UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base d'água

Juliana Vieira Custódio
Dissertação de Mestrado

Profa. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho
Orientadora

São Paulo
2006

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

C987v Custódio, Juliana Vieira
Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base d'água / Juliana Vieira Custódio. -- São Paulo, 2006.
1v.(várias paginações).

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Agostinho, Sílvia Maria Leite

1. Eletroquímica 2. Corrosão : Metais 3. Tintas : Manufatura
I. T. II. Agostinho, Sílvia Maria Leite, orientador.

541.37 CDD

**“Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e
do cloreto de dodecilamônio (DAC) como
inibidores de corrosão para o aço-carbono em
processos de hidrojateamento e na composição de
tintas à base d’água”**

JULIANA VIEIRA CUSTÓDIO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Mestre em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado(a) por:

Prof. Dra. SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. RENATO SANCHES FREIRE
IQ – USP

Prof. Dr. STEPHAN WOLYNEC
EP – USP

SÃO PAULO
04 DE MAIO 2006

**Este trabalho foi realizado sob a orientação da
Profa. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho**

**Dedico este trabalho,
Aos meus pais Maria das Neves e Benedito (In memorian),
Meus irmãos Leonardo e Paulinho
e meu amor Hernani.
Desejo que minha dívida com vocês seja eterna.
Amo Vocês!**

AGRADECIMENTOS

À querida professora Silvia Maria Leite Agostinho pela orientação, discussões, sugestões, por todo o aprendizado e pela oportunidade de realizar este sonho.

À professora Zebhour Panossian, do Laboratório de Corrosão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas-IPT, pelas sugestões, discussões, e por propiciar: o contato com o Laboratório de Corrosão do IPT, com a empresa Sherwin Williams e pelo fornecimento do aço-carbono (Indústria Brasmetal Waelzholz).

Ao químico Celso Soldera, da Sherwin Williams/Sumaré, pela colaboração e fornecimento de todas as composições das tintas estudadas.

Ao Professor Omar Abdel Monein Abou El Seoud, do IQUSP, pelo fornecimento do surfatante cloreto de dodecilamônio.

Ao professor Paulo Rogério Pinto Rodrigues pela minha inserção na eletroquímica através da iniciação científica e por propiciar a utilização do Laboratório de Eletroquímica da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO, Guarapuava-PR).

Ao professor Walter Jaimes Salcedo por propiciar a utilização do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

À Mônica (pela amizade, fraternidade, companheirismo e sinceridade).

À Gisele (sinto imensa alegria pela nossa amizade).

Aos amigos do laboratório de Caracterização de Interfaces Eletroquímica que muito me ajudaram e me apoiaram para a realização deste trabalho: Mônica Luisa Chaves de Andrade Afonso (“Penso que sim”), Isis Valença de Souza Santos, Lúcia Helena Terra, Gisele Cristiane Becher Ribas, Eduardo Inada, Ruth Flávia Vera Villamil Jaimes (“Puchoncha Digby”), Carlos Vinicius Guenkiti de Araújo (“Carlitos”), Douglas Kais da Silva, Jocicler Cláudio Vieira, Nivalda Maria da Conceição Batista (“Ni”), Maico Taras da Cunha.

Ao Nivaldo e Paulinho pelas colaborações.

À Capes pelos dois anos de bolsa cedida.

Aos funcionários do IQUSP que de alguma forma me ajudaram na confecção deste trabalho.

A todos que me ajudaram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

**"Não existe nenhum caminho lógico para a descoberta das leis
do Universo – O único caminho é o da intuição".
Albert Einstein**

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II
INTRODUÇÃO	III
CAPITULO 1- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Aço-carbono	2
1.2 Jateamento e Hidrojateamento	4
1.3 Aspectos gerais de inibidores de corrosão.. ..	7
1.3.1 O Benzotriazol (BTAH).....	8
1.4 Tintas.....	13
1.4.1 Um breve histórico.....	13
1.4.2 Aspectos gerais.....	14
1.4.2.1 Resina.....	15
a) Resina epóxi.....	15
b) Resina amínica.....	15
c) Resina acrílica.....	16
1.4.2.2 Pigmento.....	17
a) Dióxido de titânio.....	17
b) Óxido de ferro.....	17
c) Óxido de cromo verde.....	17
1.4.2.3 Aditivo.....	17
a) Aditivos de cinética.....	17
b) Aditivos de reologia.....	17
c) Aditivos de preservação.....	18
d) Aditivos de processo.....	18
1.5 Tinta empregada neste trabalho.....	18
1.6 Pigmentos anticorrosivos em tinta.....	19
1.6.1 Alguns exemplos e sua atuação em tintas.....	19
1.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) no estudo de tintas.....	24
1.7.1 Aspectos teóricos.....	24

1.7.2 Emprego de espectroscopia de impedância eletroquímica no estudo de revestimentos.....	30
1.8 Tensoativos (Surfatantes).....	32
1.8.1 Generalidades.....	32
a) Não-iônico.....	34
b) Anfóteros ou Zwitteriônicos.....	34
c) Aniônicos.....	35
d) Catiônicos.....	35
1.8.2 O cloreto de dodecilamônio (DAC).....	35
CAPÍTULO 2-MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
2.1 Eletrodos.....	38
2.1.2 Eletrodo de referência.....	38
2.1.3 Eletrodo auxiliar (contra eletrodo).....	38
2.2 Célula eletroquímica.....	38
2.3 Reagentes e Soluções.....	39
2.4 Equipamentos.....	41
2.5 Condições de trabalho.....	42
2.6 Descrição dos métodos empregados.....	42
2.6.1 Ensaios de perda de massa.....	42
2.6.2 Medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}).....	44
2.6.3 Jateamento e Hidrojateamento.....	44
2.6.4 Medidas de tensão superficial (γ).....	46
2.6.5 Medias de condutividade.....	47
2.6.6 Procedimento adotado para formação de filme.....	47
2.6.7 Medidas de polarização potencioestática anódica e catódica.....	48
2.6.8 Resistência de polarização(R_p).....	49
2.6.9 Procedimento para pintura das placas submetidas aos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	49
2.6.10 Medidas de polarização potenciodinâmica anódica.....	50
2.6.11 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	50
2.6.12 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50

CAPÍTULO 3-RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.1 Verificação do efeito Inibidor do BTAH e da Mistura BTAH+DAC para o Aço-Carbono Imerso em Água com Diversos Graus de Pureza	52
3.1.1) Ensaios de Perda de Massa.....	52
a) Em água 1.....	54
b) Em água 2.....	56
c) Em água 3.....	57
3.1.2) Medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}).....	59
3.1.3) Medidas de pH.....	61
3.1.4) Medidas de condutividade.....	63
3.1.5) Medidas de tensão superficial(γ).....	64
3.1.6) Caracterização das inclusões por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	66
3.2) Estudos com Superfícies Hidrojateadas e jateadas.....	69
3.2.1) Estudos de proteção contra corrosão em superfícies hidrojateadas e jateadas.....	69
3.3) Efeito da imersão em solução contendo BTAH após hidrojateamento seguida da aplicação de um “primer” de base água contendo BTAH na sua composição.....	72
3.4) Estudos para formação de filmes.....	74
3.4.1) Formação de um filme prévio de BTAH em água.....	74
3.4.2) Caracterização eletroquímica do filme de BTAH formado sobre o aço-carbono.....	76
3.5) Efeito da Adição de BTAH e da mistura BTAH+DAC ao “primer” de base água.....	78
3.5.1) Ensaios iniciais de verificação do <i>flash rusting</i>	78
3.5.2) Ensaios de corrosão de <i>long term</i>	81
a) Caracterização eletroquímica das superfícies de aço-carbono após aplicação de diferentes “primers”.....	81
b) Caracterização eletroquímica da superfície de aço-carbono contendo filme prévio de BTAH e o “primer” A.....	96
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES	104

CAPÍTULO 5 - BIBLIOGRAFIA.....	107
ANEXOS.....	114

Glossário de símbolos

C_{dl} : capacitância da dupla camada elétrica;

E : potencial;

E_{corr} : potencial de corrosão;

f : frequência;

i : corrente;

j : densidade de corrente;

R_o : resistência ôhmica;

R_p : resistência de polarização;

R_{tc} : resistência de transferência de carga;

q : eficiência inibidora;

Z : impedância;

F : diferença de fase;

Glossário de palavras

Agente antiescorrimento: tem a propriedade de reduzir a fluidez da tinta, evitando escorrimento;

Agente Antipele: evita a formação de uma película superficial sobre a tinta decorrente do recipiente, contendo a tinta, ser mantido aberto;

Agentes catalisadores: agem aumentando a velocidade das reações, podendo ser recuperado ao término da reação, pois não fazem parte do produto final;

Agente dispersante: são pigmentos adicionados à tinta para a manutenção do movimento das partículas umectadas no interior do líquido resultando em uma suspensão permanente;;

Agentes emulsionantes: servem para reduzir a tensão superficial entre a fase que contém o monômero e a fase aquosa. O emulsificante produz interfaces estáveis entre a resina e a água;

Agentes iniciadores: empregados para iniciar reações de polimerização;

Agente Secante: aditivo que promove a aceleração da secagem, cura ou endurecimento da resina;

Agente umectante: é o efeito do tensoativo sobre a redução da tensão superficial da água, provocando um aumento da molhabilidade das partículas;

Carcinogênicos: que pode provocar câncer;

Eczemas: doenças da pele;

Esmectita: espécie de silicato

Goma Arábica: goma neutra ou levemente ácida que contém cálcio, magnésio e potássio que estabiliza emulsões e atua como espessante;

Mutagênicos: que pode provocar mutação celular;

“Primer”: primeira mão de tinta com a finalidade de proteção.

Tanino: óleo encontrado na madeira, utilizado para a fabricação de tintas para proteger a própria madeira;

Teratogênicos: que pode provocar a formação de tumores;

Trincha: uma espécie de pincel;

RESUMO

Foi estudada a viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e da mistura BTAH/cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão do aço-carbono 1005. Os inibidores foram testados em três situações: em processos de hidrojateamento e jateamento, quando adicionados a um “primer” acrílico de base água e a um filme prévio sobre a superfície do aço, antes da aplicação do “primer”. O aço foi estudado em meios de água com diversos graus de pureza na ausência e presença de BTAH e de BTAH/DAC. Foram feitos ensaios de perda de massa, medidas de potencial de circuito aberto, de tensão superficial e de condutividade, polarização potencioestática e potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia. O melhor desempenho do BTAH como inibidor é em água bidestilada com eficiência da ordem de 100%; a adição de DAC às soluções contendo BTAH diminui a ação inibidora para 50%. A adição de BTAH ao “primer” impede o efeito de barreira deste e a eficiência inibidora se torna comparável à observada quando o aço, sem revestimento, é imerso no eletrólito contendo BTAH. O BTAH promove a formação de um filme prévio sobre o aço quando exposto a uma atmosfera úmida e depois imerso em água bidestilada contendo BTAH. A presença deste filme não modifica as características protetoras do “primer” comercial.

ABSTRACT

The viability of the use of benzotriazole (BTAH) and BTAH/dodecylammonium chloride (DAC) as corrosion inhibitors for 1005 carbon steel was studied. The inhibitors were tested on blasting and hydroblasting processes, when added to waterborne acrylic primer and as a film on the metal surface before the application of the paint. The steel was studied in different purity grade water in the absence and in the presence of BTAH and BTAH/DAC. Weight loss experiments, open circuit potential, tensiometry, conductimetry, anodic and cathodic potentiostatic polarization curves, anodic potentiodynamic polarization curves, impedance spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy were used as techniques. The best performance of BTAH was observed in twice distilled water with about 100% inhibition efficiency; the addition of DAC to the solutions containing BTAH reduces the inhibitory effect to about 50%. When BTAH is added to the primer, the efficiency is similar to the one observed for the C steel without paint immersed in the same electrolyte containing BTAH. BTAH promotes the formation of a film when the steel is exposed to a humid atmosphere before immersion in twice distilled water containing BTAH. This film does not affect the features of the commercial primer.

INTRODUÇÃO

Uma das formas tradicionais de reduzir a velocidade de corrosão de materiais metálicos consiste no emprego de revestimentos à base de tintas. Por muitas décadas as tintas empregadas com este objetivo apresentaram solventes orgânicos os quais, por sua natureza menos polar, dificultam a penetração da umidade e, além da água, de íons agressivos.

Nos dias atuais há uma crescente preocupação com o desenvolvimento de tintas à base de água, com redução cada vez maior de solventes orgânicos. Uma classe importante destas tintas são as tintas de resina acrílica. A razão para esta mudança se deve aos efeitos maléficos causados ao homem pelos vapores destes solventes orgânicos após a aplicação da tinta e após sua secagem. A maior preocupação se dá em relação às tintas empregadas em superfícies metálicas expostas a ambientes hospitalares, domésticos, industriais e às tintas aplicadas sobre peças metálicas de automóveis. Em todos esses casos os materiais ferrosos são largamente empregados, em particular o aço-carbono, pelo seu baixo custo. Por outro lado, é exatamente o aço-carbono um dos materiais mais utilizados com revestimento, em virtude de sua baixa resistência à corrosão.

A preservação do meio ambiente, quando se empregam tintas, também está sujeita à natureza dos inibidores de corrosão, propositadamente adicionados à tinta protetora. Muitos destes inibidores, como o zarcão, sais à base de cromatos e nitritos, são tóxicos e vêm sendo substituídos por inibidores orgânicos que apresentem, além de baixa toxicidade, uma eficiência inibidora elevada em baixas concentrações.

O inibidor benzotriazol (BTAH) é um exemplo de composto orgânico heterocíclico que reúne uma série de boas propriedades: possui baixa toxicidade, é de baixo custo, apresenta alta solubilidade em água e alta estabilidade térmica. É um consagrado inibidor de corrosão para cobre e ligas de cobre, tem-se mostrado bom inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas.

Surfactantes são usualmente adicionados às tintas para compatibilizar a resina orgânica com a água, promovendo interfaces estáveis. Atuam como: dispersantes, umectantes e emulsificantes. Estudos de inibidores de corrosão

na presença de surfatantes aniônicos ou catiônicos têm mostrado que estes compostos exercem também sinergismo sobre a ação inibidora.

Para que a aplicação de uma tinta seja eficiente, é necessário um tratamento apropriado da superfície metálica. Um dos processos atuais consiste no hidrojateamento. No caso do aço-carbono o referido processo pode causar corrosão superficial, conhecido como ferrugem ("rust") decorrente da secagem das peças. A presença de um inibidor na água empregada no hidrojateamento ou mesmo num banho de imersão, entre o hidrojateamento e a secagem, pode ser benéfica no sentido de reduzir a oxidação do aço-carbono.

O presente trabalho tem como principais objetivos:

1) Estudar a viabilidade do emprego do BTAH e da mistura BTAH/DAC como inibidores de corrosão do aço-carbono em processos de hidrojateamento e jateamento;

2) Estudar a viabilidade do emprego do BTAH e da mistura BTAH/DAC como inibidores de corrosão do aço-carbono quando adicionados ao "primer" de uma tinta acrílica à base de água;

3) Verificar o efeito inibidor de filmes de BTAH formados sobre a superfície do aço-carbono, antes da aplicação do "primer", sobre a inibição da corrosão após a pintura.

Neste estudo foram empregadas como técnicas:

- 1) Ensaios de perda de massa;
- 2) Medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca});
- 3) Medidas de tensão superficial (γ);
- 4) Medidas de condutividade;
- 5) Polarização potencioestática anódica e catódica;
- 6) Polarização potenciodinâmica anódica;
- 7) Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- 8) Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- 9) Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

CAPÍTULO 1- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1) Aço-Carbono

Aço carbono é uma liga de ferro-carbono contendo geralmente 0,008% até 2,0% em massa de carbono, além de certos elementos residuais resultantes dos processos de fabricação.

O ferro, quando puro, é um metal branco-cinza brilhante. Caracteriza-se pela grande ductilidade que permite transformá-lo em fios e arames, e maleabilidade, que facilita a fabricação de folhas laminares. Entre suas propriedades físicas destaca-se o magnetismo; e entre as propriedades químicas, possui baixa velocidade de corrosão quando exposto ao oxigênio do ar, na ausência de umidade e à temperatura ambiente. Quando submetido à umidade, o ferro metálico sofre oxidação e se transforma em óxidos e hidróxidos de ferro. Estas transformações podem ser evitadas de várias formas, como por exemplo, pela utilização de inibidores de corrosão, de revestimentos por galvanização (recobrimento por zinco) ou de revestimentos com tintas⁽¹⁾.

Aço-carbono é uma liga de natureza relativamente complexa. Os aços-carbono comerciais não são de fato ligas binárias. Apesar de seus principais elementos de liga serem o ferro e o carbono, eles contêm sempre outros elementos secundários, devido aos processos de fabricação. Os elementos residuais normalmente encontrados nos aços carbono, além do carbono, são o manganês, o fósforo, o enxofre e o silício. É importante levar em consideração as impurezas presentes no aço pois podem influenciar na sua resistência à corrosão. O enxofre e o fósforo aumentam significativamente a corrosão, porque estes elementos formam compostos que funcionam como cátodos para a reação de desprendimento de hidrogênio, em meio ácido. O enxofre forma inclusões de sulfeto de ferro (FeS) que acelera a corrosão. O silício também aumenta o ataque aos aços, no entanto, é menos pronunciado que o enxofre ou fósforo. O manganês forma com o enxofre o sulfeto de manganês (MnS), que é menos prejudicial do que o sulfeto de ferro; a presença de manganês reduz o teor do enxofre no ferro, o que reduz a corrosão do metal⁽²⁾.

As ligas do tipo ferro-carbono podem ser classificadas em quatro grupos distintos: (1) aço doce, ligas que contêm menos de 0,06% de carbono; (2) aços ligas, com conteúdo de carbono entre 0,06% e 2%, que se subdividem em aços

carbono, aços ligas e aços especiais ou aços finos; (3) ferro fundido, liga que contém mais de 2% de carbono, em geral de reduzida dutibilidade e maleabilidade, utilizada na fabricação de peças moldadas e tubos; (4) Aços-inoxidáveis, obtidos pela adição de no mínimo 12%, em massa, de cromo, com o objetivo de conferir maior resistência à corrosão entre outras propriedades.

Outra classificação importante que define a quantidade de carbono no aço é: os de baixo carbono, possuem no máximo 0,30% de carbono; os de médio carbono, possuem de 0,30% a 0,60%; e os de alto carbono possuem de 0,60% a 1,00%^(1,3).

As estruturas básicas dos aços são^(3,4):

<p>Austenita: Estrutura cristalina cúbica de face centrada. Apresenta uma estrutura de grãos poligonais irregulares. Possui boa resistência mecânica, tenacidade e não é magnética.</p>
<p>Ferrita: Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e estável à temperatura ambiente, estando o ferro no estado alotrópico alfa. Apresenta também estruturas de grãos poligonais irregulares. Possui baixa dureza e resistência a tração, mas boa resistência ao choque, elevado alongamento e é magnética.</p>
<p>Cementita: Estrutura cristalina ortorrômbica. O carbeto de ferro (Fe_3C) contendo 6,67% de carbono, muito duro e quebradiço, é responsável pela elevada dureza e resistência dos aços de alto carbono e baixa ductilidade.</p>

Perlita: Composta de 88,5% de ferrita e 11,5% de cementita na forma de lâminas finas dispostas alternadamente. As propriedades mecânicas são intermediárias as da ferrita e da cementita.
Martensita: Sua presença no aço é elevada apresentando-se na forma de ripas muito finas, obtida através de uma velocidade de resfriamento muito alta. Sua estrutura é cúbica do corpo centrado em aços com baixo carbono. Com o aumento de teor de carbono sua estrutura passa a ser tetragonal de corpo centrado.

O aço-carbono é, dentre as ligas metálicas, a que apresenta a combinação de propriedades mais utilizadas para as aplicações da engenharia e é o material mais usado em condições de exposição atmosférica. A sua utilização abrange desde grandes estruturas como pontes, viadutos e máquinas, passando por transportes, componentes residenciais e utensílios domésticos. Esta gama de aplicações deve-se à excelente resistência mecânica e seu baixo custo relativo. No entanto, em praticamente todas estas aplicações, ele é utilizado com proteção adicional porque possui baixa resistência à corrosão.

1.2) Jateamento e Hidrojateamento

O jateamento⁽⁵⁾ consiste de um processo de limpeza mecânica da superfície, antes desta receber o acabamento superficial orgânico ou inorgânico com a finalidade decorativa, protetiva ou funcional.

O jato abrasivo aproveita a ação atritante de partículas (de diversos materiais) que incidem sobre uma superfície. Para a obtenção de uma rugosidade desejada é necessário considerar a dureza do abrasivo, a sua granulação, a velocidade do jato, entre outros quesitos.

Este processo de limpeza substitui, com vantagens para o aço-carbono, os processos de decapagem (limpeza por processos químicos), a utilização de desengraxantes e outros processos manuais, uma vez que a superfície se torna livre de sujidades, não sendo necessário qualquer outro tratamento posterior.

Para fins de pintura, uma peça metálica submetida ao jato abrasivo não exige outro tratamento intermediário, podendo-se aplicar a pintura diretamente.

O objetivo de utilizar o jateamento no substrato metálico antes da aplicação da tinta é promover, além de sua limpeza com a remoção de produtos de oxidação como carepa (óxidos que se formam na fabricação de aços), sais pouco solúveis, poeira, óleo, graxa, umidade, resquícios de pintura, entre outras impurezas, é também promover o aumento da aderência provocada pelo aumento da superfície de contato, favorecendo a formação de uma camada protetora.

O hidrojateamento é uma técnica para remoção de sujidades superficiais utilizando água sob pressão. Este sistema é ideal para aplicação em áreas onde, por questões de poluição ambiental, doenças profissionais e problemas de aspecto funcional, não se deve usar areia, granalha de vidro ou aço entre outros. Os problemas causados por poluição de partículas em suspensão e de abrasivos, são minimizados, bem como seu custo de remoção, além da contaminação não visível de materiais impregnados no substrato, que compromete a vida útil dos materiais metálicos na ausência e presença de revestimento.

Para a execução do hidrojateamento é necessário um equipamento para gerar a pressão necessária para a limpeza de superfícies. Há os seguintes tipos de pressões operacionais:

- Limpeza com água a baixa pressão e média pressão: até 340 bar (336 atm);
- Limpeza com água a alta pressão: de 340 bar até 1700 bar (691 atm);
- Hidrojateamento a ultra alta pressão: acima de 1700 bar (1678 atm).

O hidrojateamento a alta pressão pode remover incrustações em equipamentos industriais tais como: trocadores de calor, tanques, evaporadores, caldeiras, aquecedores, tubulações, limpeza de máquinas, entre outros⁽⁶⁻⁷⁾.

A “National Association of Corrosion Engineers” (NACE-Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão - USA), desenvolveu padrões de limpeza para superfícies preparadas através de hidrojateamento com alta e ultra pressão, e determina o uso do equipamento do hidrojateamento para obtenção de diversos graus de limpeza da superfície, quando se faz necessária a remoção de contaminantes tais como: produtos de corrosão (por exemplo: carepas de laminação), óleo, graxas e sais.

Atualmente, em praticamente todas as atividades há uma grande preocupação com a poluição ambiental. Uma destas atividades é o jateamento, pratica antiga e muito utilizada. No entanto, neste processo, que emprega areia, ocorre grande formação de poeira que pode causar contaminação ambiental e humana. Em decorrência disto tem-se o jateamento abrasivo úmido: um sistema onde há, alimentação de água, que possibilita a mistura da água com a areia evitando a formação de poeira. Entretanto a superfície jateada pode sofrer rápida oxidação com formação de uma película de óxidos de ferro. Nestas situações recomenda-se o uso de inibidores de corrosão na água, com o intuito de formar um filme protetor. Um exemplo é o nitrito de sódio (NaNO_2)⁽⁸⁾.

Tan, et al⁽⁹⁾, empregaram a impedância eletroquímica para verificar a formação e destruição de um filme protetor de imidazolina sobre um aço doce em meio de NaCl 3% a vários períodos de tempo. Medidas de EIE mostraram que a imidazolina forma um filme em multicamadas onde a camada interna corresponde a um complexo com o ferro. O filme apresentou-se resistente até 170h, e a um intervalo de tempo maior seu desempenho diminui.

To, et al⁽¹⁰⁾ verificaram a formação de um filme sobre aço-carbono empregando diferentes fosfonatos. O filme foi formado em uma mistura de 80% água/20% etanol e as medidas foram realizadas em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, à temperatura ambiente. Os fosfonatos estudados foram: ácido laurilfosfônico (LPA), etillaurilfosfonato (ELP) e dietillaurilfosfonato (DELP). Empregando espectroscopia de impedância eletroquímica e espectroscopia de infravermelho os autores obtiveram uma proteção contra corrosão com o etillaurilfosfonato (ELP). A melhor proteção ocorreu com o filme formado em 24h de imersão com 5% de ELP, apresentando características de um filme espesso, poroso e como sendo um complexo de Fe(ELP)_2

1.3) Aspectos gerais de inibidores de corrosão

De uma forma geral, inibidor de corrosão é qualquer composto químico ou mistura de compostos que, em concentrações adequadas, retarda os processos de corrosão. Um inibidor reduz a oxidação do metal quando este está em contato com uma solução ou exposto ao ar.

