



Uso de inibidores de corrosão na preparação de superfície de estruturas metálicas do setor elétrico

Jorge Felipe Ramos Pontes

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Elber Vidigal Bendinelli

Dezembro de 2017

Uso de inibidores de corrosão na preparação de superfície de estruturas metálicas do setor elétrico

Jorge Felipe Ramos Pontes

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente de Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel.

Aprovado por:

Marcelo Mendes Viana, Dr.

Cristina da Costa Amorim, MSc.

Gabriel Batalha Leoni, MSc.

Orientado por:

Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Elber Vidigal Bendinelli

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2017

Ficha Catalográfica

Pontes, Jorge Felipe.

Uso de Inibidores de Corrosão na Preparação de Superfície de Estruturas Metálicas do Setor Elétrico/ Jorge Felipe Ramos Pontes. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017.

ix, 53 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientador(es): Simone Louise Delarue Cezar Brasil e Elber Vidigal Bendinelli

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel.

Uso de inibidores de corrosão na preparação de superfície de estruturas metálicas do setor elétrico

Jorge Felipe Ramos Pontes

Dezembro, 2017

Orientadores: Prof. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, Dr.

Elber Vidigal Bendinelli, MSc.

A preparação de superfície é uma etapa fundamental na aplicação de um esquema de pintura, para que haja a correta proteção das superfícies metálicas quanto ao processo de corrosão. Um tratamento que promova um alto grau de limpeza de superfície irá garantir que o revestimento seja eficaz em sua proteção. Entre a limpeza de superfície e a aplicação do esquema de pintura ocorre um intervalo de tempo em que pode acontecer a oxidação instantânea da superfície metálica, e dessa forma interferir no desempenho do revestimento. Sendo assim investigou-se o efeito de três inibidores de corrosão para evitar que esse processo de corrosão ocorra, além disso também é avaliado a influência desses inibidores sob o revestimento protetor. Para este estudo, foram conduzidos ensaios de câmara de condensação de umidade, de imersão com aplicação de técnica de impedância eletroquímica, de aderência, curvas de polarização e perda de massa. Observou-se uma coerência nos resultados dos ensaios, indicando que existem inibidores mais adequados para a condição encontrada no presente trabalho.

Índice de Figuras

Figura 1: Rede de transmissão do Brasil (ONS -2015).....	1
Figura 2: Superfícies com diferentes intensidades de flash rust, com flash rust leve, moderado e intenso da esquerda para a direita (<i>blastjournal</i> , 2017).....	6
Figura 3: Processo de permeação da umidade pelo revestimento e corrosão.....	7
Figura 4: Ação do inibidor anódico (Adaptado de WRANGLÉN, 1972)..	8
Figura 5: Ação do inibidor catódico (Adaptado de WRANGLÉN, 1972)	9
Figura 6: Ação do inibidor misto (Adaptado de WRANGLÉN, 1972)..	10
Figura 7: Processo de hidrólise do bórax.....	13
Figura 8: Molécula de Imidazol.....	13
Figura 9: Corpo de prova com grau de limpeza Sa 3 após jateamento abrasivo seco.....	14
Figura 10: Corpos de prova submersos em solução salina para ensaio de perda de massa.	15
Figura 11: Câmara de condensação de umidade, com os corpos de prova revestidos.....	18
Figura 12: Tipos de falhas ocorridas no ensaio de teste de aderência pelo método <i>pull-off</i>	19
Figura 13: Perda de massa de aço carbono, utilizando branco e diferentes concentrações do inibidor bórax	21
Figura 14: Perda de massa de aço carbono, utilizando branco e diferentes concentrações do inibidor Imidazol	23
Figura 15: Perda de massa de aço carbono, utilizando branco e diferentes concentrações do inibidor Amina primária.....	25
Figura 16: Polarização anódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor bórax.	27
Figura 17: Polarização catódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor bórax.	28
Figura 18: Polarização anódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor Imidazol.	30
Figura 19: Polarização catódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor Imidazol.	31
Figura 20: Polarização anódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor Amina primária.	33
Figura 21: Polarização catódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor Amina primária.	34

