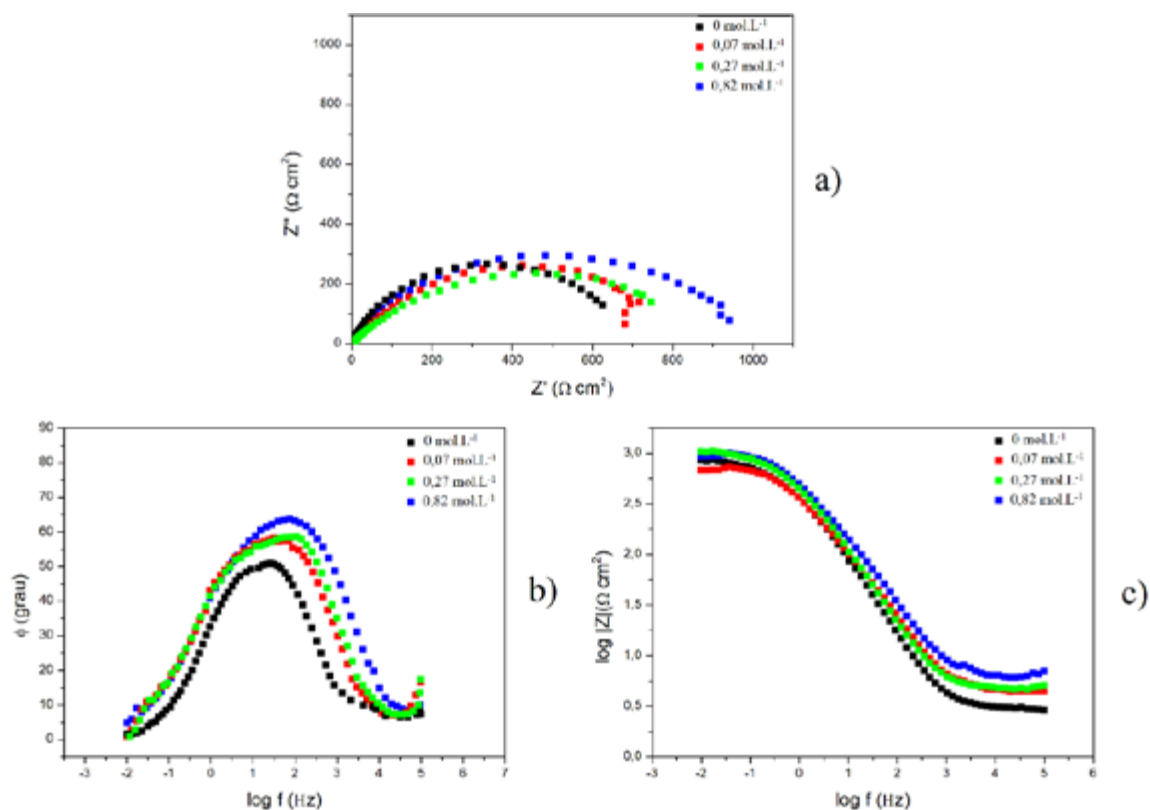


Figura 3 - Diagramas de EIE na solução NaCl 0,5 mol.L⁻¹: para os depósitos de Ni obtidos na ausência e na presença de diferentes as concentrações de glicerol a) Nyquist; b) Bode ângulo de fase; c) Bode modulo de impedância

com um deslocamento mais intenso para o depósito obtido na presença de 0,82 mol.L⁻¹. Esse comportamento indica uma maior resistência à corrosão do depósito com a adição do glicerol, estando coerente com os resultados de perda de massa, que mostram uma maior resistência à corrosão para uma concentração de 0,82 mol.L⁻¹ do aditivo, o que reafirma que o glicerol favorece na proteção contra corrosão.

Nos diagramas de Bode - ângulo de fase (figura 3-b), verificam-se duas constantes de tempo bem definidas para as amostras com a adição do glicerol. A primeira, em baixas frequências, representa a transferência de cargas entre o eletrólito e aço carbono e a segunda, em altas frequências, está relacionado ao efeito barreira que o banho promove sobre o metal contra o efeito corrosivo. O melhor resultado (0,82 mol.L⁻¹) obteve-se um ângulo de fase com valor aproximado de 65°.

Já para os diagramas de Módulo de Impedância (figura 3-c), observa-se que tanto em altas quanto em baixas frequências, os valores de $|Z|$ para os banhos com 0,27 e 0,82 mol.L⁻¹ de glicerol são superiores ao valor sem aditivo, o que reafirma a melhora na resistência a corrosão.

Efeito da adição do glicerol na rugosidade e na morfologia dos depósitos de Ni

Para auxiliar no entendimento do efeito da adição do glicerol na resistência a corrosão do depósito de Ni foram realizadas medidas da rugosidade média da superfície dos depósitos de Ni e análise da superfície dos depósitos através de microscopia eletrônica de varredura.

Na Tabela 3 estão descritos os valores da rugosidade média dos depósitos de Ni obtidos, onde mostram que a adição do glicerol não afeta significativamente a rugosidade média dos

depósitos de Ni. Um menor valor da rugosidade média indica uma menor área da superfície do depósito em contato com o meio corrosivo, o que pode implicar em uma maior resistência à corrosão. No entanto, a adição do glicerol não diminui a rugosidade média do depósito de Ni, o que indica que o efeito da adição do glicerol na elevação da resistência à corrosão ocorre independente da rugosidade do depósito.

Glicerol (mol.L ⁻¹)	Rugosidade média (µm)	Rugosidade total (µm)
0	0,05	0,46
0,07	0,06	0,52
0,27	0,07	0,69
0,82	0,06	0,67

Tabela 3 - Rugosidade média dos depósitos de Ni na ausência e na presença do glicerol

As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de Ni estão representadas na Figura 4. As micrografias mostram a presença de partículas com formato nodular sendo que nos depósitos contendo glicerol a distribuição das partículas é mais uniforme. Já em relação aos depósitos obtidos na presença do glicerol não a diferença na morfologia não está clara.

