GONÇALO SIQUEIRA

**Desenvolvimento com tinta de nanocargas para aplicação nos estudos da
velocidade de corrosão**

São Paulo
2018

GONÇALO SIQUEIRA

**Desenvolvimento com tinta de nanocargas para aplicação nos estudos da
velocidade de corrosão**

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade na unidade que aloja
o Programa de Pós-graduação)

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo; Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Orientador: Prof.Dr. Hélio Wiebeck

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total e parcial desse trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudos e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Siqueira, Gonçalo

Desenvolvimento com tinta de nanocargas para aplicação nos estudos da velocidade de corrosão / G.Siqueira – versão corr. – São Paulo, 2018.

75 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais.

1.Dióxido de silício. 2.Óxido de zinco. 3.EIS.4.Processo de irradiação.5.SVET
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais II.t.

GONÇALO SIQUEIRA

**DESENVOLVIMENTO COM TINTA DE NANOCARGA PARA APLICAÇÃO NOS
ESTUDOS DA VELOCIDADE DE CORROSÃO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck

Tese apresentada e aprovada em: 24/ Julho / 2018

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hélio Wiebeck

Orientador

Prof. Dr. Márcio
Yee Avaliador

PMT-EPUSP

Prof. Dr. Fábio Esper
Avaliador

PMT-EPUSP

Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva IPEN-CNEN/SP
Avaliador

Prof. Dr. José Mauro Diniz de Oliveira – Faculdade Oswaldo
Cruz Avaliador

Agradeço em especial à memória de minha mãe Elena Siqueira que sempre acreditou em mim mesmo nos momentos mais difíceis de minha vida e da carreira profissional.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Hélio Wiebeck pelo apoio, compreensão e aos conselhos acadêmicos que foram relevantes para este projeto. Ao Centro Paula Souza do Governo do Estado de São Paulo pela licença concedida para cursar o doutorado, com o apoio da Diretora da FATEC ITAQUERA, a Profa. Dra. Anna Cristina Barbosa Dias de Carvalho. Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo do laboratório de Ensaios Eletroquímicos-Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT/USP), Antônio Lívio da Silva Nunes (PMT/USP), José Rubens Bezerra de Carvalho (PMT/USP), Reginaldo da Silva (PMT/USP). Ao Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisas de Energéticas e Nucleares (IPEN) pela irradiação das amostras de peças com aplicação da tinta de nanocarga de zinco. A Profa. Dra. Isolda Costa e aos bolsistas Barbara Victoria Gonçalves de Viveiros, Maicon Alencar pela disponibilização dos recursos do SVET projeto FAPESP, número 2013/13235-6 e 2015/13884-0 do laboratório de corrosão do IPEN. Sr. João Grillo da empresa AQUARELA pela pintura das peças metálicas com a aplicação e preparação da nanocarga de óxido de zinco.

Ao grupo de bolsistas do LPE e da sala de estudos de pós-graduação. A Profa. Dra. Rocio P. B. Hernandez pelo auxílio nos laboratórios no início dos trabalhos de pesquisas e suporte técnico. A Profa. Msc. Janeth Marlene Quispe Aviles pelas informações relevantes dos processos de eletroquímica. Às empresas Chem4u Indústria e Comércio Ltda, pelas doações dos materiais utilizados nesse trabalho por meio do Prof. Dr. José Mauro Diniz. A POLYSTEEL Comercial e ao do Diretor André Rosa e ao Prof. Dr. Wanderley Costa por terem cedido a nanocarga de óxido de zinco. A ARTEPÓ Pintura Industrial e ao Eng. Alexsandro da Silva e Sr. Paulo Koci pela pintura dos corpos de prova. Ao diretor da FATEC FRANCO DA ROCHA Prof. Dr. Paulo Hélio Kanayama por acreditar neste projeto de doutorado.

À minha esposa, Prof^a Claudete Olímpio de Abreu pelo apoio e por acreditar neste trabalho.

"Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes."

ISAAC NEWTON

RESUMO

SIQUEIRA, Gonçalo. Desenvolvimento com tinta de nanocarga para aplicação nos estudos da velocidade de corrosão. 2018. 75 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Matérias, São Paulo, 2018.

A corrosão é um dos problemas mais relevantes que afronta a indústria atual, representa mais de 25% do investimento destinado para reparos ou troca de equipamentos com falhas por problemas do ataque corrosivo. Neste panorama nos últimos anos houve um grande aumento no desenvolvimento de novas tecnologias para proteção das estruturas, por outro lado o aço ABTN 1020 é um dos materiais mais usados na indústria principalmente em ambientes contendo cloreto. A sua utilização não é recomendada pelas altas taxas de corrosão, sendo necessário à adoção de pintura como meio de proteção. Este trabalho investigou a resistência à corrosão de uma pintura em meios contendo cloreto cuja composição da matriz foi resina uretânica (PU) e diferentes cargas a base de SiO_2 e ZnO em diversas concentrações, sendo avaliadas mediante técnicas de Impedância Eletroquímica- EIS e de varredura com eletrodo vibratório SVET. Verificou-se que a espectroscopia e SVET também fornecem informação suficiente relativo ao desgaste e a possível ação da corrosão, sendo assim foi evidenciado que pintura com carga a base de SiO_2 que tem melhor resistência à corrosão em meios contendo cloreto. Em outra análise quando comparados com a carga de ZnO pintura com irradiação, observou-se que houve um aumento na aderência da pintura ao metal base, fornecendo uniformidade e maior proteção anticorrosiva, assim foram determinados parâmetros que podem aplicações na indústria.

Palavras-chave: Dióxido de silício. Óxido de zinco. EIS. Processo de irradiação. SVET.

ABSTRACT

SIQUEIRA, Gonçalo. Development with nanocarbon paint for application in corrosion speed studies. 2018. 75 f. Tese (Doutorado) - Escola Politcnica da Universidade de So Paulo. Departamento de Engenharia Metalrgica e de Matrias, So Paulo, 2018.

Corrosion is one of the most important problems facing today's industry, representing more than 25% of the investment destined for repairs or exchange of equipment with failures due to corrosive attack problems. In this panorama in recent years there has been a great increase in the development of new technologies for protection of structures, on the other hand the steel ABTN 1020 is one of the materials most used in the industry mainly in environments containing chloride. Its use is not recommended due to the high corrosion rates, and it is necessary to adopt painting as a means of protection. This work investigated the corrosion resistance of a paint in chloride-containing media whose urethane resin (PU) composition and different SiO₂ and ZnO-based loads were evaluated in various concentrations and evaluated by Electrochemical Impedance-EIS and scanning with vibrating electrode SVET. It was verified that the spectroscopy and SVET also provide sufficient information regarding the wear and the possible action of the corrosion, thus it was evidenced that paint with charge based on SiO₂ that has better resistance to corrosion in media containing chloride. In another analysis when compared with the ZnO charge with irradiation paint, it was observed that there was an increase in the adhesion of the paint to the base metal, providing uniformity and greater anticorrosive protection, thus determined parameters that can be applied in the industry.

Keywords: Silicon dioxide. Zinc oxide. EIS. Irradiation process. SVET.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
1.1.1	Introdução à corrosão.....	18
1.1.2	A Importância da pintura.....	18
1.1.3	Tinta	19
1.1.4	Resina	20
1.1.5	Secagem (cura) da tinta	20
1.1.6	Introdução à pintura industrial e à corrosão	22
1.1.7	Definição de corrosão.....	22
1.1.8	Princípios de processo de corrosão.....	24
1.1.9	Tipos de corrosão.....	25
1.1.10	Corrosão uniforme	25
1.1.11	Corrosão galvânica.....	25
1.1.12	Corrosão por dezincificação	26
1.1.13	Corrosão em frestas	27
1.1.14	Corrosão por pite ou puntiforme	27
1.1.15	Corrosão intergranular.....	28
1.1.16	Corrosão sob tensão	29
1.1.17	Corrosão por microrganismos.....	30
1.1.18	Corrosão por placas	30
1.1.19	Importância dos problemas com a corrosão	31
1.1.20	Técnicas de proteção anticorrosiva	32
1.1.21	Preparação de superfícies.....	35
1.1.22	Preparação de substratos ferrosos	35
1.1.23	Limpeza da superfície de aço com solventes:	36
1.1.24	Inibidores de corrosão	38
2	OBJETIVOS	40
2.1	Objetivo geral	40
2.2	Objetivos específicos.....	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	Materiais.....	41
3.2	Métodos	42
3.2.2	Recobrimentos	42

3.2.3	Preparo dos corpos de prova	43
3.2.4	Irradiação das amostras	46
3.2.5	Análises por Técnicas Analíticas – MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura	47
3.2.6	Ensaio Eletroquímico-Técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica-EIS	48
3.2.7	Técnica de Eletrodo Vibratório de Varredura-SVET.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com de SiO ₂	53
4.2	Caracterização do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com diferentes tipos de carga de ZnO.	55
4.3	Ensaio eletroquímico	58
4.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com diferentes tipos de carga de SiO ₂	58
4.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com diferentes tipos de carga mineral ZnO.....	60
4.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com diferentes tipos de carga mineral ZnO e com irradiação de elétrons	61
4.7	Scanning Vibrating Electrode Technique-(SVET)	63
5	CONCLUSÕES	69
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perdas com a corrosão	23
Figura 2 - Velocidade de corrosão.	24
Figura 3 – Corrosão uniforme em superfície metálica.	25
Figura 4 – Corrosão por par galvânico.	26
Figura 5 – Interior de uma válvula de latão que sofreu a ação corrosiva por dezincificação.	26
Figura 6 – Superfície metálica com pequenas frestas, onde pode ocorrer a deposição de sujeiras e poluentes.	27
Figura 7 - Tubo de aço inoxidável atacado por corrosão puntiforme.	28
Figura 8 – Corrosão intergranular (contorno do grão).	29
Figura 9 – Corrosão sob tensão, o momento de ruptura do material devido a fragilização pela ação corrosiva	29
Figura 10 – Corrosão por microrganismos causado por células oclusas no material. ..	30
Figura 11 – Corrosão por placas em chapa de material metálico.	31
Figura 12 - Estruturas, torres com alto grau de corrosão na parte superior, outra parte inferior é realizado um tratamento anticorrosivo seguido de pintura.....	32
Figura 13 - Padrão de jato de pintura ISO 8501-1 utilizados para tipos de jateamento nos tratamentos anticorrosivos.	35
Figura 14 - Corrosão Grau A.....	36
Figura 15 - Corrosão Grau B.....	37
Figura 16- Corrosão Grau C	37
Figura 17 - Corrosão Grau D	38
Figura 18 – Preparação de corpos de provas.....	43
Figura 19-Conjunto com pistola de pintura pneumática equipada com o compressor ..	45
Figura 20 - Esquema geral do preparo das amostras	45
Figura 21 - Acelerador de elétrons Dynamitron II modelo DC 1500 JOB 188.....	46
Figura 22 – Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Associada à Análises por Energia Dispersiva de Raio X (EDXA)	48
Figura 23 - Montagem da célula eletroquímica usada nos ensaios de EIS	49
Figura 24 - Montagem da célula eletroquímica usada nos ensaios de EIS- vista mais próxima.....	50
Figura 25 - Célula eletroquímica desmontada.....	50
Figura 26 – Corpo de prova com cera para ensaios	52