Figura 22: Corpos de Prova com aplicação de solução bórax após 24h de ensaio em câmara de condensação de umidade	37
Figura 23: Corpos de Prova com aplicação de solução bórax após 720h de ensaio em câmara de condensação de umidade.	38
Figura 24: Corpos de Prova após 720h de ensaio em câmara de condensação de umidade.....	39
Figura 25: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade.	40
Figura 26: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade após tratamento de imagem.	41
Figura 27: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de bórax sobre o substrato metálico.	42
Figura 28: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de bórax sobre o substrato metálico após tratamento de imagem.	43
Figura 29: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de amina primária sobre o substrato metálico.	44
Figura 30: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de amina primária sobre o substrato metálico após tratamento de imagem.	45
Figura 31: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de amina primária sobre o substrato metálico.	46
Figura 32: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de imidazol sobre o substrato metálico após tratamento de imagem.	47
Figura 33: Modelo ilustrativo para a obtenção da resistência de polarização através de resultados de diagrama de Nyquist.....	49
Figura 34: Gráfico de resistência de polarização da amostra padrão e com as concentrações ótimas dos inibidores antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade em escala logarítmica.	50

Índice de Tabelas

Tabela 1: Sistemas SAE, AISI e UNS de classificação dos aços	12
Tabela 2: Descrição das condições ensaiadas	17
Tabela 3: classificação dos tipos de falha do ensaio de aderência pelo método pull-off	19
Tabela 4: Velocidade de corrosão e porcentagem de redução do bórax	22
Tabela 5: Velocidade de corrosão e porcentagem de redução do imidazol	24
Tabela 6: Velocidade de corrosão e porcentagem de redução do Amina primária	26
Tabela 7: Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente com 10 mV de sobre tensão anódica e eficiência de inibição, para o aço carbono em diferentes concentrações de bórax.	29
Tabela 8: Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente com 10 mV de sobretensão anódica e eficiência de inibição, para o aço carbono em diferentes concentrações de imidazol.....	32
Tabela 9: Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente com 10 mV de sobretensão anódica e eficiência de inibição, para o aço carbono em diferentes concentrações de Amina primária	35
Tabela 10: Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente com 10 mV de sobre tensão anódica e eficiência de inibição, para o aço carbono em diferentes concentrações ótimas de inibidores.	35
Tabela 11: Resultado do ensaio de tensão de ruptura antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade.....	48

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Objetivo	3
3	Revisão bibliográfica	3
3.1	Revestimentos protetores.....	3
3.2	Preparo da superfície	4
3.2.1	Limpeza físico-química	5
3.2.2	Limpeza com ferramentas manuais.....	5
3.2.3	Jateamento abrasivo.....	5
3.2.4	Hidrojateamento	6
3.3	<i>Flash Rust</i> – Oxidação instantânea	6
3.4	Câmara de condensação de Umidade	7
3.5	Inibidores de corrosão	7
3.5.1	Inibidores anódicos	8
3.5.2	Inibidores catódicos.....	9
3.5.3	Inibidores mistos.....	9
3.5.4	Formas de avaliação do desempenho anticorrosivo de inibidores de corrosão	10
4	Materiais e Métodos	12
4.1	Substrato	12
4.2	Inibidores Utilizados	12
4.2.1	Bórax	12
	13
4.2.2	Imidazol.....	13
4.2.3	Amina Primária	13
4.3	Velocidade de corrosão - Perda de Massa	14
4.4	Curvas de polarização	15
4.5	Impedância eletroquímica	16
4.6	Exposição em câmara de condensação de umidade.....	16
4.7	Teste de aderência	18
5	Resultados e Discussão	20
5.1	Resultados Perda de Massa.....	20
5.1.1	Bórax	20

5.1.2	Imidazol.....	22
5.1.3	Amina primária	24
5.2	Curvas de Polarização	26
5.2.1	Boráx	26
5.2.2	Imidazol.....	29
5.2.3	Amina primária	32
5.3	Câmara de condensação de Umidade	36
5.4	Ensaio de aderência por tração	48
5.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	49
6	Conclusões	51
7	Bibliografia	52

1 Introdução

O setor elétrico possui cerca de 116.000 km em redes de linhas de transmissão que são distribuídas por todo o território do Brasil (Empresa de Pesquisa Energética - EPE, 2014), exibidas na Figura 1. Além disso, algumas das torres que distribuem a energia elétrica já possuem 15 anos ou mais. Para garantir a transmissão e o fornecimento de energia elétrica no País torna-se necessária a manutenção das torres e das linhas de transmissão, contornando os problemas de corrosão, decorrentes do envelhecimento das estruturas.