Os inibidores podem ter vários tipos de classificação. Um deles, relaciona o comportamento inibidor da substância em relação aos processos de oxidação e redução. Dessa forma, podem ser classificados como inibidores anódicos ou como catódicos. Um inibidor de corrosão pode atuar também de acordo com seu aspecto funcional⁽¹¹⁾, conforme mostrado a seguir:

- Pela formação de uma espessa camada de produto de corrosão. Por exemplo: alumínio e suas ligas tem a propriedade de, em meio básico, poder formar hidróxido de alumínio, Al(OH)_3 , que eventualmente apresenta características de filme passivante;
- Pela mudança da característica do meio, ou pela formação de um precipitado protetor, ou remoção ou inativação do constituinte agressivo ao meio, de modo que não haja corrosão do material. Por exemplo: nitrito de sódio oxida ferro formando óxido de ferro, Fe_2O_3 , que é um filme protetor;
- Por adsorção, sobre a superfície de um material metálico, que funciona como película protetora formada sobre as áreas anódicas e/ou catódicas, reduzindo a velocidade das reações eletroquímicas correspondentes. Incluem-se, neste grupo, substâncias que apresentam grupos fortemente polares, através dos quais ocorre a adsorção sobre o metal em estudo. Alguns exemplos são compostos heterocíclicos nitrogenados e sulfurados, compostos aminados, surfatantes aniônicos e catiônicos, etc. Por exemplo: o cobre metálico na presença de uma solução contendo BTAH forma o complexo $[\text{Cu(I)BTAH}]_n$ caracterizado como um filme polimérico protetor.

Sastri⁽¹²⁾ admite que dois processos envolvem a ação inibidora na superfície:

- a primeira envolve o transporte do inibidor até a superfície do metal;
- a segunda envolve a interação entre o inibidor e o metal, que pode ser química ou física. O autor relata que, de uma forma geral, o mecanismo de atuação, em soluções neutras, por ânions de inibidores orgânicos e inorgânicos envolve as seguintes possibilidades:

? Formação de um filme de óxido passivante que reduz a taxa de dissolução do metal;

? Re-passivação na superfície proporcionando reparos no filme de óxido;

? Formação de compostos insolúveis na superfície causando um fechamento dos possíveis poros no filme de óxido;

? Competição dos ânions dos inibidores em relação aos ânions agressivos.

1.3.1) O Benzotriazol (BTAH)

O benzotriazol (BTAH) é um exemplo de composto orgânico heterocíclico que reúne uma série de boas propriedades: possui baixa toxicidade, é de baixo custo, apresenta solubilidade em água relativamente alta e estabilidade térmica. Representado na figura 1, é uma amina aromática, podendo se apresentar em meio aquoso, em três diferentes formas⁽¹³⁾:

neutra: BTAH

aniônica: $\text{BTAH} \rightleftharpoons \text{BTA}^- + \text{H}^+$ $\text{pK}_2 = 8,7$

catiônica: $\text{BTAH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BTAH}_2^+$ $\text{pK}_1 = 1,6$

Figura 1: Estrutura molecular do benzotriazol (BTAH- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$).

As propriedades físicas e químicas do benzotriazol são apresentadas na tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas do benzotriazol^(13, 14).

Aparência	amarela a branca	Pressão de vapor	$8,0 \times 10^{-6}$ torr a 25°C
Ponto de Fusão	96°C	Massa Molar	119,12 g.mol ⁻¹
Odor	Fraco	Oxidante	Não
Solubilidade em Água	1,9% m/m a 20°C	Compatibilidade Ecológica	Sim
pH	5-6 a 1g.L ⁻¹	Higroscópico	Não
Decomposição Térmica	160°C	Toxicidade	*LD ₅₀ 1000 mg.Kg ⁻¹
Designações⁽¹⁴⁾: 1H-benzotriazole; 1,2-aminoazophenylene; aziminobenzene; benzene azimide; 1,2,3-benzotriazole; benztriazole; 2,3-diazaindole; 1,2,3-triazaindene.			

*LD₅₀: dosagem letal em uma população de 50 ratos.

O BTAH é um consagrado inibidor de corrosão para cobre e ligas de cobre e tem se mostrado bom inibidor para corrosão do ferro e ligas ferrosas em meio ácido. Estudos realizados por Costa, et al⁽¹⁵⁻²²⁾, mostraram a formação de filmes com benzotriazol (BTAH) em cobre e latão (85/15 e 67/33) utilizando polarização potenciodinâmica e eletrodo de disco rotativo (EDR) em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, em soluções aeradas e desaeradas. Foi observado que a formação do filme obedece a isoterma de Langmuir e que a adsorção aumenta com o aumento do teor de cobre nas superfícies metálicas investigadas. Espectros Raman “in situ”, também foram utilizadas para estudar o latão na presença de BTAH e foi verificado que complexos poliméricos são formados, [Cu(I)BTA]_n e [Zn₂BTA₄]_n. O filme protetor caracterizou-se como sendo composto de várias camadas do complexo [Cu(I)BTA]_n.

Rodrigues, et al⁽¹¹⁾ mostrou, por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica, que um filme formado por BTAH (1.10⁻³ mol.L⁻¹) sobre aço inoxidável 304 em meio de H₂SO₄ 2 mol.L⁻¹ resistiu, quando a superfície foi imersa no mesmo eletrólito sem BTAH, durante o tempo de estudo, de 28 dias. Ele mostrou que o filme só foi desfeito polarizando o eletrodo, no mesmo meio, a potenciais superiores a 1000 mV vs eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os valores de impedância, na

ausência e presença de BTAH mostraram sua ação inibidora. Verificou-se que na presença de BTAH os valores de impedância aumentam. Foi mostrado também que a ação inibidora do BTAH depende grandemente do tipo de tratamento superficial. No caso do aço-carbono a eficiência inibidora se eleva quando a superfície se torna menos rugosa quando por exemplo, se substitui o lixamento até lixa 600 por um polimento até pasta de diamante de 1 μm .

Em estudos posteriores, Rodrigues, et al⁽²³⁾, verificou o comportamento de outros materiais ferrosos: aços inoxidáveis E304, E410, V430 e aço-carbono 1008 e ferro Armco em meios de H_2SO_4 2 mol.L^{-1} e 0,5 mol.L^{-1} contendo benzotriazol. A partir de medidas de potencial de circuito aberto, ensaios gravimétricos, cronoamperométricos e potenciodinâmicos foi observado que a velocidade de corrosão, para os materiais ferrosos, aumenta na seguinte ordem: Em H_2SO_4 2 mol.L^{-1} (ferro Armco < E304 < E410 < aço-carbono 1008 < V430). Em H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} (E304 < ferro Armco < E410 < aço-carbono 1008 < V430). O BTAH atuou como inibidor de corrosão para todos os materiais ferrosos estudados com exceção de aço-carbono 1008, sobre o qual exerce um efeito catalisador em meio de H_2SO_4 2 mol.L^{-1} . A eficiência do BTAH aumenta na seguinte ordem: $\theta_{\text{E304}} > \theta_{\text{ferro Armco}} > \theta_{\text{V430}} > \theta_{\text{E410}}$.

Ribas, et al⁽²⁴⁾, verificou que misturas álcool-BTAH apresentam sinergismo na ação inibidora sobre aço-carbono 1008, em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} . Estudos com misturas etanol-BTAH mostraram que mesmo em baixas concentrações de etanol, onde as propriedades da solução não são modificadas, o sinergismo é observado e a dissolução das inclusões pode ocorrer totalmente deixando a superfície livre para a formação do filme inibidor e impedindo a corrosão localizada entre a matriz e as inclusões.

Babi, et al⁽²⁵⁾ estudaram o efeito do triazol (TRA), benzotriazol (BTAH), 1H-benzotriazole-1-methanol (BTM), 1-hydroxybenzotriazol (HBT), e N-(1H-benzotriazol-1-ylmethyl)-formamida (FMB) sobre ferro em meio de HCl 1 mol.L^{-1} e HClO_4 1 mol.L^{-1} . Foram empregadas as técnicas: polarização potencioestática e espectroscopia de impedância eletroquímica, a 25°C. As concentrações empregadas foram: 10^{-4} mol.L^{-1} , 10^{-3} mol.L^{-1} , $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1} e 10^{-2} mol.L^{-1} . Em meio de HCl a presença dos inibidores diminui a taxa de corrosão, diminui a densidade de corrente e aumenta a eficiência inibidora, chegando a no máximo 88% na mais alta concentração. Comportamento similar é observado em meio

de HClO_4 , no entanto, a eficiência máxima chega a 80% na mais alta concentração. As medidas de impedância também apresentaram que a inibição aumenta com o aumento da concentração do inibidor e a eficiência inibidora é maior em meio de HCl apresentando-se na seguinte ordem: $\text{BTM} > \text{FMB} > \text{BTAH} > \text{HBT} > \text{TRA}$. Em meio de HClO_4 a eficiência segue a ordem: $\text{BTAH} > \text{FMB} > \text{BTM} > \text{HBT}$.

Gomma, et al⁽²⁶⁾, estudou por polarização potenciodinâmica o benzotriazol (BTAH) na inibição da corrosão do aço-carbono em meio de H_2SO_4 1 mol.L^{-1} e NaCl $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. As concentrações de BTAH empregadas foram: 1.10^{-3} , 5.10^{-3} , 8.10^{-3} e $9.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a 30°C . A densidade de corrente diminui e o potencial de corrosão, potencial de passivação e resistência de polarização aumentam com o aumento da concentração de BTAH. A máxima eficiência inibidora obtida foi de 98,5% para BTAH $9.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. A presença de Cl^- causa um aumento na corrente nas regiões ativa e passiva de potencial. O aumento da corrente na região ativa foi atribuído à adsorção do íon cloreto na superfície do eletrodo aumentando a dissolução anódica. O aumento da corrente na região passiva foi atribuído à penetração dos íons cloreto pelo filme.

Tamilselvi, et al⁽²⁷⁾, estudaram o efeito inibidor da combinação entre inibidores triazólicos e surfatantes para o aço-carbono. Os inibidores estudados foram o benzotriazol (1mM) e o tolitriazol (1,5mM) e os surfatantes foram a Cetrimida (0,05mM) e Triton X-100 (0,10mM). Empregaram como técnicas medidas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica e as medidas foram realizadas em HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que, separadamente, o tolitriazol apresentou a melhor eficiência inibidora, cerca de 79%, o que foi atribuído ao seu grupo metila. Realizando as combinações a melhor foi entre tolitriazol+Triton X-100 com 93% de eficiência inibidora.

Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol (BTAH) e tolitriazol (TTAH) para o aço-carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foram realizados por Cunha⁽⁴³⁾, et al. Através de ensaios gravimétricos, o TTAH apresentou eficiência inibidora maior que a do BTAH, em concentrações de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Aumentando a concentração para $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a eficiência inibidora se torna comparável chegando a 98%. Os resultados de curvas de polarização

potenciodinâmica, na concentração de 10^{-2} mol.L⁻¹ mostraram que o filme inibidor mantém uma eficiência de cerca de 98% em uma faixa de potencial de 50 mV a partir do potencial de corrosão (E_{corr}). As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica nesta concentração, mostraram que os valores da componente real para frequência de 100 mHz, levaram aos mesmos resultados obtidos de eficiência inibidora, pelos ensaios gravimétricos e pelas curvas de polarização. As análises de superfície por microscopia eletrônica de varredura mostram que estes inibidores atuam na superfície do metal, no entanto não atuam sobre os pontos de inclusão do aço, permitindo a dissolução da matriz em volta das inclusões.

Villamil, et al⁽²⁸⁾, estudou o efeito sinérgico na mistura dodecilsulfato de sódio (SDS) e o benzotriazol (BTAH), sobre cobre em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. Curvas de polarização anódica e catódica mostraram que a mistura BTAH-SDS inibe o processo em toda a faixa de potencial estudada, evidenciando o sinergismo efetivo sobre a reação H⁺/H₂, na presença da mistura. Estudos por SERS, na ausência e presença de SDS, em potenciais anódicos e catódicos, mostraram bandas características do complexo polimérico [Cu(I)BTA]_n que são bem mais intensas na presença de SDS.

Villamil, et al⁽²⁹⁾, também verificou o efeito sinérgico entre o benzotriazol (BTAH) e o SDS na inibição da corrosão do aço inoxidável 304 em meio de H₂SO₄ 2 mol.L⁻¹. Através de ensaios gravimétricos, medidas de potencial de circuito aberto, potenciostáticas, potenciodinâmicas e cronoamperométricas foram encontradas várias relações de concentração BTAH-SDS em que o sinergismo foi detectado. A mistura tanto reduz a velocidade de dissolução do aço 304 como também a reação de desprendimento de hidrogênio. As medidas amperométricas mostraram que a interfase metal/BTAH-SDS atinge mais rapidamente o estado estacionário do que com os inibidores separadamente.

1.4) Tintas

1.4.1) Um breve histórico

Os primeiros desenhos em cavernas e gravuras sobre rocha surgiram antes da última era glacial, feitos com uma única cor, basicamente provenientes de óxidos de ferro. Outros apresentavam um conjunto de cores que consistia de cal, carvão, ocre vermelho ou amarelo e terra verde. A técnica empregada era simples, com os próprios dedos, e a durabilidade era pequena.

Os egípcios são referência na arte decorativa, em pinturas em paredes, sarcófagos ou em papiros os quais pertencem a um período de 8000 a 5800 a.C.. Neste período, em que surgiram os primeiros pigmentos sintéticos, o que hoje é conhecido como Azul do Egito era composto de óxido de cálcio, alumina, sílica, resíduos de soda e óxidos de cobre. Os egípcios também desenvolveram um pigmento orgânico, empregando goma arábica, clara e gema de ovo, gelatina e cera de abelha. Piches e bálsamos naturais eram usados como revestimentos para proteger navios. Utilizavam-se, desde esta época, trincha e a espátula em suas aplicações.

Os gregos e romanos conheciam outros pigmentos artificiais como: chumbo branco, zarcão, óxido amarelo de chumbo, ossos escuros. Pigmentos orgânicos derivados da madeira, plantas, argila e mel eram bastante comuns.

Os persas também utilizavam goma arábica como ligante e os chineses uma cola. Na Índia, as tintas eram aplicadas com estiletes e trincha, e os lápis de cor eram feitos com arroz cozido.

Tanto os antigos chineses quanto os japoneses utilizavam uma série de pigmentos para pintura em finíssimas porcelanas, destacando-se pigmentos como: zarcão, “negro de fumo” e carbonato básico de cobre.

Os índios americanos e os da Costa Oeste do Canadá utilizavam como pigmento, para cor preta, carvão vegetal, “negro de fumo” e grafite. Para cor branca usavam ossos calcinados de animais silvestres. Os pigmentos vermelhos eram obtidos a partir da calcinação do ocre vermelho; os amarelos do ocre amarelo; os azuis e verdes eram preparados a partir do carbonato de cobre. O ligantes empregados eram salmão e óleo de peixe.

Os Maias, na América Central, desenvolveram uma técnica própria de revestimentos. Desenvolveram pincéis feitos de penas ou plumagem de pássaros e suas melhores pinturas continham ovos de faisão. Estas pinturas já possuíam grande durabilidade.

Na era Medieval, na Europa, Teophilus, um monge do século XI, descreveu a primeira preparação de um verniz óleo-resinoso, com base no cozimento de uma resina natural com óleo de linhaça. A albumina de ovo era um ligante tradicional desse período inclusive no século XIV.

No período Pós-Renascença aumentou a utilização de óleos. Leonardo da Vinci, arquiteto, cientista e artista italiano do século XVI usou desta prática, substituindo vernizes naturais por óleos. Neste período os óleos eram purificados pelo cozimento com água e os secantes usados como agentes desidratantes, como por exemplo, sulfato de cobre.

Com a Revolução Industrial vieram as indústrias de tintas e vernizes. O primeiro a descrever uma tinta foi Watin em 1773.

A partir do século XX a indústria de tintas e vernizes sofreu um grande impacto científico e tecnológico. Novos pigmentos, óleos secativos, resinas e uma grande variedade de agentes modificantes surgiram nesta época.

Novas exigências, como a necessidade de proteger o meio ambiente contribuíram para inovações. O compromisso de diminuir a emissão de solventes orgânicos deu origem às tintas de base aquosa. Estas promovem uma outra dimensão para variedade, utilização e complexidade no campo das tintas⁽³⁰⁾.

1.4.2) Aspectos Gerais

Os principais polímeros utilizados no desenvolvimento de tintas são: poliésteres, resinas alquídicas, epóxi, acrílicas, vinílicas, borracha clorada, resinas maléicas, amínicas, uréicas e poliuretana

A composição de uma tinta envolve basicamente os seguintes componentes⁽³⁰⁾:

1.4.2.1) Resina

A resina é a parte não volátil da tinta, onde se aglomeram os pigmentos. São alguns exemplos:

a) Resina epóxi: obtida da reação do bisfenol A [(2,2-bis (4-hidroxifenil) propano] com epicloridrina (1-cloro-2,3 epoxi-propano) na presença de hidróxido de sódio, figura 2.

Figura 2: Resina epóxi obtida a partir do bisfenol A e epicloridrina⁽³⁰⁾.

b) Resina amínica: esta resina resulta de uma gama de reações de aminas, amidas e imidas com formaldeído, seguida da polimerização por condensação dos grupos metilol (hidroxi-metila). Outra reação importante em que ocorre a polimerização é a esterificação de partes dos grupos metilol com álcoois específicos. Um exemplo de uma resina amínica é apresentada na figura 3.

Figura 3: Estrutura de uma resina amínica⁽³⁰⁾

c) Resina acrílica: é considerada uma resina nobre, de excelente resistência química, graças às ligações carbono-carbono, muito mais resistentes do que ligações éster presentes em resinas alquídicas e poliésteres. São copolímeros de baixo peso molecular sintetizados a partir de monômeros obtidos do ácido acrílico e do ácido metacrílico. Estes ácidos sofrem reação de esterificação para a obtenção dos monômeros: éster do ácido acrílico e éster do ácido metacrílico, figura 4.

Figura 4 - Polímeros genéricos do ácido acrílico e metacrílico para obtenção da resina acrílica⁽³⁰⁾.

1.4.2.2) Pigmento

Pigmento é um material sólido finamente dividido, insolúvel no meio, utilizado para conferir cor, opacidade entre outras. Por exemplo⁽³⁰⁾:

a) Dióxido de titânio (TiO_2): É um dos mais importantes pigmentos brancos produzidos. Além da propriedade de branquear o meio tem a habilidade de opacificar;

b) Óxido de ferro (Fe_xO_y): tanto os naturais quanto os sintéticos são de grande importância, por causa de sua grande variedade de cores, baixo custo, estabilidade e natureza não tóxica. Podem ser: amarelo (claro, médio e escuro), laranja, laranja-avermelhado, vermelho entre outras;

c) Óxido de cromo verde (Cr_2O_3): é utilizado como pigmento pela sua estabilidade química e à luz. Encontra aplicação específica em tintas de camuflagem pela sua reflectância na região do infravermelho.

1.4.2.3) Aditivo

Os aditivos são adicionados à tinta para conferir propriedades especiais ou melhorar suas propriedades. São utilizados para auxiliar nas diversas fases de fabricação numa formulação qualquer, não excede 5% da composição e são divididos em⁽³⁰⁾:

a) Aditivos de cinética: substâncias que aceleram a secagem, não reagem com a resina. Tais pigmentos podem ser: secantes (por exemplo secante de cobalto e secante de zinco, catalisadores (por exemplo H_2O_2) ou antipeles.

b) Aditivos de reologia: proporciona características de fluidez às tintas. Nesta categoria se enquadram os espessantes ou antiescorrimento. Um exemplo são os silicatos extratificados organicamente modificados. A matéria prima é a esmetita, que somente após um processo de limpeza e reação com compostos orgânicos especiais é convertida no aditivo apropriado.

c) Aditivos de preservação: são funções de uma tinta de proteção e decoração. Tintas estão sujeitas à contaminação biológica causada por microorganismos como bactérias, fungos e algas. Os biocidas atuam nesta

categoria. Sua função é eliminar microorganismos sem provocar efeitos indesejáveis no material onde foi aplicado e sem oferecer riscos, um exemplo é a benzotiazolona.

d) Aditivos de processo: facilitam a fase de preparação da tinta, agindo como dispersantes, umectantes, emulsificantes. Em tintas à base de água atuam no processo de polimerização por emulsão, promovendo a compatibilização resina-água. Um exemplo são os tensoativos (por exemplo cloreto de alquil benzil dimetil amônia).

1.5) Tinta empregada neste trabalho

Neste trabalho utilizou-se um “primer” acrílico de base água, ou seja, são empregados monômeros acrílicos e a maior parte do solvente sendo água⁽³⁰⁾.

Os componentes principais para a confecção da resina são:

- Monômeros;
- Meio dispersante: no caso é a água, no qual os componentes estão dispersos;
- Emulsionante: surfatante ou tensoativo;
- Iniciador: substâncias solúveis em água (como por exemplo H_2O_2).

A partir dos monômeros, a resina é obtida através de uma reação de polimerização por emulsão. A polimerização por emulsão ocorre, em sua maior parte, dentro das micelas que se transformam em partículas poliméricas. A polimerização dos monômeros em solução é insignificante devido à insolubilidade em água. É utilizada uma pequena quantidade de iniciador solúvel no monômero porém a maior parte solúvel em água. As micelas são o lugar principal para a polimerização, porque atraem o monômero para seu interior, devido à sua natureza hidrofílica.

Shaw⁽³¹⁾ relata que o monômero é distribuído pelo sistema como gotículas estabilizadas de uma emulsão, dissolvidas parcialmente na fase aquosa, onde pode ocorrer a iniciação da reação e finalmente solubilizado em micelas. A polimerização não ocorre nas gotículas emulsionadas de monômero, mas nas micelas. Esta emulsão representa uma possibilidade para substituição de solventes orgânicos.

De um modo geral a nomenclatura destas tintas não é única e podem ser designadas por: tintas de base água, tintas solúveis em água, tintas hidrossolúveis (*water based* (WB), *water soluble* e *waterborne*).

1.6) Pigmentos anticorrosivos em tinta

1.6.1) Alguns exemplos e sua atuação em tintas

A presença de eletrólitos na interfase metal/tinta pode formar pilhas galvânicas, provocando a corrosão das áreas anódicas. O eletrólito pode estar na atmosfera, ou em água contaminada por produtos solúveis podendo alcançar o metal mesmo que esteja coberto com uma camada de tinta. Isso ocorre devido à permeabilidade das películas e também às falhas, como bolhas de ar, microcanais causados pela saída do solvente, porosidades provocadas por aglomerados de pigmentos ou microfissuras ocasionadas pela dilatação/contração do conjunto substrato/tinta durante as intempéries. Portanto, de uma forma geral, o eletrólito alcança o metal sendo necessário que haja uma proteção a esta região anódica.

Na categoria dos pigmentos pode-se citar os solúveis, que funcionam quando a umidade permeia a película da tinta dissolvendo-o. São alguns exemplos⁽³²⁾:

Cromato de zinco ($4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): cessa a corrosão por inibição anódica. Seu mecanismo ocorre através da entrada de água pela camada de tinta atingindo a interfase metal/tinta; devido à sua parcial solubilidade, dissolve-se formando um filme de cromato sobre o substrato.

Tetroxicromato de zinco ($5\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): seu mecanismo é semelhante ao cromato de zinco.

De uma forma geral compostos a base de cromo são indesejáveis devido à sua toxicidade, LD₅₀ para compostos de cromo VI encontra-se em 20-400 mg.Kg⁻¹ para compostos de cromo III, LD₅₀ é 100-2000 mg.Kg⁻¹⁽³³⁾. Estes compostos, além de causarem problemas ao meio ambiente, podem provocar vários problemas de saúde ao homem, como por exemplo alguns tipos de câncer.

Zarcão (Pb_3O_4): promove neutralização, alcalinização do meio, oxidação de íons solúveis e na presença de ácidos graxos formam sabões de chumbo que geram produtos insolúveis e hidrófilos. No entanto, hoje é condenado devido à sua alta toxicidade, LD_{50} 220 mg.Kg⁻¹(14). Sua absorção na forma de gás ou pó provoca uma doença denominada saturnismo.

Outros pigmentos agem como uma barreira física. Estes formam camadas como folhas microscópicas superpostas constituindo uma barreira efetiva. Nesta categoria destacam-se os óxidos de ferro e dióxido de titânio.