Figura 27– Imagem MEV- Revestimento com carga de SiO_2	53
Figura 28 - Revestimento de resina uretânica com carga de SiO_2 e pontos de EDS....	53
Figura 29 – Espectros da análise por EDS do revestimento de resina uretânica com carga de SiO_2	54
Figura 30 - Revestimento de resina uretânica sem carga PU (A) e com diferentes tipos de carga mineral SiO_2 em gramas PU / SiO_2 6% (B), PU / SiO_2 12% (C), PU / SiO_2 24% (D)	55
Figura 31 – Imagem MEV- Revestimento com carga de ZnO	56
Figura 32 - Revestimento de resina uretânica com carga de ZnO e pontos de EDS. ...	56
Figura 33 –Espectros da análise por EDS do Revestimento de resina uretânica com carga de SiO_2	56
Figura 34 – Micrografias de revestimento de resina uretânica PU sem carga (a) e com diferentes tipos de carga mineral ZnO em gramas PU / ZnO 6% (b), PU / ZnO 12% (c), PU / ZnO 24% (d).	58
Figura 35 - Diagramas de Nyquist em solução de NaCl 0,1 M para liga de aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco revestidos com compósitos: PU, PU / SiO_2 e metal base (MB).	59
Figura 36 - Diagramas de Bode em solução de NaCl 0,1 M para liga de aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco revestidos com compósitos: PU, PU /ZnO e metal base (MB)	60
Figura 37 - Diagramas de impedância em solução de NaCl 0,1 M para de liga aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco revestidos com compósitos: PU, PU/ZnO e metal base (MB) e irradiadas com elétrons.	61
Figura 38 - Diagramas de impedância em solução de NaCl 0,1 M para liga de aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco revestidos com compósitos: PU/ZnO sem irradiação e PU /ZnO com irradiadas com elétrons.	62
Figura 39 - Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,1 M para os diferentes revestimentos PU /ZnO aplicados sobre liga de aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco e o revestimento com PU /ZnO 24% com irradiação.	63
Figura 40 - Peça 4-A com dose de 20 kGy. Atividade de processo corrosivo no mapa de densidade de corrente. Em azul os locais anódicos em maior proporção do que os locais catódicos em vermelho.	64
Figura 41 - Peça 4-A com dose de 40 kGy. Mapa de densidades para a dose de radiação de 40 kGy apresenta maior atividade de processo corrosivo, anódicos em azul. Com 20 kGy existe um aumento na presença de locais catódicos em vermelho.	65

Figura 42 - Peça 4-A com dose de 60 kGy O vermelho representa as áreas anódicas que são a região de oxidação.	66
Figura 43 - Peça 4-A com dose de 40 kGy, que apresenta melhor desempenho.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos ambientes atmosféricos típicos para corrosão onde é C1: muito baixa / C2: baixa / C3: media / C4: alta / C5-I: muito alta industrial / C5-M: muito alta marítimo conforme a norma ISO 12944 - Parte 2.	33
Tabela 2- Preparo de superfície e espessuras da película recomendada para jateamento abrasivo.....	34
Tabela 3 - Composição química do aço ABNT-1020	41
Tabela 4 – Resina e carga para os recobrimentos	43
Tabela 5 – Preparo das amostras para ensaio.....	44
Tabela 6 – Parâmetros de Doses utilizadas no processo de cura por radiação	47
Tabela 7 – Composição do eletrólito para os ensaios de EIS	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT– Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRACO–Associação Brasileira de Corrosão

ASTM-American Society for Testing and Materials BS–British Standart – Norma inglesa

CONTEC–Comitê de Normas Técnicas (pertencente a Petrobras)

IPT-SP–Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo ISO–

International Standardization Organization

ISO- International Organization for Standardization

Lbf–libras forças

MCT-Medidor de Camada de Tinta

µm–micrometro (milésima parte do metro) denominado também como microns ou micra.

MEV-Microscopia Eletrônica de Varredura

NACE–National Association of Corrosion Engineers – Norma Americana

NBR-NBR é uma abreviação adotada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) onde: N = Norma Br = Brasileira NBR = Norma Brasileira

OCP-Potencial de Circuito Aberto

PETROBRÁS-Petróleo Brasileiro S/A

Ph-Potencial hidrogeniônico de uma solução

PIB-Produto Interno Bruto

Pol²–Polegada ao quadrado

SIS–Swedish Standart Institution

SSPC–Steel Structure Painting Council

URA–Umidade Relativa do Ar

1 INTRODUÇÃO

O processo de corrosão é um fenômeno natural que afeta a maioria dos materiais, em particular os metais, pois são susceptíveis à corrosão quando expostos às condições atmosféricas. Esse processo ocorre devido às reações de oxidação e de redução (redox) que convertem o metal ou componentes metálicos em óxido, hidróxido ou sal (SILVA et al, 2015). Essas reações eletroquímicas são o resultado da tendência do metal puro a voltar ao seu estado natural de minério (DE OLIVEIRA, 2011).

Uma das principais fontes de perdas econômicas é a corrosão, causando problemas frequentes em diversos setores onde são empregados, prejudicando a durabilidade e desempenho de estruturas, máquinas, equipamentos e ferramentas. Mais de 25% dos gastos das empresas são destinados à manutenção, reparo ou troca de materiais corroídos (SCHWEITZER, PHILIP, 2010).

O aço ABNT 1020 é uma liga que devido as suas propriedades mecânicas, com baixo e disponibilidade, tornou-se um dos materiais mais utilizados nos seguimentos industriais. Porém, umas das maiores desvantagens deste aço é a suscetibilidade à corrosão.

Um dos métodos mais praticados no controle e prevenção da corrosão é o uso de inibidores, principalmente os com ação de películas protetoras capazes de exercer controle sobre os processos eletroquímicos que desencadeiam a corrosão, essa proteção ocorre, pois as áreas anódicas e catódicas do metal são adsorvidas pela película protetora (SOUZA et al., 2017).

Devido às necessidades de aprimorar os produtos disponíveis no mercado e aperfeiçoar o combate a corrosão de forma mais consciente, os estudos nessa área sofreram um aumento na elaboração de pinturas, revestimentos anticorrosivos para os diferentes tipos de metais de acordo com os ambientes e aplicações, sendo o mais comum o uso de revestimentos (AHMAD, 2006).

Os revestimentos possuem uma camada protetora capaz de separar o material do meio protegendo-o, de forma a prevenir a sua deterioração (BASTOS et al., 2011).

A utilização destes revestimentos orgânicos, aplicados sobre as superfícies do aço ABNT 1020, requer a presença de substâncias inibidoras ou bloqueadoras do processo corrosivo. As cargas inorgânicas, como óxido de zinco ou dióxido de silício, buscam melhorar as propriedades de resistência à corrosão, com baixo custo (AHMAD, 2006).

O presente trabalho visa à obtenção de proteção anticorrosiva para a superfície do aço ANMT 1020 fosfatizado com fosfato de zinco e, pretende apresentar também, parâmetros e técnicas para interpretação da velocidade de corrosão verificada para este material revestido com filmes orgânicos contendo as cargas inorgânicas de óxido de zinco e dióxido de silício.

1.1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1.1 Introdução à corrosão

De acordo com TANAKA (1983), o homem tem procurado materiais de alta resistência e durabilidade para fins de aplicação estrutural.

Até o século XIX, a procura concentrava-se principalmente na resistência mecânica, mas o desenvolvimento tecnológico trouxe a exigência de proteção à corrosão para os materiais expostos ao ambiente industrial.

Para prevenir a deterioração das diversas ligas empregadas nas construções industriais e urbanas, muitos esforços nas áreas de pesquisa e desenvolvimento foram destinados para a obtenção de alternativas protetoras de baixo custo como, por exemplo, filmes de tintas.

1.1.2 A Importância da pintura

A película de uma tinta possui algumas finalidades como proteção, estética, sinalização e higiene (FRAGRATA et al., 2008).

O material mais utilizado na construção de estruturas e equipamentos industriais é o aço; como este material sofre corrosão facilmente, a proteção anticorrosiva, à base de tinta isola o substrato metálico do meio corrosivo, prolongando sua vida útil.

Algumas tintas possuem propriedades de reduzir ou impedir a corrosão com apenas a deposição de uma fina camada aplicada sobre a superfície do substrato funcionando como uma barreira bloqueando o ataque corrosivo ou criando ações inibitórias à deterioração do metal

As tintas podem ser formuladas com variadas composições com o objetivo de promover estética, sinalização e higienização. Estas propriedades são apenas

complementares a propriedade de proteção à corrosão, não influenciando diretamente no desempenho anticorrosivo.

1.1.3 Tinta

Há diversas maneiras de se definir o que é "tinta". No dicionário Aurélio, por exemplo, um dos significados encontrados para "tinta" é uma substância química corante, que adere à superfície a qual se aplica e é usada para a pintura. Uma definição bastante simples e didática, porém, restrita para quem pretende se aprofundar mais no assunto.

Para uma explicação mais abrangente, é necessário recorrer a um livro especializado, onde se pode encontrar algo como "tinta" é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato (FAZENDA, 2009).

É uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer o processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Essa definição de composição líquida geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerado líquido, justifica-se pela existência, na sua composição, de solventes que são substâncias voláteis. Os solventes possuem a finalidade de dissolver a resina e possibilitar a aplicação das tintas em camadas sobre as superfícies.

Embora os solventes sejam necessários possuem alto grau de periculosidade (podem ocorrer graves acidentes em locais confinados tais como tanques, vasos de pressão com riscos de explosões e toxicidade).

Os solventes promovem a dispersão da resina por toda a superfície, contribuir para o bom nivelamento, controlar a taxa de evaporação e influenciar parâmetros de aparência final, tal como brilho (FAZENDA, 2009).

Os principais solventes utilizados na fabricação de tintas são aguarrás mineral; cetato de etila e butila; álcool etílico, isopropílico e butílico; Metil-etil cetona e metil-isobutil cetona; glicóis. Cada um destes solventes tem aplicação adequada para um determinado tipo de resina.

Geralmente em uma tinta, para controlar a velocidade de secagem e a formação do filme, é usada uma mistura de solventes leves e pesados, isto é, os leves são os que evaporam mais rápido, e os pesados àqueles que demoram mais tempo para evaporar.

A utilização de água, como solvente para tintas e vernizes, não interfere no processo corrosivo, pois existe em equilíbrio eletroquímico que impede a ação corrosiva sobre os metais como, por exemplo, sobre o aço ABNT 1020 com fosfato de zinco.

A água como solvente para as tintas anticorrosivas é uma tendência para evitar agressividade ao meio ambiente como ao meio atmosférico de uma forma mais direta evitando a poluição do ar.

1.1.4 Resina

A resina é um componente líquido ou sólido responsável pelas propriedades de aderência, impermeabilidade e flexibilidade das tintas e, é o ligante dos pigmentos além de ser o agente formador das películas.

Essa resina pode ser obtida através da indústria química ou petroquímica, originando polímeros que dão as tintas propriedades de resistência e durabilidade. A indústria nomeia as tintas com resina na sua composição de acordo com sua finalidade, como por exemplo, tintas vinílicas (contém resinas vinílicas), tintas epoxídicas (contem resina epóxi); tintas poliuretânicas (contém resinas uretânicas) entre outras (FAZENDA, 2009).

1.1.5 Secagem (cura) da tinta

Depois da solidificação da tinta o resultado é uma película seca com menor espessura em relação à película úmida originalmente aplicada.