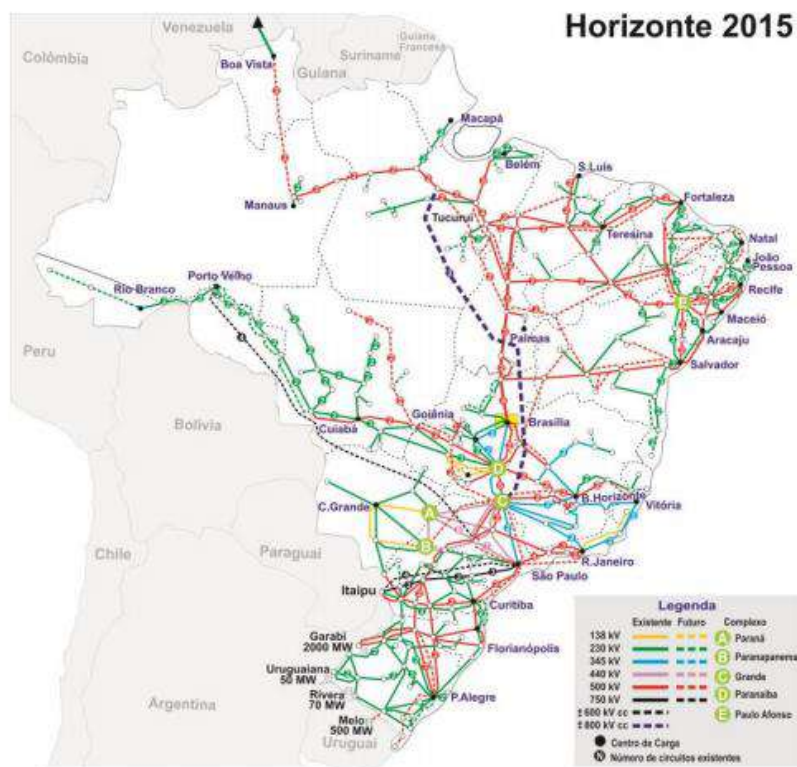


Figura 1: Rede de transmissão do Brasil (ONS -2015)

Existem vários métodos de tratamento de superfícies indicados para manutenção de estruturas metálicas, tais como: utilização de

ferramentas manuais e mecânicas (GENTIL, 2011), jateamento abrasivo úmido (ABNT NBR15239, 2005) e hidrojateamento (ABNT NBR 15239, 2005). Os dois últimos têm sido utilizados pelas empresas do setor elétrico na manutenção de fundações (grelhas) de torres devido à sua grande eficiência na remoção de óxidos e produtos de corrosão, além de promover a remoção eficiente dos sais solúveis, que podem estar presentes na superfície metálica.

Entretanto, a água remanescente na superfície após estes tratamentos pode causar o aparecimento instantâneo de uma camada fina de ferrugem, conhecida como *flash rust*.

Dessa forma, inibidores de corrosão têm sido adicionados na água utilizada no preparo de superfície para evitar o aparecimento desta fina camada de óxido e aumentar o tempo entre a realização do tratamento de superfície e a aplicação do esquema de pintura subsequente.

Ocorre que, a presença de substâncias higroscópicas na superfície metálica, antes do processo de pintura, pode causar falhas prematuras no esquema aplicado (CAFÉ et al, 2014). Sendo assim, torna-se importante verificar a influência do inibidor de corrosão, utilizado no preparo prévio da superfície a ser revestida.

Quando se realizam trabalhos de manutenção em estruturas de aço galvanizado envelhecido, devido ao tempo enterrado, é possível encontrar duas condições de superfície distintas: a camada de galvanização já consumida, com corrosão vermelha do aço carbono; ou uma camada de zinco remanescente, apresentando áreas com corrosão desta camada.

Assim este trabalho estudou o desempenho do tetraborato de sódio (bórax), o imidazol e um produto comercial composto por aminas primárias e ácidos carboxílicos, como inibidores de corrosão para o aço carbono, com o objetivo de avaliar suas eficiências anticorrosivas.

Esses inibidores foram escolhidos por já serem utilizados comercialmente, e o bórax em específico foi escolhido para ser testado, pois o mesmo já é utilizado em trabalhos de manutenção, por empresas que realizam serviços de jateamento abrasivo úmido. Além disso, sais à base de borato são conhecidos na literatura como inibidores do tipo anódicos e apresentam boa proteção anticorrosiva em substratos como aço carbono, zinco e cobre, e suas respectivas ligas (SHREIR, 1976).