Em estudos anteriores (PEDROZA et al., 2012) (JESUS et al., 2019) foi constatado que a adição do glicerol nos depósitos de Zn e de Zn-Ni(10%), provoca refino de grãos, torna os depósitos mais compactos e com menor rugosidade devido a adição do glicerol, e é relacionada com a maior resistência à corrosão dos depósitos contendo esse aditivo. No entanto, em relação ao depósito de Ni os resultados obtidos mostram que a elevação da resistência à corrosão devido a adição do glicerol ocorre devido a outros fatores. Observa-se na Figura 4-a a presença de trincas na superfície do depósito obtido na ausência do glicerol. É possível que a adição do glicerol tenha inibido a formação de trincas o que eleva a resistência à corrosão do depósito, pois, a formação de trinca implica na presença de uma pilha eletroquímica com a região localizada na trinca atuando como anodo.

Essa observação está coerente com um estudo [9] sobre o efeito da adição do glicerol na morfologia do depósito de Zn obtido através de deposição potencioestática, onde foi constatado que a adição do glicerol inibe a formação de trincas no depósito. Nas micrografias da Figura 4, observa-se também que a adição do glicerol favorece a formação de uma camada adicional, a qual pode estar relacionada com a presença de um composto de Ni protetor, como um óxido, na superfície do depósito, o qual elevaria a resistência a corrosão do depósito. Em um trabalho anterior (SOARES et al., 2006) foi constatado que a adição da gelatina no depósito de Zn-Ni favorece a formação de uma camada adicional sendo essa camada atribuída a um composto protetor contra a corrosão. No entanto, serão realizados trabalhos futuros para melhor compreender o efeito da adição do glicerol no comportamento do depósito de Ni.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a adição do glicerol no banho de deposição aumenta a resistência a corrosão na solução 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl do depósito de Ni obtido por eletrodeposição em um substrato de Aço 1020. A resistência à corrosão aumenta com a elevação da concentração do glicerol sendo mais elevada para uma concentração de 0,82 mol.L⁻¹, a partir da qual o depósito deixa de ser aderente ao substrato.

Os resultados eletroquímicos corroboraram com os valores da taxa de corrosão, mostrando uma maior polarização nas curvas Tafel para os depósitos com 0,82 mol.L⁻¹, juntamente com a análise de EIE que permitiu verificar maiores valores na parte real (Z'), um maior ângulo de fase (65°), além de maiores resultados em baixas e altas frequências. O que retifica o poder do glicerol quando utilizado como aditivo para a eletrodeposição do Ni.

A rugosidade média da superfície do depósito de Ni não é afetada significativamente pela adição do glicerol. As micrografias obtidas através de MEV indicam que a adição do glicerol

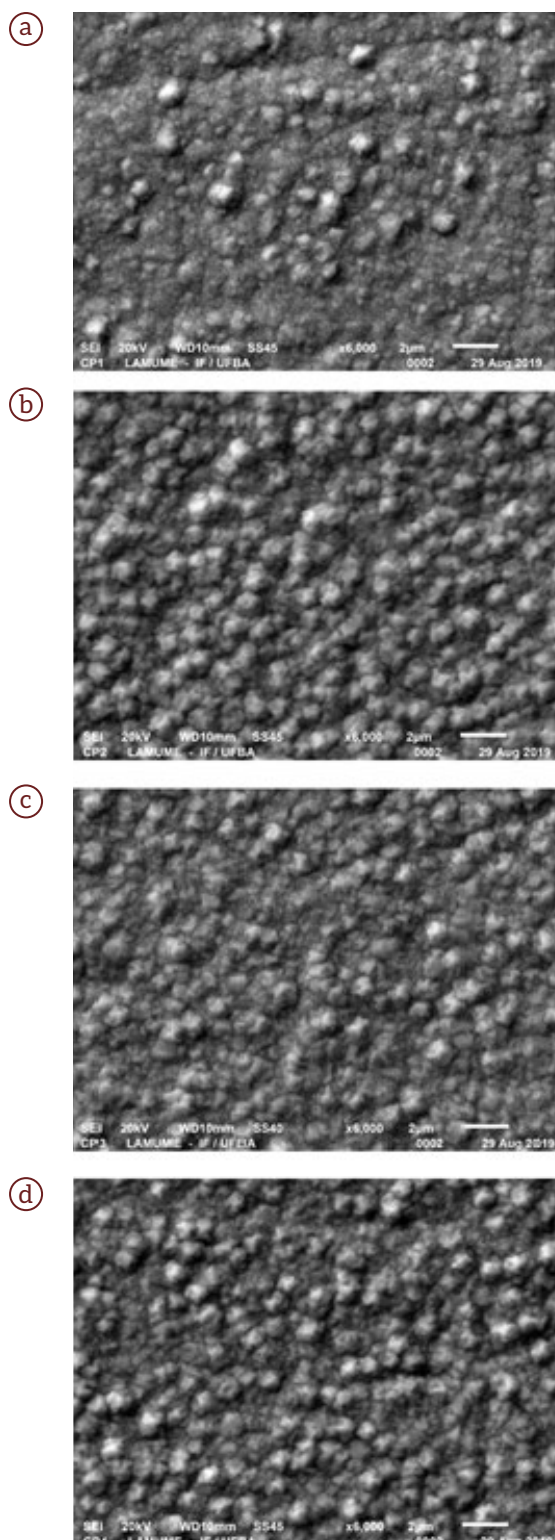


Figura 4 - Resultados do MEV para as amostras de Ni a) sem aditivo; b) 0,07 mol.L⁻¹ de glicerol; c) 0,27 mol.L⁻¹ de glicerol d) 0,82 mol.L⁻¹ de glicerol.

inibe a presença de trincas no filme depositado, causando o aumento de resistência à corrosão demonstrado pelos ensaios.