O motivo da redução da espessura se deve a evaporação do solvente, como ocorre nas tintas à base de resina nitrocelulósica, vinílicas, dispersões acrílicas, dispersões uretânicas entre outras resinas. Mas, nem todo filme de tinta se forma por causa da evaporação do solvente; existem tintas que, além da evaporação do solvente a resina passa por transformações onde ocorre reticulações entre suas moléculas. Tintas à base de resinas alquídicas, entre outras resinas contendo óleos vegetais secativos, como exemplo, a linhaça, os óleos fenólicos e óleo uretanos, necessitam de oxigênio do ar para a formação de um filme seco e reticulado. Nas literaturas técnicas a

reticulação entre as cadeias da resina é referenciado como processo de “cura” (FAZENDA, 2009).

Nos casos das tintas epoxídicas e de poliuretanos; necessitam no momento da aplicação, da adição de um segundo componente para que aconteça a cura ou seja, a reação para a formação do filme. Na literatura técnica estas tintas são chamadas de tintas de dois componentes, tintas bicomponentes ou tintas 2k.

Segundo YAMASAKI (1997), existem tintas que curam por radiação onde ocorre a conversão instantânea de um líquido reativo, presente nas tintas ou em vernizes, em um sólido. Quando este líquido, tinta ou verniz, é exposto à radiação, iniciam-se reações de polimerização entre as espécies químicas presentes; geralmente entre as moléculas da resina. Este efeito da radiação nos materiais são estudados por dois ramos diferentes da Química: a Química da Radiação e a Fotoquímica.

A Química da Radiação estuda as reações químicas produzidas pelas radiações de alta energia. O termo radiação de alta energia se aplica às radiações eletromagnéticas de comprimentos de onda menores que $100\text{\AA}$, isto é, de energias maiores que 100eV e às radiações corpusculares tais como: nêutrons (n), partículas alfa (α), partículas beta (β), prótons (p), elétrons (EB) e fragmentos de fissão. Essas radiações possuem energia suficiente para romper uma ligação química (YAMASAKI, 1997).

Na cura fotoquímica, para a formação de filmes, as reações químicas são induzidas por radiações eletromagnéticas de energia, menores que 100eV . Esta radiação, como possui menor energia, irão interagir com uma determinada parte de uma molécula ou com um tipo de ligação química, formando espécies excitadas que reagirão entre si. Este processo depende da estrutura molecular e da composição química do material que está sendo exposto à luz.

Nas aplicações industriais da radiação somente são utilizadas as radiações gama, feixe de elétrons, raios X, ultravioleta e visível e particularmente, nos processos de cura de tintas, vernizes e adesivos somente são empregadas comercialmente as radiações ultravioletas, visível e feixe de elétrons.

1.1.6 Introdução à pintura industrial e à corrosão

A eficiência da pintura industrial agrega valores fundamentais para o controle da corrosão; estes fatores podem ser classificados em três formas; formação de barreira física; ação inibitória e proteção catódica.

A formação de barreira pode ser entendida como a resistência ao fluxo de fluídos através do filme depositado sobre o substrato. E, quanto maior esse impedimento de fluxo; maior a impermeabilidade e conseqüentemente o substrato permanece blindado ao ataque corrosivo. A ação inibitória pode ser obtida por meio de aditivos agregados à composição da tinta ou do verniz e a proteção catódica refere-se à presença de um metal de sacrifício, como por exemplo, o pó de zinco metálico presente nas tintas ricas em zinco.

O revestimento anticorrosivo por tintas, classificado como pintura industrial, compõe-se em um método de proteção de maior uso na atualidade e tem sido utilizado em larga escala para as construções e equipamento de aço (NUNES e LOBO, 2014).

A corrosão afeta todos os setores da atividade industrial; causa deterioração de bens e eleva o custo operacional. Resulta no desembolso de altas cifras para prevenção e manutenção de equipamentos e estruturas. Pode levar à contaminação de produtos acabados, perda de propriedades mecânicas de máquinas e estruturas, redução na transmissão de calor, redução na condutividade elétrica além de causar problemas de segurança e outros (GENTIL, 2011).

1.1.7 Definição de corrosão

A corrosão é a deterioração do material, em alguns casos específicos com relação aos componentes metálicos, em função da ação química ou eletroquímica do meio ambiente juntamente ou não com esforços mecânico (GENTIL, 2011).

Qualquer material metálico está sujeito à corrosão se o meio for agressivo. A definição de corrosão é ampla, a qual permite relatar que a deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis podem ocorrer no material, como exemplo, modificações estruturais e variações químicas.

A tendência da corrosão é destruir, implacavelmente, todos os materiais utilizados na construção de instalações e equipamentos, sendo, portanto, de grande importância o controle da corrosão (GENTIL, 1996).

São inúmeros os tipos de corrosão SIQUEIRA (2004) seus estudos são variados em diversas entidades de pesquisa, ciência e de tecnologia de ponta tais como universidades, instituto de pesquisas, associações de profissionais ligados à pesquisas e formação de profissionais, desde o nível operacional até a promoção de eventos, seminários internacionais (SIQUEIRA, 2004).

Pesquisas recentes apontam que o custo mundial estimado com a corrosão seja 4% do Produto Interno Bruto (PIB) de um país industrializado (TIWARI, RAWLINS e HIHARA, 2015). Este percentual é utilizado como base para base para estimar os cálculos de perda monetária nos projetos e, refere-se principalmente ao custo dos materiais, equipamentos, serviços envolvidos com reparos e manutenção.

Outros fatores podem causar prejuízos, porém raramente são considerados nos cálculos da corrosão como, por exemplo, danos ao meio ambiente, desperdício de recursos, perda e parada de produção, danos pessoais entre outros. Os gastos com a corrosão podem ser observados na Figura 1, retirado do livro *intelligent coatings for corrosion control*.

Figura 1 - Perdas com a corrosão

Fonte: *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, 2015- Adaptado

1.1.8 Princípios de processo de corrosão

A velocidade e os produtos de corrosão dependem da interação de 3 fatores Mostrados na Figura 2.

Figura 2 - Velocidade de corrosão.

Fonte: ELETROBRAS-Cepel- Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (2018)

De acordo com os estudos do CEPEL a pesquisadora Cristina Amorim do Laboratório de Corrosão do Departamento de Laboratórios do Fundão (DLF) Departamento de Materiais, Eficiência Energética e Geração Complementar afirma na 26ª Semana do departamento da área química da UFRJ-Universidade Federal do Rio de Janeiro, que um estudo encomendado pelo Congresso nos EUA, realizado no período de 1999 e 2001 estimou o custo total (direto e indireto) da corrosão na ordem de US\$ 276 bilhões (3,1% do PIB EUA). Este estudo também estimou os custos associados aos diversos meios de combate à corrosão, e o valor encontrado foi de US\$ 121 bilhões (1,38% do PIB EUA) (COTTING, 2017).

No Brasil estima-se que o custo anual com corrosão seja aproximadamente 3,5% do PIB e o custo direto anual dos meios de combate à corrosão de US\$ 12 bilhões (1,38% do PIB). Com adoção as práticas já conhecidas de combate à corrosão, a economia anual pode chegar a US\$ 8 bilhões (1,0% do PIB) (COTTING, 2017).

1.1.9 Tipos de corrosão

A corrosão metálica pode se classificada quanto à forma que a mesma se apresenta.

1.1.10 Corrosão uniforme

A corrosão uniforme manifesta-se sobre toda a superfície do material de forma generalizada, conforme a Figura 3 há focos de corrosão em profundidade. Os ambientes onde este tipo de corrosão costuma acontecer são atmosfera seca, meios ácidos (HCl , HClO_4 , H_3PO_4), ataques por contaminantes atmosféricos como atmosfera industrial entre outros (COTTING, 2017).

Figura 3 – Corrosão uniforme em superfície metálica.

Fonte: GENTIL (2011)

1.1.11 Corrosão galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando dois metais com diferentes potenciais eletroquímicos estão em contato e expostos a um eletrólito corrosivo, como pode ser observado na Figura 4. Neste tipo de corrosão é muito importante se considerar o meio ambiente ao qual este material está exposto, como por exemplo, em ambientes marinhos a corrosão galvânica pode ser acelerada devido a maior condutividade do eletrólito; ambiente muito frio, a resistência a este tipo de corrosão é menor, principalmente quando os materiais estão enterrados, isto devido ao aumento da

resistividade do solo e em locais de temperaturas mais elevadas a resistividade do solo é menor, logo a corrosão será acelerada (GENTIL, 2011).

Figura 4 – Corrosão por par galvânico.

Fonte: GENTIL (2011).

1.1.12 Corrosão por dezincificação

A corrosão por dezincificação é uma forma de corrosão em que o zinco é como pode ser observado na Figura 5, onde a parte interna de uma válvula foi atacada. Ocorre principalmente em ligas com menos de 85% de cobre. Lixiviação seletiva são termos mais amplos que se referem à corrosão de um ou mais constituintes de uma liga de solução sólida. Dezincificação geralmente ocorre na água em condições de estagnação. Ligas de cobre e zinco contendo mais de 15% de zinco são suscetíveis a dezincificação.

Figura 5 – Interior de uma válvula de latão que sofreu a ação corrosiva por dezincificação.

Fonte: GENTIL (2011)

1.1.13 Corrosão em frestas

A corrosão por frestas é uma forma localizada de corrosão, causada pela deposição de sujeira, poeira, lama e depósitos em uma superfície metálica ou a existência de vazios nesta superfície ou estrutura, lacunas e cavidades entre superfícies adjacentes, podemos observar na Figura 6 a manifestação da corrosão em frestas. Uma condição importante é a formação de uma célula de aeração diferencial para a corrosão da fenda. Este fenômeno limita o uso, particularmente dos aços, no meio marinho, nas indústrias química e petroquímica. Podem afetar este tipo de corrosão são composição de liga, características do filme passivo, transferência de massa dentro e fora da fenda e oxigênio (GENTIL, 2011).

Figura 6 – Superfície metálica com pequenas frestas, onde pode ocorrer a deposição de sujeiras e poluentes.

Fonte: Gentil, 2011.

1.1.14 Corrosão por pite ou puntiforme

A corrosão por pite ou puntiforme é uma forma de corrosão localizada de um metal, onde áreas pequenas corroem preferencialmente levando à formação de cavidades ou poços, e a maior parte da superfície permanece sem ataque. Metais que formam filmes passivos, como alumínio e aços, são mais suscetíveis a essa forma de corrosão, na Figura 7 o aço inoxidável é mostrado com ataques puntiformes. Isto

provoca falha por penetração com apenas um pequeno percentual de perda de peso de toda a estrutura. Este é um tipo de falha possui muitas ocorrências na indústria química (GENTIL, 2011).

Figura 7 - Tubo de aço inoxidável atacado por corrosão puntiforme.

Fonte: Gentil 2003.

1.1.15 Corrosão intergranular

A corrosão intergranular refere-se a corrosão ao longo dos limites dos grãos. Os grãos são 'cristais' geralmente em uma escala microscópica, que constituem a microestrutura do metal e das ligas, conforme pode ser visto na Figura 8 onde mostra o contorno do grão do material e a oxidação. Por analogia, eles são como os grãos de areia que constituem um arenito. O ataque é muito comum em aço inoxidável, níquel e ligas de alumínio.

À medida que a corrosão prossegue ao longo do grão nas suas fronteiras, esses tornam-se mais fracos particularmente nos limites do grão e, eventualmente, desintegram-se.

Figura 8 – Corrosão intergranular (contorno do grão).