Dessa forma ensaios eletroquímicos e de perda de massa foram realizados para verificar se o uso desses inibidores na água de jateamento abrasivo úmido ou hidrojateamento é aconselhável ou não, e se é viável adicioná-los com o objetivo de proteger uma superfície metálica, evitando a oxidação instantânea.

2 Objetivo

O trabalho teve como objetivo avaliar criticamente a utilização de inibidores de corrosão na água de jateamento abrasivo úmido ou hidrojateamento, na etapa de preparação de superfície. Analisando se os inibidores estudados são capazes de evitar o surgimento da oxidação instantânea ou *flash rust*.

Dessa forma foi realizado um estudo para investigar o comportamento de diferentes tipos de inibidores, avaliando o efeito destes na preservação da superfície metálica e no desempenho anticorrosivo do revestimento aplicado posteriormente sobre a mesma.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Revestimentos protetores

Os revestimentos protetores têm a finalidade de aumentar a durabilidade das estruturas metálicas, impedindo o contato das

mesmas com o meio externo, potencialmente corrosivo. Esses revestimentos podem ser aplicados em estruturas novas, que ainda serão expostas a possíveis condições de corrosão, e também na manutenção de estruturas já existentes. Em ambos os casos, é necessário um procedimento de tratamento de superfície anterior à aplicação do revestimento, para que este tenha um bom desempenho anticorrosivo.

Esse tratamento tem por objetivo limpar a superfície, evitando a presença de contaminantes sob o revestimento, que poderiam causar falhas prematuras no mesmo, e criar um perfil de rugosidade, para aprimorar a aderência física do revestimento ao substrato (Norma Eletrobras NE-003, 2016).

Os revestimentos anticorrosivos mais empregados são as tintas anticorrosivas, compostas basicamente de resina, pigmentos, solventes, cargas e aditivos. O principal mecanismo de proteção anticorrosivo das tintas é por barreira, porém dependendo da natureza dos pigmentos, também é possível observar mecanismos de ação anódica ou catódica.

No caso das tintas com mecanismo de proteção por barreira, estas atuam como uma membrana semi-permeável em que, com o tempo de exposição aos agentes do intemperismo, processa-se a transferência de água através da película. Quanto mais impermeável for o revestimento à passagem da água, maior será sua propriedade de barreira. Quando a água entra em contato com a superfície metálica, inicia-se o processo de corrosão sob o revestimento. Logo, na maioria dos casos, as estruturas protegidas por revestimentos apresentam falha por corrosão sob a película protetora, com exceção dos casos em que a própria película é atacada pelo meio corrosivo ou sofre algum dano mecânico (CRIVELARO, 2002).

3.2 Preparo da superfície

O preparo de superfície é uma etapa importante do processo de manutenção de uma estrutura, pois ela irá garantir o bom desempenho do revestimento protetor aplicado sobre a superfície tratada (PONTES, 2017). Os tratamentos de superfície para o aço são definidos através de diversas normas como por exemplo *Steel Structures Painting Council (SSPC) Pittsburg P.A, USA* e *NACE National Association of Corrosion Engineers*.

3.2.1 Limpeza físico-química

A primeira etapa do preparo de superfície para a aplicação de um revestimento anticorrosivo protetor é o processo de remoção de oleosidades (SSPC-SP1) enquadrado dentro da limpeza físico-química. Nesta etapa é feita a remoção de todo óleo ou graxa sobre o substrato, oriundo do processo de laminação do aço carbono. Diversos tipos de substâncias químicas e solventes podem ser utilizados neste tipo de limpeza, porém é comum o uso de produtos alcalinos, emulsificantes e desengraxantes. Todos os procedimentos encontram-se mais detalhados na SSPC -SP1.

3.2.2 Limpeza com ferramentas manuais

Esse processo consiste na remoção de óxidos e outros materiais não aderentes da superfície do substrato. Removidos através do impacto mecânico de ferramentas manuais como, por exemplo: raspagem, escovamento, lixamento. Esse método segue a norma SSPC-SP2 e a norma ISO 8501-1 St2. Este tipo de limpeza de superfície acaba deixando óxidos remanescentes na superfície metálica, que são prejudiciais ao desempenho anticorrosivo do revestimento anticorrosivo aplicado posteriormente.