Referências

- REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4ª ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- SIVASAKTHI, P.; SANGARANARAYANAN, M. V. **Pulse electrodeposited nickel with structure directing agents as an electrocatalyst for oxidation of glycerol**. New Journal of Chemistry, 21, 2019.
- ROSE, I.; WHITTINGTON, C. **Nickel Plating Handbook**. Bruxelas: Nickel Institute, 2014
- SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M.; **Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste**. Eclética Química, 28:69-76, 2003.
- LOWENHEIM, F.A. **Modern Eletroplating**, 2 ed. New York. Ed. Wiley, 1974.
- GAMBURG, Y.D.; GROSHE, M.Y.; BIALLOZOR, V.A. S.; HASS, M. *Surface and Coatings Technology*. 150 (2002) 95.
- ONICIU, L.; MURESAN, J. *Appl. Electrochem*. 21 (7) (1991) 565.
- MIRZAMOHAMMADI, S.; KHORSANDAM, H.; ALIOFKHAZRAEI, M. **Effect of different organic solvents on electrodeposition and wear behavior of Ni-alumina nanocomposite coatings**. Surface and Coatings Technology. 313:202-213, 2017.
- OLIVEIRA, E.M.; FINAZZI, G.A.; CARLOS, I.A., **Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology**, Surface & Coatings Technology, 200:5978-5985, 2006.
- OLIVEIRA, E. M., CARLOS, I. A. **Chemical, physical and morphological characterization of Zn-Ni films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol**. Surface & Coatings Technology, 206, 250-256, 2011.
- PEDROZA, G.A.G.; DE SOUZA, C.A.C.; CARLOS, I.A.; DE ANDRADE LIMA, L.R.P. **Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc-nickel electrodeposits on carbon steel**, Surface & Coating Technology, Vol. 206(11-12), pp2927-2932, 2012.
- ELIAS, L.; HEGDE, A. C. **Electrodeposition of laminar coatings of Ni-W alloy and their corrosion behavior**. Surface & Coatings Technology, 2843: 61-69, 2015.
- JESUS, M. D. ; ROVERE, C. A. D. ; DE ANDRADE LIMA L. R. P.; RIBEIRO, D. V. ; SOUZA, C.A.C. **Glycerol Effect on the Corrosion Resistance and Electrodeposition Conditions in a Zinc Electroplating Process**. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials, 22:480-490, 2019.
- SOARES, M. E.; KURI, S. E.; SOUZA, C. A. C. **Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive**. Surface and Coatings Technology, 201:2953-2959, 2006.

PROTEÇÃO CATÓDICA EM ESTRUTURAS DE COBERTURA ABOBADADA PARA MINIMIZAÇÃO DE REFORÇO ESTRUTURAL

Manuel Fernando Sousa Ferreira dos Santos

MSc. no Programa de Pós-graduação de Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense

Orlando Celso Longo

Coordenador do Programa de Pós-graduação de Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense

Felipe da Silva Barreto

Candidato no Programa de Pós-graduação de Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense

Resumo

Com utilização restrita na construção civil, a proteção catódica representa um enorme avanço na manutenção das estruturas de concreto ou argamassa armada. Apresenta a vantagem de poder ser inserida em qualquer momento da vida útil da estrutura, embora deva ser prevista desde a etapa inicial do projeto. A incorporação em estruturas existentes propicia o alongamento de sua vida e diminuição do custo de manutenção, recuperação ou reforço em casos mais extremos.

Palavras chave: Proteção catódica, argamassa armada, estruturas abobadadas, patologia, reforço de estruturas.

Abstract

Restricted use in civil construction, cathodic protection represents an enormous advance in the maintenance of reinforced concrete or mortar structures. It has the advantage of being able to be inserted at any time during the life of the structure, although it should be expected from the initial stage of the project. Incorporation into existing structures provides the monitoring of your life and reduces the cost of maintenance, recovery or reinforcement in more extreme cases

Keywords: Cathodic protection, reinforced mortar, vaulted structures, dumped structures, pathology, structural reinforcement.

Introdução

O artigo descreve uma análise empírica de uma estrutura abobadada, submetida a recuperação estrutural, em uma etapa de sua utilização. A análise reporta a importância da adoção de medidas protetivas ao longo da utilização, no âmbito de sua durabilidade e redução de custos de manutenção, já que em uma primeira avaliação pode parecer dispendiosa.

Executada em forma de cascas múltiplas, seu projeto original seguiu a cartilha construtiva do engenheiro uruguaio Eládio Dieste, sendo o projeto e execução realizados por seu escritório. Na busca da leveza em conformidade com grande área útil de vãos livres avantajados, a concepção se adequa em harmonia à necessidade de conforto térmico e de grande espaço necessário à manutenção das composições. Destaca-se ainda a excelente incidência de luminosidade, que reduz consideravelmente a necessidade de energia elétrica para iluminação.

Descrição da estrutura

Será utilizada para análise, um Complexo de manutenção de vagões na cidade do Rio de Janeiro, com aproximadamente 300.000 m² de área útil, que utiliza o tipo de abóbada

Gaussiana, dividida em área de estacionamento das composições e duas oficinas, a de grandes reparos (OGR) e a de pequenos reparos (OPR).

Estrutura da cobertura

Em uma descrição sumária do processo construtivo empregado, a estrutura da cobertura é composta por peças de cerâmica vazadas, recobertas com argamassa, e armaduras de tração intercaladas nos interstícios entre as peças cerâmicas. As abóbodas são múltiplas e formam vigas-calha entre suas ligações. Uma armadura pré-tracionada associada a uma malha de aço é inserida sobre as peças cerâmicas para introduzir esforços de pré-compressão ao sistema e permitir a criação dos vãos, sem introdução de pilares intermediários.