Fonte: Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Zaki Ahmad,

1.1.16 Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão é a falha que acomete em um metal, entre a ação química e o estresse, a qual o material está sendo submetido. É um fenômeno associado a uma combinação de estresse tensivo estático, ambiente e em alguns sistemas, uma condição metalúrgica que leva à falha do componente devido à iniciação e propagação de uma alta sollicitação mecânica, na Figura 9 pode-se observar o início do rompimento do material, fragilizado pela corrosão. Este tipo de falha é caracterizado por rachaduras finas que levam ao rompimento dos componentes, corrosão por estresse é abreviada como SCC (*Stress Corrosion Cracking* – fratura por corrosão sob tensão *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*.(Junho/ Abril 2005). As falhas são mais frequentes e imprevisíveis, que pode ocorrer em um material durante anos.

Figura 9 – Corrosão sob tensão, o momento de ruptura do material devido a fragilização pela ação corrosiva.

Fonte: Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Zaki Ahmad, 2006.

1.1.17 Corrosão por microrganismos

A corrosão por microrganismo as condições corrosivas podem ser desenvolvidas por microrganismos vivos como resultado de sua influência nas reações anódica e catódicas. Esta atividade metabólica pode direta ou indiretamente causar deterioração de um metal pela corrosão como pode ser visto na Figura 10 onde um recipiente metálico teve um processo iniciado por células oclusas. Esta atividade pode alterar a resistência dos filmes de superfície; alterar a composição ambiental (DA SILVA, 2008).

O termo microrganismo abrange uma grande variedade de formas de vida, incluindo bactérias, cianobactérias azul-verde, algas, líquenes, fungos e protozoários. Todos os microrganismos podem estar envolvidos na biodeterioração dos metais (DA SILVA, 2008).

Figura 10 – Corrosão por microrganismos causado por células oclusas no material.

Fonte: engquimicasantosp.com.br 13/11/2017

1.1.18 Corrosão por placas

A corrosão por placas é quando ocorre na região da superfície do material e não em toda sua extensão. E como o nome sugere, manifesta-se como placas de óxido como se fosse pequenas escavações na superfície metálica demonstra uma chapa metálica com sua superfície atacada com placas de óxido, como pode ser observada na Figura 11 na sessão de uma chapa que sofreu o ataque corrosivo por placas (GENTIL, 2011).

Figura 11 – Corrosão por placas em chapa de material metálico.

Fonte: GENTIL (2011).

1.1.19 Importância dos problemas com a corrosão

A frequência com problema de corrosão é constante e ocorre nas mais variadas atividades e nos diversos segmentos: nas indústrias de construção naval e civil, petroquímica, química, automobilística, ferroviária, marítima, usinas hidrelétricas entre outras (Figura 12).

Perdas diretas: custeio de troca de equipamento e/ou peças que foram danificados pela corrosão, comprometendo a sua disponibilidade operacional. Dá-se como exemplo um rompimento de um suporte de uma torre das linhas de transmissão, originando o rompimento do cabo de alta tensão deixando cidades num verdadeiro caos totalmente às escuras, fenômeno mais conhecido como “apagão”, causando prejuízos incalculáveis. Para se evitar isso poderia ser efetuado apenas um simples planejamento e execução de tratamento anticorrosivo (proteção catódica) seguidos de pintura (FRAGATA et al., 2008).

Perdas Indiretas: Apresentam-se em forma difícil para serem mensuradas tais como, paradas forçadas em indústrias para troca de tubulações e/ou equipamentos numa tubulação furada, vazamento de uma bomba centrífuga, desprendimento de vapores ou produto químicos podendo causar grandes prejuízos financeiros como também acidentes fatais. Preservação de monumentos históricos de valor inestimável, corrosão atmosférica acelerada pelos poluentes atmosféricos como óxido de enxofre que formam

ácido sulfuroso e sulfúrico, elementos oriundos da chuva ácida, que além de atacar os materiais metálicos danificam materiais não metálicos como argamassa de cimento e mármore (FRAGATA et al., 2008).

Figura 12 - Estruturas, torres com alto grau de corrosão na parte superior, outra parte inferior é realizado um tratamento anticorrosivo seguido de pintura.

Fonte: IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo e ABRACO- Associação Brasileira de Corrosão (2015)

1.1.20 Técnicas de proteção anticorrosiva

As técnicas de proteção anticorrosiva são diversas e pode ter aplicação de acordo com as aplicações em função do meio e do material a ser protegido. Esta escolha envolve fatores econômicos que serão disponibilizados ou não para o projeto.

Para métodos eletroquímicos: proteção catódica; as condições operacionais do projeto e detalhes construtivos devem ser criteriosamente analisados, com o objetivo de se evitar a formação de pares galvânicos. Revestimentos protetores, tratamento químico da superfície metálica (fosfatização, anodização, cromatização), revestimentos inorgânicos (materiais, cerâmicos, cimentos e outros), revestimentos metálicos (galvanização e outros) e protetores temporários podem evitar o surgimento da corrosão em metais. Um fator a ser considerado em projetos de proteção à corrosão é a classificação dos ambientes (Curso WEG DT-12 Pintura líquida, 2018).

Na Tabela 1 são apresentados os ambientes atmosféricos classificados em seis categorias de corrosividade.

Tabela 1: Classificação dos ambientes atmosféricos típicos para corrosão onde é C1: muito baixa / C2: baixa / C3: média / C4: alta / C5-I: muito alta industrial / C5-M: muito alta marítimo conforme a norma ISO 12944 - Parte 2.

Categoria de corrosividade	Perda de massa por m ² / perda de espessura (depois do primeiro ano de exposição)				Exemplos de ambientes típicos em climas temperados (apenas informativo)	
	Aço carbono		Zinco		Exterior	Interior
	Perda de massa g/m ²	Perda de espessura µm	Perda de massa g/m ²	Perda de espessura µm		
C1 Muito baixa	≤ 10	≤ 1,3	≤ 0,7	≤ 0,1	-	Edifícios com ar condicionado, atmosferas limpas ex. escritórios, oficinas, escolas, hotéis
C2 Baixa	>10 a 200	>1,3 a 25	>0,7 a 5	>0,1 a 0,7	Atmosfera com baixo nível de poluição. Áreas rurais úmidas	Edifícios sem ar condicionado, onde pode ocorrer condensação ex. garagens, pavilhões esportivos
C3 Média	>200 a 400	>25 a 50	>5 a 15	>0,7 a 2,1	Atmosferas urbana e industrial, moderada poluição de dióxido de enxofre. Áreas costeiras com moderada salinidade	Salões de produção com alta umidade e alguma poluição do ar ex. plantas de processamento de alimentos, lavanderias, cervejarias, laticínios.
C4 Alta	>400 a 650	>50 a 80	>15 a 30	>2,1 a 4,2	Áreas industriais e áreas costeiras com moderada salinidade	Plantas químicas, piscinas, e instalações costeiras e embarcações
C5-I Muito alta Industrial	>650 a 1500	>80 a 200	>30 a 60	>4,2 a 8,4	Áreas industriais com alta umidade e atmosfera agressiva	Edifícios ou áreas com sempre condensação permanente e com alta poluição
C5-M Muito alta Marítima	>650 a 1500	>80 a 200	>30 a 60	>4,2 a 8,4	Áreas costeiras e offshore com alta salinidade	Edifícios ou áreas com sempre condensação permanente e com alta poluição

Fonte: Curso WEG de pintura líquida Maio /2018- Adaptado.

O valor de perda usado para as categorias de corrosividade (ambientes externos) são idênticas na ISO 9223. Em áreas costeiras, em zonas quentes e úmidas, a perda de massa ou de espessura pode exceder os limites da categoria C-5M (muito alta marítima, conforme Tabela 1, que demonstra a classificação de ambientes de acordo com a norma ISO 12944.

De acordo com PACHECO (2007) relata que esquematicamente todas as forças de interação básicas envolvidas no sistema de adesão metal-tinta. A medição de aderência dos revestimentos por pintura pelo método de tração (*pull-off*), segundo as normas ASTM D 4541 ou ISO 4624, tem sido muito utilizada no campo da proteção anticorrosiva. Este processo trata-se de um método que, além de medir a tensão de ruptura, permite identificar a natureza da falha de aderência. Alguns fatores inerentes ao ensaio podem influenciar os resultados.

A Tabela 2 mostra as recomendações de preparo de superfícies metálicas para aplicação de tintas protetivas e suas respectivas faixas de espessura para aplicação de tintas protetivas e suas respectivas faixas de espessura para o filme aplicado; sendo

este, o limite recomendado para obtenção da barreira mínima para alcançar a ação protetiva da superfície metálica.

Tabela 2- Preparo de superfície e espessuras da película recomendada para jateamento abrasivo.

Ambiente	Rural	Urbano	Industrial/ Marítimo	Peças Enterradas	Imersão
Preparo de superfície mínimo ISO 8501-1	Sa 2 1/2	Sa 2 1/2	Sa 2 1/2	Sa 2 1/2	Sa 3
Faixa de espessura (μm)	80 a 125	100 a 200	240 a 300	400 a 500	360 a 500

Tabela de preparo de superfície e espessuras da película recomendadas para limpeza mecânica

Ambiente	Rural	Urbano	Industrial/ Marítimo	Peças Enterradas	Imersão
Preparo de superfície mínimo ISO 8501-1	St 3	St 3	St 3	--	--
Faixa de espessura (μm)	125 a 175	150 a 250	250 a 375	--	--

Fonte: WEG Tintas Catálogo. Curso de pintura de tinta líquida em Maio/2018.

Conforme informações técnicas de catálogo da WEG Tintas pode-se acrescentar que as tabelas não são equivalentes; o desempenho da pintura sobre jateamento dura duas ou três vezes mais do que sobre limpeza mecânica; a limpeza mecânica é alternativa para quando o jato não é possível, mas não substitui os benefícios que se tem com uma limpeza mais rigorosa. Deve-se adotar um perfil de rugosidade adequado para cada faixa de espessura. Utilizar a limpeza mecânica, no padrão de limpeza St 3, somente no grau C de enferrujamento, onde não existe mais carepa de laminação e ainda não existem pites na superfície da peça.

De acordo com CRUZ (2015) 80% das falhas de pintura devem se à preparação inadequada da superfície, para evitar essas falhas a limpeza do aço por jateamento abrasivo (granalha de aço, esfera de vidro) pode ajudar a evitar esse tipo de defeito, inclusive ao “metal quase branco” (Sa 2 1/2), a norma sueca apresentada na Figura 13 mostra o padrão de jato de pintura ISO 8501-1 utilizados para tipos de jateamento nos tratamentos anticorrosivos.

Figura 13 - Padrão de jato de pintura ISO 8501-1 utilizados para tipos de jateamento nos tratamentos anticorrosivos.

Fonte: ISO Organização Internacional de Padronização

1.1.21 Preparação de superfícies

Uma das etapas mais importantes da pintura é a preparação da superfície. Deverá estar isento de óleo, graxa, ferrugem, água, carepa de laminação, respingos de solda, areia, qualquer tipo de contaminante que dificultará a aderência da tinta na superfície (CRUZ, 2015).

1.1.22 Preparação de substratos ferrosos

De acordo com o fabricante de tintas WEG e NBR NM 248 normas de pinturas industriais relata que:

Na preparação da superfície é feito com dois grandes objetivos. Iniciando na remoção da superfície materiais que possam impedir o contato da tinta com a superfície a ser pintada. E o seguinte é para criar-se um adequado perfil de rugosidade capaz de permitir a ancoragem mecânica da primeira demão da tinta de fundo ao substrato (Curso de Pintura Líquida WEG DT-12, 2018).