O *fosfato de zinco* $\{Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O\}$, ainda não é claro seu mecanismo de proteção. Alguns autores admitem que este pigmento atua pela polarização das áreas anódicas e catódicas como resultado de uma leve solubilidade e atua também como efeito de barreira^(30,32). Sais e óxidos de zinco possuem baixa toxicidade tanto para o homem quanto para o meio ambiente, não sendo estabelecido valores de LD_{50} ⁽³³⁾.

O *nitrito de sódio* ($NaNO_2$)⁽⁸⁾, é um inibidor largamente utilizado para evitar a corrosão instantânea na forma de manchas superficiais conhecidas como *flash rusting*. Esta corrosão caracteriza-se pela formação de manchas alaranjadas que aparecem segundos após a pintura ou quando o aço-carbono é exposto à umidade. Considera-se que estes produtos de corrosão são óxidos e/ou hidróxidos de ferro decorrentes do contato da água com o aço-carbono, podendo ocorrer as seguintes reações:

2)

Nas reações 2 (a, b e c), embora os reagentes sejam iguais, os produtos podem ser diferentes de acordo com as condições de temperatura e umidade.

O *nitrito de sódio*, atua como um inibidor anódico, eficiente, formando na superfície do substrato uma camada passiva efetiva e protetora de γ -Fe₂O₃, óxido de ferro de estrutura cfc, na ausência e presença de oxigênio, conforme mostra a reação⁽⁸⁾:

O nitrito tem ação semelhante ao cromato e outros oxidantes que reduzem a corrosão, passivando a superfície. Em aço inoxidável, Fe³⁺, Cu²⁺, NO₃⁻ reduzem a corrosão em meios de ácido sulfúrico e de ácido nítrico. Entretanto este inibidor é indesejável devido à sua toxicidade, a dose letal para um adulto é por volta de 1 mg de NaNO₂ e também pode reagir com aminas, resultando em nitrosaminas, que são compostos cancerígenos^(32, 34).

O *metaborato de bário* {Ba(BO₂)₂}^(35,33), oferece inibição contra corrosão devido à sua baixa solubilidade, efeito tamponante em pH alcalino e pouca volatilidade. A presença do íon borato pode causar passivação pela formação de um precipitado, com o metal, na região anódica da superfície metálica. Os boratos e o ácido bórico não causam problemas ao homem desde que sejam respeitados os limites de tolerância: (5µg de boro por mL de água e 150 µg de bórax por grama de alimento).

Wienert, et al⁽³⁵⁾, mostra que *flash rusting* é a corrosão na interfase metal/tinta, e é uma das limitações para tintas hidrossolúveis aplicadas em aço. Foi mostrado que acrescentando metaborato de bário em tintas acrílicas, em pH alcalino, o material metálico apresenta resistência ao *flash rusting*.

Gentil⁽⁸⁾, também relata que em tintas acrílicas hidrossolúveis é importante a adição de substâncias inibidoras para evitar *flash rusting*.

Os filmes protetores formam, ou alteram um óxido ou outro tipo de composto na interfase metal/meio. Estes íons adsorvidos ao formar uma camada de óxido reduz a tendência da entrada de hidrogênio, H⁺_(aq), que ao se reduzir para H_{2(g)} pode destruir o filme passivo⁽³⁶⁾.

Amalvy, et al⁽³⁷⁾, relata a preparação de uma tinta hidrossolúvel utilizando resina acrílica, descrevendo sua formulação e síntese. Os pigmentos anticorrosivos utilizados foram tetraoxícromato de zinco, fosfato de zinco, fosfomolibdato de zinco e tanino. Foram adicionados à tinta que posteriormente foi aplicada em placas de aço 1010. As placas pintadas foram caracterizadas,

verificando-se adesão, flexibilidade da resina, e foram submetidas ao ensaio de câmara úmida, câmara salina e imersão em água. Com estes testes o autor verificou que o tetraoxícromato de zinco e o fosfato de zinco não são convenientes para este tipo de tinta. A perda de aderência do revestimento utilizando tetraoxícromato de zinco é atribuída à possível interação com grupos carbonil da resina, destacando-a.

Guenbour, et al⁽³⁸⁾, avaliaram o desempenho do inibidor fosfato de zinco $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ adicionados a dois tipos de tinta: uma de resina epóxi e outra de resina de borracha clorada. A tinta foi aplicada em aço-carbono (teor de carbono <0,2%). As análises foram realizadas empregando EIE, em intervalo de frequências compreendido entre 10^5 Hz a 10^{-3} Hz, em meio de NaCl 3%. O fosfato de zinco foi empregado nas seguintes concentrações: 0%, 5%, 10% e 20% (m/m). Em ambas as tintas este inibidor apresentou os melhores resultados na concentração de 10%. Na tinta a base de resina de borracha clorada, após 8 dias de imersão, houve um decréscimo significativo na resistência de polarização para cerca de $120 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ e um aumento na capacitância. Este comportamento foi atribuído à penetração de NaCl pelos defeitos do revestimento. Após 15 a 30 dias há um aumento na resistência de polarização; o autor atribui este aumento ao fechamento dos poros decorrente da formação dos produtos de corrosão insolúveis formados. Nesta etapa, a capacitância continua aumentando, mas lentamente, indicando saturação de solução na tinta. O autor admite que a corrosão no metal revestido é controlado pelo mesmo mecanismo que ocorre no metal sem revestimento, mas com redução de área superficial. Na resina epóxi, após 8 dias de imersão, a resistência de polarização permaneceu constante em $400 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Os valores de capacitância aumentaram rapidamente, num estágio inicial, permanecendo constante após 30 dias de imersão. A diferença no comportamento das tintas foi atribuído a uma maior e mais rápida degradação da resina de borracha clorada em comparação com a resina epóxi.

Galliano, et al⁽³⁹⁾; estudaram o emprego de dois diferentes inibidores em uma tinta epóxi de base água. Os inibidores foram: um orgânico à base de um ácido carboxílico (Tinta A) e um inorgânico de fosfato de zinco-alumínio (Tinta B). Empregando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) os autores analisaram parâmetros como, resistência da tinta, resistência de transferência

de carga, capacitância da dupla camada elétrica e a penetração da água pelo revestimento (*water uptake*). Nas primeiras trinta horas a entrada de água é acentuada para os dois sistemas. O autor atribui à alta difusão da água pelo revestimento. Após este período a entrada de água continua mas em menor intensidade. A tinta B apresentou um comportamento descontínuo ao longo do tempo sendo atribuído à formação de bolhas, causando perda de adesão. A tinta A apresentou um comportamento constante indicando que sua adesão não foi comprometida. O autor comenta que em tintas epóxi de base água a entrada de água é de 6-9 % vol., ao contrário das tintas epóxi a base de solvente orgânico que é cerca de 2-6% vol.. A resistência de polarização apresenta uma queda abrupta nas primeiras horas seguido de um patamar constante menor que $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Na tinta B foi observada maior resistência, porém ao longo do tempo depois de 500 horas, os valores se aproximaram ao da tinta A, mostrando que há uma diminuição nas propriedades protetoras da tinta B. A resistência de transferência de carga é mais efetiva na tinta B nas primeiras 200 horas e ambas possuem valores maiores que o branco. No entanto ao longo do tempo novamente os valores da tinta B se aproximam dos da tinta A. O autor conclui que no tempo de imersão de um mês a tinta A apresentou melhor desempenho constante e que a tinta B, embora nos tempos iniciais tivesse maior resistência, ao longo do tempo houve um decréscimo chegando aos valores da tinta A e em alguns casos até menor. O autor conclui que a tinta A apresentou o melhor desempenho. Isto foi atribuído à inibição parcial dos processos das reações anódicas e inibição da reação de redução do oxigênio.

Micheli, et al⁽⁴⁰⁾, analisaram um “primer” de resina epóxi empregando polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em meio de HCl 0,5 mol.L⁻¹. Foi observado que a resistência de polarização obtida nas curvas de polarização potenciodinâmica foi equivalente às obtidas nas medidas de EIE. Ele verificou que a resistência do “primer” diminui em função de tempo devido a entrada do eletrólito pelos poros do revestimento e o valor da resistência de polarização tende a uma estabilização nas primeiras cinco horas.

Zubielewicz, et al⁽⁴¹⁾, estudaram dois revestimentos de base água: A- um a base de uretana e B- a base de resina acrílica estireno, empregando os

seguintes inibidores: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{Zn,Ca})\text{PO}_4$, $(\text{Fe,Zn})\text{O}_2$. Os revestimentos foram aplicados em um aço St 35. Empregando impedância eletroquímica e difração de raio X em meio de NaCl 3% os resultados indicaram que os melhores inibidores foram o $(\text{Zn,Ca})\text{PO}_4$, $(\text{Fe,Zn})\text{O}_2$ empregando a resina A, que apresentou uma resistência por volta de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Segundo os autores, estes inibidores atuam passivando o metal. A camada passiva consiste de óxidos e fosfatos, onde na presença de fosfato pode ser considerado a formação de fosfato de ferro, num primeiro estágio, pela oxidação de íons Fe^{2+} para Fe^{3+} e a formação de Fe_3O_4 e $(\alpha \text{ ou } \gamma)\text{Fe}_2\text{O}_3$. A formação da camada passiva na presença de $(\text{Fe, Zn})\text{O}_2$ pode ser devido ao controle do pH no meio decorrente da hidrólise de compostos de ferro. Este pigmento pode tamponar o meio e a reação na cátodo estimula esta hidrólise. A maior parte dos modelos de camada passiva no aço assume que a estrutura da dupla camada é: Fe_3O_4 na superfície do metal e/ou Fe_2O_3 no lado do eletrólito. O Fe^{3+} , na camada externa, pode ser hidratada e existir como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou como um oxihidróxido FeOOH . O autor atribui o baixo desempenho de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ à inibição incompleta das reações do eletrodo.

1.7) A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) aplicado ao estudo de tintas

1.7.1) Aspectos teóricos

De acordo com as informações que se deseja de uma interfase metal/solução a análise dos processos envolvidos pode ser feita a partir de duas condições: estacionária e não-estacionária.

A análise, sob a condição estacionária, permite obter informações da interfase quando a resposta a uma perturbação, tanto em potencial quanto em corrente, é dada a um valor constante, independente do tempo. Nesta condição, o gradiente de concentração também se encontra constante. Fenômenos que ocorrem na interfase como: reações do eletrodo, processos difusionais, deposição de filmes na superfície do eletrodo podem ser obtidos através de um conjunto de informações que são expressas, por exemplo,

através de medidas de polarização potenciostática e potenciodinâmica a baixa velocidade de varredura neste último caso admitida condição “quase estacionária”.

Sob condições não-estacionárias os estudos de resposta de interfaces metal/solução também são feitos aplicando-se uma perturbação tanto de potencial quanto de corrente. Porém, diante desta perturbação, a resposta é obtida na forma de sua variação com o tempo. Se a perturbação corresponder a um sinal de corrente alternada, a variável resposta apresentará um ângulo de defasagem em relação à variável perturbação. Entre as técnicas não-estacionárias destaca-se a **espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**.

Aplicando-se um potencial alternado, com pequena amplitude, é possível, trabalhando-se em um intervalo de frequências entre dezenas de quilohertz (kHz) e décimos de milihertz (mHz), obter a resposta na forma de impedância (relação entre a variável potencial, perturbação, e a variável resposta, corrente, defasados uma da outra de um ângulo Φ). A grande vantagem da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), é poder separar, trabalhando com mais de seis ordens de grandeza de frequência, diferentes processos que ocorrem na interface, desde que apresentem diferentes constantes de tempo.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é particularmente útil nos estudos que envolvem revestimentos não-condutores aplicados sobre substratos metálicos, como tintas sobre aço-carbono, pois possibilita, entre outros aspectos, acompanhar o comportamento do revestimento em condições de imersão, e seu desempenho. A introdução desta técnica nos estudos de corrosão tem tornado possível estudar o comportamento de metais revestidos com polímeros e alumínio anodizado, estudos estes que não seriam possíveis com as técnicas tradicionais voltamétricas e amperométricas em virtude da alta resistência elétrica do filme. Outra vantagem desta técnica é que permite desenvolver estudos de corrosão em meios eletrolíticos de baixa condutividade⁽³²⁾.

A impedância eletroquímica é medida usualmente pela aplicação de uma perturbação de potencial a uma célula eletroquímica. Supondo-se que esta aplicação de potencial seja feita por variação senoidal, a resposta a esta

perturbação corresponde a uma corrente senoidal, defasada da perturbação, na frequência de variação e respectivos harmônicos, como mostrado na figura 5.

Figura 5: Representação da aplicação de potencial feita por uma variação senoidal e a resposta correspondente em corrente também senoidal na frequência de variação⁽⁴²⁾.

Os sinais de corrente podem então ser analisados como uma soma de funções senoidais, como série de Fourier. A perturbação provocada ao sistema pode ser de pequena amplitude, de tal forma que a resposta obtida seja pseudo-linear. Nestas condições, a resposta em corrente a uma perturbação senoidal é também senoidal, em uma mesma frequência, mas com diferença de fase. O sinal da perturbação, expresso em função do tempo é dado pela equação:

$$E(t) = E_0 \cos (\omega t)$$

Onde: $E(t)$ é o potencial no tempo t ; E_0 é a amplitude do sinal em potencial; e $\omega=2\pi f$ onde f é a frequência,

Em um sistema linear, a resposta $I(t)$ está deslocada em fase (ϕ), e é dada pela equação:

$$I(t) = I_0 \cos (\omega t - \phi)$$

Onde I_0 é a amplitude da corrente.

Analogamente à lei de Ohm, pode-se calcular a impedância de um sistema por:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos (\omega t)}{I_0 \cos (\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos (\omega t)}{\cos (\omega t - \phi)}$$

A impedância, portanto, pode ser expressa em termos de uma magnitude Z_0 e de um deslocamento de fase φ . A partir da relação de Euler abaixo,

$$\exp(i\varphi) = \cos \varphi + i \sin \varphi$$

a impedância pode ser descrita como uma função complexa:

$$Z = Z_0 \exp i \varphi = Z_0 (\cos \varphi + i \sin \varphi)$$

Basicamente existem duas formas de apresentação dos espectros de impedância eletroquímica, descritas abaixo:

? O **diagrama de Nyquist**, que mostra a componente real da impedância (Z_{real}), expressa no eixo X, e a componente imaginária da impedância (Z_{imag}), no eixo Y. Na figura 6a, é apresentado um diagrama simples correspondente ao circuito equivalente da figura 6b. R_0 , representa a resistência elétrica do eletrólito, R_{tc} a resistência de transferência de carga da reação de eletrodo e C_d é a capacitância da dupla camada elétrica. Cada ponto obtido corresponde ao valor da impedância a uma determinada frequência. A desvantagem deste diagrama, é não apresentar a variável frequência explicitamente.

Figura 6: (a) Diagrama de Nyquist, (b) circuito equivalente correspondente⁽⁴²⁾.

O circuito equivalente e o diagrama de Nyquist, figura 6, representam um sistema eletroquímico simples, envolvendo uma reação simples de transferência de carga, sem intermediários adsorvidos, e apenas um capacitor,

correspondente à carga da dupla camada elétrica. De uma forma geral os sistemas eletroquímicos são complexos e o circuito equivalente, acima apresentado, pode não ser o mais adequado, para descrever processos que ocorrem na interfase, no entanto pode ser utilizado como ponto de partida. Neste caso se torna necessário o ajuste de resultados experimentais a modelos mais complexos.

? Os **diagramas de Bode**, figura 7, para o mesmo sistema descrito na figura 6, apresentam o módulo da impedância e o valor do ângulo de fase (ϕ), em função do logaritmo da frequência (f) .

Figura 7: Representação de um diagrama de Bode para uma interfase meta/solução onde ocorre reações de transferência de carga⁽³²⁾.

O tratamento dos dados de impedância podem ser realizados da seguinte forma:

1) Por circuitos elétricos equivalentes, onde se procura associar o sistema analisado a um conjunto de resistores, capacitores e indutores associados em série e/ou paralelo de forma que o circuito represente o sistema eletroquímico investigado. Os resistores podem ser associados ao transporte de carga na solução (R_0) e na interfase (R_t). Os capacitores e indutores podem estar associados a processos de adsorção/dessorção, à região de carga espacial e a

fenômenos de eletrocristalização. Tratando-se de ajustes de circuitos equivalentes o diagrama de Bode torna-se mais adequado, por mostrar a dependência do módulo da impedância e do ângulo de fase com a frequência. A abordagem através de circuito equivalente é recomendável se o circuito proposto, bem como os valores dos componentes empregados, apresentarem sentido físico. Uma das dificuldades do emprego de circuitos equivalentes para interpretar os dados de impedância é que existe a possibilidade de existir mais de um circuito elétrico equivalente, que pode se ajustar aos dados experimentais de impedância.

2) Através da elaboração de um conjunto de equações matemáticas exatas baseadas em um modelo físico-químico que, quando simulado, reproduza as curvas de polarização bem como as de impedância. Este tipo de abordagem apresenta um elevado grau de dificuldade no tratamento dos dados e vem sendo empregada, com êxito, no estudo de metais puros.^(32, 43, 44)

3) Ou ainda um outro tipo de abordagem, mais simples. Através da análise qualitativa e comparativa dos parâmetros obtidos diretamente dos diagramas de Nyquist. Por exemplo, a resistência de polarização, e a capacitância a altas frequências. Esta abordagem foi a empregada neste trabalho.

1.7.2) Emprego de espectroscopia de impedância eletroquímica no estudo de revestimentos

Santos, et al⁽⁴⁵⁾, mostrou por impedância eletroquímica e por medidas voltamétricas que o BTAH eleva a resistência de polarização da interfase aço-carbono/resina epóxi em meio de ácido sulfúrico.

Bethencourt, et al⁽⁴⁶⁾, estudou o mecanismo de degradação de tintas acrílicas à base de água aplicadas ao aço inoxidável 304, empregado na indústria naval, utilizando medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo, EIE e curvas de polarização potencioestática. O meio utilizado foi solução de NaCl a 3,5%. As medidas de EIE, bem como as de polarização, foram feitas a diferentes intervalos de tempo de imersão. Os autores propõem um mecanismo de degradação da tinta em três etapas: a primeira corresponde

à entrada de água no sistema protetor, caracterizado por um processo de transporte de massa que não segue a lei de Fick. Nesta etapa ocorre um aumento da atividade eletroquímica da interfase. Na segunda etapa esta atividade é reduzida à medida que os inibidores começam a atuar. Na terceira etapa a atividade interfacial volta à crescer, à medida que o pigmento é exaurido e um contínuo aumento da porosidade da camada de tinta é observado causando aumento significativo nos processos de degradação.

Segundo Bonora, et al⁽⁴⁷⁾, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é largamente utilizada junto com análises de superfície na investigação de revestimentos orgânicos. O metal revestido é um sistema muito complexo, pois consiste de um substrato metálico, com pré tratamento superficial e algumas camadas de tinta com diferentes propriedades químicas e físicas. Estes parâmetros podem influenciar o comportamento eletroquímico medido por EIE e os modelos de circuitos equivalentes são utilizados para explicar os resultados de impedância. De acordo com Bonora, um dos primeiros trabalhos de EIE, descritos por Mansfeld, de caracterização de revestimentos orgânicos sugere um modelo de circuito geral do qual um grande número de outros modelos pode ser derivado. Este circuito é composto pela resistência de eletrólito (R_Ω) seguida por uma capacitância, C_r (capacitância do revestimento) em paralelo com uma resistência, R_r (resistência do revestimento ou do poro) e finalmente um elemento Z_f , que representa os processos eletroquímicos faradaicos, na interfase metal-tinta, conforme apresentado na figura 8.

Figura 8: Circuito equivalente mais simples empregado para metal com revestimento orgânico.

O autor relata que este modelo indica que os processos de corrosão estão localizados entre o revestimento e o metal e não são homogêneos. Presume que estes processos de corrosão podem ocorrer nos defeitos dos revestimentos não envolvendo a área total estudada (neste caso a resistência faradaica deveria estar em série com a capacitância do revestimento). No trabalho de Bonora⁽⁴⁷⁾, além de uma revisão sobre circuitos equivalentes empregados em revestimento, exemplos relevantes são empregados, de diferentes materiais metálicos com revestimentos orgânicos. Foram testados modelos de circuitos equivalentes para o aço doce, aço galvanizado, alumínio e aço inoxidável e com revestimentos de fluoropolímeros, resina epóxi e poliéster. O autor também discute a influência de diferentes propriedades físicas e químicas, tais como adesão, presença de defeitos, propriedades de barreira, espessura do revestimento sobre os resultados obtidos por EIE e, em consequência, sobre a escolha de um modelo de circuito equivalente apropriado.

Pen, et al⁽⁴⁸⁾, investigaram o comportamento eletroquímico de uma liga de alumínio 2024 revestido por uma tinta epóxi à base de água em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹. Foi observado, por EIE, que há um aumento da resistência, medida a altas frequências, com o tempo de imersão de 400 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para 5000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ em cinco dias, permanecendo constante por vários períodos de tempo. Este processo foi atribuído a um processo de coalescência de partículas do polímero favorecido pela imersão na solução eletrolítica. Os autores mostraram que a capacitância a altas frequências também aumenta com o tempo e se estabiliza após sete dias. Neste intervalo de tempo se admite a ocorrência de plastificação, favorecida pela entrada de água e pelo processo de coalescência.

1.8) Tensoativos (Surfatantes)

1.8.1) Generalidades

Surfatantes são moléculas orgânicas constituídas de uma extremidade hidrofílica ligada a uma cadeia carbônica hidrofóbica, conforme esquematizado na figura 9.

Figura 9: Representação esquemática de um surfatante⁽⁴⁹⁾

São alguns exemplos:

Surfatante aniônico:

Surfatante catiônico:

Os tensoativos, em geral, quando presentes em baixas concentrações num sistema homogêneo têm a capacidade de adsorver na superfície ou interface do sistema e alterar a energia livre interfacial desta⁽⁵⁰⁾. Uma das propriedades mais características dos surfatantes é a capacidade de formar agregados em soluções chamados micelas. O processo de agregação depende, naturalmente, do tipo de surfatante estudado e do meio. A mudança abrupta de várias propriedades físico-químicas verificadas em soluções aquosas destas moléculas em determinadas concentrações, é atribuída à formação de agregados de dimensões coloidais, ou seja, à formação de micelas, representada na figura 10. As micelas apresentam equilíbrio dinâmico com seus monômeros em solução⁽⁵¹⁾.

Figura 10: Representação esquemática de uma micela de uma substância tensoativa em água⁽⁴⁹⁾

A adição de surfatante promove a interação entre compostos de polaridades distintas com alteração da tensão superficial. Em reações de polimerização em emulsão, por exemplo, os tensoativos compatibilizam o meio água-composto orgânico e estabilizam o sistema emulsionado⁽⁵²⁾.

O emprego de surfatantes em tintas é bem conhecido. Segundo Satri⁽¹¹⁾, surfatantes como cloreto de alquil benzil dimetilamônio, quando misturados com resinas a base de poliestireno, epóxi, carvão ou “primers” fenólicos melhoram o desempenho do revestimento devido à formação de uma camada hidrofóbica na interfase metal/tinta.

Os estudos feitos por Santos⁽⁴⁵⁾, mostraram que o cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTACl) atua sinergicamente sobre a ação inibidora do BTAH na corrosão do aço-carbono 1008 bem como sobre a reação H^+/H_2 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹.

Existem dados de toxicidade de alguns surfatantes derivados de polisiloxanas e fluoroalcanos, mas não são conhecidos efeitos carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos. Não há perigo tóxico letal pela absorção de surfatantes pela pele ou inalação, porém, podem causar irritação e sob ação prolongada pode haver inchaço, ressecamento, rachaduras chegando a formar eczemas. Ullmanns⁽⁵³⁾ relata que, de uma forma geral, a ação irritante sobre a pele dos surfatantes aumenta na seguinte ordem:

não iônico < anfótero < aniônico < catiônico.