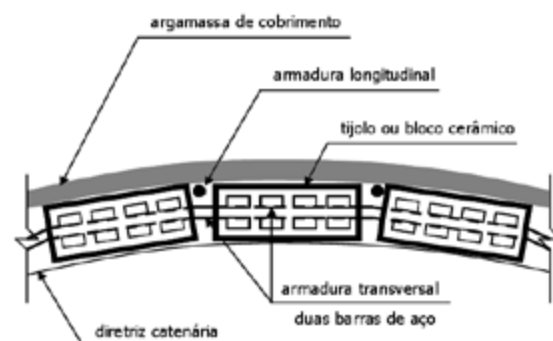
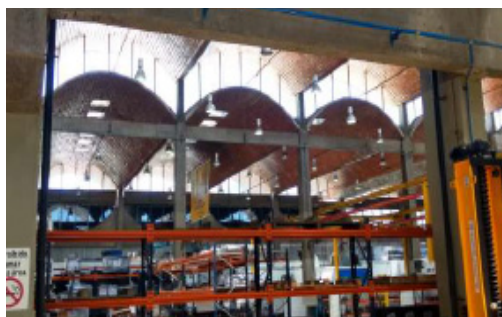
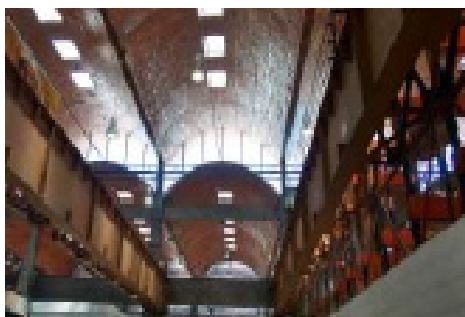
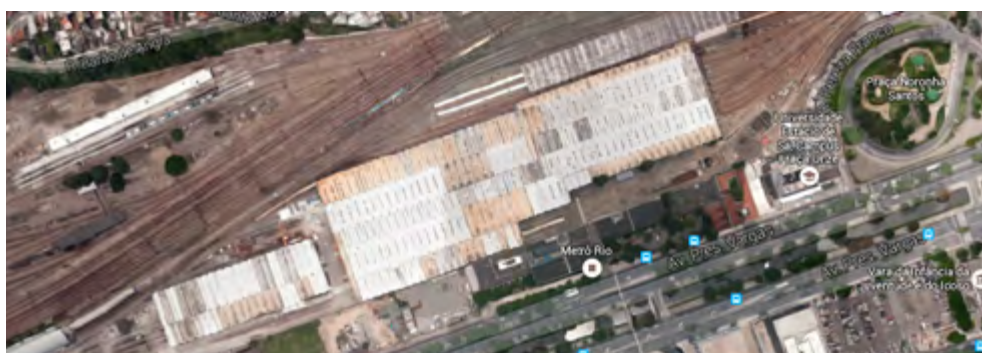


Figura 2 - Corte do conjunto com os blocos cerâmicos e colocação das armaduras

Figura 1 - Área do Complexo na região central da Cidade - Fonte: Google Maps

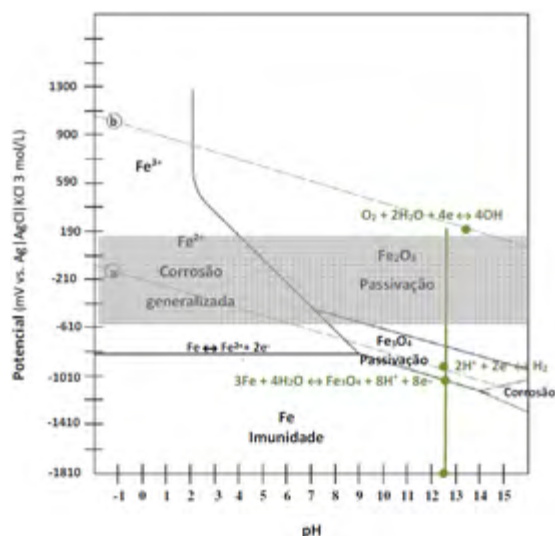


Figuras 3 e 4 - Área interna das oficinas com visualização das aberturas zenitais - Fonte: Autores (2017)

Avaliação sobre argamassa cimentícia e armadura

O cimento Portland, emprega em sua fabricação matérias primas tais como, calcário, sílica, alumina e óxido de ferro, que reagem entre si quando aquecidas formando os principais componentes do produto final, os silicatos de tricálcio ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), o de dicalcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), ao aluminato tricálcio ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), e o ferro aluminato tricalcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), existindo ainda, em quantidades menores, outros componentes tais como o óxido de magnésio (MgO), dióxido de titânio (TiO_2), trióxido de manganês (Mn_2O_3), óxido de potássio (K_2O), óxido de sódio (Na_2O) e sulfato de cálcio (CaSO_4), mostrando-se um material extremamente complexo.

Durante a hidratação do cimento, tem-se a formação do hidróxido de cálcio, que possui pH elevado, em torno de 12,5. De acordo com o diagrama de Pourbaix para o ferro, o meio de alta alcalinidade do concreto é propício a estabilidade eletroquímica das armaduras de aço-carbono (estado passivo), como mostrado na figura abaixo.



Figuras 5 – Diagrama de Pourbaix para o sistema FeH_2O , a 25°C , delimitando os domínios de corrosão, passivação e neutralidade ou imunidade (Fonte: Pourbaix 1974).

No diagrama é identificada a região de possível formação de película protetora de passivação, localizada na região superior a direita. Também se visualiza a região de imunidade do ferro metálico (Fe), estado em que não há atividade

de oxidação/dissolução do ferro no meio ou reação de oxidação, sendo esta região localizada na parte inferior do diagrama. A região localizada na parte superior esquerda do diagrama, é denominada “corrosão generalizada” e a de estabilidade de íons de ferro (Fe_2^{+} e Fe_3^{+}), em que o ferro se encontra no estado ativo de corrosão.

O diagrama de Pourbaix apresentada uma faixa aproximada (cor cinza) com valores de potencial de circuito aberto (também chamado de potencial de corrosão ou potencial de eletrodo) assumido pelo aço-carbono em contato com o concreto ou argamassa.

A condição de argamassa ou concreto integro (sem contaminações), se apresenta no pH de 12,5 e suas proximidades, que é representada pela linha de cor verde com intersecção com as linhas tracejadas **a** e **b**, que representam as condições de equilíbrio das reações.