A composição química do aço carbono é em sua maior parte ferro (Fe) e Carbono (C), e algumas impurezas que apresenta de forma breve a composição de um aço carbono 1020 - Composição química do aço ABNT-1020.

1.1.23 Limpeza da superfície de aço com solventes:

É caracterizado por uma camada de óxido de extrema dureza, deposta ao aço que com o calor do dia e o frio da noite sofre dilatação e contração que origina trincas em camadas e permite a penetração da umidade e do oxigênio, (Curso de Pintura Líquida WEG DT-12, 2018).

Os graus de intemperismo de superfície de aço (descrição dos padrões visuais de graus de limpeza).

1) Grau A – Superfície de aço completamente coberta de carepa de laminação intacta e com pouca ou nenhuma corrosão (Figura 14). Representa o aço recentemente laminado;

Figura 14 - Corrosão Grau A

Fonte: Treinamento WEG pintura líquida DT-12 (2018).

2) Grau B – Superfície de aço com início de corrosão atmosférica, na qual a carepa de laminação (Figura 15).

Figura 15 - Corrosão Grau B

Fonte: Treinamento WEG pintura líquida DT-12 (2018).

Grau C – Superfície de aço onde a carepa de laminação foi eliminada pela corrosão e só existe ferrugem (Figura 16), caso tenha, esta poderá ser removida com raspagem.

Figura 16- Corrosão Grau C

Fonte: Treinamento WEG pintura líquida DT-12 (2018).

Grau D – superfície de aço onde já se apresenta corrosão acentuada com presença de *pits* e alvéolos (Figura 17).

Figura 17 - Corrosão Grau D

Fonte: Treinamento WEG pintura líquida DT-12 (2018).

1.1.24 Inibidores de corrosão

Existem três tipos de inibição de corrosão: Inibição anódica, inibição catódica e inibição por barreira. A inibição anódica forma produtos insolúveis nas áreas anódicas, originando uma polarização anódica. Na inibição catódica, compostos que foram produtos insolúveis nas áreas catódicas, produzem uma polarização catódica. Já a inibição por barreira (inibidores por absorção) são compostos que possuem a propriedade de formar películas por absorção à superfície metálica, criando uma película protetora sobre as áreas anódicas e catódicas (Curso de Pintura Líquida WEG DT-12, 2018).

As principais aplicações práticas dos inibidores são a festilação de petróleo; tratamento de água (caldeira, refrigeração e de injeção); limpeza química e decapagem ácida; sistemas de oleodutos e gasodutos; testes hidrostáticos; sistemas de embalagem e área de perfuração de petróleo (Curso de Pintura Líquida WEG DT-12, 2018).

1.1.25 Aplicação de técnicas de impedância para estudos de corrosão.

Atualmente com o avanço da tecnologia, pesquisas sobre fontes de energia infinita e limpa igual a fornecida pelo sol é estudada mundialmente, e o princípio fundamental para a busca de avanços é por meio da eletroquímica, onde a transferência de elétrons é um processo que determina a criação da vida no mundo, como a

fotossíntese, as células, combustão e purificação de materiais (BRADY e HUMISTON, 1983).

A eletroquímica trata da conversão de energia elétrica em energia química nas células eletrolíticas ou então convertendo energia química em energia elétrica nas pilhas galvânicas ou voltáicas, onde na célula eletrolítica, ocorre um processo chamado eletrólise, sendo assim uma passagem de eletricidade é criada através da solução fornecendo energia suficiente para promover reação não espontânea de oxirredução, já uma pilha galvânica resulta uma reação espontânea de oxirredução que ocorre em solução (BRADY e HUMISTON, 1983).

No entanto, ATKINS e JONES (2012) reforçaram a ideia dizendo que a eletroquímica também permite monitorar as atividades do nosso cérebro e de nosso coração, o PH de nosso sangue e a presença de poluentes corporais. A eletroquímica fornece técnicas de monitoramento das reações químicas e medida de propriedades de soluções, estudo sobre o nível de ácidos e as características das reações.

As pilhas eletroquímicas são importantes para o processo de corrosão, pois a partir de seus estudos entende-se claramente qualquer tipo de corrosão, independente do material em análise. Basicamente uma pilha eletroquímica apresentam quatro componentes (anodo, eletrólito, catodo e circuito metálico). O anodo é um eletrodo em que há oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos, entra no eletrólito. O eletrólito é um condutor (usualmente líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do anodo para o catodo. Catodo é um eletrodo onde a corrente elétrica sai do eletrólito ou o eletrodo no qual as cargas negativas (elétrons) provocam reações de redução. Circuito metálico é uma ligação metálica entre o anodo e o catodo por onde escoam os elétrons, no sentido anodo-catodo (GENTIL, 2011).

Quando se é retirado um dos elementos citados anteriormente, a pilha eletroquímica perde a sua capacidade de oxidação, diminuindo assim a corrosão que possa a vir a atacar os materiais (GENTIL, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de uma tinta protetora contra a corrosão do aço ABNT 1020 na versão fosfatizado com utilização de nano cargas em sua composição e, obter indicações técnicas, nos ensaios de corrosão, para a realização de da interpretação da velocidade de corrosão do aço ABNT 1020 fosfatizado.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta Tese são:

1. Verificar as propriedades anticorrosivas promovidas por filmes de tinta contendo nano cargas de dióxido de silício e óxido de zinco.
2. Avaliar as velocidades de ataque corrosivo ao aço ABNT-1020 / fosfatizado revestido com filmes de tintas contendo nano cargas de dióxido silício e óxido de zinco.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados todos os materiais e procedimentos experimentais realizados para este presente estudo. Assim para avaliar a resistência á corrosão da pintura com adição de óxido de zinco ZnO (sistema de proteção anticorrosiva) foram realizada uma caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios eletroquímicos (mediante espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*– EIS); curvas de polarização potenciodinâmica e testes com a técnica com eletrodo vibratório (SVET-*Scanning Vibrating Electrode Technique*).

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas amostras de aço carbono ABNT-1020 (Tabela 3) fornecidos na forma de chapa, assim o material sem pintura será denominado como metal base (MB). A composição química segue as recomendações de fabricação de acordo á norma ABNT/SAE (*Society of Automotive Engineers – EUA*). O aço carbono é um material que constitui um dos grupos mais importantes dos materiais que são aplicados na industrial metal mecânico e na engenharia. As propriedades deste material são muito interessantes, mesmo sem a adição de elementos de liga. Como todo material, possui suas limitações, principalmente quando se é necessária maior resistência ao calor, desgaste e a própria corrosão. Então estes materiais devem passar por tratamentos e revestimentos adequados (NOGUEIRA, 2002).

Tabela 3 - Composição química do aço ABNT-1020

Denominação	Valores	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Outros
ABNT-1020	Mínimos	0,08	---	0,30	---	---	---	---	---	---
	Máximos	0,23	---	0,90	0,03	0.05	---	---	---	---

Fonte: SAE International, Society of Automotive Engineers – EUA (2013).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas no Laboratório da empresa Indústria METALPÓ-SP. O aço ABNT 1020 (metal base) foram preparados colocando o recobrimento na forma de pintura sobre o metal base formando uma película altamente com a finalidade de reduzir a corrosão.

3.2.2 Recobrimentos

O processo da elaboração dos recobrimentos foi iniciado com a preparação de duas soluções a base de NaCl, primeiramente com uma formulação de 35 gramas para 1 litro (1) e a segunda formulação de 5,84 gramas

(2). Verificação e análise das concentrações das partículas de óxido de zinco, presentes nos filmes secos, possibilitaram definir a eficiência do revestimento sobre aço carbono. Estas duas concentrações permitirão avaliar parâmetros de concentração adequada.

O seguinte processo é o tratamento de fosfato de zinco que foi fornecido pela Empresa Aquarela de Acabamentos de Superfícies Ltda. Os corpos-de-prova foram cortados nas dimensões de 100 x 200 mm.

Na Figura 18 são apresentadas parte da preparação dos corpos de prova. (a) corpos de prova já usinados, (b) os tanques de fosfatação, (c) o arranjo para secagem após fosfatização em condições normais e (d) é apresentada a câmara de pintura.

Figura 18 – Preparação de corpos de provas

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 4 são apresentadas o tipo de resina e as cargas correspondentes para o preparo do recobrimento dos corpos de prova neste trabalho.

Tabela 4 – Resina e carga para os recobrimentos

Insumo	Descrição	
Resina	Dispersão VP 267-dispersão de Poliuretano-PU(ideal)	
Cargas	ZnO	POLYREV NANOSUM PP 99/30
	SiO ₂	POLY SiO 6312

Fonte: Próprio autor

3.2.3 Preparo dos corpos de prova

Foram utilizados como cargas óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de silício (SiO₂), incorporados separadamente na dispersão de resina uretânica (PU) conforme apresentado na Tabela 5. Estas adições foram aplicadas, por uma pistola de pintura convencional tipo "*spray*", sobre chapas de aço carbono 1020, após o tratamento com fosfato de zinco. As chapas aplicadas com a dispersão uretânica pura e com as incorporações das cargas de ZnO e SiO₂ foram secas em temperatura ambiente entre 25 °C e 32 °C por 72h; com livre circulação de ar e umidade relativa do ar entre 60 e 80 %. A espessura do revestimento de resina uretânica sobre o metal base foi de 15 ± 3

μm , está espessura foi determinada por um medidor de camadas ferrosos e não ferrosos MOD> CM8829, portátil e digital.

Tabela 5 – Preparo das amostras para ensaio.

Substrato: Chapa de aço carbono 1020 com fosfato de zinco	Codificação das amostras	Quantidade da dispersão uretânica em gramas (parte não volátil)	Quantidade de carga mineral ZnO processada em gramas (parte não volátil)	Quantidade de carga mineral SiO₂ em gramas
Sem revestimento de resina uretânica	MB-Metal Base	-	-	-
Com revestimento de resina uretânica	PU-Poliuretano	100	-	-
	PU /ZnO 6%	100	6	-
	PU / ZnO 12%	100	12	-
	PU / ZnO 24%	100	24	-
	PU /SiO ₂ 6%	100	-	6
	PU /SiO ₂ 12%	100	-	12
	PU /SiO ₂ 24%	100	-	24

Fonte: Próprio autor

A pintura foi aplicada sobre os corpos de prova usando uma pistola pneumática de pulverização convencional alimentada por pressão (de 2 á 4 Bar). Na Figura 19 pode-se observar um conjunto da pistola de pintura pneumática, equipada com compressor de capacidade de 7,4 pés³ / min 24 litros com pressão máxima de 120 lbf/ pol² que foi utilizada neste trabalho.

Figura 19-Conjunto com pistola de pintura pneumática equipada com o compressor

Fonte: Autoria própria

Na Figura 20 é apresentado um esquema geral dos processos de preparo dos corpos de prova, sendo que posteriormente ao processo de fosfatização as chapas foram pintadas usando as duas cargas por separado para passar ao processo de secagem que foi mediante dois sistemas: secagem em estufa e o segundo por secagem por radiação.

Figura 20 - Esquema geral do preparo das amostras

Fonte: Autoria própria

3.2.4 Irradiação das amostras

Neste trabalho usou-se a radiação mediante um acelerador de elétrons Dynamitron JOB 188 (Figura 21) com energia de 0,5 a 1,5 MeV e corrente de feixe de 0,3 a 25 mA do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP.