De acordo com a parte hidrofílica, os surfatantes se dividem em⁽³⁰⁾:

a) Não-iônico

São compostos solúveis tanto em meio básico quanto em meio ácido, dependem principalmente de grupos alquila, éteres, ésteres, ligados para produzir a ação hidrofóbica. Ex: nonil fenol etoxilato empregado em biocidas com a finalidade de facilitar a penetração do biocida nas folhas da soja.

b) Anfóteros ou zwitteriônicos

São compostos que possuem cargas positivas e negativas. Neste grupo há um número de substâncias naturais incluindo aminoácidos e proteínas. Estas cargas se neutralizam de modo que, dependendo do pH, o surfatante comporta-se como não-iônico. Por exemplo, os triglicerídeos como a lecitina, presente em membranas de muitos animais, possuem a habilidade de se adsorverem em várias interfaces como óleo-água, água-sólido e óleo-sólido, compatibilizando o meio biológico.

c) Aniônicos

Compostos que na sua dissociação em água possuem uma carga negativa na parte orgânica, e são exemplos os ácidos carboxílicos (ácidos graxos, sabões de ácido naftênico), ésteres do ácido sulfúrico (sulfatos de alquila, óleos sulfatados, amidas sulfatadas) e ácidos sulfônicos. Por exemplo, alquil benzeno sulfonato, amplamente empregado na indústria de papel e celulose.

d) Catiônicos

Estes surfatantes apresentam carga positiva quando se dissociam em água. Possuem propriedades germicidas, anticorrosivas e antiestáticas. São de maneira geral, sais de amina simples e sais quaternários de amônio como, por exemplo, cloreto de dimetilamônio empregado em cosméticos, e o cloreto de dodecilamônio (DAC), empregado neste trabalho, cuja fórmula molecular é apresentada a seguir:

Cloreto de dodecilamônio (DAC)

1.8.2) O cloreto de dodecilamônio (DAC)

O DAC apresenta concentração micelar crítica (cmc), em água, igual a $1,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e sua solubilidade aumenta com o aumento da temperatura: a 28°C é 0,4% (m/m) passando para 26,5% (m/m) a 30°C .

Há muitos estudos sobre o DAC na presença de eletrólitos, mostrando sua capacidade como surfatante de mudar as propriedades de soluções como condutividade e tensão superficial. Sua habilidade em solubilizar sistemas água-substância insolúvel é bem conhecida. Na presença de compostos orgânicos, como etanol, sua solubilidade, em meio aquoso, é elevada. No entanto, concentrações maiores do composto orgânico leva a uma maior solubilidade, o que é atribuído, pelos autores, à transição estado coloidal-eletrólito⁽⁵⁴⁻⁵⁸⁾.

Recentemente, trabalhos envolvendo este surfatante como inibidor de corrosão também estão sendo realizados. Estudos realizados por Silva, et al⁽⁴⁴⁾, mostraram o comportamento do DAC ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na faixa de potenciais de estabilidade da água, por voltametria cíclica. Foram empregadas várias velocidades de varredura com solução naturalmente aerada e sem agitação. O surfatante não apresentou eletroatividade em toda a faixa de potencial estudada entre o potencial de circuito aberto e o da oxidação da água a oxigênio, na faixa dentre 0,2 V e 1,4 V vs ECS. O mesmo foi observado para a faixa entre o E_{corr} e a redução da água a hidrogênio, na faixa entre 0,2 V e – 1,2 V vs ECS. Verificou-se também que o DAC diminui a velocidade da reação em potenciais mais negativos que –0,8 V vs ECS. O autor conclui que o DAC é inerte eletroquimicamente e apresenta uma ação inibidora sobre os processos de oxidação e redução da água sobre platina, sugerindo uma forte adsorção sobre o eletrodo.

Segala, et al⁽⁵⁹⁾, verificou a utilização do cloreto de dodecilamônio (DAC), em concentrações acima da c.m.c, em estudos de eletrodeposição de gálio em meio de KOH $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaOH $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Foi observado que o DAC inibe tanto a reação de desprendimento de hidrogênio quanto a reação Ga(III)/Ga,

elevando os rendimentos de eletrodeposição do gálio de 12% para 19%. Este aumento foi atribuído a adsorção do surfatante na superfície do eletrodo (pela parte hidrofílica) e a dos íons galato, $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, ambas as adsorções ocorrendo através da interação eletrostática com o eletrodo, gerando um efeito inibidor maior à medida que o potencial se torna mais negativo.

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1) Eletrodos

2.1.1) Eletrodo de trabalho

Neste trabalho foi empregado aço-carbono COPANT* 1005. Para os ensaios eletroquímicos a área exposta foi de $0,40 \text{ cm}^2$; para os ensaios de perda de massa 32 cm^2 ; e para os ensaios de jateamento e hidrojateamento de 98 cm^2 .

A composição específica deste aço, determinada no Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas/ AMI/ DQ do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo-IPT, é apresentado na tabela 2.

Tabela 2: Composição química para o aço-carbono COPANT* 1005.

Elemento	C	Mn	P	S	Al	Fe
% em massa	0,04	0,3	0,014	0,014	0,05	Balanço

Vide Anexo I

2.1.2) Eletrodo de referência

Foi empregado, como referência, um eletrodo de calomelano saturado (ECS). O potencial foi controlado tomando como padrão um eletrodo ECS comercial reservado para esta finalidade. Ambos os eletrodos são da marca ANALION.

2.1.3) Eletrodo auxiliar (contra-eletrodo)

Foi empregada uma chapa de platina como eletrodo auxiliar, com área em torno de 12 cm^2 .

2.2) Célula Eletroquímica

Para os ensaios de polarização potencioestática e espectroscopia de impedância foi empregada a célula eletroquímica apresentada na figura 11. A área de exposição foi de $0,40 \text{ cm}^2$.

*Comissão Panamericana de Normas Técnicas.

Figura 11: Célula eletroquímica empregada

2.3) Reagentes e Soluções

Foram empregados neste trabalho três tipos de amostras de água. Na tabela 3 é apresentada a análise química.

Água 1: água de rede pública adquirida do Laboratório de Eletrodeposição-IPT;

Água 2 água bidestilada do Laboratório de Caracterização de Interfaces Eletroquímicas do Instituto de Química de São Paulo-IQUSP;

Água 3: água deionizada do Laboratório de Ensaios Acelerados-IPT;

Tabela 3: Composição química das amostras de água, com diversos graus de pureza, empregadas neste trabalho (**Vide Anexo II**).

Determinações	Água 1	Água 2	Água 3
pH (°C)	7,6 (25,0)	6,4 (25,0)	6,5 (25,4)
Condutividade, em mS/cm	70	< 2	< 2
Alcalinidade à fenolftaleína, em mg CaCO ₃ /L	0,0	0,0	0,0
Alcalinidade ao alaranjado de metila (metilorange), em mg CaCO ₃ /L	20,1	3,9	3,9
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻), em mg/L	24,5	4,8	4,8
Sólidos totais, em mg/L	42	< 1	< 1
Sólidos dissolvidos, em mg/L	34	< 1	< 1
Oxigênio consumido, em mg O ₂ /L	0,6	0,2	< 0,1
Cálcio (Ca), em mg/L	7,3	< 0,1	< 0,1
Magnésio (Mg), em mg/L	0,7	< 0,1	< 0,1
Ferro (Fe), em mg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Alumínio (Al), em mg/L	< 5	< 5	< 5
Íons cloreto (Cl ⁻), em mg/L	4	< 1	< 1
Íons sulfato (SO ₄ ²⁻), em mg/L	7,8	n.d.	n.d.
Dureza total, em mg CaCO ₃ /L	21	< 1	< 1

n.d.: não detectado

Inibidor de corrosão: Benzotriazol (BTAH) nas concentrações $2,52 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (0,3%) e $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ (1,2%) P.A.;

Surfatante: Cloreto de dodecilamônio (DAC) na concentração $1,35 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (0,03%) grau técnico;

Solução de Clark para os ensaios de perda de massa (solução decapante composta por 1L de ácido clorídrico, 20g de trióxido de antimônio e 50g de cloreto estanoso todos P.A. marca Sinth);

NaCl P.A.;

Acetona (grau técnico) marca Nuclear;

Etanol (grau técnico) marca Nuclear;

Os “Primers” empregados neste trabalho foram:

“Primer” A: este é o “primer” padrão Sherwin Williams de aplicação comercial. Além dos constituintes básicos de uma tinta, contém duas classes de inibidores. Os inibidores de *flash rusting*, que são o nitrito de sódio e o benzoato de amônio e os inibidores de *long term*, que são o fosfato de zinco e o metaborato de bário.

“Primer” B: com 0,3% do inibidor de corrosão Benzotriazol, sem inibidores de corrosão de *long term* e com inibidores de *flash rusting*;

“Primer” C: com 0,3% de inibidores de corrosão Benzotriazol e 0,03% de Cloreto de dodecilamônio, sem inibidores de corrosão de *long term* e com inibidores de *flash rusting*;

“Primer” D: com inibidores de corrosão de *long term*, com inibidores de *flash rusting* e com 0,3% do inibidor de corrosão Benzotriazol;

“Primer” E: com inibidores de corrosão de *long term*, com nitrito de sódio, sem benzoato de amônio e com 0,3% do inibidor de corrosão Benzotriazol;

“Primer” F: sem inibidores de corrosão de *long term* e sem inibidores de *flash rusting*;

“Primer” G: com inibidores de corrosão de *long term* e sem inibidores de *flash rusting*;

“Primer” H: com 0,3% de inibidor de corrosão Benzotriazol, sem inibidores de corrosão de *long term* e sem inibidores de *flash rusting*;

“Primer” I: com 0,3% de inibidor de corrosão Benzotriazol e 0,03% de Cloreto de dodecilamônio, sem inibidores de corrosão de *long term* e sem inibidores de *flash rusting*;

2.4) Equipamentos

Voltímetro digital (Goldstar modelo DM-7143 de 4,5 dígitos);

Balança analítica (Mettler Toledo MT-SICS, com precisão de 0,1 mg);

Tensiômetro de Du Noüy (Kruss, modelo K-6 com anel Ir – Pt);

Jateador TECJATO (Modelo 71);

pHmetro Digimed (modelo DM-21);

Medidor de umidade Thermo-Hygro

Dente de espessura úmida BYK – Labotron (modelo MESSKAMM 25-2000 μm)

Pistola de jato fixo para hidrojateamento (com acionamento elétrico de 420 HP e vazão de 134 L.min^{-1}) com pressão de 500 bar;

Secador (NKS – Hair Maker);

Medidor de rugosidade superficial Mitutoyo (Modelo SJ – 201);

Condutivímetro Digimed (modelo CD-21);

Potenciostato (AARDVARK instrument Co. INC., modelo PEC-1);

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Sterioscan 440, Leica acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS), modelo ISIS da Oxford.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica empregando um potenciostato da Gamry Instruments (modelo PC4/300) e um μ Autolab (Modelo FRA2 Type III-Potenciostat/Galvanostatic), ambos acoplados a um microcomputador;

2.5) Condições de trabalho

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25 ± 2)°C, empregando meios naturalmente aerados.

2.6) Descrição dos métodos empregados

2.6.1) Ensaios de perda de massa

Para determinação da taxa de corrosão do aço-carbono nas águas estudadas se utilizou a norma DIMET-LCTS-PE-13 do Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfície do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (**Vide anexo III**).

Os corpos de prova de aço-carbono, nas dimensões de 4 cm por 8 cm apresentaram furo de até 6 mm de diâmetro centralizado a uma distância de aproximadamente 6 mm de uma das bordas menores para suspender a amostra por um arame eletricamente isolado (um fio encapado), preso a um suporte metálico. Foi feito o desengraxamento das amostras de aço com etanol, seguida de secagem. Foi feito tratamento superficial com lixas d'água de grana 220, 320 sucessivamente. Foi feita novamente limpeza com etanol e

secagem. Um conjunto de três placas foi imerso em um béquer de 250 mL contendo as amostras de água empregadas, como apresentado na figura 12.

Figura 12: Disposição de placas de aço-carbono imersas em água, naturalmente aerada, com diversos graus de pureza.

O tempo de duração do ensaio foi de 30 dias. Durante este período, foram realizadas 4 retiradas das placas, a cada 7 dias. Após cada retirada as placas foram lavadas, secas e decapadas. Para a realização da decapagem cada placa foi imersa na solução de Clark durante pequenos intervalos de tempo; após estes intervalos a placa era retirada, lavada, seca e pesada. A imersão na solução de Clark foi realizada até remoção de toda a carepa e início do ataque ao metal.

Os intervalos de tempo foram estabelecidos de acordo com o grau de corrosão do corpo de prova, encontrando-se dentro de um intervalo de 0 a 300 segundos.

As eficiências inibidoras (θ) foram calculadas através da seguinte equação:

$$\theta = \left(\frac{V_s - V_c}{V_s} \right) \times 100\%$$

Onde:

V_s : Velocidade de corrosão sem inibidor;

V_c : Velocidade de corrosão com inibidor.

2.6.2) Medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca})

Inicialmente desengraxou-se o material com acetona e em seguida realizou-se o tratamento superficial, utilizando lixas de grana 320, 400 e 600 sucessivamente, seguida de lavagem com etanol e secagem. Após o tratamento superficial, o aço foi imerso na solução aquosa em estudo, através da célula eletroquímica, figura 10, e mediu-se o potencial de circuito aberto em função do tempo. Admitiu-se como potencial de corrosão, o potencial quase estacionário obtido após permanecer em valor quase constante, com variação de $\pm 5\text{mV}$, por cerca de 15 min.

2.6.3) Jateamento e hidrojateamento

Antes de iniciar o tratamento superficial, os corpos de prova foram devidamente desengraxados com acetona e secos com ar quente. O hidrojateamento foi aplicado em seguida, com uma pressão de 500 bar (490 atm); o jateamento foi aplicado com micro esfera de vidro, seguido de limpeza novamente com acetona e secas com ar quente. Foram realizadas medidas de rugosidade antes e após o hidrojateamento e o jateamento. A superfície submetida ao hidrojateamento permaneceu com rugosidade constante igual a $(0,19 \pm 0,04)\mu\text{m}$; as superfícies submetidas ao jateamento tiveram sua rugosidade aumentada para $(5,45 \pm 0,20)\mu\text{m}$.

A partir dos resultados obtidos na etapa de secagem, os corpos de prova que não sofreram corrosão foram submetidos à segunda etapa, que se trata da pintura. Este procedimento é apresentado no quadro 1 abaixo.

Quadro 1: Esquema para jateamento e hidrojateamento dos corpos de prova.

Devido à grande quantidade de água necessária para o hidrojateamento, figura 13, foram utilizados béqueres de 1000 mL para imergir os corpos de prova após o tratamento superficial.

Figura 13: Corpos de prova submetidos ao hidrojateamento.

A imersão, nos sistemas aquosos estudados, foi realizada da seguinte forma

- Um béquer somente com água 1 sem benzotriazol e outro com água 1 com benzotriazol e assim sucessivamente para as águas 2 e 3; após mergulhados, por cerca de 1 minuto, foram suspensos utilizando ganchos em um suporte e

secos naturalmente ao ar e à temperatura ambiente, conforme figura 14; a verificação da corrosão foi por análise visual; para cada solução aquosa, os corpos de prova foram imersos em duplicata; o mesmo procedimento foi realizado para o jateamento.

Figura 14: Sistema para secagem dos corpos de prova após serem submetidos ao jateamento e/ou hidrojateamento.

2.6.4) Medidas de tensão superficial (g)

A calibração do tensiômetro de Du Noüy, figura 15, foi feita com água bidestilada e os valores obtidos foram comparados com o valor tabelado de $72,0 \text{ mNm}^{-1}$ a 25°C , havendo coincidência de valores com uma precisão no terceiro algarismo significativo.

Após a calibração, as medidas foram realizadas com as diversas concentrações do surfatante. Foi determinado o valor da concentração micelar crítica (cmc) para cada sistema estudado. Para cada solução foi tomado um valor médio de 3 medidas individuais de tensão superficial.

Figura 15: Tensiômetro de Du Noüy para medir tensão superficial

2.6.5) Medidas de condutividade

Antes de iniciar as medidas de condutividade com as soluções estudadas se realizou a calibração do condutímetro com KCl $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Após calibração, as medidas foram realizadas para cada sistema estudado. Para cada solução foi tomado um valor médio de 3 medidas individuais de condutividade.

2.6.6) Procedimento adotado para formação de filme

O tratamento superficial, dos corpos de prova, foi realizado empregando lixas d'água de grana 220, 320, 400 e 600, seguido de limpeza com etanol e secagem da superfície metálica. Como câmara úmida se empregou um dessecador, apresentado na figura 16. Neste dessecador se adicionaram 250 mL de água a $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$. Em seguida os corpos de prova foram colocados dentro do dessecador, encaixados em um suporte, o qual foi fechado. Dentro do dessecador se observou um decréscimo da temperatura até um valor constante igual a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, enquanto que a umidade relativa se elevou de $(66 \pm 2)\%$ para $(95 \pm 2)\%$ valor em que permaneceu constante. Este transitório de temperatura e de umidade ocorreu em um intervalo de tempo bem menor (duas a três horas) que o tempo de permanência das amostras na câmara úmida, 12 e 24 horas.

Para a formação do filme prévio sobre o aço, foram testados diferentes tempos de imersão (5, 10, 15 minutos, e 1 hora) e de exposição à câmara

úmida (12 horas e 24 horas). Foi empregada como solução para formação do filme prévio **água 2**, com benzotriazol em duas concentrações: $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 16: Câmara úmida empregada para exposição dos corpos de prova após tratamento superficial.

2.6.7) Medidas de polarização potencioestática anódica e catódica

Para as medidas de polarização anódica e catódica o aço foi mantido em contato com a solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ através da célula eletroquímica, figura 10. Admitiu-se como potencial inicial o potencial de corrosão (E_{corr}).

Foram, em seguida, aplicados potenciais a intervalos de 10 mV, para a curva catódica até a região de desprendimento de hidrogênio e para a curva anódica até a região de desprendimento de oxigênio, o que foi verificado, em cada caso, pela elevação significativa da corrente.

Foram considerados os valores estacionários de corrente (ou quase estacionário), após registro de j (densidade de corrente) vs t (tempo) a cada potencial aplicado.

2.6.8) Resistência de polarização (R_p)

Para as medidas de resistência de polarização o aço foi mantido em contato com a solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ através da célula eletroquímica, figura 11, e inicialmente se aguardou a interfase atingir o potencial de corrosão (E_{corr}).

A resistência de polarização, R_p , foi determinada a partir da polarização na faixa de sobretensão de ± 5 mV a partir do E_{corr} . Os dados obtidos foram plotados em um gráfico de E vs j se obtendo uma reta onde o coeficiente angular corresponde a R_p , como mostrado na figura 17.

Figura 17: Representação esquemática para obtenção da resistência de polarização.

2.6.9) Procedimento para pintura das placas submetidas aos ensaios de EIE e polarização potenciodinâmica anódica

O tratamento superficial, realizado na Sherwin Williams, dos corpos de prova foi o tradicional, por jateamento, com micro esfera de vidro para obter um padrão de rugosidade Sa3, rugosidade entre 25 e 35 μm . A limpeza dos corpos de prova foi realizada com solvente para remoção de toda a sujeira, óleo, graxa ou qualquer outro contaminante. A aplicação do “primer” foi através de pistola e à temperatura ambiente.

2.6.10) Medidas de polarização potenciodinâmica anódica

Foram realizadas medidas de polarização potenciodinâmica anódica somente com os corpos de prova com revestimento e em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Novamente se aguardou o andamento do potencial de corrosão (E_{corr}), e se realizou a polarização, com velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹, desde o E_{corr} até 0,70V vs ECS.

2.6.11) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Para todos os corpos de prova com revestimento, se aguardou o potencial de corrosão, e após atingir o E_{corr} , aplicou-se a perturbação senoidal de potencial. As medidas de impedância eletroquímica foram feitas no intervalo de frequência de 10^5Hz à 10^{-3}Hz , onde foram adquiridos 10 pontos por década com amplitude de perturbação de potencial de $\pm 5\text{mV}$. As medidas foram realizadas em meio de NaCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$.

2.6.12) Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o objetivo de analisar a superfície do eletrodo e verificar as inclusões utilizando espectrometria por dispersão de energia (EDS).

Para a realização das análises, amostras de aço-carbono foram submetidas ao tratamento superficial com as seguintes lixas d'água: 220, 320, 400, 600, 1200, 1500 e pasta de diamante, de $1\mu\text{m}$, sucessivamente.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1) Verificação do efeito Inibidor do BTAH e da mistura BTAH+DAC para o aço-carbono imerso em água com diversos graus de pureza

Os estudos se iniciaram através da verificação do efeito inibidor do BTAH e da mistura BTAH+DAC para o aço-carbono imerso em água com diversos graus de pureza. Tais estudos tiveram como objetivo verificar a viabilidade do emprego destes inibidores em banhos de imersão após hidrojateamento ou jateamento.

Esta preocupação se deve ao fato de que, quando superfícies de aço são hidrojateadas ou jateadas, seguidas de secagem ao ar, pode ocorrer a corrosão do aço. A imersão em soluções aquosas contendo inibidores, após estes processos, pode vir a eliminar este problema.

As águas empregadas foram:

Água 1: água de rede;

Água 2 água bidestilada. Obtida através da água destilada submetida a uma destilação com permanganato de potássio;

Água 3: água deionizada. Obtida através da água de rede submetida a uma resina de troca iônica.

3.1.1) Ensaios de perda de massa

O ensaio de perda de massa foi realizado para verificar o comportamento do BTAH e da mistura BTAH+DAC sobre aço-carbono imerso em águas com diversos graus de pureza. Foram empregadas: **água 1**, **água 2** e **água 3**.

Antes da imersão nas águas estudadas os corpos de prova foram tratados superficialmente com lixas de grana 220, 320 e 400. Em seguida as superfícies foram lavadas com etanol, secas com secador e pesadas. Num período de tempo de sete em sete dias os corpos de prova foram retirados desta solução lavados, secos e pesados novamente. Após este tratamento a decapagem foi realizada, em vários períodos de tempo de imersão na solução de Clark, e as amostras novamente lavadas, secas e pesadas.

Para cada placa, os valores da massa, obtidos após a decapagem foram locados em um gráfico em função do tempo, figura 18. Observam-se duas retas, em que a reta **P**, corresponde ao intervalo de tempo em que há dissolução dos produtos de corrosão presentes na superfície do aço e a reta **S**,

de menor inclinação, que indica o intervalo de tempo em que ocorre o ataque ao metal base. O ponto de inflexão **O** foi utilizado para determinação da massa final da placa, y , através da igualdade entre as equações das retas **(P)** e **(S)**. Foram encontrados no ponto **O**, os valores: $x = 20,168$ e $y = 20,370$.

Figura 18: Exemplo da determinação da massa final do aço após um intervalo de tempo de imersão em solução de Clark.

Com a obtenção da massa final (y) a velocidade de corrosão foi obtida da seguinte forma:

$$Dm = m_i - m_f \quad v_{\text{corr}} = (Dm / A \cdot Dt \cdot 2)$$

Δm = perda de massa;

m_f = massa final da placa;

m_i = massa inicial da placa;

v_{corr} = velocidade de corrosão;

A = área da superfície do corpo de prova imerso na solução;

$2A$: área das duas superfícies expostas, considerando desprezível às áreas laterais da placa;

Δt = intervalo de tempo de ensaio;

Na figura 19, são apresentados os valores de velocidade de corrosão obtidos para os diferentes meios em função do tempo de ensaio.

Figura 19: Velocidade de corrosão do aço-carbono 1005 em águas com diversos graus de pureza, a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

a) Em água 1

A ação do BTAH é notável no primeiro intervalo de tempo de sete dias, inibindo cerca de 20%. A partir de 14 dias a velocidade é maior que na ausência deste inibidor. Embora tenha sido notada a diminuição na velocidade de corrosão, com o tempo, se observa claramente que a corrosão é acentuada. Pode-se atribuir este comportamento à presença de sítios anódicos e catódicos na superfície do aço-carbono causadas pela parcial cobertura do eletrodo. O aspecto da superfície pode ser observado por fotografia, nos corpos de prova apresentados na figura 20, após 30 dias de imersão na água 1. Com a adição de DAC a velocidade de corrosão diminui em cerca de 50%. A presença do surfatante, adsorvido na superfície metálica, minimiza o ataque à mesma,

exercendo sinergismo sobre ação do BTAH. A presença do DAC levou o material a uma velocidade de corrosão praticamente constante nos trinta dias de ensaio.

A água 1 contém sais dissolvidos (sais de cloreto, sulfato, bicarbonato entre outros) e gases dissolvidos (mais comumente O_2 e CO_2) que provocam, por exemplo, variações de pH e de condutividade. Esta água pode, também, conter outras substâncias que podem se adsorver ocupando sítios que deixam de estar disponíveis para o BTAH. Pode ocorrer formação de complexos com BTAH que não formam filme protetor, ao contrário, favorecem a corrosão. A adsorção do BTAH na superfície do metal pode ser desfavorecida pela presença da grande quantidade de outras espécies, surgindo sítios anódicos e catódicos que favorecem o aumento da velocidade de corrosão, com o tempo; a presença de cloreto pode formar um complexo misto solúvel com o BTAH que não atua na proteção contra corrosão⁽⁸⁾. Sobre cobre, por exemplo, a atuação do BTAH é mais efetiva em meio de H_2SO_4 do que em meio de HCl, em virtude de cloro complexos formados com $Cu(I)$ e BTAH⁽¹⁵⁻²⁰⁾.