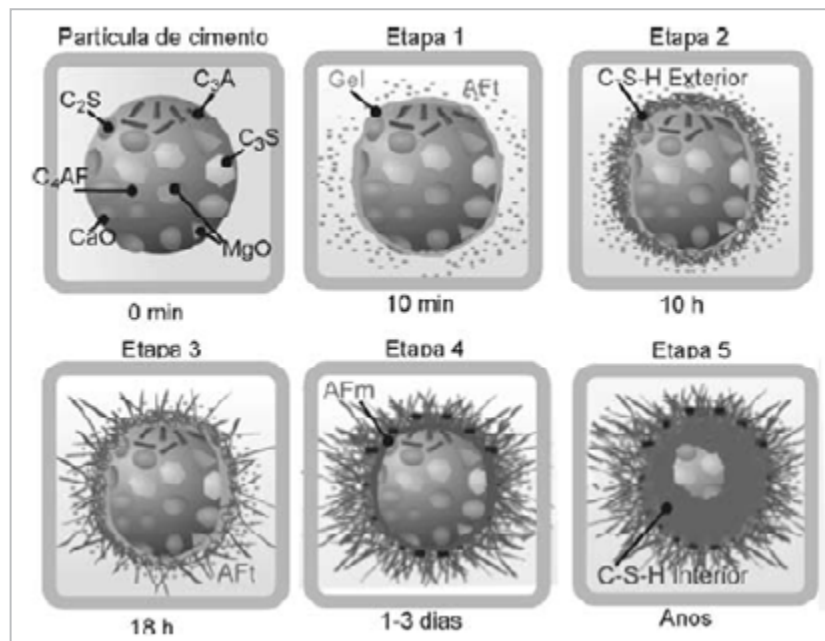
Pelo diagrama, observa-se que a intersecção da linha verde com a linha **a** corresponde a reação $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$, enquanto que com a linha **b**, corresponde a reação $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 4\text{OH}^{-}$. Abaixo da linha **a**, tem-se a intersecção da linha verde com a linha de equilíbrio do ferro $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^{+} + 8\text{e}^{-}$.

Processo de corrosão

A mistura da matriz cimentícia com a água, forma a pasta de cimento, um material ligante que aglutina os agregados em uma massa sólida que endurece após a secagem, formando um material sólido, no entanto, poroso. A porosidade do concreto é decorrente da presença de diferentes tipos de vazios na pasta de cimento Portland hidratado, sendo os principais: espaços interlamelares no Silicato de cálcio hidratado (CSH) também conhecidos como poros de gel, vazios capilares ou vazios de ar incorporado na mistura fresca do concreto. A figura 6, representa a hidratação de uma partícula de cimento observada em microscópio.

Os vazios capilares representam todo espaço não ocupado pelos produtos hidratados formando uma rede de poros comunicantes de conexão com o meio exterior. Essa conexão possibilita a penetração de gases atmosféricos (O_2 ,

Figuras 6 – Etapas de hidratação de uma partícula de cimento - Fonte: C. Costa et. Al. (2009)



CO_2 e N_2) e da água na forma de vapor e líquida com ou sem contaminantes dissolvidos, como íons cloreto (Cl^-) e íons sulfato (SO_4^{2-}). A partir do acesso desses, pode ser estabelecido um processo de degradação, que compromete a durabilidade da estrutura de concreto ou argamassa.

Concretos ou argamassas resistentes e duráveis são aqueles cujas características adequadas ao uso e ao ambiente no qual estão situados. Dessa forma, quando se trata de durabilidade de estruturas de concreto, é fundamental que os parâmetros de dosagem e as premissas para composição levem em consideração os requisitos físicos e mecânicos que o produto final deve atingir para garantir sua integridade quando da exposição ao ambiente.

A corrosão é considerada um dos maiores problemas para a durabilidade das estruturas.

Designa-se genericamente de corrosão em concretos, aos processos corrosivos que se observa nas barras de aço-carbono das estruturas de concreto, ou seja, corrosão da armadura. A deterioração da estrutura em razão da corrosão é comumente observada em estruturas expostas a atmosfera, bem como partes das mesmas que estão imersas no mar ou enterradas no solo.

A NBR 6118 - 2014, classifica a agressividade do meio, em seu item 6.4, sendo explicitada através da tabela 6.1 - *Classes da Agressividade Ambiental (CAA)*.

Dimensionamento

O dimensionamento dá-se através do levantamento de dados em campo, ou no projeto a ser executado no caso de uma nova estrutura.



Figuras 7 e 8 – Exposição de armaduras no dorso da abóboda - Fonte: Autores (2017)

Em uma estrutura já existente, a resistividade elétrica e de potenciais da estrutura deve ser levantada através da medição na estrutura, com aparelhos apropriados, e em locais diversos, para que o levantamento seja realista.



Figura 9- Medição de resistividade e permeabilidade em estrutura existente - Fonte: Cálculo Proseq Brasil

Medição da Resistividade e Potencial

Na apuração de dados devem ser escolhidos pontos de fácil acesso para inspeção a fim facilitar as leituras obtidas.

As características físicas obtidas por mensuração, permitem o cálculo da superfície efetivamente protegida, bem como o estudo da distribuição dos anodos de proteção e sua quantidade.

Esse levantamento permite uma análise técnico-econômica para a viabilização da proteção.

A realização da medição do potencial natural de estruturas em concreto armado, baseia-se na diferença de potencial entre a armadura e um eletrodo de referência. Normalmente, utiliza-se um eletrodo de cobre-sulfato de cobre (Cu-CuSO_4). Esse eletrodo é posicionado na superfície do concreto, conectado ao polo negativo de um voltímetro de alta impedância, enquanto o polo positivo deste voltímetro é conectado à armadura como pode ser observado na figura 10, a seguir.

Este processo de medição deve ser realizado com cautela, pois ele pode ser alterado por diversos fatores, tais como:

a) teor de umidade do concreto;

b) espessura de Cobrimento da Armadura;

c) correntes erráticas (a presença de interferências elétricas externas, que pode ocasionar alterações nas medidas de potenciais), se existirem;

d) carbonatação do Concreto (um processo físico-químico entre o gás carbônico presente na atmosfera e os compostos da pasta de cimento, agindo de fora para dentro do concreto armado, causando erros nas medições);

e) quantidade de Sais no Concreto (a presença de sais dissolvidos nos poros do concreto facilita o fluxo de corrente, permitindo uma medição de maneira alterada).

Essas medições devem apresentar resultados confiáveis, pois poderão classificar o estado da corrosão do aço de determinado elemento estrutural (MEIRA, 2017).