Figura 21 - Acelerador de elétrons Dynamitron II modelo DC 1500 JOB 188

Fonte: Autoria própria

As amostras da chapa de aço ABNT-1020, foram irradiadas com doses de 20, 40 e 60 kGy. A cura por radiação permite criar um ambiente isolado, criando condições ótimas para cura projetada para minimizar a interferência com outros agentes. O maior benefício deste processo é promover a cura de tintas e vernizes com uma melhor aderência. Os sistemas de cura por UV/EB são largamente utilizados para proteger, decorar ou colar peças, incluindo fibras ópticas, CDs/DVDs, cartões de crédito, produtos de madeira, embalagens para alimentos, artes gráficas, peças automotivas e muitas outras.

Na Tabela 6 são descritas as diferentes doses de radiação utilizadas neste trabalho a fim de encontrar a dose ideal no processo de cura por radiação. Estas doses na chapa de aço são importantes na indústria permitindo uma maior otimização e resistência do revestimento. Nesta última técnica foi utilizada com a finalidade de procurar encontrar se é apta para os estudos dos revestimentos, sendo aplicadas sob a pintura com carga de óxido de zinco-ZnO que é a carga de maior interesse neste trabalho.

Tabela 6 – Parâmetros de Doses utilizadas no processo de cura por radiação

Doses de radiação aplicadas antes dos ensaios de SVET					
Peça 4^a		Peça 4B		Peça 4C	
Dose	20 kGy	Dose	40 kGy	Dose	60 kGy
Sequencial	1	Sequencial	2	Sequencial	3

Fonte: Próprio autor

3.2.5 Análises por Técnicas Analíticas – MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

As técnicas analíticas como a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) são empregadas nos estudos de caracterizações do material e com Análises por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) pode-se identificar os compostos com sua respectiva composição química.

Na Figura 22 é apresentado o Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) Associada à Análises por Energia Dispersiva de Raio X (EDXA), Modelo FEI INSPECT F50 pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica localizada na Escola Politécnica de Engenharia Metalúrgica e de Materiais– FEG utilizado neste trabalho, as imagens foram obtidas com elétrons secundários, com energia do feixe de 20 KeV.

Figura 22 – Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Associada à Análises por Energia Dispersiva de Raio X (EDXA)

Fonte: Autoria própria

3.2.6 Ensaios Eletroquímicos-Técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica-EIS

Para os ensaios eletroquímicos foram utilizados os corpos de prova já com recobrimento na superfície. A área exposta foi de $3,14 \text{ cm}^2$ que é a medida da circunferência da célula eletroquímica. Para estes ensaios foi utilizado como eletrólito a solução cuja composição é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição do eletrólito para os ensaios de EIS

ELETROLITO	
Composição do Eletrólito Solução A	cloreto de sódio (NaCl) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
	Água destilada
pH da solução	1

Fonte: Próprio autor

Os ensaios eletroquímicos consistiram na obtenção de espectros de impedância eletroquímica-EIS, posteriormente à obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e em solução naturalmente aerada. Foi utilizado um sistema convencional de três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano

saturado (ECS), fio de platina (Pt) como contra eletrodo e os corpos de prova como eletrodo de trabalho, estes foram usados para avaliar com e sem recobrimento para estudar como é a diferença e poder estudar melhor o comportamento deste material com e sem proteção.

Nas Figuras 23, 24 e 25 são apresentadas imagens da célula eletroquímica pronta para a realização dos ensaios, incluindo todos os eletrodos (Figura 23), com uma montagem com todos os componentes do experimento (Figura 24) e a célula desmontada utilizada para estes ensaios (Figura 25).

Figura 23 - Montagem da célula eletroquímica usada nos ensaios de EIS

Fonte: Próprio autor

Figura 24 - Montagem da célula eletroquímica usada nos ensaios de EIS- vista mais próxima

Fonte: Próprio autor

Figura 25 - Célula eletroquímica desmontada.

Fonte: Próprio autor

Os ensaios de EIS foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB 70896 acoplado a um analisador de resposta de frequência (FRA2). Como procedimento padrão, antes do início de cada experimento, era medido potencial de circuito aberto OCP-*Open Circuit Potential* para estabilizar o sistema. Posteriormente se obtinham os diagramas de EIS e finalmente eram obtidas as curvas de polarização no sentido anódico e catódico (utilizou-se um corpo de prova para cada tipo de ensaio).

Cada teste foi repetido por triplicata a fim de obter reprodutibilidade nos ensaios, que é o indicado na norma ASTM G106 – 89, 2004.

Os parâmetros utilizados nestes ensaios foram frequências de 10^{-2} Hz a 10^5 Hz com aquisição de 10 pontos por década logarítmica, com uma amplitude de perturbação de 15 mV(rms). As curvas de polarização foram obtidas após 10 minutos de estabilização do OCP, no intervalo de potenciais entre -200 mV vs OCP a +250 mV vs OCP (ASTM, G106 – 89, 2004). Foi empregada uma velocidade de varredura de 1 mV/s.

As amostras foram ensaiadas com o recobrimento e outras sem o recobrimento para avaliar a eficiência da pintura e comparar com o metal sem proteção.

3.2.7 Técnica de Eletrodo Vibratório de Varredura-SVET

Scanning Vibrating Electrode Technique- SVET é uma das técnicas mais recentes aplicada ao campo dos estudos da corrosão, a técnica é composta de um amplificador modelo PSDA-2, com quatro motores que controlam as posições (X,Y,Z) e tem um controle de câmara que permite captar a escala mínima a interface do meio que está sendo analisada. Contem um suporte com microelétrodo com dois osciladores piezoelétricos da empresa *Applicable Electronics*.

Esta técnica permite uma visualização devida que têm uma câmara que registra a evolução do processo ao longo do tempo. A alta sensibilidade deste equipamento permite detectar a atividade antes dela se revelar a olho nú ou ao microscópio permitindo registrar todos os processos que ocorrem na superfície. O resultado é gerado num mapa que registra toda essa informação integrando pontos com distinção das zonas anódicas e catódicas e dando uma medida semi- quantitativa sobre as respectivas atividades.

Neste trabalho as amostras foram as mesmas das etapas anteriores, amostras curadas por radiação, estas placas foram cortadas e embutidas numa resina (material de suporte das amostras) a seção exposta foi de 1cm^2 e imobilizadas com cola de nome comercial “Araldite rápida” num disco de resina. Fez-se o isolamento elétrico dos cantos de forma a prevenir a formação de pares galvânicos aço-revestimento. Posteriormente estas foram posicionadas colocando o suporte e nivelado com o auxílio de um nível e parafusos presentes no suporte. Depois se procede à imersão da amostra seguida da calibração do equipamento para as medições, colocando- o próximo do microelétrodo à superfície a ser ensaiada.

Na Figura 26 são apresentadas as amostras que foram utilizadas para o ensaio de SVET.

Figura 26 – Corpo de prova com cera para ensaios

Fonte: Próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Apresentam-se neste capítulo todos os resultados obtidos neste trabalho

4.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com de SiO_2

Na Figura 27 é apresentada uma micrografia obtida por MEV em imagem por elétrons retro espalhados. A amostra analisada permite distinguir claramente o metal base e a espessura da camada de pintura. Na Figura 28 é apresentada uma micrografia com um aumento maior onde foi possível com a técnica do EDS determinar a composição química em dos pontos diferentes de camada dos espectros que estão apresentados na Figura 29. Os espectros indicam que este tem uma composição uniforme de óxidos de silício, podendo formar fases simples de carbonetos associados ao alto teor de carbono do material.

Figura 27– Imagem MEV- Revestimento com carga de SiO_2 .

Fonte: Próprio autor

Figura 28 - Revestimento de resina uretânica com carga de SiO_2 e pontos de EDS.

Fonte: Próprio autor

Figura 29 – Espectros da análise por EDS do revestimento de resina uretânica com carga de SiO_2

Fonte: Próprio autor

A caracterização do revestimento da camada de resina uretânica sem carga de SiO_2 . É apresentada na Figura 30 E com diferentes tipos de carga mineral de SiO_2 em diferentes concentrações nomeadas são apresentadas como PU / SiO_2 6% na Figura 4.3(b), PU / SiO_2 12% na Figura 4.4(c) e PU / SiO_2 24% na figura 4.3(d). As micrografias analisadas por MEV mostraram que sem carga ou com cargas baixas como 6% e 12% tem alta tendência de formar aglomerados e com partículas médias em torno de 10 nm.

No entanto, em alta concentração de carga como de PU / SiO_2 24% observa-se que estes aglomerados são mínimos e a tendência a formar aglomerados grandes se reduz. As dimensões destes são inferiores a 100 nm, sendo classificado ainda como formações em escala nanométrica como o que foi demonstrado no trabalho de (FENG et al., 2006).

Figura 30 - Revestimento de resina uretânica sem carga PU (A) e com diferentes tipos de carga mineral SiO₂ em gramas PU /SiO₂ 6% (B), PU /SiO₂ 12% (C), PU /SiO₂ 24% (D)

Fonte: Próprio autor

4.2 Caracterização do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com diferentes tipos de carga de ZnO.

Na Figura 31 é apresentada uma micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV, demonstrado em imagem por elétrons retro espalhados. Nesta micrografia observa-se uma camada mais fina e com maior presença de precipitados que no revestimento com carga de SiO₂ anteriormente apresentada. A amostra analisada permite distinguir o metal base e a espessura da camada de pintura. Na Figura 32 é apresentada uma micrografia com maior aumento e indicando onde foram realizados a análise por EDS cujos espectros são apresentados na Figura 33 que indicam uma composição uniforme de óxidos de ZnO com maior concentração de carbonetos. As formações de carbonetos nos aços ao carbono estão associadas ao alto teor de carbono e este é um elemento que fornece dureza ao material, porém apresentou a forma com fases duras que é sempre associado à alta afinidade do carbono com outros elementos que estão em solução sólida durante o processamento.

Figura 31 – Imagem MEV- Revestimento com carga de ZnO

Fonte: Próprio autor

Figura 32 - Revestimento de resina uretânica com carga de ZnO e pontos de EDS.

Fonte: Próprio autor

Figura 33 –Espectros da análise por EDS do Revestimento de resina uretânica com carga de SiO_2 .

Fonte: Próprio autor

As caracterizações do revestimento da camada de resina uretânica são mostradas na Figura 34. Na imagem (a) a camada está sem carga de ZnO . Em (b) apresenta diferentes tipos de carga mineral ZnO em diferentes concentrações nomeadas como PU / ZnO 6%, PU / ZnO 12%. Na imagem (c), PU / ZnO 24%, respectivamente. As micrografias analisadas por MEV mostraram que sem carga ou com revestimento apresenta aglomerações, mesmo comportamento em cargas maiores como PU / ZnO 24% na imagem (d). Neste revestimento quando comparado com outro a base de cargas de SiO_2 são apresentadas maiores regiões de heterogeneidades. A melhor proporção é de PU / ZnO 12% mostrado na Figura 34 (c), onde observa-se um valor intermediário mais uniforme e com mínima presença de aglomerações.

Figura 34 – Micrografias de revestimento de resina uretânica PU sem carga (a) e com diferentes tipos de carga mineral ZnO em gramas PU / ZnO 6% (b), PU / ZnO 12% (c), PU / ZnO 24% (d).