Figura 20: Fotografia do aço-carbono 1005 após 30 dias de imersão em **água 1**: (a) sem inibidor, (b) com BTAH, (c) com BTAH+DAC, à temperatura ambiente.

b) Em água 2

Neste meio, na ausência dos inibidores, a velocidade de corrosão apresentou valor comparável ao observado na **água 1** e na **água 3**, cerca de $4,3 \cdot 10^{-5} \text{g.cm}^{-2}\text{dia}^{-1}$, e na mistura BTAH+DAC diminuiu para $2,5 \cdot 10^{-5} \text{g.cm}^{-2}\text{dia}^{-1}$.

No entanto em presença de BTAH, apenas, a velocidade de corrosão é reduzida a um valor vinte vezes menor, em todo intervalo de tempo estudado, cerca de $0,2 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$. Nesta água, a presença de íons e de material orgânico cai significativamente e se observa que, no meio contendo BTAH, a corrosão se deu somente no entorno das inclusões. Este resultado pode ser visualizado na figura 21. A presença de DAC apresentou corrosão por toda extensão do corpo de prova de coloração alaranjada.

A presença de inclusões pode causar corrosão localizada, como observado na figura 21b, por ser uma região menos nobre e pela formação de cavidades entre a fase metálica e a inclusão que podem contribuir para a continuidade da corrosão. Neste meio nota-se que as características dos produtos de corrosão formados contribuíram para a resistência à corrosão posto que a velocidade de corrosão se manteve praticamente constante em todo intervalo de tempo estudado. Neste meio o BTAH atuou como uma barreira efetiva à ação do oxigênio.

Figura 21: Fotografia do aço-carbono 1005 após 30 dias de imersão em água 2: (a) sem inibidor, (b) com BTAH, (c) com BTAH+DAC, à temperatura ambiente.

O DAC auxiliou na diminuição da velocidade de corrosão: observa-se a formação de uma camada de produtos de corrosão de óxidos hidratados que se distribuiu por toda a extensão do corpo de prova, conforme figura 21c. No entanto, esta camada de óxido não apresentou propriedades de filme passivante, o que pode ser atribuído à sua porosidade e/ou natureza não aderente. A concentração de DAC utilizada é $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e sua

concentração micelar crítica em água é $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, portanto não há formação de micelas nestes meios e este surfatante está atuando como um eletrólito.

c) Em água 3

Nesta água, na ausência dos inibidores, a velocidade de corrosão se deu comparável à observada nas águas 1 e 2. Na presença de BTAH ocorre uma diminuição significativa, em todo o intervalo de tempo estudado, passando de $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ para $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, na presença da mistura BTAH+DAC .

A água 3 apresenta menor nível de impurezas em comparação à água 1, pois foi submetida a uma deionização que promove a remoção dos cátions e ânions substituindo-os por íons H^+ e íons OH^- . Esta variação contribui significativamente para o comportamento do BTAH, ocorrendo corrosão somente no entorno das inclusões como observado na figura 22b. Embora a velocidade de corrosão obtida nesta água tenha sido próxima à observada na água 2, figura 21b, nota-se que o recobrimento da superfície não se deu igualmente, apresentando um número maior de pontos de corrosão. Isto mostra que pequenas variações na natureza e/ou pureza da água influenciam fortemente a ação do BTAH, ou seja, podem interferir na sua eficiência inibidora. Na presença da mistura BTAH+DAC, figura 22c, a corrosão se caracteriza novamente pela formação de um filme de coloração alaranjada por toda a extensão da placa, filme este que protege apenas 50% do corpo de prova.

Figura 22: Fotografia do aço-carbono 1005 após 30 dias de imersão em **água 3**: (a) sem inibidor, (b) com BTAH, (c) com BTAH+DAC, à temperatura ambiente.

Através das medidas de velocidade de corrosão foram calculadas as eficiências inibidoras nos meios estudados, após 30 dias de imersão, conforme mostrado na tabela 4.

Tabela 4: Eficiência inibidora média (?), em %, do BTAH e da mistura BTAH+DAC, sobre o aço-carbono 1005, de acordo com a natureza da água estudada, após 30 dias de imersão a $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

Natureza da água	BTAH (?%)	BTAH+DAC(?%)
Água 1	----	57 ± 6
Água 2	99 ± 6	42 ± 7
Água 3	97 ± 2	41 ± 1

Observa-se, dentro da precisão experimental, que a eficiência inibidora do BTAH sobre o aço-carbono na **água 2** na presença de BTAH é praticamente 100%. O mesmo pode ser observado em **água 3**, mas a corrosão no entorno das inclusões ainda é observada.

A ação do DAC, em meios de água 1, 2 e 3 mostra a sua presença na interfase, mas o sinergismo, nas águas 2 e 3, onde o BTAH atua como inibidor, não é observado, ao contrário, o DAC compete com o BTAH reduzindo os sítios ativos para atuação do inibidor.

3.1.2) Medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca})

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo (E_{ca}), para se obter o potencial de corrosão (E_{corr}) do aço nos meios aquosos estudados.

O comportamento observado, nas medidas de E_{ca} em todas as qualidades de água, figura 23 (a, b e c) sugerem que os inibidores tendem a atuar na superfície do metal como inibidores anódicos, levando o E_{corr} para valores mais positivos. É importante comentar que as curvas de E_{ca} vs t correspondem a um intervalo de tempo significativamente menor do que os ensaios de perda de massa, mas servem para mostrar, qualitativamente, a presença, na superfície, de BTAH e da mistura BTAH+DAC como inibidores anódicos.

Figura 23: Variação do potencial de circuito aberto (E_{ca}) estacionário e determinação do potencial de corrosão, E_{corr} , em mV vs ECS em água com diversos graus de pureza, a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Solução sem agitação e naturalmente aerada. a) água 1, b) água 2, c) água 3.

São apresentados, na tabela 5, os potenciais de corrosão. A elevação do potencial, no caso da água 2, pode estar relacionada com a diminuição de substâncias presentes, como já mencionados, sobretudo sais e compostos orgânicos. Os valores de potencial de corrosão são comparáveis, nas três águas estudadas, tanto na ausência quanto na presença dos inibidores sugerindo que os processos de oxidação e de redução são os mesmos.

Tabela 5: Medidas de potencial de corrosão (E_{corr}) em mV vs ECS, para o aço-carbono 1005, nas diferentes águas a $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$.

Meio	Água 1	Água 2	Água 3
Sem inibidor	-752 $\pm$ 3	-708 $\pm$ 11	-734 $\pm$ 14
Com BTAH	-493 $\pm$ 4	-446 $\pm$ 1	-470 $\pm$ 18
Com BTAH+DAC	-457 $\pm$ 3	-460 $\pm$ 7	-469 $\pm$ 14

3.1.3) Medidas de pH

Medidas de pH foram realizadas para verificar se ocorre alguma mudança significativa no meio na presença do inibidor e do surfatante. Inicialmente foram realizadas medidas de pH das águas com o surfatante, somente, com o intuito de verificar se este composto sofre hidrólise. Realizaram-se medidas a vários intervalos de tempo. Os valores obtidos são apresentados na tabela 6. Pode ser observado que há uma queda no pH, indicando que o DAC se hidrolisa.

Tabela 6: Medidas de pH de soluções aquosas com Cloreto de dodecilamônio (DAC) realizadas a vários intervalos de tempo após a preparação das soluções a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Água 2		Água 3	
pH _{ausência de DAC} = 5,50±0,03		pH _{ausência de DAC} = 5,7±0,3	
Na presença de DAC			
Tempo	pH	Tempo	pH
Instante inicial	3,79±0,08	Instante inicial	3,80±0,08
1h	3,79±0,08	1h	3,79±0,07
2h	3,77±0,06	2h	3,77±0,07
3h	3,74±0,06	3h	3,75±0,07
4h	3,74±0,05	4h	3,74±0,07
5h	3,72±0,05	5h	3,73±0,07

A hidrólise deste surfatante pode ser representada pelas seguintes reações:

Durante a realização das medidas de potencial de circuito aberto foram acompanhados os valores de pH da solução; estes também variaram para valores ácidos, passando de 8 para 4 com a adição de BTAH e de DAC, conforme apresentado na tabela 7. Estes valores sugerem que a diminuição do pH observado nas soluções pode ser atribuído à dissociação do BTAH, na sua forma aniônica, e à hidrólise do surfatante.

Estes valores sugerem que o BTAH se apresenta na forma aniônica,

o que esta de acordo com o pK desta reação.

Tabela 7: Valores de pH das soluções durante as medidas de potencial de corrosão (E_{corr}).

Meio	Água 1	Água 2	Água 3
Sem inibidor	8	5	6
Com BTAH	7	5	5
Com BTAH+DAC	6	4	4

Nesta faixa de pH o ferro está passivado e em águas naturais os processos corrosivos independem do pH. Isto ocorre porque os produtos de corrosão formados funcionam como uma barreira para a difusão do oxigênio e o pH na interfase metal/meio permanece constante. Segundo a literatura⁽²⁾, de uma forma geral, somente em meios aquosos altamente básicos ou altamente ácidos o aço-carbono se corrói com alta velocidade.

3.1.4) Medidas de condutividade

A presença de sais e compostos orgânicos faz variar as propriedades dos tensoativos e podem influenciar na atuação de inibidores de corrosão. Devido a isto procurou-se verificar se ocorre a variação da condutividade na ausência e presença destes inibidores. A seguir na tabela 8, são apresentados os valores de condutividade das águas estudadas, a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Tabela 8: Medidas de condutividade, em $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, em água com diversos graus de pureza, a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Meio	Água 1	Água 2	Água 3
Sem inibidor	$74,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$
Com BTAH	$68,5 \pm 0,1$	$11,9 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$
Com BTAH+DAC	$168,9 \pm 0,1$	$158,0 \pm 0,1$	$130,0 \pm 0,1$

Verifica-se na água 2 que a condutividade possui o menor valor tanto na ausência quanto na presença dos inibidores, seguida da água 3 e por fim da água 1 que possui a maior condutividade. A presença de BTAH provoca o aumento da condutividade, nas águas 2 e 3 e a mistura BTAH+DAC aumenta

significativamente; sendo da mesma ordem de grandeza e independentes da pureza da água.

O aumento da condutividade na presença de BTAH pode estar indicando que este inibidor encontra-se parcialmente na forma iônica BTA^- , concordando com o discutido anteriormente.

Na presença de DAC há um aumento significativo da condutividade, confirmando que este sal orgânico apresenta-se dissociado, ou seja, na forma de eletrólito.

3.1.5) Medidas de tensão superficial (g)

Foram realizadas medidas de tensão superficial água-ar na presença de DAC e da mistura BTAH+DAC, com o objetivo de tirar informações sobre a interação BTAH+DAC em solução.

Nos experimentos seguintes serão estudadas somente as **águas 2 e 3** por serem sistemas que apresentaram melhores resultados com o BTAH.

A concentração de cloreto de dodecilamônio (DAC) utilizada neste trabalho foi de $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (0,03%). A seguir, nas figuras 24a e 24b, são apresentadas as medidas de tensão superficial do DAC na ausência e presença de BTAH. As medidas foram realizadas logo após a preparação das soluções.

Figura 24: Medidas de tensão superficial de soluções aquosas do cloreto de dodecilamônio (DAC), na ausência e presença de BTAH, realizadas após preparação da solução, a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. **a) água 2, b) água 3.**

Analisando as figuras 24a e 24b, observa-se que tanto para a água 2 quanto para a água 3, os valores de tensão superficial diminuem na presença de BTAH e são comparáveis.

A concentração micelar crítica do DAC, segundo a literatura, em água pura é $1,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, e a determinada foi comparável; portanto a concentração empregada neste trabalho, $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ está abaixo da cmc.

Segundo as medidas de condutividade e de pH o DAC comporta-se como um eletrólito e pode sofrer hidrólise. O cloreto de dodedilamônio é um surfatante que na concentração utilizada dissocia-se em água liberando o cátion $R-NH_3^+$ (reação 1) e o BTAH encontra-se na forma aniônica BTA^- (reação 2). A atração entre esses íons, pode promover a formação de um par iônico. Provavelmente, devido a esta interação ocorre a diminuição da tensão superficial, observado na figura 24, pela presença de mais “espécies moleculares” e com maior área na interface água-ar.

3.1.6) Caracterização das inclusões por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

Ensaio por microscopia eletrônica de varredura foram realizados com o objetivo de detectar as inclusões presentes no aço-carbono. Ensaio por espectroscopia por dispersão de energia, feitos em seguida, serviram para caracterizar quimicamente as referidas inclusões.

Nas figuras 25a e 25b, são apresentadas as micrografias das superfícies do aço após polimento até pasta de diamante de $1\mu m$, por elétrons retro espalhados e por elétrons secundários, respectivamente. Observam-se as marcas do polimento e a presença de inclusões. Na figura 25c é observada, uma das referidas inclusões, com sua maior dimensão, 446nm, em destaque.

Figura 25: Análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço-carbono 1005 após tratamento superficial. a) elétrons retro espalhados, b) elétrons secundários c) tamanho da inclusão de 446nm.

Na figura 26 é apresentada a análise feita por EDS da inclusão apresentada na figura 25c. Notam-se picos correspondentes ao manganês e ao enxofre, indicando tratar-se de uma inclusão de sulfeto de manganês, MnS. Na tabela 9, é apresentada a composição da região analisada, em percentagem em massa e percentagem atômica.

O teor elevado de ferro corresponde à própria fase metálica, e indica que se trata de uma inclusão com uma profundidade inferior à penetração, da ordem de 3 μm , do feixe eletrônico.

Figura 26: Análise por EDS para o aço-carbono 1005 realizada na região de inclusão representada na figura 25c.

Tabela 9: Resultados quantitativos da composição da inclusão analisada, em percentagem em massa e atômica.

Elemento	% Massa	% Atômica
S	6,42	10,66
Mn	9,25	8,96
Fe	84,33	80,37
Total	100	

As figuras 27a e 27b correspondem a micrografias da superfície do aço carbono, por elétrons retro espalhados e por elétrons secundários respectivamente, após ter sido imersa em água bidestilada contendo BTAH $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Observa-se quando se compara a superfície com a do aço apenas polido, que o BTAH está protegendo a maior parte da mesma, evidenciando as linhas de polimento. Na região de inclusões, entretanto, notam-se dimensões bem maiores nas figuras 27a e 27b quando comparadas

respectivamente com as figuras 25a e 25b. Estes resultados indicam que o BTAH não impede a corrosão do aço-carbono 1005, em meio de água bidestilada arejada, no entorno das inclusões. Resultados semelhantes foram obtidos para o aço-carbono 1008 por Santos⁽⁴⁵⁾ em meio aquoso de ácido sulfúrico e por Ribas⁽²⁴⁾ em meio aquoso contendo ácido sulfúrico e etanol.

Figura 27: Análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço-carbono 1005 após tratamento superficial e imersão em água bidestilada com BTAH $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (a) elétrons retro espalhados e (b) elétrons secundários.

3.2) Estudos com superfícies hidrojetadas e jateadas

3.2.1) Estudos de proteção contra corrosão em superfícies hidrojetadas e jateadas

Os estudos com hidrojateamento e jateamento foram realizados para verificar se é possível, através da formação de um filme com BTAH, proteger o aço da corrosão sob a ação combinada da atmosfera e da umidade, após ter sido submetido a estes processos. Após o hidrojateamento, a água, se não for retirada da superfície, irá promover a corrosão do metal. O mesmo pode

ocorrer com o aço após o jateamento com esfera de vidro, se seguido de exposição á umidade.

Placas de aço-carbono foram submetidos ao hidrojateamento e jateamento e em seguida imersos nas águas 1, 2 e 3, com e sem BTAH.

Através dos ensaios de perda de massa, descritos no item 3.1.1, se verificou que o BTAH apresentou maior eficiência inibidora do que a mistura BTAH+DAC, como mostrado na tabela 4. Devido a isso, para os ensaios de hidrojateamento e jateamento adicionou-se somente este inibidor, na concentração de $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, nos sistemas aquosos, excluindo o DAC por este diminuir a eficiência inibidora do BTAH para 50%.

A seguir, na tabela 10, são apresentados os resultados do efeito do BTAH no processo de imersão, após hidrojateamento e jateamento, nas águas 1, 2 e 3. O tempo de imersão foi de cerca de 1 minuto.

Após o **hidrojateamento** e imersão foram obtidos os seguintes resultados:

água 1: com e sem BTAH, o aço apresentou corrosão;

água 2: na ausência de BTAH o aço apresentou corrosão e na presença de BTAH o aço se mostrou protegido;

água 3: na ausência de BTAH o aço apresentou corrosão e na presença de BTAH o aço foi protegido;

Após o **jateamento** e imersão em:

água 1, 2 e 3: na presença de BTAH o aço apresentou corrosão;

água 2 e 3: na ausência de BTAH o aço não sofreu corrosão;

É importante salientar que os sistemas são naturalmente aerados.

Tabela 10: Análise visual das superfícies do aço-carbono, após tratamento superficial seguido de imersão em águas, com diversos graus de pureza, e secos ao ar, a $25\pm5^{\circ}\text{C}$.

AÇO APÓS HIDROJATEAMENTO E IMERSÃO EM ÁGUA:	
Água 1 sem BTAH	Corrosão
Água 1 com BTAH	Corrosão
Água 2 sem BTAH	Corrosão
Água 2 com BTAH	Não há corrosão
Água 3 sem BTAH	Corrosão
Água 3 com BTAH	Não há corrosão
AÇO APÓS JATEAMENTO E IMERSÃO EM ÁGUA:	
Água 1 sem BTAH	Corrosão
Água 1 com BTAH	Corrosão
Água 2 sem BTAH	Não há corrosão
Água 2 com BTAH	Corrosão
Água 3 sem BTAH	Não há corrosão
Água 3 com BTAH	Corrosão

Para os corpos de prova **hidrojateados** e imersos, nas **águas 2 e 3**, na presença de benzotriazol não há corrosão. No entanto ocorre o aparecimento de algumas manchas claras que se pode atribuir ao acúmulo de benzotriazol em determinadas regiões após evaporação do solvente.

Nos corpos de prova **jateados** após a imersão nos sistemas aquosos estudados se observou que os corpos de prova imersos na **água 1** com e sem benzotriazol e os imersos em **água 2 e 3** com benzotriazol apresentaram corrosão

Esta corrosão está relacionada com o tratamento superficial. A rugosidade aumenta a superfície de contato, favorecendo ainda mais a corrosão, dificultando a ação do inibidor. E a presença do BTAH somada à rugosidade da superfície contribuem para que a corrosão ocorra. Rodrigues⁽²³⁾ verificou que a ação do BTAH depende grandemente do tipo de tratamento superficial. No caso do aço-carbono a eficiência inibidora se eleva quando a superfície se

torna menos rugosa quando por exemplo, se substitui o lixamento até lixa 600 por um polimento até pasta de diamante de 1 μm .

A velocidade de escoamento da água sobre a superfície é um fator considerável, pois há uma grande diferença entre uma superfície lisa e uma superfície rugosa. Na superfície rugosa além da velocidade de escoamento ser menor, pode ocorrer a água estagnar nas depressões, favorecendo a corrosão em virtude da presença de oxigênio, provocando uma corrosão por aeração diferencial e pela própria presença da H_2O . Nestes pontos se acredita que a atuação do inibidor se torne menos eficiente.

3.3) Efeito da imersão em solução contendo BTAH após hidrojateamento seguida da aplicação de um “primer” de base água contendo BTAH na sua composição

No item anterior foi apresentada a importância de proteger o aço contra corrosão após ter sido submetido ao hidrojateamento. Verificou-se que as placas de aço que foram hidrojetadas e imersas nas águas 2 e 3 na presença de BTAH não apresentaram corrosão. Então, nesta etapa, será verificado, ao aplicar um “primer” de base água que contém BTAH na sua composição (na concentração de $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), sobre a placa de aço contendo um filme prévio de BTAH, se ocorre proteção contra corrosão por *flash rusting*.

As composições dos “primers” empregados foram:

“**Primer**” **A**: contendo os inibidores comerciais;

“**Primer**” **B**: com inibidor de corrosão benzotriazol ($2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sem inibidores de *flash rusting*;

“**Primer**” **C**: com inibidor de corrosão benzotriazol ($2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) com inibidores de *flash rusting*.

Na tabela 11, abaixo são apresentados os resultados obtidos. Observou-se que os corpos de prova correspondentes ao “primer” B apresentam corrosão por *flash rusting* tanto os que foram imersos na água 2 quanto os que foram imersos na água 3. A corrosão se deu por toda extensão da placa e o BTAH não atuou na proteção contra corrosão.

Tabela 11: Fotografias das placas de aço submetidas ao hidrojateamento seguida de imersão nas águas 2 e 3 com BTAH e pintura com um “primer” de base água contendo BTAH em sua composição, a $25\pm 5^{\circ}\text{C}$.

PLACAS IMERSAS EM ÁGUA 2 COM BTAH SEGUIDO DE PINTURA:		
<p>“Primer A” Não há corrosão</p>	<p>“Primer B” corrosão</p>	<p>“Primer C” Não há corrosão</p>
PLACAS IMERSAS EM ÁGUA 3 COM BTAH SEGUIDO DE PINTURA:		
<p>“Primer A” Não há corrosão</p>	<p>“Primer B” corrosão</p>	<p>“Primer C” Não há corrosão</p>

Na presença dos inibidores de *flash rusting* a corrosão não ocorre, mostrando que o BTAH não interfere na atuação destes inibidores.

Na água 3, se observou que a corrosão se deu mais intensa. Isto pode indicar que provavelmente há uma relação entre a pureza da água com a atuação do BTAH. Neste caso pode-se atribuir que as impurezas da **água 3** interferem na atuação do BTAH, favorecendo os processos corrosivos.

3.4) Estudos para formação de filmes

Foram estudadas, no item anterior, as características do filme de BTAH sobre o aço após jateamento e hidrojateamento da superfície e imersão nas águas 1, 2 e 3. E foi verificado, por análise visual, que o BTAH não forma um filme efetivo, tanto na água 2 quanto na água 3. Devido a isto se iniciou um estudo mais detalhado com o intuito de obter este filme sob condições mais controladas.

3.4.1) Formação de um filme prévio de BTAH em água

Nos ensaios seguintes foi estudado um procedimento mais favorável para a formação do filme prévio de BTAH sobre o aço-carbono. Foram empregadas somente a **água 2** por ter apresentado a maior eficiência inibidora de $(99\pm 6)\%$. Serão empregadas as concentrações $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \cdot 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ de BTAH.

Inicialmente a placa de aço foi submetida ao tratamento superficial com lixa d'água seguida de limpeza, secagem e imersão na água 2 com BTAH, figura 28.

Figura 28: Corpos de prova de aço-carbono após imersão em uma solução de água 2 com benzotriazol, a $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$.
a) $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$,
b) $1 \cdot 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$.

Nos primeiros instantes foi possível observar que o aço apresentou corrosão, por toda extensão da placa, na forma de pontos, nas duas concentrações, como apresentado na figura 28. Foi observado também que aumentando a concentração de BTAH a corrosão se apresentou mais intensa.

Assim este resultado conduziu ao procedimento sistemático desenvolvido neste item.

Após o tratamento superficial, procurou-se deixar o aço exposto ao ar por 2h. O resultado obtido foi interessante: após imersão na solução com BTAH, em dia de baixa umidade relativa do ar, o aço apresentou corrosão e, com umidade relativa do ar elevada, o aço não apresentou corrosão. Como foi notado que a umidade do ar tinha influência na formação do filme procurou-se, após o tratamento superficial, submeter o corpo de prova a uma umidade, numa câmara úmida. Foram empregados vários intervalos de tempo de exposição nesta câmara e vários intervalos de tempo de imersão na solução contendo BTAH. Nas figuras 29 a 31, são apresentadas fotografias das superfícies.

Figura 29: Corpo de prova exposto à câmara úmida por 24h e imerso, por 1h, em água bidestilada:

- a) sem BTAH;
- b) com BTAH $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$;
- c) com BTAH $1 \cdot 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$.

Figura 30: Corpo de prova exposto por 12h à câmara úmida e imerso em água bidestilada com benzotriazol $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$:

- a) durante 5 minutos;
- b) durante 10 minutos;
- c) durante 15 minutos.

Figura 31: Corpo de prova exposto por 12h à câmara úmida e imerso em água bidestilada com benzotriazol $1.10^{-1} \text{ molL}^{-1}$:
a) durante 5 minutos;
b) durante 10 minutos;
c) durante 15 minutos.

Foi observado que a formação do filme com melhores condições isto é, sem a formação de pontos de corrosão e/ou a continuidade de aspecto brilhante, ocorreu na concentração de $2,52.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, tanto variando os tempos de exposição à câmara úmida quanto os tempos de imersão.

Ao expor o corpo de prova à câmara úmida, a umidade favorece a formação de óxidos e/ou hidróxidos de ferro hidratados, diferente dos formados em baixa umidade e estes óxidos devem favorecer, a nível microscópico, na presença do benzotriazol, a formação de um filme inibidor no meio aquoso.