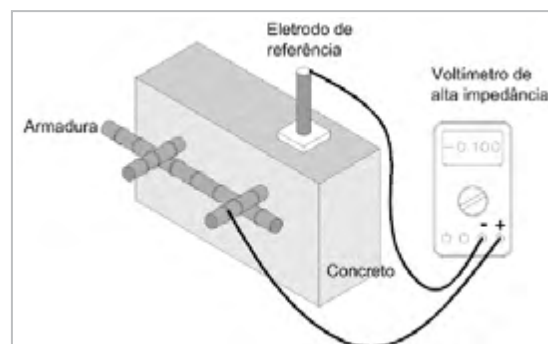


Figura 10 - Desenho esquemático da medida de potencial de corrosão - Fonte: MEIRA, 2017 apud ASTM C 876, 2009

O princípio da técnica de proteção catódica no concreto armado consiste na redução do potencial (V) da interface aço/concreto para valores mais negativos do que seu potencial natural de corrosão (V_{corr}). Isso é possível com a injeção de uma corrente contínua nas armaduras, a qual pode ser fornecida por uma fonte externa de alimentação (proteção por corrente impressa) ou pela ligação elétrica do aço a um metal mais ativo, ou seja, de potencial mais negativo (proteção por corrente galvânica). Em qualquer dos dois métodos, o suprimento de corrente contínua deve ser adequado para a polarização negativamente a interface aço/concreto, pois caso o processo para polarização seja feito de maneira incorreta o aço da estrutura a ser protegida

será corroído mais rapidamente (ARAÚJO; PANOSSIAN; LOURENÇO, 2013).

Densidade da Corrente

Um dos parâmetros fundamentais para o dimensionamento da proteção catódica é a densidade de sua corrente de proteção. Esta densidade é medida por unidade de área a proteger (mA/m^2 ou mA/ft^2).

Fatores ambientais influenciam diretamente na determinação do valor encontrado na medição da densidade de corrente. A tabela logarítmica abaixo, tem sido empregada com alta margem de confiabilidade entre 30ohm.cm e 80.000 ohm.cm, fora dessa faixa os resultados encontrados não geram coerência. (Dutra, 2011).

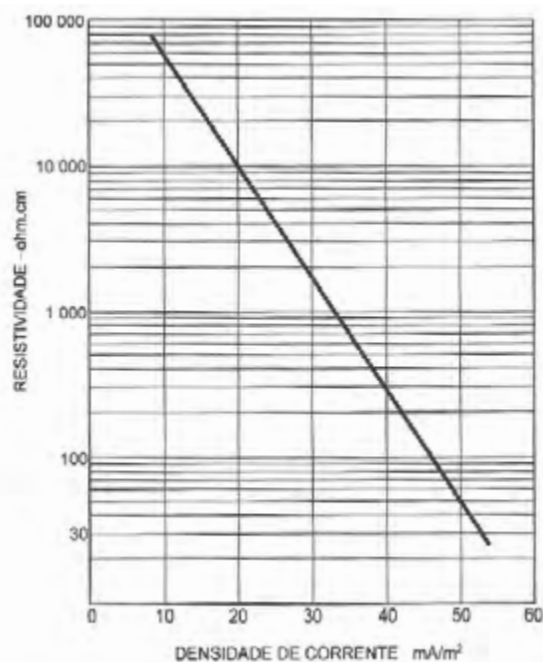


Figura 11 – Variação da densidade de corrente de proteção, em função da resistividade elétrica - Fonte: DUTRA, 2011

Proteção Catódica

A técnica de proteção catódica aplicada ao concreto armado busca ajustar os potenciais da armadura para entrar em estado de proteção, há a necessidade de considerar as mudanças de potenciais ocasionadas pela cura do concreto. Dessa forma, a injeção de corrente elétrica para polarização e proteção do sistema muda

ao longo do tempo, fazendo com que se possa determinar a quantidade de anodos necessários para determinada estrutura levando em consideração essa mudança.

A área superficial de concreto e a área de aço de determinada estrutura deve ser obtida na etapa de levantamento de dados. Possuindo estas informações, calcula-se a massa de anodos (também chamado de massa anódica) necessária para que o sistema de proteção catódica funcione adequadamente. Este cálculo é feito através da equação a seguir:

$$M = \frac{8760 \times V \times I}{F \times C}$$

Onde:

M = massa de anodos requerida (Kg);

V = vida útil desejada em projeto (anos);

I = corrente elétrica requerida para proteção da armadura (A);

C = capacidade de injeção de corrente do material do anodo (A.h/kg);

F = fator de utilização do anodo (A).

O fator “F” traduz o percentual de massa do anodo que será consumido, geralmente adota-se o valor de 0,85, ou seja, 85% do anodo será consumido, liberando corrente capaz de manter a estrutura protegida. Quando os anodos apresentam forma alongada, o fator pode ser elevado para 0.90.

A próxima etapa consiste na determinação do numero de anodos, para a corrente mínima estabelecida para proteção uniforme da área estabelecida. Uma regra pratica, é a proteção de 30 m² a 60 m² de estrutura. Este valor está relacionado ao modelo disponível no mercado.

O numero total consiste pelo quociente entre a massa requerida (M) pela massa do anodo escolhido.

N = número de anodos;

M = massa de anodos requerida (Kg);

m = massa unitária do anodo escolhido (Kg);

Figura 12 – Modelo de anodo de proteção catódica - Fonte: Adaptado Vector Corrosion, 2019.