Fonte: Próprio autor

4.3 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos apresentaram respostas rápidas, além de ser uma técnica END - Ensaio Não Destrutivo, com reprodutibilidade. Forneceu informações sobre o metal e o meio estudado quando em solução de cloreto de sódio, utilizados nos ensaios.

4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com diferentes tipos de carga de SiO₂.

Nas Figura 35 a 38 são apresentados os resultados dos ensaios de EIS obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 M para as amostras com os diferentes revestimentos. Os diagramas, em termos gerais, apresentam um arco capacitivo bastante deformado. Os resultados mostram também que as impedâncias

são bastante baixas, sendo que esta carga é de maior interesse para o estudo sobre a resistência à corrosão.

Como para os demais revestimentos, as impedâncias dos diferentes revestimentos também se apresentaram nitidamente maiores no metal base, indicando maior resistência à corrosão. Entretanto as impedâncias dos diferentes revestimentos apresentaram valores bastante semelhantes, não permitindo diferenciar de modo inequívoco os revestimentos mais sensíveis ao processo corrosivo.

Pode-se observar que os espectros de impedância das amostras com revestimento com cargas de SiO_2 apresentam maior impedância que o metal base, considerando os resultados. Isso mostra que a resina sem carga apresenta um comportamento mais resistente que o metal sem revestimento.

A adição de carga de PU/ 2,9% SiO_2 apresentou maior resistência à corrosão, neste meio simulado, indicando que nesta quantidade existe uma maior aderência e uniformidade da camada da pintura sobre o metal base.

Figura 35 - Diagramas de Nyquist em solução de NaCl 0,1 M para liga de aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco revestidos com compostos: PU, PU / SiO_2 e metal base (MB).

Fonte: Próprio autor

4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com diferentes tipos de carga mineral ZnO.

As amostras, após uma hora de imersão com a solução de NaCl 0,1 M, apresentaram os resultados de impedância para o metal base e para os diferentes tipos de revestimentos da Figura 36. Assim como para as condições anteriores, os diagramas de Nyquist são constituídos por apenas um arco capacitivo bastante deformado.

Os resultados dos ensaios de impedância mostram também que, a região com menor impedância corresponde à proporção do PU / ZnO 24% (Figura 4.10- curva de cor verde) apresentando menor resistência nesse meio. No entanto, o PU / ZnO 12% apresentado na Figura 36, na curva de cor azul, apresentou melhor comportamento, sendo possível determinar que o filme protetor consegue ter uma boa resistência a meios contendo cloreto. Neste caso, mesmo a barreira de proteção não é melhor que do filme com carga de SiO₂, que apresentou maior resistência a este meio.

Figura 36 - Diagramas de Bode em solução de NaCl 0,1 M para liga de aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco revestidos com compósitos: PU, PU /ZnO e metal base (MB)

Fonte: Próprio autor

4.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica do revestimento da camada de resina uretânica sem carga e com diferentes tipos de carga mineral ZnO e com irradiação de elétrons

Na Figura 37 são mostrados os resultados de EIS nas peças irradiadas com elétrons. Estas mostraram uma impedância capacitiva da ordem de mega Ohm, não havendo uma diferença significativa entre os revestimentos, após uma hora de imersão na solução de NaCl 0,1M, devido que estas estão em ordem de grandeza muito próximas. No entanto, parece ter uma maior resistência aos íons de cloreto a concentração de PU/ZnO.

Figura 37 - Diagramas de impedância em solução de NaCl 0,1 M para de liga aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco revestidos com compósitos: PU, PU/ZnO e metal base (MB) e irradiadas com elétrons.

Fonte: Próprio autor

A cura por radiação é utilizada para melhorar a aderência das pinturas sobre o metal, assim na Figura 38 é apresentado o diagrama de Nyquist a modo de comparação como foi o comportamento sem e com secagem da tinta (cura). Observa-se claramente que os espectros de impedância são maiores quando as peças foram curadas com radiação isto foi devido a que com este sistema a aderência é mais compacta no material base (substrato), reduzindo a rugosidade da superfície e isto é refletivo em obter uma maior resistência a meios contendo cloreto que permite manter a película passiva sobre material, com isso estará protegendo-o da corrosão. No entanto, os revestimentos sem irradiação apresentaram resultados com uma atividade eletroquímica inferior, quando comparados com os revestimentos com irradiação isto é justificado pelo fato do processo ambiente seco, pode ter outros parâmetros como a umidade do meio, agentes externos, heterogeneidades que reduzem a barreira protetora do filme de pintura.

Figura 38 - Diagramas de impedância em solução de NaCl 0,1 M para liga de aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco revestidos com compósitos: PU/ZnO sem irradiação e PU /ZnO com irradiadas com elétrons.

Fonte: Próprio autor

São apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica, ilustradas na Figura 39, onde se pode observar que os recobrimentos (com e sem radiação) têm uma cinética similar, podendo ser susceptíveis à corrosão em alta concentração de íons de cloreto. Nas proximidades do potencial de corrosão, a curva anódica apresenta-se ligeiramente mais despolarizada no sentido anódico atingindo densidades de correntes muito próximas entre as diferentes condições. Isto pode ter ocorrido pela reação de oxidação do ferro.

Figura 39 - Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,1 M para os diferentes revestimentos PU /ZnO aplicados sobre liga de aço carbono 1020 tratado com fosfato de zinco e o revestimento com PU /ZnO 24% com irradiação.

Fonte: Próprio autor

4.7 Scanning Vibrating Electrode Technique-(SVET)

A seguir serão apresentados os resultados de SVET, esta técnica foi aplicada nas amostras com pintura com carga de ZnO. Os resultados apresentados correspondem aos mapas de densidades de corrente medidos a 200µm da superfície, acompanhados de uma foto do estado da amostra. Todos os valores das escalas de cor apresentadas correspondem a unidades em μAcm^{-2} .

No caso desta análise comparativa foram utilizadas três doses de radiação sobre a pintura para observar como é o processo corrosivo da superfície e como a doses de radiação afeta no processo. Pode-se verificar, conforme a Figura 40, que após o tempo de imersão à superfície com 20kGy, apresenta mínima atividade de processo corrosivo no mapa de densidade de corrente. Consegue-se distinguir claramente os locais anódicos em azul em maior proporção do que os locais catódicos em vermelho.

Figura 40 - Peça 4-A com dose de 20 kGy. Atividade de processo corrosivo no mapa de densidade de corrente. Em azul os locais anódicos em maior proporção do que os locais catódicos em vermelho.

Fonte: Próprio autor

Na Figura 41 é apresentado o mapa de densidades para a dose de radiação de 40 kGy. Podemos verificar que esta condição apresenta maior atividade de processo corrosivo, onde se consegue distinguir claramente os locais anódicos, em azul, em menor proporção do que com 20 kGy, com o aumento de presença de locais catódicos (vermelho). Estes pontos representam onde começou a detecção da atividade, consequentemente apresentando produtos de corrosão.

Na Figura 42 é apresentado o diagrama de densidades de corrente para a dose de radiação de 60 kGy. Nota-se o maior ataque à camada de tinta na área demarcada em vermelho em maior proporção. Esta dose de radiação ataca o substrato do material e a camada de zinco, que é dissolvida. O vermelho representa as áreas anódicas que são a região de oxidação.

Figura 41 - Peça 4-A com dose de 40 kGy. Mapa de densidades para a dose de radiação de 40 kGy apresenta maior atividade de processo corrosivo, anódicos em azul. Com 20 kGy existe um aumento na presença de locais catódicos em vermelho.

Fonte: Próprio autor

Figura 42 - Peça 4-A com dose de 60 kGy O vermelho representa as áreas anódicas que são a região de oxidação.

Fonte: Próprio autor

Em resumo, os resultados dos ensaios de SVET mostram que uma das melhores opções com menor ataque à camada de tinta de ZnO é com a dose de 40 KGy, conforme a área demarcada em vermelho, sendo que foram utilizadas as doses de 20, 40 e 60 kGy sucessivamente. Neste parâmetro de radiação o filme tem sido mais uniforme e apresentou o melhor desempenho por conter uma camada uniforme sobre sua superfície. Ou seja, quando se aplica uma pintura sobre a superfície no metal uma distribuição uniforme permite melhores resultados devido á melhor aderência que se obtém, assim garante uma melhor proteção. Na Figura 43 é mostrado uma imagem do ensaio com SVET na amostra com radiação de 40 kGy que foi a radiação com melhor desempenho.

Figura 43 - Peça 4-A com dose de 40 kGy, que apresenta melhor desempenho.

Fonte: Próprio autor

A comparação do sistema de pintura com cargas de dióxido de silício (SiO_2) mostrou melhor comportamento eletroquímico que o óxido de zinco (ZnO) isto deve-se à uniformidade da camada de pintura sobre o metal base como foi observado na figura 4. 1-4.3 as micrografias obtidas por MEV mostram uma camada mais uniforme na pintura com carga de dióxido de silício (SiO_2) e com carga de óxido de zinco (ZnO) apresentou Carbonetos (fases duras) que poder ter influenciado na aderência da pintura e influenciou no ataque corrosivo localizado nessas regiões.

Quanto aos ensaios eletroquímicos foi evidenciado uma maior resistência à corrosão em meio contendo íons de cloreto para a pintura com cargas de SiO_2 , mostrando uma menor cinética de reação. Uma camada mais uniforme permite melhor uniformidade na superfície garantindo uma proteção adequada sobre o metal base, os resultados de impedância eletroquímica (EIS) estão coerentes com as micrografias obtidas por MEV que permite observar uma camada mais uniforme quando for utilizada carga de SiO_2 . Nos ensaios eletroquímicos as amostras curadas sem e com radiação apresentaram melhor resistência à corrosão, apresentando impedâncias maiores em meios contendo NaCl. Além nos diagramas de impedância foi evidencia uma maior

resistência à corrosão nas amostras curadas com radiação e com 24 % do óxido de zinco na composição do PU se obteve um melhor desempenho.

Assim foram determinadas as melhores concentrações de cargas. Os resultados em geral permitiram relacionar diversos parâmetros para um estudo eficiente da corrosão e as técnicas que permitem ter um ótimo controle da qualidade das pinturas ou recobrimentos. Na indústria de pinturas e proteção anticorrosiva é importante ter uma metodologia adequada para este campo de estudo, devido à grande aplicabilidade o aço ao carbono ABTN1020 é empregado em diferentes setores, no entanto em presença de meios salinos (NaCl) é necessário o desenvolvimento de medidas de proteção anticorrosiva.

5 CONCLUSÕES

Foi possível concluir nesse trabalho que as técnicas para revestir o aço com a base de duas cargas SiO_2 e ZnO , foram adequadas para a caracterização dos processos corrosivos do aço e de pinturas anticorrosivas e onde ambos estão eletricamente ligados. Os resultados obtidos permitiram prever o comportamento anticorrosivo do material com e sem recobrimento. Sendo assim o processo de irradiação ajudaria a melhorar a aderência do filme.

O substrato com cargas de SiO_2 apresentou maior uniformidade com menor formação de aglomerados, que podem ter influenciado numa melhor aderência ao metal base quando comparado com o substrato com cargas de ZnO .

O substrato com cargas de SiO_2 ofereceu uma melhor resistência à corrosão do que com cargas de ZnO . Os diagramas de Nyquist mostraram uma resistência à transferência de cargas no substrato com cargas de SiO_2 em meios contendo cloreto, no entanto pode-se interferir que os excessos a aglomerações tem um papel importante, podendo reduzir a aderência, criando defeitos pontuais que se tornam pontos de ataque à corrosão.