Conforme resultados obtidos por Rodrigues⁽²³⁾, em estudos com ferro, o BTAH inibe os processos de oxidação através da formação de um filme em meio de H_2SO_4 . Este filme foi caracterizado como sendo um complexo de BTAH com Fe(II) ⁽⁴³⁾.

3.4.2) Caracterização eletroquímica do filme de BTAH formado sobre o aço-carbono

Após a formação do filme foram realizadas medidas de polarização potencioestática anódica e catódica e determinada a resistência de polarização, em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

As curvas de polarização são apresentadas nas figuras 32a e 32b. Verificou-se que, tanto na curva anódica quanto na curva catódica, a presença do filme não provocou uma variação significativa nos valores de densidade de corrente. Isto pode indicar que embora o filme tenha sido formado, quando

imerso na solução de NaCl vem a dissolver-se, justificando a pequena variação da resistência de polarização (R_p).

Figura 32: Polarização potencioestática em aço-carbono1005 em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Com filme prévio formado em água 2 com BTAH $2,52.10^{-2}$ mol.L⁻¹, a $(25 \pm 2)^{\circ}C$. **a)** curva anódica; **b)** curva catódica.

Na tabela 12, são apresentados os valores de E_{corr} e R_p . Observa-se que o E_{corr} na presença de BTAH, nas duas concentrações, tende a valores menos negativos. No entanto os valores de R_p diminuem, indicando que a presença de BTAH pode estar acelerando os processos, ou seja, pode estar favorecendo a oxidação do ferro devido à existência, na superfície, de sítios anódicos (sem filme) e sítios catódicos (com filme). O filme prévio pode estar cobrindo apenas

parte da superfície. Tais resultados também sugerem que o filme possui baixa resistência, ou baixa aderência sobre o metal e/ou ainda alta porosidade, quando ocorre imersão em meio de NaCl sem BTAH.

Tabela 12: Medidas de E_{corr} , em mV vs ECS, e resistência de polarização (R_p), em ohm.cm^2 , para o aço-carbono 1005. Na ausência e presença de um filme prévio, formado em água 2 contendo BTAH. Meio: NaCl 0,1 mol.L^{-1}

Aço-carbono	Sem BTAH	Com BTAH $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Com BTAH $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
E_{corr}/mV	-694 ± 2	-674 ± 7	-661 ± 6
$R_p/\text{ohm.cm}^2$	863 ± 11	574 ± 36	579 ± 120

3.5) Efeito da Adição de BTAH e da mistura BTAH+DAC ao “primer” de base água

Nesta etapa o objetivo foi verificar a proteção contra corrosão, após aplicação de um “primer”, de base água na ausência e presença dos inibidores comerciais, fosfato de zinco, metaborato de bário, benzoato de amônio e nitrito de sódio, e do inibidor BTAH e da mistura BTAH+DAC, empregados neste trabalho.

Os inibidores comerciais são divididos em duas classes:

1) Inibidores de *flash rusting* (FR) que são o benzoato de amônio e o nitrito de sódio;

2) Inibidores de *long term* (que atuam ao longo da vida útil da tinta) que são o fosfato de zinco e o metaborato de bário.

3.5.1) Ensaios iniciais de verificação do *flash rusting*

Foram preparados “primers” de base água, variando a sua composição em relação aos inibidores de *flash rusting*, *long term*, BTAH e BTAH+DAC. Os “primers” foram aplicados sobre aço-carbono e em seguida se verificou a possível ocorrência da corrosão instantânea, isto é, o *flash rusting*. Este

procedimento foi realizado na Sherwim Williams. As composições dos “primers” estudados são apresentadas na tabela 13.

Tabela 13: Composição dos “primers” estudados

“PRIMER”	INIBIDORES DE CORROSÃO					
	“LONG TERM”		“FLASH RUSTING”			
	Fosfato De zinco	Metaborato de bário	Nitrito de sódio	Benzoato de amônio	BTAH	DAC
A	X	X	X	X	---	---
B	---	---	X	X	X	---
C	---	---	X	X	X	X
D	X	X	X	X	X	---
E	X	X	X	---	X	---
F	---	---	---	---	---	---
G	X	X	---	---	---	---
H	---	---	---	---	X	---
I	---	---	---	---	X	X

X: presença do inibidor

---: ausência do inibidor

Esta análise inicial foi de ordem qualitativa para verificar a possibilidade e a viabilidade do uso do BTAH e da mistura BTAH+DAC. Na figura 33, são apresentados os resultados, por fotografia das superfícies, das nove composições de “primers” aplicados à superfície do aço após o tempo de secagem.

Figura 33: Fotografias das composições estudadas aplicadas ao aço.

Foi possível verificar que apenas os aços pintados com os “**primers**” **A** ao **E** não sofreram corrosão instantaneamente. Não há corrosão nas placas pintadas com os “primers” que contêm os inibidores de *flash rusting*. Observa-se que com os primers que contêm BTAH e BTAH+DAC, na sua composição, não se observou corrosão na ausência dos inibidores de *long term*, desde que na presença dos inibidores de *flash rusting*. O BTAH substituiu o benzoato de amônio como um dos constituintes nos inibidores de *flash rusting*, “primer” E.

3.5.2) Ensaios de corrosão de *long term*

a) Caracterização eletroquímica das superfícies de aço-carbono 1005 após aplicação de diferentes “primers”

A caracterização eletroquímica das interfases foi realizada empregando as seguintes técnicas: medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo, polarização potenciodinâmica anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Estas medidas foram realizadas com as composições dos “primers” de **A** a **E**, isto é, aqueles que não apresentaram corrosão nos ensaios preliminares descritos no item 3.5.1. É importante comentar que as primeiras medidas eletroquímicas realizadas com aço-carbono com revestimento, (“**primers**” **A**, **B** e **C**), foram realizadas a vários intervalos de tempo (2, 24 e 48 horas). Estes intervalos foram preestabelecidos com o intuito de determinar o tempo mínimo necessário para se obter uma resposta mensurável sem que ocorresse degradação significativa da interfase metal/revestimento. Verificou-se que com o tempo de 2 horas se obteve uma resposta mensurável, assim para os “**primers**” **D** e **E**, os ensaios foram realizados apenas após 2 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ e os materiais comparados.

Neste trabalho os estudos por EIE serão limitados a uma análise qualitativa dos resultados experimentais, comparando, com o emprego de diagramas de Nyquist, as diferentes interfases estudadas.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), correspondentes ao revestimento aplicado sobre o aço-carbono previamente submetido ao jateamento são apresentados na tabela 14.

Nota-se que no “primer” A o valor inicial é muito próximo ao do aço sem revestimento. No entanto ao longo do tempo, o revestimento se torna mais efetivo. Isto pode ser notado pelos valores de E_{corr} que tendem a valores mais significativamente positivos, mostrando que neste revestimento os inibidores atuam a partir do contato com o eletrólito. Possivelmente pode ocorrer a formação de um complexo ou uma barreira física protetora ou ainda um filme passivante que com o tempo aumentam a ação protetora.

Nos “primers” B e C o E_{corr} , evolui para valores mais negativos. No entanto, o “primer” B manteve o E_{corr} dentro de um intervalo de (273 ± 13) mV vs ECS, ao contrário, se observou, no “primer” C, que após 48h, de imersão, há um aumento significativo no E_{corr} no sentido de potenciais mais negativos sugerindo que a mistura BTAH+DAC pode estar catalisando o processo de corrosão.

Tabela 14: Medidas de potencial de corrosão (E_{corr}), em mV vs ECS, para “primers” de base água, sobre aço-carbono 1005. Jateamento empregado como tratamento superficial. Meio: NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Aço-carbono	Sem “primer”	Com “Primer” A	Com “Primer” B	Com “Primer” C
E_{corr}/mV				
2h	-726 ± 2	$(-6 \pm 1) \cdot 10^2$	-246 ± 15	-266 ± 14
24h		-198 ± 36	-257 ± 15	-272 ± 22
48h		-171 ± 31	-297 ± 10	$(-5 \pm 1) \cdot 10^2$

Na tabela 15, são apresentados os valores de E_{corr} para os “primers” D e E, após duas horas de imersão. O “primer” D apresentou o potencial de corrosão menos negativo, sugerindo que, neste caso, o BTAH está contribuindo para a elevação do potencial. Comportamento semelhante foi observado no “primer” E, onde novamente apresentou valores mais positivos

do E_{corr} , em comparação ao “primer” A, contribuindo com a observação feita para o “primer” D.

Tabela 15: Medidas de potencial de corrosão (E_{corr}), em mV vs ECS, para “primers” de base água sobre aço-carbono 1005. Jateamento empregado como tratamento superficial. Meio: NaCl 0,1 mol.L⁻¹, a (20±2) °C. Tempo de imersão de 2 horas.

Aço-Carbono	Sem “primer”	Com “Primer” D	Com “Primer” E
E_{corr}/mV 2h	-726±2	-73±2	-130±2

São apresentadas, na figura 34, as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço-carbono submetido ao jateamento seguida da aplicação do “primer”, e na tabela 13 os respectivos valores de densidade de corrente.

Figura 34: Curva de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1005 sem e com revestimento. Jateamento empregado como tratamento superficial. Meio: NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a $(20 \pm 2^\circ)\text{C}$. v.v. = 1 mVs^{-1} . **a)** sem revestimento; **b)** “Primer” A; **c)** “Primer” B, **d)** “Primer” C.

Pode ser observado, com mais clareza, na tabela 16, que o “primer” A apresentou a menor densidade de corrente, sendo seis ordens de grandeza menor, que o aço sem revestimento e três ordens de grandeza menor que os “primers” B e C.

Tabela 16: Densidades de corrente (j), em A.cm^{-2} , obtidas a partir de medidas de polarização potenciodinâmica anódica, $v.v.= 1 \text{ mVs}^{-1}$, para diferentes valores de potencial aplicado (E_{apl}), em mV vs ECS. Com jateamento empregado como tratamento superficial. Em meio de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a $(20 \pm 2^\circ)\text{C}$.

	Sem “primer”		
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/\text{A.cm}^{-2}$			
1h	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(5,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
	”Primer” A		
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/\text{A.cm}^{-2}$			
2h	$(0,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$	$(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$	$(0,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$
24h	$(0,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$	$(0,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$
48h	$(2 \pm 2) \cdot 10^{-9}$	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$	$(1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$
	”Primer” B		
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/\text{A.cm}^{-2}$			
2h	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
24h	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(3,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
48h	$(3,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
	”Primer” C		
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/\text{A.cm}^{-2}$			
2h	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
24h	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
48h	$(43 \pm 25) \cdot 10^{-6}$	$(59 \pm 35) \cdot 10^{-6}$	$(66 \pm 38) \cdot 10^{-6}$

É importante notar que a ação inibidora do BTAH e da mistura BTAH+DAC quando adicionados à tinta correspondem à mesma que a observada no aço sem revestimento imerso no meio eletrolítico contendo BTAH.

A adição de BTAH (“primer” B) e a mistura BTAH+DAC (“primer” C) atuam, com uma eficiência inibidora inferior a do “primer” A, no entanto as densidades de corrente são três ordens de grandeza menores quando comparadas às obtidas com o aço sem revestimento. As eficiências (θ), ($\theta = \frac{j_{\text{aço sem primer}} - j_{\text{aço com primer}}}{j_{\text{aço sem primer}}}$), chegam para os “primers” B e C, contendo BTAH, a 99%. Valores estes próximos aos já obtidos, neste laboratório, para o aço-carbono e para o ferro sem revestimento em meio de ácido sulfúrico^(23, 24, 43, 45). Isto sugere que a atuação do BTAH ocorre após este inibidor retirar o “primer” da superfície, ou seja, a sua incompatibilidade com o “primer” faz com que o inibidor inicialmente se separe da tinta e posteriormente atue na superfície do metal como se o revestimento não estivesse presente.

Comparando os valores de densidade de corrente para a superfície sem revestimento e com os “primers” B e C se observa uma redução no valor da densidade de corrente em apenas três ordens de grandeza enquanto o “primer” A reduz o valor de j para $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$, isto é seis ordens de grandeza em relação ao sem revestimento. Tais resultados sugerem que o BTAH, presente no “primer” difunde para a superfície do metal, se adsorve e forma um complexo com o ferro mas impede a “ancoragem” da tinta. É importante lembrar que durante a preparação dos “primers” com o BTAH e com a mistura BTAH+DAC se observou que estes formaram uma nova fase, se desagregando da tinta, não participando da emulsão já existente. A pintura foi feita após agitação dos “primers” contendo estes inibidores.

Para o “primer” D (“primer” que contém além de todos os inibidores comerciais contém o BTAH), a densidade de corrente aumenta de uma ordem de grandeza, quando comparada ao “primer” A, passando de $10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$ para $10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$, figura 35a e tabela 17. Porém a medida que o potencial vai para valores mais positivos a corrente tende a cair mais uma ordem de grandeza. O aumento de densidade de corrente na presença deste inibidor parece estar relacionado com o sugerido anteriormente, sobre a incompatibilidade de BTAH com este tipo de “primer”. E também isto indica que o BTAH interfere na ação dos inibidores comerciais.

Figura 35: Curva de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1005 com revestimento. Jateamento empregado como tratamento superficial. Meio: NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a $(20 \pm 2^\circ)\text{C}$. v.v. = 1 mVs^{-1} . **a)** “Primer” D, **b)** “Primer” E.

O mesmo pode ser observado no “primer” E (onde se retirou o inibidor benzoato de amônio e se adicionou o BTAH) figura 35b e tabela 17. Embora se tenha observado novamente um aumento na corrente de uma ordem de grandeza em comparação ao “primer” A, nos potenciais iniciais, a substituição do benzoato pelo BTAH não promoveu a corrosão por *flash rusting*. Como neste “primer”, os inibidores deste tipo de corrosão são o nitrito de sódio e o benzoato de amônio pode-se concluir que o BTAH substitui o benzoato de amônio nesta finalidade.

Tabela 17: Densidades de corrente (j), em A.cm^{-2} , obtidas a partir de medidas de polarização potenciodinâmica anódica, $v.v.= 1 \text{ mVs}^{-1}$, para diferentes valores de potencial aplicado (E_{apl}), em mV vs ECS. Com jateamento empregado como tratamento superficial. Em meio de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a $(20 \pm 2^\circ)\text{C}$. Tempo de imersão de 2 horas.

	Sem “primer”		
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/\text{A.cm}^{-2}$			
2h	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(5,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
	“Primer” D		
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/\text{A.cm}^{-2}$			
2h	---	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-8}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-8}$
	“Primer” E		
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/\text{A.cm}^{-2}$			
2h	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-8}$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-8}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-8}$

As densidades de corrente dos “primers” D e E, são comparáveis, tabela 16, mostrando que a substituição do benzoato pelo BTAH altera o desempenho do revestimento em relação à corrosão por *long term*. Isto pode ser notado comparando os “primers” A ao E.

Serão apresentadas a seguir as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço-carbono “submetido previamente” ao jateamento, seguido de pintura, em meio de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e no E_{corr} .

Os resultados de impedância para o aço sem revestimento são apresentados na figura 36. Observa-se um arco capacitivo imperfeito e um arco indutivo na região de mais baixa frequência estudada onde o valor da componente real chega a ordem de $10^2 \Omega.\text{cm}^2$, indicando a baixa resistência à corrosão do aço.

Figura 36: Diagrama de Nyquist para o aço-carbono 1005 sem revestimento em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a (20±2)°C.

Para o “primer” A, figura 37, é apresentado o diagrama de Nyquist em três intervalos de tempo: 2h, 24h e 48h. Para $\Delta t=2$ horas observam-se valores de ordem de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nas componentes real e imaginária, no limite da mais baixa frequência estudada, 1mHz. A componente imaginária é cerca de $6,65 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ enquanto que a real $3,60 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Após 24h e 48h de imersão, se observa o fechamento do arco no mesmo limite de mais baixa frequência estudada, com valores menores, das componentes imaginária e real, que decrescem com o aumento do tempo de imersão. Estes resultados indicam que houve uma diminuição nas propriedades protetoras do revestimento ao longo do tempo de imersão, provocada pela entrada do eletrólito, através das imperfeições do revestimento chegando até a superfície metálica e diminuindo sua resistência à corrosão.

Figura 37: Diagrama de Nyquist para o “**Primer**” A, sobre aço-carbono 1005, em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a (20±2)°C.

O diagrama de Nyquist para o “primer” B é apresentado na figura 38. No tempo inicial o diagrama se apresenta mais complexo do que o observado com o “primer” A: nota-se a presença de um semi arco seguido de um segundo arco que não fecha, observado na região de baixas frequências; além disso a resistência do sistema diminui significativamente ($Z_{\text{real}}=3,75 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sem BTAH e $Z_{\text{real}}=6,67 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ com BTAH), indicando que a presença do BTAH na tinta retirou o efeito desta.

Comparando com o aço sem revestimento, o BTAH promove melhora nas características protetoras da interfase. O BTAH pode estar promovendo a formação de um complexo com os íons ferro que pode atuar como uma barreira física. Após 24h e 48h os valores das componentes real e imaginária caem de maneira semelhante ao observado com o “primer” A. Nota-se que o BTAH promove uma ação inibidora quando comparado ao aço sem revestimento, mas ao longo do tempo sua atuação é menos efetiva. A comparação dos valores de Z_{real} para o aço sem revestimento e o “primer” B, no limite de mais baixa frequência estudada ($4,0 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $6,67 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente) confirma os resultados voltamétricos da ação inibidora somente do BTAH, como se ele estivesse em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, sem a tinta.

Figura 38: Diagrama de Nyquist para o “**Primer**” B, sobre aço-carbono 1005, em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a (20±2)°C.

No “primer” C (com inibidores de *long term* substituídos pela mistura BTAH+DAC) apresentado na figura 39, o diagrama de Nyquist apresenta comportamento semelhante ao “primer” B. Novamente se observou um semi arco seguido de um segundo arco que não fecha, sugerindo um mecanismo semelhante ao do “primer” B, ou seja, a presença do BTAH tem o efeito de alterar a interfase levando a um comportamento característico.

Figura 39: Diagrama de Nyquist para o “**Primer**” C, sobre aço-carbono 1005, em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a (20±2)°C.

Na figura 40 é apresentado o diagrama de Nyquist para o “primer” D (trata-se do “primer” A acrescentando-se BTAH). Realizou-se somente a medida no tempo inicial, de 2 horas, para efeito de comparação com o “primer” A, apresentado na figura 37. O comportamento observado é semelhante aos dos “primers” B e C. A presença do BTAH provocou uma queda nas componentes imaginária e real de quatro ordens de grandeza em comparação ao “primer” A, passando de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente, ou seja, o BTAH diminui o comportamento protetor mesmo do “primer” A. Isto sugere que este inibidor não é indicado para este tipo de “primer”.

Figura 40: Diagrama de Nyquist para o “**Primer**” D, sobre aço-carbono 1005, em meio de NaCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Na figura 41 é apresentado o diagrama de Nyquist para o “primer” E. (“primer” onde o inibidor benzoato de amônio foi substituindo pelo BTAH). O resultado observado é semelhante ao da figura 40, com uma diminuição de quatro ordens de grandeza nos valores das componentes real e imaginária de impedância em relação ao “primer” A, indo de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Figura 41: Diagrama de Nyquist para o “**Primer**” E, sobre aço-carbono 1005, em meio de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Na tabela 18 são apresentados os valores médios da componente real (Z_{real}) da impedância no limite de baixas frequências, a 0,01 Hz.

Observa-se que em comparação ao “primer” A, os “primers” B e C diminuem cinco ordens de grandeza e os “primers” D e E quatro ordens de grandeza. Comparando com o aço sem “primer” o Z_{real} aumenta na seguinte ordem:

$$\text{“primers” B e C} < \text{“primers” D e E} < \text{“primer” A}$$

Isto mostra, como já mencionado, que a adição de BTAH ao “primer” em qualquer das condições estudadas não melhora a tinta.

Tabela 18: Valores médios da componente real de impedância (Z_{real}), em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, no limite de mais baixa frequência estudada (0,01 Hz) para o aço-carbono 1005. Submetido ao jateamento, como tratamento superficial. Sem e com revestimento.

Aço-carbono	Sem “primer”	Com “Primer” A	Com “Primer” B	Com “Primer” C
$Z_{\text{real}}/\Omega \cdot \text{cm}^2$				
2h	$(5,1 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(8 \pm 5) \cdot 10^9$	$(4 \pm 1) \cdot 10^4$	$(5 \pm 1) \cdot 10^4$
24h		$(7 \pm 7) \cdot 10^8$	$(3 \pm 1) \cdot 10^4$	$(3 \pm 1) \cdot 10^4$
48h		$(6 \pm 2) \cdot 10^8$	$(2 \pm 1) \cdot 10^4$	$(5 \pm 1) \cdot 10^3$
Aço-carbono	Com “Primer” D	Com “Primer” E		
$Z_{\text{real}}/\Omega \cdot \text{cm}^2$				
2h	$(4 \pm 1) \cdot 10^5$	$(8 \pm 2) \cdot 10^5$		

Na tabela 19 são apresentados os valores de capacitância para região de alta frequência de 10kHz. Verifica-se que para todos os “primers”, no tempo de 2 horas, os valores são comparáveis. No entanto para os “primers” B e C, no tempo de 24 e 48 horas os valores de capacitância aumentam. Isto mostra que há um aumento de carga na interfase metal/revestimento, concordando com a afirmação de que o BTAH vai para a superfície do metal além de formar complexo com o ferro, permite a chegada do eletrólito retirando a ação de barreira do “primer”.

Tabela 19: Valores médios da capacitância (C), em F.cm², no limite de alta frequência (10kHz). Para o aço-carbono 1005 submetido ao jateamento, como tratamento superficial. Sem e com revestimento.

Aço-carbono	Sem “primer”	Com “Primer” A	Com “Primer” B	Com “Primer” C
C/F.cm²				
2h	$(5\pm5).10^{-5}$	$(2\pm6).10^{-10}$	$(1,8\pm0,3).10^{-10}$	$(5\pm2).10^{-9}$
24h		$(2,4\pm0,3).10^{-10}$	$(2,3\pm0,2).10^{-8}$	$(2\pm2).10^{-8}$
48h		$(4\pm5).10^{-10}$	$(4\pm10).10^{-8}$	$(1\pm3).10^{-7}$
Aço-carbono	Com “Primer” D	Com “Primer” E		
C/F.cm²				
2h	$(6\pm3).10^{-10}$	$(5\pm1).10^{-10}$		

b) Caracterização eletroquímica da superfície de aço-carbono 1005 contendo filme prévio de BTAH e o “primer” A

Nestes ensaios eletroquímicos com revestimento, se procurou verificar, também, o efeito de um filme prévio de BTAH na ação protetora do “primer” A sobre o aço. Foi comparada a influência deste filme com relação ao desempenho do revestimento e com a variação do tratamento superficial.

Foram empregados dois tipos de tratamento superficial: por jateamento e por lixamento com lixas de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente.

O filme prévio foi formado da seguinte forma: após o tratamento superficial as placas de aço foram submetidas à câmara úmida por 12 horas e em seguida imersa na água 2, por 15 minutos, contendo BTAH na concentração $2,52.10^{-2}$ mol.L⁻¹.

A formação do filme prévio de BTAH sobre a superfície do aço submetida ao jateamento não foi observada. Como apresentado na figura 42, o aço apresenta corrosão nas duas concentrações de BTAH empregada ($2,52.10^{-2}$ mol.L⁻¹ e 1.10^{-1} mol.L⁻¹).

Figura 42: Placa de aço-carbono submetida ao jateamento e imersa em água 2 com BTAH. a) $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e b) $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Estes resultados mostram, mais uma vez, que a ação inibidora do BTAH diminui com o aumento da rugosidade da superfície

Na tabela 20 são apresentados os valores de potencial de corrosão correspondentes ao revestimento aplicado sobre o aço-carbono submetido ao tratamento superficial empregando lixas de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente. O revestimento foi aplicado na ausência e presença do filme prévio de BTAH.

Nota-se que a presença do revestimento leva o E_{corr} para valores mais positivos. Na presença do filme prévio e com revestimento o valor de E_{corr} foi o mais positivo ou melhor, menos negativo na escala do ECS

Tabela 20: Medidas de potencial de corrosão (E_{corr}), em mV vs ECS, para “primers” A. Tratamento superficial empregando lixa de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente. Meio: NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Aço-carbono	Sem “primer” A e sem filme prévio	Com “primer” A e sem filme prévio	Com “primer” A e com filme prévio
$E_{\text{corr}}/\text{mV}$ 2h	-757 ± 5	-338 ± 3	-240 ± 1

São apresentadas, na figura 43 e na tabela 21, as medidas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço-carbono submetido ao tratamento superficial empregando lixa de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente e

nas três situações: sem revestimento, sem filme prévio e com revestimento e com filme prévio e com revestimento.

