



19

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
Ministério da Indústria e do Comércio
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



<p>12 PEDIDO DE PRIVILÉGIO</p>	<p>A</p>	<p>11 21 Número: PI 8606478</p> <p>22 Data do depósito: 29.12.86</p>
<p>30 Prioridade unionista:</p> <p>32 Data 33 País 31 Número</p>	<p>51 Int. Cl.</p> <p>C 09 D 5/08</p> <p>C 09 C 1/24</p> <p>C 09 D 3/48</p>	
<p>43 Data da publicação do pedido: (RPI) 12.07.88 (RPI 925)</p> <p>48 Data da Publicação das reivindicações</p>	<p>64 Título: Composição destinada a ser aplicada em aços para proteção de suas superfícies contra corrosão e processo para preparação da mesma</p>	
<p>71 Depositante: Universidade Federal do Rio de Janeiro (BR/RJ)</p> <p>72 Inventor(es): Luiz Roberto Martins de Miranda, Luiz Carlos de Abreu Nascimento, Ricardo Pereira Nogueira e Susana Ines Losada Diaz.</p> <p>74 Procurador: Momen, Leonardos & Cia. Rua Teófilo Ottoni, 63-109 andar-RJ.</p>	<p>80 Pedido Depositado via PCT - Referências:</p> <p>86 Data do início da fase nacional:</p> <p>88 Pedido internacional</p> <p>Número: Idioma: Data:</p> <p>87 Publicação Internacional:</p> <p>Número: Idioma: Data:</p> <p>81 Países designados:</p> <p>82 Países eleitos:</p> <p>Comunicado pela RPI nº de</p>	
<p>23 Complementação da Garantia de Prioridade</p> <p>Data:</p>	<p>82 Desdobramento (origem)</p> <p>Nº Data:</p>	

57 Resumo:

Relatório Descritivo da Patente de Invenção
"COMPOSIÇÃO DESTINADA A SER APLICADA EM AÇOS PARA PROTEÇÃO
DE SUAS SUPERFÍCIES CONTRA CORROSÃO E PROCESSO PARA PREPA-
RAÇÃO DA MESMA".

5 O presente invento concerne uma composição de re-
vestimento para superfícies de ferro e suas ligas que poderá
ser aplicada tanto pelos métodos convencionais de pintura
eg. por pincel e/ou pistola - como por eletroforese.

A corrosão atmosférica do ferro e de suas ligas
10 pode ser diminuída, até mesmo completamente suprimida, pela
utilização de certos revestimentos como niquelagem, croma-
gem, revestimentos orgânicos, e mais comumente por tintas
e vernizes.

Nesta última técnica, a superfície é preparada,
15 jateada e em seguida recoberta por materiais do tipo "primer"
e por último, por uma tinta de recobrimento pigmentada com
uma determinada cor. A durabilidade de uma tinta é função
da natureza das substâncias empregadas em sua formulação
bem como pelas condições ambientais e pelo método de apli-
20 cação.

No entanto, é geralmente aceito que uma tinta é
um material que confere ao aço um elevado potencial eletro-

químico, isto é, valores anódicos, os quais asseguram uma perfeita "passivação da superfície". No caso de tintas em zinco, o mecanismo é o oposto, isto é, com o pigmento de zinco, a superfície do metal adquire valores catódicos, isto é, asseguram uma perfeita "imunidade" do metal.

Por seu turno, a oxidação do ferro em atmosferas urbano-industriais marinhas ou rurais determinam ao metal valores intermediários de potencial, ou seja, a "ferrugem" formada espontaneamente sobre a superfície do metal não é, em geral, perfeitamente passivante.

Uma exceção notável é o caso dos aços de baixo carbono da família ASTM-A242, os assim chamados "aços patinaíveis", que se recobrem de uma "ferrugem protetora" em meios onde não existem os íons cloretos.