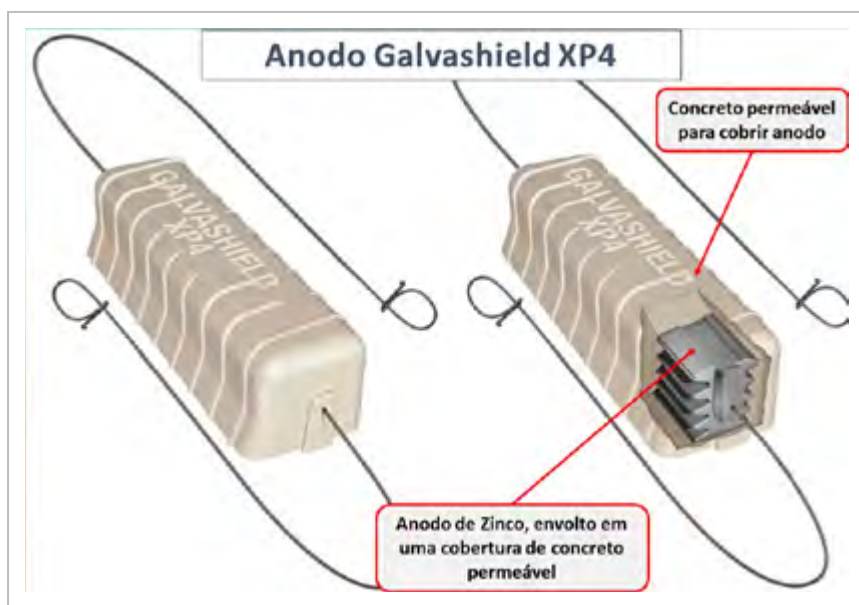
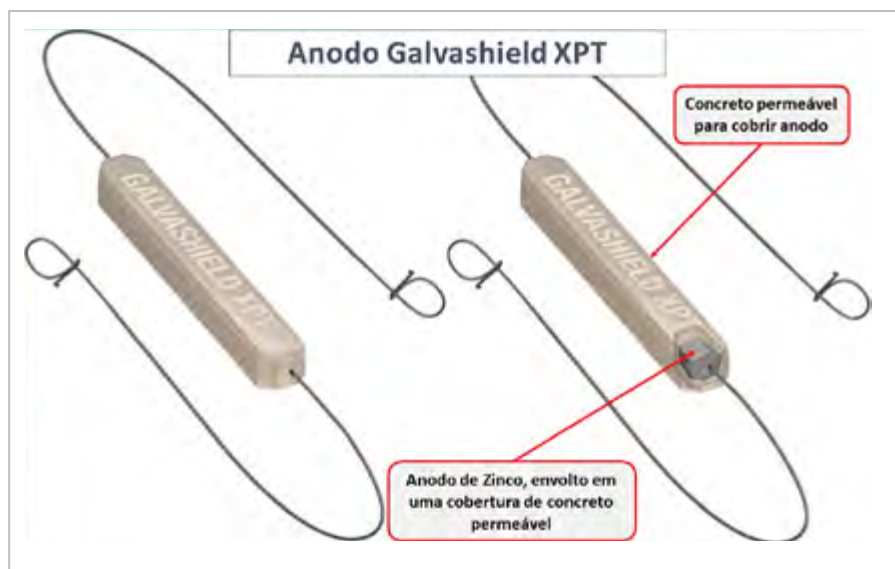


Figura 13 – Modelo de anodo de proteção catódica tipo XP4 - Fonte: Adaptado Vector Corrosion, 2019

Instalação

O posicionamento de anodos, deve ser analisado e modificado caso a caso, de acordo com o dimensionamento realizado pelo tipo de estrutura estudado. É possível realizar ajustes nas instalações, desde que sejam pequenas modificações de realocações dos anodos no momento da instalação, para que a confiabilidade para fins de proteção do aço da estrutura não seja colocada em questionamento.

Na análise da aplicação de uma proteção catódica, tomando como base a área de um módulo

com 175,0 x 49,0 m, temos a área de cobertura com 8.575 m², conforme dimensões da planta no anexo.

Tomando como previsão de vida útil de 10 anos em cada módulo, são necessários um total 172 anodos para sua proteção com área de abrangência de 50 m² em cada peça. Admita-se o custo estimado de US\$ 50,00 cada unidade (cotação R\$ 4,50 \ US\$ 1,00), tem-se o valor necessário para cada módulo a um custo estimado de US\$ 8.600,00, representa um custo anual de US\$ 860,00 ou US\$ 0,10 \ m².



Figura 14 – Instalação de anodos em laje - Fonte: Vector Corrosion, 2019

A hipótese descrita, para utilização do modelo de anodo XP 4, representa um baixo custo de manutenção para a estrutura, independente do processo de recuperação que seja estipulado para sua conservação.

Conclusão

A utilização de proteção catódica em estruturas de argamassa armada, deve ser analisada como uma alternativa ao plano de manutenção e conservação. O emprego de tal tecnologia, atenua a degradação natural imposta pelas intempéries, falta de manutenção ou descaso com as mesmas.

O custo, que em primeira análise pode parecer desnecessário, excesso de rigor ou zelo, mostra financeiramente que no decorrer da vida útil da estrutura, diminui as despesas intrínsecas de manutenção, além de prolongar a vida útil da estrutura.

Existe ainda a vantagem de que o sistema de proteção catódica pode ser incorporado a qualquer momento da vida da estrutura, mesmo após o decorrer de décadas de utilização.

Referências bibliográficas

ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão - Corrosão de Armaduras em Estruturas de Concreto - Causas, Avaliação, Diagnóstico, Prevenção e Controle - Dez\2019;

ARAUJO, Adriana de; PANOSSIAN, Zehbour; LOURENÇO, Zita. Proteção catódica de estruturas de concreto = Cathodic protection for concrete structures. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais = IBRACON Structures and Materials Journal, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 178-193, apr., 2013.

C. Costa et al., *Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento* - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2009,;

Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise. Autores: Almir Sales; Carlos Alberto de Souza, Fernando de Couto Rosa Almeida, Manuel Paulo Teixeira Cunha, M. Zita Lourenco e Paulo Helene. Ed. Elsevier - 2014.

Dutra, Aldo C. e Nunes, Laerce P., *Proteção Catódica - Técnica de Combate a Corrosão*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 5a Ed.372, pag. ;

Gentil, Vicente - *Corrosão*, 6ª. ed. LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora, 2011;

MEIRA, Gibson Rocha. - *Corrosão de armaduras em estruturas de concreto - Fundamentos, diagnóstico e prevenção*, João Pessoa: IFPB, 2017. 130 p

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.. *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. 2 ed. Sao Paulo: Nicole Pagan Hasparyk, IBRACON, 2014. 751 pag,;

PROCEQ S.A.. *Resipod Family - Instruções de operação teste de durabilidade do concreto*, Schwerzenbach - Suíça, 2017. 28 p;

POURBAIX, M. - *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2. ed.Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974;

RIBEIRO, D. V. et. al. - *Corrosão em estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de análise*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014. 246 pag,;

VECTOR CORROSION TECHNOLOGIES. - *Galvashield XP - Product Line*, Estados Unidos, 2010. 4 p;

Reserve na
sua agenda!



Tem novidade
chegando!