Figura 43: Curva de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1005. Tratamento superficial empregando lixa de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente. Meio: NaCl 0,1 mol.L⁻¹, a (20±2°)C. v.v. = 1 mVs⁻¹.
a) sem filme prévio e sem revestimento,
b) sem filme prévio e com revestimento,
c) com filme prévio e com revestimento.

Na tabela 21, são apresentados os valores de densidade de corrente para o aço-carbono 1005 sem revestimento, sem filme prévio e com revestimento e com filme prévio e com revestimento, para três valores distintos de potencial.

Tabela 21: Densidades de corrente (j), em $A.cm^{-2}$, obtidas a partir de medidas de polarização potenciodinâmica anódica, $v.v.= 1 \text{ mVs}^{-1}$, para diferentes valores de potencial aplicado (E_{apl}), em mV vs ECS. Tratamento superficial empregando lixa de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente. Em meio de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a $(20 \pm 2^\circ)C$. Tempo de imersão de 2 horas.

Sem “primer” A e sem filme prévio			
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/A.cm^{-2}$ 2h	$(3,7 \pm 0,1).10^{-3}$	$(4,5 \pm 0,1).10^{-3}$	$(5,1 \pm 0,1).10^{-3}$
Com “primer” A e sem filme prévio			
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/A.cm^{-2}$ 2h	$(3 \pm 3).10^{-11}$	$(1,0 \pm 0,9).10^{-9}$	$(1,3 \pm 1,1).10^{-9}$
Com “primer” A e com filme prévio			
E_{apl}/mV	-100	0	100
$j/A.cm^{-2}$ 2h	$(7 \pm 1).10^{-10}$	$(2 \pm 1).10^{-9}$	$(4 \pm 2).10^{-9}$

Observa-se que a presença do filme prévio de BTAH mantém os valores de densidade de corrente da mesma ordem de grandeza dos observados apenas com o “primer”, sem o filme. É importante notar, portanto, o progresso alcançado entre a adição de BTAH à tinta e a colocação de BTAH como um filme prévio. Nota-se, também, comparando os valores de j das tabelas 16 e 21 que o “primer” A apresenta melhor desempenho quando o tratamento superficial é feito por jateamento; para duas horas de imersão: o valor de j , neste caso (tabela 16) é cinco a dez vezes menor do que o observado com lixas sucessivas (tabela 21).

A seguir serão apresentadas as medidas de EIE correspondentes ao revestimento aplicado sobre o aço-carbono submetido ao tratamento superficial empregando lixas de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente. O revestimento foi aplicado na ausência e presença de um filme prévio de BTAH.

Os estudos de EIE foram feitos em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a (20±2)°C e após 2 horas de imersão da amostra nesta solução

Nota-se, na figura 44, que em comparação ao aço jateado, figura 36, há um aumento de uma ordem de grandeza na componente real da impedância observada no valor de mais baixa frequência, mostrando que quanto maior a rugosidade da superfície mais ativa ela será.

Figura 44: Diagrama de Nyquist para o aço-carbono 1005 com tratamento superficial até lixa 600. **Sem filme prévio e sem revestimento**, em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a (20±2)°C.

Ao aplicar o revestimento sobre o aço-carbono os valores da componente real da impedância nos valores de mais baixa frequência, aumentam para cerca de 10⁸Ω.cm², figura 45.

Figura 45: Diagrama de Nyquist para o aço-carbono com tratamento superficial até lixa 600. **Sem filme prévio e com revestimento**, em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a (20±2)°C.

Na presença de um filme prévio de BTAH, figura 46, os valores da componente real, no limite de mais baixa freqüência, são comparáveis com a do aço com revestimento na ausência do filme, figura 45.

As componentes imaginária e real, na região de mais baixa freqüência, são da mesma ordem de grandeza na ausência e presença de um filme prévio. É importante notar que não se observam características de processos de transferência de massa na região de mais baixa freqüência, como observado com os “primers” B, C, D e E, figuras 38 a 41. Estes resultados mostram que o BTAH atua melhor na forma de um filme prévio do que misturado à tinta.

É importante salientar que o diagrama de impedância com filme prévio se mostra mais reprodutível sugerindo melhores características superficiais. Na tabela 23 são apresentados os valores de capacitância (C) para um valor de alta freqüência (10kHz) para as três superfícies estudadas.

Figura 46: Diagrama de Nyquist para o aço-carbono com tratamento superficial até lixa 600. **Com filme prévio e com revestimento**, em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a (20±2)°C.

Na tabela 22, são apresentados os valores da componente real de impedância $Z_{real}/O.cm^2$ no limite de mais baixa frequência estudada (0,01 Hz). Com tratamento superficial empregando lixa de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente. Nota-se tanto na ausência e na presença do filme prévio de BTAH os valores são comparáveis, dentro da precisão experimental.

Tabela 22: Valores médios da componente real de impedância (Z_{real}), em $O.cm^2$, no limite de mais baixa frequência estudada (0,01 Hz) para o aço-carbono 1005. Submetido ao tratamento superficial empregando lixa de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente. Sem e com revestimento.

Aço-carbono	Sem “primer” A e sem filme prévio	Com “primer” A e sem filme prévio	Com “primer” A e com filme prévio
$Z_{real}/O.cm^2$			
2h	$(10\pm2).10^3$	$(2,9\pm0,2).10^8$	$(2\pm1).10^8$

Na tabela 23, são apresentado os valores da capacitância na região de alta frequência 10 kHz. Nota-se que os valores de capacitância são da mesma ordem de grandeza, mostrando que não há um aumento de carga na interfase.

Tabela 23: Valores médios da capacitância (C), em F.cm², no limite de alta frequência (10kHz). Para o aço-carbono 1005 submetido ao tratamento superficial empregando lixa de grana 220, 320, 400 e 600 sucessivamente. Sem e com revestimento.

Aço-carbono	Sem “primer” A e sem filme prévio	Com “primer” A e sem filme prévio	Com “primer” A e com filme prévio
C/F.cm² 2h	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$(3,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-10}$

Observa-se uma diminuição de cinco ordens de grandeza no valor da capacitância quando se aplica o “primer”. A presença do filme prévio de BTAH não modifica os valores de capacitância, dentro da precisão experimental quando se comparam os resultados com “primer” sem e com filme prévio. Tais resultados sugerem que o filme prévio não modifica as propriedades de barreira do “primer”.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

4) Conclusões

4.1) Efeito Inibidor do BTAH e da mistura BTAH+DAC para o aço-carbono imerso em água com diversos graus de pureza

- O melhor desempenho do BTAH como inibidor para o aço-carbono 1005 é em água bidestilada em que a eficiência é praticamente de 100%.
- A adição de DAC às soluções contendo BTAH leva a uma eficiência inibidora de 50%, em todas as amostras de água.
- Em todos os meios estudados a adição de BTAH ou da mistura BTAH+DAC eleva o potencial de corrosão da ordem de 250 mV indicando comportamento de inibidor anódico.
- A eficiência inibidora está diretamente relacionada com a pureza da água, ou seja, íons e/ou compostos orgânicos dissolvidos na água modificam a ação do BTAH e da mistura BTAH+DAC.
- O BTAH não impede a corrosão do aço-carbono no entorno das inclusões constituídas por sulfeto de manganês (MnS).
- O BTAH quando em presença de água contendo DAC contribui para uma maior redução da tensão superficial água-ar.

4.2) Estudos de proteção contra corrosão em superfícies hidrojetadas e jateadas

- A imersão de amostras de aço-carbono em água contendo BTAH favorece os processos de corrosão atmosférica as superfícies previamente jateada.
- As amostras de aço-carbono jateadas são protegidas da corrosão atmosférica se previamente imersas em água bidestilada.

4.3) Efeito da Adição de BTAH e da mistura BTAH+DAC ao “primer” de base água

- A presença de BTAH na composição do “primer” de base água não promove a proteção contra corrosão por *flash rusting*, na ausência de nitrito de sódio e benzoato de amônio
- O BTAH não interfere na atuação dos inibidores de *flash rusting*;
- O BTAH substitui o benzoato de amônio como um dos constituintes nos inibidores de *flash rusting*;

- O BTAH e a mistura BTAH+DAC não substituem os inibidores de *long term*.
- A ação inibidora do benzotriazol ou da mistura BTAH+DAC é comparável à observada quando o aço-carbono, sem revestimento, é imerso no eletrólito contendo o inibidor.

4.4) Formação de um filme prévio de BTAH em água

- O BTAH promove a formação de um filme prévio sobre o aço-carbono quando este é exposto a uma umidade relativa e em seguida imerso em água bidestilada contendo BTAH.
- O filme prévio formado possui baixa resistência à corrosão em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ sem BTAH.

4.5) efeito de um filme prévio de BTAH sobre a ação inibidora do “primer” comercial

- Ensaios voltamétricos e por espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a presença de um filme prévio formado a partir da imersão do aço-carbono em água bidestilada contendo BTAH não modifica as características protetoras do “primer” comercial.
- Os resultados obtidos neste trabalho apontam para a viabilidade de filmes prévios contendo BTAH atuarem elevando a eficiência protetora de “primers” acrílicos de base água. Neste sentido, em estudos futuros a ação do BTAH pode ser intensificada pela presença de outras moléculas ou íons que exerçam sinergismo na sua ação inibidora. A descoberta de filmes prévios com estas características poderá contribuir para a exclusão nestes “primers” de aditivos inibidores tóxicos.

CAPÍTULO 5 - BIBLIOGRAFIA

5) Bibliografia

- 1) CHIAVERINI, Vicente. **Aços Carbono e Aços Liga: Características Gerais, Tratamentos térmicos, Principais Tipos**. Publicação da Associação Brasileira de Metais. São Paulo-SP, 1999.
- 2) PANOSSIAN, Zebhour. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. Vol. I; 1ª Ed.. Publicação Instituto de Pesquisas Tecnológicas(IPT). pg. 106, 110. São Paulo – SP, 1993.
- 3) CHIAVERINI, Vicente.. **Aços e Ferros Fundidos: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos**. 6º ed. São Paulo-SP, 1999.
- 4) PANOSSIAN, Zebhour. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. Vol. II; 1ª Ed.. Publicação Instituto de Pesquisas Tecnológicas(IPT). pg. 286. São Paulo – SP, 1993.
- 5) RIBBE, Alberto Paulo.; BRADASCHIA, Clovis. **Corrosão e Tratamentos Superficiais dos Metais**. Ed. Associação Brasileira de Metais. São Paulo-SP, 1971.
- 6) RODRIGUES, João Manoel Ventura.. **Hidrojateamento: Eficiência técnica e grande risco aliados à segurança máxima**. 6º Conferência Sobre Tecnologia de Materiais. 22º Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador-Bahia, 19 a 21 Agosto, 2002.
- 7) TROTTER, Luis Eugenio Ortega.. **O. Hidrodecapagem: Preparo de Superfície com Ultra Alta Pressão**. 6º Conferência Sobre Tecnologia de Materiais. 22º Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador-Bahia, 19 a 21 Agosto, 2002.
- 8) GENTIL, Vicente.. **Corrosão**. Ed. LTC. 3ª edição. pg. 232. Rio de Janeiro-RJ, 1996.
- 9) TAN, Y. J.; BAILEY, S., KINSELLA, B.. **An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIE)**. Corrosion Science, Vol. 38 nº. 9, p. 1545-1561. Australia, September 1996
- 10) TO, X. H.; PEBERE, N.; PELAPRAT, N.; BOUTEVIN, B.; HERVAUD, Y.. **A corrosion-protective film filmed on a carbon steel by an organic phosphonate**. Corrosion Science. Vol. 39, nº 10-11, p. 1925-1934. May, 1997.

- 11) RODRIGUES, Paulo. Rogério. Pinto.. **Ação do benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço inoxidável 304 em meio de H₂SO₄ 2 M empregando como solventes água e mistura água-etanol.** Dissertação de Mestrado em Química (Físico-Química)) - Universidade de São Paulo, 1993
- 12) SASTRI, V. D.; **Corrosion Inhibitors: Principles and Application.** John Wiley & Sons Ltd. pg. 33, 871. England, 2001.
- 13) ARANHA, Hernani. **O Benzotriazol (BTAH) como Inibidor de Corrosão do Aço Inoxidável Tipo 304 imersos em banhos de decapagem ácidos.** Dissertação de Mestrado; IQ USP. São Paulo – SP, 1994
- 14) CHRSTENSEN, Herbert E.. **Toxic substances list.** pg. 154. 1972.
- 15) COSTA, Sílvia Lucia Feitosa Affonso da L. F. A da. **Ação do inibidor benzotriazol (BTAH) na corrosão do cobre por íons Fe(III) em meios de H₂SO₄.** Dissertação de Mestrado em Química - Universidade de São Paulo, 1987.
- 16) COSTA, Sílvia Lucia Feitosa Affonso da; AGOSTINHO, Sílvia Maria Leite. **Electrochemical behavior of copper in deareted 1 M HCl solutions in the absence and presence of Fe (III) and benzotriazole (BTAH).** Journal of Electroanalytical Chemistry, Inglaterra, v. 284, p. 173-183, 1990.
- 17) COSTA, S L F A; AGOSTINHO, Sílvia Maria Leite. **Electrochemical behavior of copper in 0.5 M H₂SO₄ solution in the absence and presence of Fe(III) and benzotriazole (BTAH).** Corrosion, v. 45, n. 6, p. 472.1989.
- 18) COSTA, Sílvia Lúcia F A da; AGOSTINHO, Sílvia Maria Leite; CHAGAS, Helio Cardoso; RUBIM, Joel C. **Inhibiting action of benzotriazole on copper corrosion in deaerated sulfuric acid containing ferric ions by rotating disk electrode. fluorescence and Raman Spectroscopies.** Corrosion, v. 43, n. 3, p. 149.1987.
- 19) COSTA, S L F A; AGOSTINHO, Sílvia Maria Leite; RUBIM, Joel C. **Spectroe & Ectrochemical Study Of The Corrosion Of A Copper Electrode In Deaerated 1.0 M HCl Solution Containing Fe(III).Effect Of The Corrosion. Inhibitor Benzotriazole (BTAH).** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 295, p. 203-214, 1987.

- 20) COSTA, Sílvia Lúcia F A da. **Eletrodissolução do cobre e de ligas Cu-Zn em meios de HCl 1,0 M e H₂SO₄ 0,5 M. Efeito do inibidor benzotriazol.** Tese de Doutorado em Química (Físico-Química)) - Universidade de São Paulo, 1991.
- 21) COSTA, Silvia Lucia Feitosa Affonso da; NOBE, Ken; AGOSTINHO, Silvia Maria Leite. **Rotating ring - disk electrode studies of Cu and Cu - Zn alloy electrodisolution in 1M HCl. Effect of benzotriazole (BTA).** Journal Of The Electrochemical Society, Estados Unidos, v. 140, n. 12, p. 3483-3488, 1993.
- 22) COSTA, Silvia Lucia Feitosa Affonso da; AGOSTINHO, Silvia Maria Leite; RUBIM, Joel Camargo. **Spectroelectrochemical study of passive films formed on brass electrodes in 0.5 M H₂SO₄ aqueous solutions containing benzotriazole.** Journal of Electroanalytical Chemistry, Inglaterra, v. 295, p. 203-214, 1990.
- 23) RODRIGUES, Paulo. Rogério. Pinto. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de H₂SO₄.** Tese de Doutorado em Química - Universidade de São Paulo, 1997
- 24) RIBAS, Gisele Cristiane Becher. **Oxidação do aço-carbono 1008 em meio aquoso aerado de ácido sulfúrico: Estudo do sinergismo álcool-benzotriazol como inibidores.** Dissertação de Mestrado em Química - Universidade de São Paulo, 2005.
- 25) BABI, Ksenija; HACKERMAN, Norman. **Triazole, benzotriazole and substituted benzotriazoles as corrosion inhibitors of iron in aerated acidic media.** Journal of Solid State Electrochemistry. January 2005, USA,.
- 26) GOMMA, Gamal K. **Corrosion inhibition of steel by benzotriazole in sulphuric acid.** Materials Chemistry and Physics., vol. 55 p. 235-240.. January 1998,USA.
- 27) TAMILSELVI, S.; RAJESWARI, S.. **The effect of triazoles and surfactantes on the corrosion inhibition of carbon steel in acid solution.** Anti-Corrosion Methods and Materials. Vol. 50 (3) p. 223-231. 2003.
- 28) VILLAMIL, Ruth Flavia Vera. **Estudo espectroeletroquímico do dodecilsulfato de sódio na ausência e presença do Benzotriazol nas**

- interfases Cu/ H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e Cu/ HCl 1,0 mol L⁻¹.**Tese de Doutorado IQUSP, 2000.
- 29)VILLAMIL, Ruth Flavia Vera; CORIO, Paola; RUBIM, Joel Camargo; AGOSTINHO, Silvia Maria Leite. **Sodium dodecylsulfate- benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of process on copper chloridric acid interfaces.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*. (535),75-83. 2002
 - 30)FAZENDA, Jorge M. R.. **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. V. 1 e 2. 2ª ed. Ed. Textonovo. pg. 39, 46, 332, 386, 502. São Paulo-SP, 1993.
 - 31)SHAW, D.J.. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. Ed. Edgard Blücher Ltda. pg. 162. São Paulo – SP; 1975.
 - 32)ALMEIDA, Neusvaldo. Lira de.. **Influência de Inibidores Atóxicos de Corrosão no Desempenho de Tintas a Base de Água**. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo- EPSP, 2003.
 - 33)SEILER, Hans. G.; SIGEL, Helmut.. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. pg. 788, 790. 1988.
 - 34)GROSSELIN, Robert E.; SMITH, Roger P.; HODGE, Harold C.. **Clinical Toxicology of Commercial Products**. Fifth edition. Editora Williams & Wilks. Seccion III, pg. 314, 315. 1984.
 - 35)WIENERT, L. A. **Resistance to flash rusting and corrosion undercutting of water-thinned paint films containing barium metaborate**. *Industrial finishing and surface coatings*. Vol. 28 n. 331 pag. 17 (Feb, 1976)e Vol. 28 n. 332, pag. 7 (Mar 1976).
 - 36)UHLIG, H. H.. **The corrosion Handbook**. John Wiley & Sons, INC. New York-London-Sidney .pg. 31.
 - 37)AMALVY, J.I.; et alli. **Waterborne Anticorrosive Systems for Steel Protection – Part 1: Formulation and Testing**. *Rev. Corrosion*; 2002; Vol.58(10).
 - 38)GUENBOUR; A. Benbachir; A. Kacemi. **Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate painted carbon steel**. *Surface and coatings techology*. Vol. 113 pg. 36-43, 1999 Marrocos.
 - 39)GALIANO, F.; LANDOLT, D.. **Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel**. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 44 pg. 217-225. Feb 2002, Switzerland.

- 40)MICHELI, Lorenzo de Micheli; SANTOS, Isis V. de Souza; OSHIRO, Silvio S. O.; AGOSTINHO, Silvia M. L.. **Emprego de inibidores de corrosão não tóxicos em tintas epóxi**. ABQ-2000.
- 41)ZUBIELEWICZ, Malgorzata; GNOT, Witold. **Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings**. Progress in Organic Coatings. Vol. 49. Gliwice, september, 2004.
- 42)BARD, Allen J; FAULKNER, Larry R.. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. pg. 319, 326. New York,1980.
- 43)CUNHA, Maico Taras da. **Estudo Comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico**. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade de São Paulo, 2003.
- 44)SILVA, Maurício Marques Pinto da. **Efeito de surfatantes aniônicos e catiônicos no comportamento eletroquímico de interfaces metal/soluções aquosas de cloreto de sódio**. Tese de Doutorado. IQ-USP, 2002.).
- 45)SANTOS, Isis Valença de Souza. **Filmes de benzotriazol sobre materiais ferrosos: formação, eficiência, resistência, efeito de aditivo e de transporte de massa**. Dissertação de Mestrado em Química, IQ-USP - Universidade de São Paulo, 2003.
- 46)BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; OSUNA, R. M.; MARCOS, M.. **Degradation mechanism of an acrylic water-based paint applied to steels**. .Progress in organic Coatings, 2003. V. 47, p. 164-168. Spain.
- 47)BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L.. **Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion**. Electrochimica Acta, 1996. Vol. 41, nsº. 7/8 p. 1073-1082. Italy.
- 48)PEN, Cristophe Le; LACABANNE, Colette; PÉBÈRE, Nadine. **Characterisation of water-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy**. Progress in organic coatings, France 2003 vol. 46 pg 73-83.
- 49)SCHUKIN, E. D.; PERTSOV, A. V.; AMÉLIA, E. A.. **Química Coloidal**. Editora Mir Moscú. pg. 244. 1988.
- 50)ROSEM, M.J.. **Surfactants Interfacial Phenomena**. 2^a. ed.. pg. 431. 1989.

- 51) SILVA, Mauricio Marques Pinto da. **Efeito Comparativo do Comportamento Eletroquímico do Níquel e do Cobre em Ausência e Presença de Surfactantes Aniônicos**. Tese de Mestrado; IQ USP. São Paulo - SP; 1997.
- 52) SILVA, André L. C., PONZETTO, Elisabete, ROSA, Fábio.. **Tensoativos: Conceitos Gerais e suas Aplicações em Tintas.**, Artigo Técnico OXITENO (ARTTV007). Agosto/2003.
- 53) ELVERS, Barbara., HAWKINS, Stephen; RUSSEY, William. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Starch and other polysaccharides to surfactants**. Fifth edition, vol. A25,. VCH. pg 747. USA
- 54) CORRIN, M. L.; HARKINS, William D.. **Determination of critical concentrations for micelle formation in solutions of cationic soaps by changes in the color and fluorescence of dyes**. Vol. 14, pag. 640 e 641, 1946.
- 55) RALSTON, A. W.; EGGENBERGER, D. N.. **The Effects of Electrolytes upon the Conductivity of Aqueous Solutions of Dodecylammonium Chloride**. Journal American Chemical Society, 1948. Vol. 47. P. 980-983.
- 56) RALSTON, A. W.; EGGENBERGER, D. N. **Conductivities of Alkylammonium Chlorides in Aqueous Solutions of Their Homologs**. Journal American Chemical Society, 1948. Vol. 70. P. 2918-2921.
- 57) RALSTON, A. W.; HOERR, C. W.. **The solubilities of Hexil- and Dodecylammonium in various dilutions of aqueous Ethanol**. Journal American Chemical Society, 1946. Vol. 68, pag. 851.
- 58) RALSTON, A. W.; EGGENBERGER, D. N.. **The Electrical Behavior of Dodecylammonium Chloride in Water-Organic Solvent Systems**. Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1948. Vol. 52, p. 1494.
- 59) SEGALA, Karen. **Efeito de Surfactantes na Eletrodeposição de Gálio em Meios de KOH 5,0M e NaOH 5,0M**. Tese de Mestrado; IQ USP; São Paulo – SP; 2003.

ANEXOS

IPT

Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas/AM/DQ

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 904 607

CLIENTE: Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfície / ACEP / DIMET

MATERIAL: Aço

NATUREZA DO TRABALHO: Análise química

REFERÊNCIA: Memorando DIMET-LCTS 500/03 de 24.09.2003

1 MATERIAL

Fornecido pelo cliente sem indicação.

Material recebido em 24.09.2003, com aproximadamente 5 x 3cm e identificado no laboratório como LAQI 85620.

2 MÉTODOS UTILIZADOS

Determinações efetuadas por:

- (1) Combustão - Procedimento DQ-LAQI-CO-001.
- (2) Espectrometria de emissão óptica - Procedimento DQ-LAQI-EO-001.

Equipamentos:

- Analisador de carbono e enxofre - marca Leco - modelo CS-444.
- Espectrômetro de emissão óptica - marca ARL - modelo 3460.

3 RESULTADOS

Carbono (C) - % - (1).....	0,04 ± 0,01
Manganês (Mn) - % - (2)	0,30 ± 0,01
Fósforo (P) - % - (2)	0,014 ± 0,001
Enxofre (S) - % - (1)	0,014 ± 0,001
Alumínio (Al) - % - (2)	0,05 ± 0,01

NOTA: Os resultados indicam intervalos com 95% de confiança para média de três repetições.

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam somente ao espécime ensaiado ou calibrado. Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT
 Av. Prof. Almeida Prado, 532 - Cidade Universitária - Butantã - 05508-901 - São Paulo - SP - Tel.: (11) 3767-4000 - www.ipt.br
 Ramal de Atendimento ao Cliente - R&D - Tel.: (11) 3767-4136 3767-4456 e 3767-4744 - Fax: (11) 3767-4992 - sac@ipt.br

IPT

Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas/AMI/DQ

Relatório de Ensaio N° 904 607

4 EQUIPE TÉCNICA

Química Rosana Akiko Hoshino

Técn. José Nivaldo da Silva

São Paulo, 08 de outubro de 2003.