O escopo da presente invenção é a utilização de revestimentos que mantêm a superfície do metal num potencial similar ao potencial espontâneo que o metal adquire no meio onde está situado, permitindo ao mesmo uma proteção contra a corrosão atmosférica.

Assim sendo, em atmosferas marinhas, nas quais o potencial de eletrodo do aço enferrujado se situa na faixa de -300 a -100 milivolts em relação ao eletrodo de calomelano saturado, pode-se recobrir a superfície com uma suspensão de magnetita, F_3O_4 , a qual se adiciona uma resina como veículo, de modo a conferir ao metal potenciais dentro dessa faixa.

De forma análoga em atmosferas urbanas industri-

ais, nas quais o potencial de eletrodo do aço enferrujado se situa na faixa de -100 a -50 milivolts em relação ao eletrodo de calomelano saturado, pode-se recobrir a superfície com uma suspensão de goethita, α -FeOOH a qual igualmente se adiciona uma resina como veículo.

É portanto, fundamental, na proteção de uma superfície de aço, determinar, com exatidão, qual a natureza do óxido formado sobre sua superfície para, em seguida, fabricá-lo artificialmente e, por último, usá-lo como "pigmento" num sistema de pintura.

Tal metodologia difere integralmente das normalmente empregadas pelos sistemas de pintura tradicionais em que, após a limpeza da superfície, se aplicam sucessivamente uma camada de "primer" de alto valor de potencial de eletrodo e várias demãos de acabamento perfazendo assim uma barreira que isola a superfície do ambiente agressivo.

O presente invento é inovador basicamente no que concerne à formulação de uma tinta: aqui o princípio é o de se iniciar com a determinação da ferrugem naturalmente formada pela natureza; em seguida, no caso em que a quantidade de ferrugem formada seja suficiente, recolhe-se a da superfície enferrujada e, após sua identificação e moagem, adiciona-se resina como veículo, cuja natureza dependerá das finalidades a que se destina o revestimento.

Em caso de não haver uma quantidade de ferrugem suficiente para ser recolhida, fabricar-se-á, então sinteticamente o (s) óxido (s) formado (s) pela natureza e passar-

se-ã às operações acima referidas de moagem e adição do veículo.

Como acima mencionado, os problemas principais causados pela aplicação dos tradicionais sistemas de pinturas são de natureza eletroquímica. Com efeito, o ferro, material pouco nobre - portanto sujeito a oxidar-se espontaneamente - é recoberto por uma substância nobre - a tinta - que não altera suas propriedades com a exposição no ambiente; basta, no entanto, qualquer ação mecânica, como por exemplo um risco na superfície pintada, para que o substrato metálico se oxide e produza ferrugem a qual, por expansão, deteriorará a pintura aplicada.

A presente invenção elimina este problema pois o revestimento aplicado, sendo da mesma natureza da ferrugem que se formará espontaneamente, diminuirá a diferença de potencial eletroquímico existente, a ferrugem e a superfície do metal, diminuindo assim drasticamente a velocidade de de corrosão.

O processo é baseado essencialmente na fórmula de POURBAIX, $(E-E_0) i \neq 0$, onde E é o potencial eletroquímico que uma determinada superfície adquire num determinado eletrólito e E_0 é o potencial eletrolítico de equilíbrio, calculado pelos valores das energias livres dos corpos presentes no sistema. A diferença $(E-E_0)$ é denominada de "sobretensão" e i é a intensidade de corrente que se origina desta diferença de potencial. A corrosão de um metal é portanto acompanhada da liberação de uma "corrente"

que, pela lei de Faraday, corresponde a uma determinada perda de massa. Assim, no caso do ferro, uma corrente de 1 miliampere corresponde a 9,1 g de ferro dissolvido.

Baseado, portanto, na fórmula acima o processo visa recobrir a superfície do ferro (aço) com um óxido que, em um ambiente específico diminua sensivelmente o valor da sobretensão ($E-E_0$) acarretando assim uma respectiva redução na corrente i e, por consequência, na taxa da corrosão.