Esta é uma oportunidade única para você aprender com especialistas sobre os mais variados temas técnicos.
Você não pode ficar de fora!

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO

MISSÃO

Difundir e desenvolver o conhecimento da corrosão e da proteção anticorrosiva, congregando empresas, entidades e especialistas e contribuindo para que a sociedade possa garantir a integridade de ativos, proteger as pessoas e o meio ambiente dos efeitos da corrosão.

ATIVIDADES

CURSOS: Ministra cursos em sua própria sede, que conta com modernas instalações. Também são realizados cursos em parceria com importantes instituições nacionais de áreas afins e cursos In Company, sempre com instrutores altamente qualificados.

EVENTOS: Organiza periodicamente diversos eventos como: congressos, seminários, palestras, workshops e fóruns, com o objetivo de promover o intercâmbio de conhecimento e informação, além de compartilhar os principais avanços tecnológicos do setor.

QUALIFICAÇÃO E CERTIFICAÇÃO: Mantém um programa de qualificação e certificação de profissionais da área de corrosão e técnicas anticorrosivas, por meio do seu Conselho de Certificação e do Bureau de Certificação.

BIBLIOTECA: Possui uma Biblioteca especializada nos temas corrosão, proteção anticorrosiva e assuntos correlatos. O acervo é composto por livros, periódicos, normas técnicas, trabalhos técnicos, anais de eventos e fotografias da ação corrosiva.

CB-43: Coordena o CB-43 – Comitê Brasileiro de Corrosão, que abrange a corrosão de metais e suas ligas no que concerne à terminologia, requisitos, avaliação, classificação, métodos de ensaio e generalidade. O trabalho é desenvolvido desde 2000, após aprovação da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

COMUNICAÇÃO: Utiliza canais de comunicação para informar ao mercado e à comunidade técnico-empresarial todas as novidades da área, conquistas da Associação, dos filiados e de parceiros, por meio de boletins eletrônicos, site, redes sociais e revista.

ASSOCIE-SE À ABRACO E APROVEITE SEUS BENEFÍCIOS:

Descontos em cursos e eventos técnicos

Descontos significativos nas aquisições de publicações na área de corrosão e proteção anticorrosiva

Descontos em anúncios na Revista Corrosão & Proteção

Recebimento de exemplares da Revista Corrosão & Proteção

Pesquisas bibliográficas gratuitas na Biblioteca da ABRACO

Inserção do perfil da empresa no site institucional da ABRACO

E MUITO MAIS! PARTICIPE DO DESENVOLVIMENTO DA ÁREA!



EMPRESAS ASSOCIADAS

A IDEAL SOLUÇÕES ANTICORROSIVAS EIRELI ME
www.aideal.com.br/site/

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

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

BBOSCH GALVANIZAÇÃO DO BRASIL LTDA.
www.bbosch.com.br

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

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

CIA. METROPOLITANO SÃO PAULO – METRÔ
www.metro.sp.gov.br

DE NORA DO BRASIL LTDA.
www.denora.com

DEEPWATER DO BRASIL ENGENHARIA LTDA.

EGD ENGENHARIA LTDA.
www.egdengenharia.com.br

ELÉTRON QUÍMICA COMÉRCIO E SERVIÇOS LTDA.
www.eletronquimica.com.br

FIRST FISCHER PROTEÇÃO CATÓDICA
www.firstfischer.com.br

FISCHER DO BRASIL
www.helmut-fischer.com.br

FOX TREINAMENTOS E SERVIÇOS ON & OFFSHORE
www.foxtreinamentos.com

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

G P NÍQUEL DURO LTDA.
www.grupogp.net

GAIATEC COM. E SERV. AUT SISTEMAS DO BR LTDA.
www.gaiatecsistemas.com.br

HAPO PINTURAS LTDA – ME
www.grupohapopinturas.com.br

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

IEC INSTALAÇÕES E ENG^a DE CORROSÃO LTDA.
www.iecengenharia.com.br

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

ITAGUAÍ CONSTRUÇÕES NAVAIS - ICN
www.icnavais.com

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

MARINE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE TINTAS LTDA.
www.marinetintas.com.br

MORKEN BRASIL COM. E SERV. DUTOS E INSTAL. LTDA.
www.morkenbrasil.com.br

PAUMAR S.A - INDÚSTRIA E COMÉRCIO (WEG TINTAS LTDA.)
www.weg.net

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

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

PINTURAS YPIRANGA LTDA.
www.pinturasypiranga.com.br

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

PRINER SERVIÇOS INDUSTRIAIS S.A.
www.priner.com.br

PROMAR TRATAMENTO ANTICORROSIVO LTDA.
www.promarpintura.com.br

RENNER HERRMANN S/A
www.renner.com.br

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

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

SMARTCOAT ENGENHARIA EM REVESTIMENTOS LTDA.
www.smartcoat.com.br

TBG - TRANSP. BRAS. GASODUTO BOLÍVIA – BRASIL
www.tbg.com.br

TECHNIQUES SURFACES DO BRASIL LTDA.
www.tsbrasil.srv.br

TECNOFINK LTDA.
tecnofink.com

TINÔCO ANTICORROSÃO LTDA.
www.tinocoanticorrosao.com.br

W&S SAURA LTDA.
wsequipamentos.com.br

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

ZINCOLIGAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA.
www.zincoligas.com.br



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO

Av. Venezuela, 27 • Sl. 412/418 • Centro • Rio de Janeiro • CEP 20081-311

(21) 2516-1962 • www.abraco.org.br

Facebook: facebook.com/abraco.oficial

LinkedIn: linkedin.com/in/abraco

Instagram: [@abraco_br](https://instagram.com/abraco_br)

Youtube: Associação Brasileira de Corrosão

SETORES

Associados: secretaria@abraco.org.br

Biblioteca: biblioteca@abraco.org.br

CB-43: cb43@abraco.org.br

Comunicação: marketing@abraco.org.br

Eventos: eventos@abraco.org.br

Financeiro: financeiro@abraco.org.br

Gerência Geral: gerenciageral@abraco.org.br

Presidência: presidencia@abraco.org

Qualificação e Certificação: qualificacao@abraco.org.br

Treinamentos: cursos@abraco.org.br