DIVISÃO DE QUÍMICA
Agrupamento de Materiais Inorgânicos
Lab. de Análises Químicas Inorgânicas
Quím. Elaine de Oliveira Bulhões
Supervisor do ensaio
CRQ n° 04204876 - RE n° 7294.2DIVISÃO DE QUÍMICA
Agrupamento de Materiais Inorgânicos
Lab. de Análises Químicas Inorgânicas
Quím. Rosana Akiko Hoshino
Responsável pelo Laboratório
CRQ n° 04226588 - RE n° 7662.0

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam somente ao espécime ensaiado ou calibrado.
Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização.
A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT
Av. Prof. Almeida Prado, 532 - Cidade Universitária - Butantã - 05508-901 - São Paulo - SP - Tel.: (11) 3767-4000 - www.ipt.br

RELATÓRIO DE ENSAIO N.º 936 632-203

CLIENTE: Universidade de São Paulo – Instituto de Química
Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Cidade Universitária
CEP 05508-900 – São Paulo - SP
A/C: Prof. Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho

NATUREZA DO TRABALHO: Diversas determinações

REFERÊNCIA: Carta de 15.02.2006

1 MATERIAIS

Três (03) materiais designados pelo Cliente como "águas" e destinados para diversas determinações químicas. Na Tabela 1 estão descritas informações referentes a identificação dos materiais recebidos na área de química do Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) do IPT.

Tabela 1: Dados dos materiais recebidos no LMCC

Dados do Cliente	Dados do LMCC		
	Data de entrada	Volume	LMCC-Q N.º
"Água bidestilada – IQ-USP"	16.02.2006	5 L	19.623
"Água deionizada – IPT – coletada em 16.02.2006, as 10:30h".			19.624
"Água de rede - IPT - coletada em 16.02.2006, as 10:30h".			19.625

2 MÉTODOS UTILIZADOS

- **Alcalinidade:** Procedimento CT-OBRS-LMCC-Q-PE-025 "Água - Determinação de alcalinidade", com base em diretrizes gerais da NBR 13736/96 e Publicação IPT N.º 839/71;
- **Alumínio, cálcio, ferro e magnésio:** Procedimento CT-OBRS-LMCC-Q-PE-032 "Água – Determinação de metais por espectrofotometria por absorção atômica - Tratamento de amostra", com base em diretrizes gerais das NBR 13809/97 e NBR 13810/97 e Procedimento CT-OBRS-LMCC-Q-PE-061 "Determinação de metais por espectrofotometria por absorção atômica – Procedimento de leitura", com base em diretrizes gerais da NBR 13810/97;
- **Condutividade:** Procedimento CT-OBRS-LMCC-Q-PE-068 "Água – Determinação da condutividade e da resistividade elétrica", com base em diretrizes gerais da NBR 14340/99; *ed*

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam somente ao item ensaiado ou calibrado. Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

- **Íons cloreto (Cl⁻):** Procedimento CT-OBAS-LMCC-Q-PE-028 "Água - Determinação de íons cloreto e fluoreto - Tratamento de Amostra", com base em diretrizes gerais das NBR 13797/96, NBR 13737/96, CETESB L5.113/79 e Publicação IPT N.º 839/71 e Procedimento CT-OBAS-LMCC-Q-PE-064 "Determinação de íons cloreto e fluoreto por potenciometria com eletrodo de íons seletivo - Procedimento de leitura", com base em diretrizes gerais das NBR 13737/96 e ASTM D 512/04;
- **Íons sulfato (SO₄²⁻):** Procedimento CT-OBAS-LMCC-Q-PE-027 "Água - Determinação de íons sulfato", com base em diretrizes gerais da NM 137/97, IRAM 1601/86 e Publicação IPT N.º 839/71;
- **Oxigênio consumido (matéria orgânica):** Procedimento CT-OBAS-LMCC-Q-PE-029 "Água - Determinação de oxigênio consumido", com base em diretrizes gerais da NBR 10739/89, NM 137/97, IRAM 1601/86 e Publicação IPT N.º 839/71;
- **pH:** Procedimento CT-OBAS-LMCC-Q-PE-024 "Água, solução aquosa e extrato aquoso - Determinação de pH - Tratamento de amostra", com base em diretrizes gerais das NBR 7353/91, NBR 9251/86, NBR 14339/99, CETESB L5.145/78 e Publicação IPT N.º 839/71 e Procedimento CT-OBAS-LMCC-Q-PE-063 "Determinação do pH - Procedimento de leitura", com base em diretrizes gerais das NBR 7353/91, NBR 9251/86 e NBR 14339/99;
- **Sólidos dissolvidos e totais:** Procedimento CT-OBAS-LMCC-Q-PE-030 "Água - Determinação de resíduos sólidos", com base em diretrizes gerais da NBR 10664/89 e Publicação IPT N.º 839/71.

3 RESULTADOS

Os resultados obtidos nos ensaios executados estão apresentados na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2: Resultados de ensaio

Determinações	Resultados		
	"Água bidestilada - IQ-USP" (LMCC-Q N.º 19.623)	"Água deionizada - IPT - coletada em 16.02.2006, as 10:30h" (LMCC-Q N.º 19.624)	"Água de rede - IPT - coletada em 16.02.2006, as 10:30h" (LMCC-Q N.º 19.625)
pH (°C)	6,4 (25,0)	6,5 (25,4)	7,6 (25,0)
Condutividade, em $\mu S/cm$	< 2	< 2	70
Alcalinidade à fenolftaleína, em mg CaCO₃/L	0,0	0,0	0,0
Alcalinidade ao metilorange, em mg CaCO₃/L	3,9	3,9	20,1
Bicarbonato (HCO₃⁻), em mg/L ^{Nota 1}	4,8	4,8	24,5
Sólidos totais, em mg/L	< 1	< 1	42
Sólidos dissolvidos, em mg/L	< 1	< 1	34

Nota 1: Valores calculados a partir da alcalinidade ao metilorange.

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam somente ao item ensaiado ou calibrado. Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

Tabela 2: Resultados de ensaio - continuação

Determinações	Resultados		
	"Água bidestilada - IQ-USP" (LMCC-Q N.º 19.623)	"Água deionizada - IPT - coletada em 16.02.2006, as 10:30h" (LMCC-Q N.º 19.624)	"Água de rede - IPT - coletada em 16.02.2006, as 10:30h" (LMCC-Q N.º 19.625)
Oxigênio consumido, em mg O ₂ /L	0,2	< 0,1	0,6
Cálcio (Ca), em mg/L	< 0,1	< 0,1	7,3
Magnésio (Mg), em mg/L	< 0,1	< 0,1	0,7
Ferro (Fe), em mg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Alumínio (Al), em mg/L	< 5	< 5	< 5
Íons cloreto (Cl ⁻), em mg/L	< 1	< 1	4
Íons sulfato (SO ₄ ²⁻), em mg/L	n.d.	n.d.	7,8
Dureza total, em mg CaCO ₃ /L <i>Nota 2</i>	< 1	< 1	21

n.d.: não detectado.

Nota 2: A dureza total das amostras foi calculada conforme indicado no item 3.1 da NBR 12.621/92 "Águas - Determinação da dureza total - Método titulométrico do EDTA-Na", ou seja, "dureza total: concentração total de cálcio e magnésio, expressa em termos de CaCO₃". Para o cálculo foi utilizada a seguinte equação (conforme a ASTM D 511/92 "Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water", item 13.3): Dureza (em mg/L CaCO₃) = (mg/L Ca x 2,50) + (mg/L Mg x 4,12).

São Paulo, 14 de março de 2.006

CENTRO DE TECNOLOGIA DE OBRAS DE
INFRA-ESTRUTURA
Laboratório de Materiais de Construção Civil

Quim. Fabiano Ferreira Chotoli
Supervisor dos Ensaíos
CRQ n.º 04243178 - RE. n.º 8488.9

CENTRO DE TECNOLOGIA DE OBRAS DE
INFRA-ESTRUTURA
Laboratório de Materiais de Construção Civil

Quim. M.º Valdecir Angelo Quaricioni
Responsável pelo Laboratório
CRQ n.º 04212772 - RE. n.º 6741.3

4 EQUIPE TÉCNICA

Daniel Martins Aleixo – Químico

Fabiano Ferreira Chotoli – Químico

José Francisco de Paula - Técnico Químico

Mário Sérgio Guilge - Técnico Químico

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam somente ao item ensaiado ou calibrado. Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas	ANEXO III	DIMET-LCTS-PE-13
LABORATÓRIO DE CORROSÃO E TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE	1-fev-07	
DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ESPECÍFICO	Revisão 1	
	Folha nº 137/151	

1 OBJETIVO

Este procedimento prescreve o método para determinação da taxa de corrosão do aço carbono em um meio específico e baseia-se no princípio da perda de massa de metal por corrosão.

2 REFERÊNCIA

Os seguintes documentos foram usados na elaboração deste procedimento:

- ASTM G1:1999 – Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- ABNT NBR 6210:1987 – Preparo, limpeza e avaliação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaio de corrosão atmosférica - procedimento.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos do presente Procedimento, aplica-se a definição citada em 3.1

3.1 Quebra d'água

Deficiência de limpeza de uma superfície, evidenciada pelo fato da água não escorrer livre e uniformemente na mesma, apresentando-se com ilhas secas circundadas pela película de água ou então com gotas isoladas de água.

4 EQUIPAMENTO E MATERIAL

4.1 Reagentes

- a) meio específico de corrosão;
- b) acetona;
- c) éter de petróleo;
- d) água destilada;
- e) álcool etílico absoluto.

4.2 Aparelhagem e materiais

- a) paquímetro (PAQ-01 ou PAQ-02);
- b) balança analítica com resolução de 0,001 g (BAL-01 ou BAL-03);
- c) fio de náilon;
- d) lixa d'água de grana 240;
- e) lixa d'água de grana 320;
- f) béqueres ou recipientes de material inerte;
- g) pincel ou opcionalmente algodão hidrófilo;
- h) papel de filtro ou opcionalmente gaze cirúrgica;

Nota: O grau de porosidade do papel de filtro e o seu teor de cinza não afetam sua utilidade para este método, importando tão somente que não desprenda fibras durante o uso. O papel de filtro tipo xarope é impróprio.

- i) esponja de espuma de poliuretano macia;
- j) bastão de vidro;
- k) recipiente (tipo cuba fotográfica ou similar) de material inerte, como por exemplo: vidro, porcelana, etc.;
- l) lixadeira manual (facultativa);
- m) placa magnética ou outro dispositivo apropriado para fixação das chapas metálicas durante lixamento e limpeza (facultativa);
- n) secador de cabelo (facultativo).

5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

5.1 Cortar as amostras, usualmente na forma de chapas, nas dimensões de 40 mm de largura por 80 mm de comprimento, com furo de até 6 mm centralizado a uma distância de aproximadamente 6 mm de uma das bordas menores.

Notas:

a) não devem ser utilizadas chapas corroídas; admitem-se leves manchas, desde que removíveis por lixamento;

b) a chapa a ser utilizada deve ter sua composição química conhecida.

5.2 Identificar as chapas de maneira a não ter esta identificação perdida ou atacada uma vez que sofrerão um processo de corrosão.

5.3 Desengraxar as chapas, em recipiente de material inerte, com éter de petróleo utilizando pincel ou algodão hidrófilo.

5.4 Lixar as chapas no seu sentido longitudinal, manualmente ou com lixadeira, a seco, com lixa d'água de grana 240, e em seguida com lixa de grana 320. Usar lixas novas para cada chapa.

Notas:

a) - facultativamente, para maior facilidade de operação, as chapas podem ser fixadas por uma placa magnética ou por outro dispositivo de fixação apropriado;

b) - as chapas lixadas devem apresentar marcas de lixamento;

c) - após o lixamento, as chapas não devem ser manipuladas diretamente com a mão.

5.5 Limpar as chapas esfregando-as com pedaços de papel de filtro ou gaze cirúrgica embebidos em éter de petróleo. Repetir a operação até que não se observe mais sujidade no papel ou na gaze.

5.6 Enxaguar as chapas em água corrente abundante e depois em água destilada ou deionizada. Caso as chapas apresentem quebra d'água, reprocessá-las a partir de **5.3**.

5.7 Desengraxar as chapas utilizando um desengraxante alcalino comercial de acordo com o boletim técnico do fabricante.

5.8 Imergir as chapas em álcool etílico imediatamente após enxaguá-las.

5.9 Secar as chapas com jato de ar limpo e seco utilizando facultativamente secador de cabelo.

Nota: as chapas devem ser utilizadas logo após a sua preparação ou, no máximo, até 24 horas. Neste último caso, as chapas devem ser conservadas em dessecador.

6 PROCEDIMENTO

6.1 Princípio

6.1.1 Um conjunto de corpos-de-prova em forma de chapas é imerso em um meio específico. Em determinados intervalos de tempo, são retirados alguns corpos-de-prova. Estes corpos-de-prova devem sofrer perda de massa devido à ação corrosiva daquele meio específico. Determina-se então uma taxa de corrosão para aquele meio.

6.2 Execução do ensaio

6.2.1 Identificar os corpos-de-prova de outra forma que não seja danificada durante o ensaio.

6.2.2 Determinar a massa inicial e a área dos corpos-de-prova e anotar na **Tabela 1 do Anexo B**.

6.2.3 Colocar o meio específico em um béquer ou um recipiente de material inerte. Pendurar os corpos-de-prova nas baguetas por meio de um fio de náilon e imergi-los no meio específico como mostra a **Figura 1 do Anexo A**.

6.2.4 O tempo mínimo de duração do ensaio geralmente é de 30 dias. Durante este período, são realizadas várias retiradas de corpos-de-prova (4 retiradas se for 30 dias). Devem ser retirados no mínimo 2 corpos-de-prova de cada vez, aproximadamente a cada 7 dias. O tempo total de duração do ensaio e os intervalos entre retiradas podem ser acordados entre as partes interessadas.

6.2.5 Após o término de cada período de ensaio, dois corpos-de-prova devem ser retirados, lavados e secados e decapados. O tempo de ensaio destes corpos-de-prova deve ser anotado na **Tabela 1 do Anexo B**.

6.2.6 Preparação para decapagem dos corpos-de-prova

6.2.6.1 Elaborar uma **Tabela X** para cada corpo-de-prova semelhante a **Tabela 2 do Anexo B**.

6.2.6.2 Determinar a massa dos corpos-de-prova e anotar, na **Tabela X**, como m_0 , correspondente ao tempo de decapagem $t_0 = 0$.

6.2.6.3 Preparar a seguinte solução de decapagem:

20 g de trióxido de antimônio

50 g de cloreto estanoso;

1 L de ácido clorídrico.

6.2.6.4 Mergulhar o corpo-de-prova na solução de decapagem durante 20 segundos.

6.2.6.5 Após este período, retirar o corpo-de-prova, lavá-lo, secá-lo e pesá-lo.

6.2.6.6 Anotar, na **Tabela X**, a massa correspondente ao tempo de decapagem 20 segundos.

6.2.6.7 Mergulhar novamente o corpo-de-prova na solução de decapagem durante 20 segundos, retirar, lavar, secar, pesar e anotar a massa correspondente ao tempo de decapagem de 40 segundos.

6.2.6.8 Continuar o procedimento de decapagem e limpeza, usando os tempos de decapagem indicados na **Tabela X**, até completar 25 minutos de decapagem.

6.2.7 Cálculo da massa final do corpo-de-prova

6.2.7.1 Com os dados da **Tabela X**, construir um gráfico da **massa em função tempo de decapagem**, conforme a **Figura 2** do Anexo A.

6.2.7.2 Obtém-se então duas retas: a **reta a** relativa à remoção dos produtos de corrosão, e a **reta b** relativa ao ataque do metal.

6.2.7.3 Obtém-se as equações das retas **a** e **b** e calcula-se a interseção delas.

6.2.7.4 A ordenada correspondente à interseção das duas retas fornecerá a massa final do corpo-de-prova. Este valor deverá ser anotado na **Tabela 1** do Anexo B.

Repetir os itens 6.2.6 e 6.2.7 para todos os corpos-de-prova

6.2.8 Cálculo da taxa de corrosão

6.2.8.1 Com os dados da **Tabela 1**, construir um gráfico **perda de espessura em função do tempo de ensaio**, conforme a **Figura 3** do Anexo A.

6.2.8.2 Aproximar os pontos obtidos por uma curva, adotando-se àquela que mais se aproximar.

6.2.8.3 Obtém-se uma reta tangente ao ponto que corresponde ao tempo de ensaio de interesse. A inclinação desta reta, representa a taxa de corrosão do aço carbono naquele meio específico.

7 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

7.1 A unidade mais usual para apresentação da taxa de corrosão é micrometros por ano ($\mu\text{m}/\text{ano}$).

8 RELATÓRIO DE ENSAIO

O corpo do relatório de ensaio inicia-se logo abaixo do cabeçalho e deve conter os seguintes itens assim numerados:

- 1 AMOSTRA**
- 2 MÉTODO UTILIZADO**
- 3 RESULTADO**
- 4 LIMITES ESPECIFICADOS**

e detalhados a seguir.

8.1 Amostra(s)

a) material declarado pelo cliente: transcrever exatamente o que ele declarou, entre aspas, e qualquer indicação complementar que eventualmente tenha sido feita através de etiquetas, anotações ou identificação da amostra. É vedado o uso de marcas ou nome de empresa que não as de propriedade do cliente;

b) descrição da amostra: caracterizar, de modo inequívoco, porém genérico, o tipo de material ensaiado, com o uso se necessário, de

desenhos e fotografias, mesmo quando houver alguma contradição com aquilo que foi declarado pelo cliente;

c) identificação da amostra: número ou código, de acordo com procedimento interno do laboratório;

d) data de recebimento: quando relevante ou no caso de amostra que possa apresentar alteração significativa com o tempo;

e) quantidade recebida: apresentar a quantidade de material recebido em número de unidades, volume ou massa ou, quando for o caso, a quantidade coletada (acrescentar, aos dados anteriores, quem, quando e onde realizou a coleta, qual o método utilizado e o eventual critério de amostragem).

8.2 Método(s) utilizado(s)

a) a determinação da taxa de corrosão do aço carbono é feita pelo método de perda de massa por corrosão, segundo procedimento interno de ensaio: DIMET-LCTS-PE-13 (ABNT NBR 6210:1987);

b) é obrigatória a citação de quaisquer desvios, adições ou exclusões do método utilizado;

c) equipamento(s) (citar o número, data, entidade/laboratório emissor do certificado de calibração mais recente para cada equipamentos):

- **Balança analítica (BAL-01 ou BAL-03);**
- **Paquímetro (PAQ-01 ou PAQ-02).**

8.3 Resultado

Valor da taxa de corrosão do aço carbono expresso em $\mu\text{m}/\text{ano}$.

Nota: Caso haja mais de um corpo-de-prova, retirados da mesma peça ou pertencentes ao mesmo lote, devem constar em “NOTA” do relatório de ensaio o valor mínimo, o valor máximo, a média aritmética, o desvio padrão e o número de medidas, ou alternativamente, conforme acordo entre as partes, podem constar em ANEXO também todos os resultados parciais.

8.4 Limite(s) especificado(s)

Este item poderá constar do relatório, desde que citada a fonte, em uma das seguintes situações:

- a) se existirem limites fixados por norma (brasileira, estrangeira ou internacional) ou por documento técnico elaborado pelo IPT;
- b) se o cliente solicitar, formalmente, a apresentação dos limites de normas (brasileiras, estrangeiras ou internacionais) relacionadas com o material ensaiado.

Estes limites poderão ser apresentados ao lado dos respectivos resultados ou em item separado.

9 INCERTEZA

Utilizar o procedimento para estimativa de incerteza: DIMET-LCTS-PI-09.

ANEXO A

FIGURAS

FIGURA 1 - Disposição de corpo-de-prova imerso em meio específico de corrosão

ANEXO A

FIGURAS

FIGURA 2 - Ilustração exemplificando como determinar a massa final de um corpo-de-prova pela interseção de duas retas a e b.

ANEXO A

FIGURAS

FIGURA 3 - Ilustração esquemática de um gráfico da perda de espessura em função do tempo de ensaio.

ANEXO B

TABELAS

Tabela 1 - Dados para cálculo da taxa de corrosão

Corpo-de-prova	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Área (cm^2)	Perda de espessura (μm)	Tempo de ensaio (dias)
CP-1					
CP-1					
CP-2					
CP-2					

CP-3					
CP-3					
CP-4					
CP-4					
CP-5					
CP-5					
CP-6					
CP-6					
CP-7					
CP-7					
CP-8					
CP-8					

ANEXO B

TABELAS

Tabela 2 - Modelo da Tabela X - Registro do tempo de decapagem e massa do corpo-de-prova

Identificação do corpo-de-prova	<input type="text"/>
Tempo de ensaio	<input type="text"/>

Incrementos de tempo (s)	Tempo de decapagem acumulado (s)	Massa do corpo-de-prova (g)
0	$t_0 = 0$	m_0
20	$t_1 = 20$	m_1
20	$t_2 = 40$	m_2

20	$t_3 = 60$	m_3
60	$t_4 = 120$	m_4
60	$t_5 = 180$	m_5
60	$t_6 = 240$	m_6
60	$t_7 = 300$	m_7
300	$t_8 = 600$	m_8
300	$t_9 = 900$	m_9
300	$t_{10} = 1200$	m_{10}
300	$t_{11} = 1500$	m_{11}

CURRICULUM VITAE

1. Dados pessoais

Nome: Juliana Vieira Custódio

Data de Nascimento: 29 de Julho de 1978

Telefone: (11) 3091-2157

e-mail: jycustodio@usp.br

2. Formação Acadêmica

2003-2006: Mestrado em Ciências Físico-Químicas Instituto de Química da Universidade de São Paulo-São Paulo (IQUSP). **Título da Dissertação:** “Viabilidade do emprego de benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base de água”.

Graduação:

1997-2002: Curso superior de Química (Bacharel e Licenciatura). Universidade Estadual do Centro-Oeste-UNICENTRO, Guarapuava-Paraná.

3. Idiomas :

Inglês: nível intermediário.

Espanhol: nível intermediário

4. Informática:

Bons conhecimentos de informática como utilizadora de todos os programas do windows. Programas de uso freqüente: Word, Origin, Power Point, Excel e Paint.

5.Experiência Profissional

-Bolsista Nível Doutorado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) 2006-atual.

-Bolsista Nível Mestrado pela Coordenadoria de Aperfeiçoamento do Pessoal em Ensino Superior (CAPES) 2003-2005.

-Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino junto à Disciplina *QFL-0605 Química Geral*, ministrada aos alunos de graduação do curso de Física do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em 2004.

-Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino junto à Disciplina *QFL-2427 Eletroquímica e Físico-Química de Superfície*, ministrada aos alunos de graduação do curso de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em 2004.

-Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino junto à Disciplina *QFL-0137 Química Geral*, ministrada aos alunos de graduação do curso de Farmácia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo em 2004.

-Estágio em docência de nível superior (monitoria) na disciplina de Química Geral para os cursos de Farmácia e Física no Instituto de Química da Universidade de São Paulo-SP em 2004.

-Desenvolvimento de habilidades analíticas na Argente Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA. Guarapuava-PR em 2000.

-Participação no Programa Universidade Solidária- Aroeiras-PB. (Programa Voluntário) em 1999.

5.Trabalhos publicados

a) Resumos

-CUSTÓDIO, J. V.; RIBAS, G. C. B.; AGOSTINHO, S. M. L. **A Importância da Interdisciplinaridade no Ensino de Eletroquímica**. XII Encontro de Química da Região Sul, 10-12 de Novembro, 2004. Guarapuava-PR. Apresentação oral.

-RODRIGUES, P. R. P. ; SILVA, Douglas K. da ; CUSTÓDIO, Juliana Vieira; AGOSTINHO, Silvia Maria Leite . **Efeito do Cloreto de Dodecil Amonio sobre Ação Inibidora do Benzotriazol na Oxidação do Cobre em Meio Ácido Sulfúrico 0,5 mol/L**. In: XXVIII RA SBQ, 2005, Poços de Caldas. Química Para o Desenvolvimento Sustentável e Inclusão Social. SP : SBQ, 2005. v. 1. p. EQ120.

b) Resumo estendido

-CUSTÓDIO, J. V.; RODRIGUES, P.R.P., PANOSSIAN, Z.; SOLDERA, C.; AGOSTINHO, S.M.L. **Estudos de Interfaces Aço-Carbono/Tinta Acrílica à Base de Água Contendo Diferentes Inibidores de Corrosão**. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE, 4 a 7 de Dezembro, 2005. Londrina-PR. Apresentação oral.

c) Completos

-CUSTÓDIO, J. V.; FREITAS, S. V.; N. de, ALMEIDA, N. L. de; PANOSSIAN, Z.; AGOSTINHO, S. M. L.. **Efeito do Benzotriazol e de Misturas Cloreto de Dodecilamônio Benzotriazol na Inibição da Corrosão do Aço-Carbono 1005 em Água com Diversos Graus de Pureza**. 24º Congresso Brasileiro de Corrosão - ABRACO, 21 - 25 de Junho. Rio de Janeiro –RJ, 2004.