A tabela abaixo indica os principais óxidos encontrados em atmosferas urbanas, marinhas e rurais, bem como os valores de potencial medidos.

ATMOSFERA	TIPOS DE ÓXIDOS	VALORES DE Eecs
URBANA/INDUSTRIAL	$Fe_3O_4, \gamma-FeOOH, \alpha-FeOOH$	- 200 - +.100
MARINHA	$Fe_3O_4, \beta-FeOOH, \alpha-FeOOH, \delta-FeOOH$	- 300 - 250
RURAL	$Fe_3O_4, \gamma-FeOOH$	- 300 - + 200

FABRICAÇÃO DOS ÓXIDOS CONSTITUINTES DA FERRUGEM

Os principais óxidos encontrados nas ferrugens são: 1) Fe_3O_4 (magnetita), 2) $\alpha-FeOOH$ (goethita), 3) $\beta-FeOOH$ (lepidocrocita), 4) $\delta-FeOOH$ (akaganeita) e 5) Matéria amorfa.

α -, γ -FeOOH e Fe_3O_4 são encontrados em praticamente todas as ferrugens; α -FeOOH é tipicamente um produto de ferrugens bem consolidadas em atmosferas urbano/industriais; β -FeOOH é típica de corrosão marinha.

5 OBTENÇÃO DE Fe_3O_4

A magnetita é obtida pela mistura de $FeSO_4$ e $Fe_2(SO_4)_3$, acidificada com H_2SO_4 1N até pH= 2,0. A experiência é conduzida ao abrigo do oxigênio; em seguida alcaliniza-se a solução até o pH= 10 com NaOH 1 M.

10 OBTENÇÃO DE α -FeOOH

α -FeOOH é obtida por oxidação lenta de uma solução de hidróxido ferroso, $Fe(OH)_2$, livre de oxigênio.

$Fe(OH)_2$, por sua vez, é obtido pela mistura de $FeSO_4$ e NaOH. A oxidação de $Fe(OH)_2$ em α -FeOOH é obtida por oxigenação da suspensão. Ao final da oxidação a solução $Fe(OH)_2$ é filtrada e o resíduo é secado em estufa;

15 OBTENÇÃO DE γ -FeOOH

O processo de obtenção de γ -FeOOH é realizado da mesma forma que na obtenção de α -FeOOH, com a notável diferença de se aumentar consideravelmente a oxigenação na última etapa de oxidação da suspensão de $Fe(OH)_2$.

20 OBTENÇÃO DE β -FeOOH

β -FeOOH pode ser obtida por simples hidrólise de $FeCl_3$ em solução e posterior secagem.

25 OBTENÇÃO DE MATÉRIA AMORFA

Parte-se da goethita, α -FeOOH, como descrita

acima, com a diferença de se reduzir drasticamente a oxigenação na última etapa de oxigenação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Uma vez obtidos estes óxidos e escolhido um deles - ou uma mistura dos mesmos - identificado (s) com a ferrugem naturalmente encontrada, passa-se à operação seguinte de moagem até à granulometria superior ou igual a 150 mesh, seguida da mistura com resina apropriada. Um exemplo típico de uma tal mistura é dada abaixo: (composição em peso).

10	Magnetita, Fe_3O_4 -----	53%
	Resina Epoxi -----	42%
	Carga -----	3,5%
	Óleo dispersante -----	1,5%

Para melhor desempenho do revestimento é feita a passagem da mistura acima em moinho apropriado com a finalidade de homogeneizá-la e dar uma consistência compatível com uma tinta.