O substrato com cargas de ZnO mostrou maior susceptibilidade a sofrer corrosão, como foi evidenciado nas micrografias obtidas por MEV, apresentando maior facilidade a formar compostos aglomerados e carbonetos, este segundo vem sendo estudado devido as fases duras e são associados a pontos preferenciais de ataque localizado.

Quanto à pintura ou recobrimentos existem características que devem ser respeitadas, como a composição química do material, uniformidade, inclusões e heterogeneidades do material, especialmente nos aços, estas características podem influenciar diretamente na aderência e resistência à corrosão.

Nestes recobrimentos na indústria podem ser utilizadas com os seguintes parâmetros de concentração, com a adição de carga de SiO_2 de 2,9% e no caso com carga à base de ZnO com 12% cujo resultados apresentaram o melhor comportamento e maior resistência à corrosão.

Foi determinado que com o tratamento pelo processo de irradiação melhora a aderência da pintura sobre o metal, mais foi evidenciado que só pode ser aceitável a dose de 40 kGy como máximo, este parâmetro foi evidenciado mediante os ensaios

de SVET onde foram ensaiados com três doses 20 kGy, 40 kGy e 60 kGy. Não em tanto, foi observado nos ensaios de SVET que as amostras com doses de 60 kGy de radiação houve presença de ataque localizado criando áreas anódica, isto deve-se que os aços ao carbono têm inclusões do seu interior e esta radiação foi excessiva e pode ter influenciado na camada de pintura criando pontos de ataque quando foram expostas a meios contendo NaCl favorecendo o ataque.

Em termos gerais as novas tecnologias sobre pinturas e recobrimentos na indústria precisam de técnicas para o controle de qualidade, que sejam eficientes, rápidas e de baixo custo. As técnicas eletroquímicas fornecem informação sobre o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão dos materiais num determinado médio, além de ser considerado um ensaio não destrutivo permitindo reutilizar as amostras. O período de obtenção dos resultados eletroquímicos é rápido e permitem obter uma reprodutividade nos resultados reafirmando as conclusões.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisar e estudar o comportamento nestes filmes para proteção contra corrosão atmosférica, com montagem de painéis em diversos setores industriais e marítimos.

Efetuar a adição de redutores de corrosão com aditivos autorepadores medindo o desempenho em atmosfera de *salt spray*.

Analisar e estudar tintas tolerantes a ambientes aquosos com melhor desempenho.

Analisar a velocidade de corrosão em função da expressão:

$$i_{\text{net}} = i_{\text{corr}} \left(\exp \left[\frac{2.3(E - E_{\text{corr}})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{-2.3(E - E_{\text{corr}})}{|b_c|} \right] \right)$$

REFERÊNCIAS

AHAMD, Z. **“Principles of corrosion engineering and corrosion control”**, Elsevier Science & Technology Books, USA, 2006.

ANDRADE e SILVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.12, p.60, 2002.

ASTM INTERNATIONAL. G106 – 89 **Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.**, 2004. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)– NBR 14951-1:2018 –**Sistemas de pintura em superfícies metálicas - Defeitos e correções**. Data de publicação 05/04/2018.

ASTM D 4541 (**Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers**), ASTM, Philadelphia, USA (2005).

BASTOS, A.C.; Karavai, O.V.; Lamaka, S.V.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira; M.G.; **Corrosão e Proteção de Materiais**, Vol. 28; Nº 2, 2011.

BASTOS, C.; DIAS S. A. S.; DIAMANTINO, T. C.; FERREIRA, M. G. S.; SAE International, **Society of Automotive Engineers** – EUA/ ESAE Rules (2013).
Uma introdução a técnica SVET/

BOULOS, P.; ZAGOTTIS, D. L. **Mecânica e cálculo**: um curso integrado. São Paulo: Edgard Blucher, v. 1,1991.

BRAGANÇA, F. C. **Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto adesão**. Campinas. 2008. 198p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Brasil.

BRICK, R. M.; PENSE, A. W.; GORDON, R. B. **Structure and properties of engineering materials**. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1977. 500 p. (McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering).

CLEEG, D. W.; COLLYER, A. A. Irradiation effects on polymers. **Elsevier Applied Science**, New York, 1991.

CONTEC. Normas técnicas Petrobrás. **Determinação da aderência de película seca de tintas**. N-2241 Revisão A. Agosto de 1997.

CONTEC. Normas técnicas Petrobrás. Tinta de alcatrão de hulha-epoxi poliamina seca de tintas. N-1761 Revisão D- Mês Dezembro de 1995.

COTTING, F. **Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores**" 2017. 223p. Tese de Doutorado da Escola Politécnica de Engenharia Química da Universidade de São Paulo, Brasil.

CRUZ, A. De L. A corrosão nas juntas soldadas. **Revista INPRA LATINA Industrias de Pintura y Recubrimiento**, 2015.

DA SILVA, R.C.B. I.; PONTES, F.T.R.I. Corrosão do aço carbono em meio sulfato na presença da bactéria *Salmonella anatum*. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, pp. 282 – 293, 2008.

DE OLIVEIRA. M. M.. Tecnologia da conservação e da restauração - materiais e estruturas: Um roteiro de estudos. SciELO - EDUFBA. 2011.

ÉVORA, M. C.; GONÇALEZ, O.L.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; SILVA, L. G. DE A.. Comparação de técnicas FTIR de transmissão, reflexão e fotoacústica na análise de poliamida-6, reciclada e irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, n. 1, pg. 60-68, 2002.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas: ciência e tecnologia**. 4. ed. São Paulo: Blucher; 2009. 1124p.

FRAGATA, F.; ORDINE, A. P.; AMORIM, C. C.; FERRAZ, O. Ensaios de aderência de esquemas de pintura pelo método de tração (*pull-off*): Avaliação de fatores que influenciam os resultados. **Corros. Prot. Mater.** [online], vol.27, n.4, pp.122-129, 2008.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livro técnicos e Científicos. 2011.

HEIDARIAN, M.; SHISHESAZA, M.R.; KASSIRIHAB, S.M.; NEMATOLLAHIA, M. **Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings prepared through an ultrasonication assisted process**. **Progress in Organic Coatings**. v. 68, p.180-188, 2010.

KHALI, M.; SAEED, S.; AHMAD, Z. **Mechanical and Thermal Properties of Polyimide/Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures**. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 107, p. 1257-1268, 2008.

MAASS, A.; HUFSCMIDT; MAYNARD, M; DORFMAN, R.; THOMAS, Jr.; HAROLD, A; Marglin, Stephen A; Fair, MASKEW,G. **Design of water-resource systems: new techniques for relating economic objectives, engineering analysis, and governmental planning**. London: MacMillan, 1962.

MALÍKOVÁ, M. et al. Assessing the progress of degradation in polyurethanes by chemiluminescence. I. Unstabilised polyurethane films. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 2367-2375, 2010.

Manual do Inspetor Industrial. Nível 1. ABRACO-Associação Brasileira de Corrosão. Edição 2015.

MARTENS, C.R. **Technology of paints, varnishes and lacques**. New York, Reinhold Book, 1968, 1986, 744 p.

MUNGERS, Charles G. **Corrosion prevention by protective coatings**. Houston, National Association of Corrosion Engineers – Editora Houston, TX : NACE International, 2014.

MYERS, R.R.; LONG, J.S. **Film Forming Composition**. New York, Marcel Dekker, 1967.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva**. Interciência. Rio de Janeiro. 5ª edição 2014.

NUNES, N. V. **Pintura Industrial Aplicada**. Maity Comunicação e Editora. 178p. Rio de Janeiro, 1990.

PACHECO, L. G. **Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial**. Dissertação (mestrado em engenharia)–Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2007.

PARKER, D.H. **Principles of surface coating technology**. New York, Interscience Publishers, 1964. 817 p.

PAYNE, H.F. **Organic Coating Technology**. 4. Ed. New York, John Wiley, 1965.

PERES, Rafael Silveira. Dissertação de mestrado. **Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, 2010.

RAJU, K.V.S.N; MISHRA, A.K.; MISHRA, R. S.; RAMANUJ, N. **Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions**. **Progress in Organic Coatings**. v. 67, p. 405-413, 2010.

SILVA, M. V. F.; PEREIRA, M. C.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A.. **Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química**. *Química Nova*, 38(2), 293-296. 2015.

SIQUEIRA, G. **Importância do tratamento anticorrosivo como medida de controle contra corrosão em estruturas e peças metálicas de aço carbono**. Curso de Especialização em Gestão da Qualidade, Faculdade Oswaldo Cruz-SP, 2004.

SOUZA, Á. D. N.; ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; SOUZA, M. Â. F.; LIMA, D. F.; MENEZES, F. G.; MACIEL, M. A. M. **inibição à corrosão de aço-carbono em meio salino pelo heterociclo isatina veiculado em microemulsões.** *Química Nova*, 40(7), 760-768. 2017.

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. **An Introduction to Radiation Chemistry.** John Wiley & Sons, New York, 1990.

STEPHAN WOLYNEC, **TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM CORROSÃO** Coleção Acadêmica. Editora USP, ISBN 10: 85-314-0749-4, 2017.

SUN, D; MIAO X., ZHANG, K., KIM, H., YUAN, Y. **Triazole-formin waterborne polyurethane composites fabricated with silane coupling agent functionalized nano-silica.** *Journal of Colloid and Interface Science* 361, 483-490, 2011.

TIWARI, RAWLINS e HIHARA. **Intelligent Coatings for Corrosion Control** 1st Edition ISBN-13: 978-0124114678. 2015.

THOMAS, P. S. D.; Merfeld, J.; Partlow, B. P.; Kaplan, D. L.; Alamo, R. G.; Wurm, A.; Zhuravlev, E.; Schick, C. **Polystyrene/calcium phosphate nanocomposites: Dynamic mechanical and differential scanning calorimetric studies.** *Composites Science and Technology*. v. 68, p. 3220-3229, 2008.

VOZIKIS, C. C. **Delphi 4: Proteção e segurança de banco de dados.** São Paulo: Érica, 1999. 205 p.

XIONG, H. et al. **New Polymer – In-organic Nanocomposite: PEO-ZnO and PEO-ZnO-LiClO₄ Films** ZAKI AHMAD, **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**, 2006.

WICKHAM, J. R.; YORK, S. S.; ROCHER, N. M.; RICE, C. V..**The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 42, p. 10169-10174, 2001.

ZHANG, W.; MA, X. **Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane.** *J Polymer Degradation and Stability*. v. 94, p. 1103-1109, 2009.

ZHANG, S. W. et al. **Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocompósitos and morphology, physical properties of its nanostructured films,** *Progress in Organic Coatings*, v. 70, p. 1–8, 2011.

ABRACO. **Inibidores de corrosão.** 2004. Disponível em:<<https://www.abraco.org.br>> Acesso em 05/06/2017

https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=676 acesso dia 02/01/2017.

<http://impact.nace.org/documents/summary-supplement.pdf> acesso dia 06/01/2017.

<http://semanadaquimica.org/wp-content/uploads/2018/04/Cepel2.pdf>-26ª Semana da Química da UFRJ (09 a 13/04/2018) acesso dia 12/02/2017

<http://pt.inpralatina.com/201504145710/articulos/proteccion-de-superficies-y-control-de-corrosion/corrosion-en-uniones-soldadas-2.html> acesso dia 22/02/2017

https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=740 acesso dia 25/02/2017.