Faixas típicas de concentração em peso do material ferruginoso são de 45-60%, de 35 a 45% de resina, 2-5% de carga e 0.5-2% de um óleo dispersante.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição destinada a ser aplicada em aço para proteção de suas superfícies contra corrosão, caracterizada pelo fato de compreender 45-60% em peso de uma ferrugem que é a própria ferrugem natural do aço ou uma ferrugem sinteticamente preparada com a mesma composição química da referida ferrugem natural, 35-45% em peso de um aglutinante, 2-5% de carga e 0,5-2% em peso de um óleo dispersante.

10 2. Composição segundo a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que, em uma atmosfera urbana/industrial, a ferrugem é composta basicamente de magnetita (Fe_3O_4), lepidocrocita ($\gamma-FeOOH$) e goethita ($\alpha-FeOOH$).

15 caracterizada pelo fato de que, em uma atmosfera marinha, a ferrugem é composta basicamente de magnetita (Fe_3O_4), akaganeita ($\beta-FeOOH$), goethita ($\alpha-FeOOH$), e lepidocrocita ($\gamma-FeOOH$).

20 caracterizada pelo fato de que, em atmosfera rural, a ferrugem é composta basicamente de magnetita (Fe_3O_4) e lepidocrocita ($\gamma-FeOOH$).

5. Composição segundo as reivindicações 2, 3 ou 4, caracterizada pelo fato de que a ferrugem compreende material amorfo.

6. Processo para preparação de uma composição segundo as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de retirar a ferrugem natural do aço por um procedimento mecânico e de se aglutinar esta ferrugem com uma resina aglutinante apropriada, adicionando-se uma carga para provocar a fixação da resina e um dispersante para dar fluidez à composição, sendo que a quantidade de ferrugem da composição pode ser total ou parcialmente constituída de material sintético tendo a mesma composição básica da ferrugem natural do aço.

7. Processo segundo a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que, o material sintético inclui magnetita obtida pela mistura de FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ acidificada com H_2SO_4 1N até pH= 2,0, ao abrigo do oxigênio; alcalinizando-se em seguida a solução até o pH= 10 com NaOH 1 M.

8. Processo segundo a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que, o material sintético inclui goethita (α - FeOOH) obtida por oxidação lenta de uma solução de hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, livre de oxigênio, sendo o $\text{Fe}(\text{OH})_2$, por sua vez, obtido pela mistura de FeSO_4 e NaOH, a oxidação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ em α - FeOOH sendo obtida por oxigenação da suspensão, e no final da oxidação, a solução $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é filtrada e o resíduo é secado em estufa.

9. Processo segundo a reivindicação 8, carac-
terizado pelo fato de que para a obtenção de lepidocrocita (γ -FeOOH) a oxigenação na última etapa de oxidação da suspensão de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é aumentada consideravelmente.

5 10. Processo segundo a reivindicação 6, carac-
terizado pelo fato de que o material sintético inclui akaganeita (β -FeOOH) obtida por hidrólise de FeCl_3 em solução e posterior secagem.

10 11. Processo segundo a reivindicação 8, carac-
terizado pelo fato de que para a obtenção de matéria amorfa, reduz-se drasticamente a oxigenação na última etapa de oxidação da suspensão de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

15 12. Processo segundo a reivindicação 6, carac-
terizado pelo fato de que a composição é passada em um mo-
 inho, até uma granulometria superior ou igual a 150 ma-
 lhas, antes da mistura com a resina.

13. Processo segundo a reivindicação 12, carac-
terizado pelo fato de que a composição moída e misturada é
 passada em outro moinho para homogeneização.

RESUMO

Patente de Invenção "COMPOSIÇÃO DESTINADA A SER APLICADA EM AÇOS PARA PROTEÇÃO DE SUAS SUPERFÍCIES CONTRA CORROSÃO E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DA MESMA".

5 A invenção trata de uma composição destinada a proteger aços contra corrosão pela utilização da própria ferrugem do aço como elemento apassivador, a ferrugem sendo retirada do aço e/ou sendo preparada sinteticamente e sendo aglutinada com uma resina, com adição de uma carga e
10 um óleo dispersante.