3.2.3 Jateamento abrasivo

Esse método de preparação de superfície consiste na projeção de partículas de abrasivos angulares ou esféricas através de ar comprimido contra a superfície metálica que irá receber o tratamento. Este método pode ser realizado com ou sem a utilização de água, para transporte dos abrasivos. Normalmente, utiliza-se como pressão de operação do equipamento, uma faixa de pressão de até 21MPa (Norma Eletrobrás NE-003, 2016). Essas partículas de abrasivo podem ser constituídas de diferentes matérias, tais como: granalha de aço, óxido de alumínio sinterizado, escória de cobre entre outros abrasivos, que possam ser projetados pelo ar comprimido (Norma Eletrobrás NE-003, 2016). Esse método segue a norma ISO 8501 -1 e SSPC-SP6.

3.2.4 Hidrojateamento

Esse método consiste no uso de água sob alta ou ultra pressão até 172 MPa e acima de 172 MPa, respectivamente, para a limpeza de uma superfície metálica corroída (Norma Eletrobrás NE-003, 2016). Esse método pode conter ou não abrasivos, o emprego de abrasivo torna esse processo capaz de remover carepa de laminação e conferir rugosidade a superfície.

3.3 *Flash Rust* – Oxidação instantânea

O *flash rust*, também conhecido como oxidação instantânea ou reoxidação, ocorre no aço carbono, após um tratamento de superfície por hidrojateamento ou por jateamento abrasivo úmido. A superfície apresenta uma mudança rápida em sua aparência, após o tratamento, modificando sua cor conforme a intensidade da reoxidação. Essa coloração pode variar dependendo da composição do aço carbono, além do tempo em que a superfície permaneceu com a umidade remanescente.

Dessa forma, o *flash rust* pode ser categorizado de 3 formas, segundo a Norma Eletrobras NE-003 (Jateamento Abrasivo e Hidrojateamento de Aço Carbono, 2016): leve, moderado e intenso. Na condição leve, observa-se uma fina camada de oxidação de coloração amarela/marrom, distribuída de forma uniforme pela superfície e de difícil remoção com o uso de trapos. Na condição moderada, forma-se uma camada de oxidação de coloração amarela/marrom, que pode estar distribuída uniformemente ou apresentar-se por manchas localizadas ao longo da superfície. É razoavelmente aderida à superfície e deixa ligeiras marcas sobre trapos quando esfregados sobre a superfície. A condição intensa apresenta camada de oxidação de coloração vermelho/marrom que cobre completamente a condição inicial da superfície, apresenta fraca



Figura 2: Superfícies com diferentes intensidades de *flash rust*, com *flash rust* leve, moderado e intenso da esquerda para a direita (*blastjournal*, 2017).

aderência a superfície e fácil remoção, deixando marcas significativas em trapos quando esfregados sobre a superfície.

Muitos métodos são utilizados para evitar o aparecimento desse fenômeno, um deles é o uso de inibidores de corrosão, seja na própria água do tratamento, nos casos em que são utilizados jateamento abrasivo úmido ou hidrojateamento, ou até mesmo aplicação diretamente sobre a superfície após o tratamento. Porém, em alguns casos, o uso de inibidores na água de hidrojetamento pode ser prejudicial, pois, dependendo de sua natureza, o agente de inibição pode atuar mais como um contaminante do que como um inibidor de corrosão (PONTES, 2017).

3.4 Câmara de condensação de Umidade

A formação de empolamento é observada sobretudo quando há sais solúveis entre o substrato e o revestimento, que não foram removidos adequadamente, na etapa de preparação de superfície como o esquema da Figura 3.

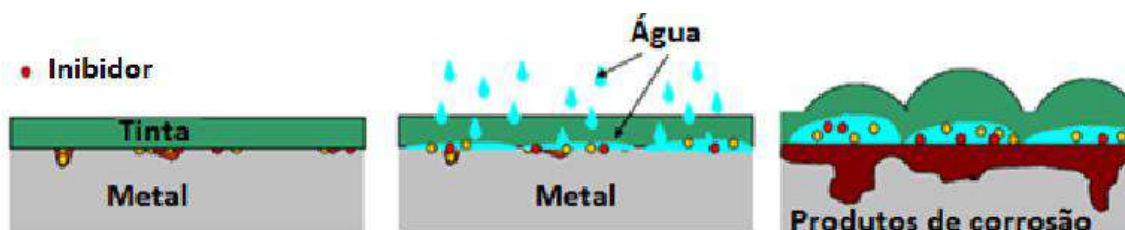


Figura 3: Processo de permeação da umidade pelo revestimento e corrosão.

Isso ocorre, porque o sal por ser um elemento higroscópico potencializa a permeação da água no revestimento através do processo de equilíbrio osmótico.

Essa umidade ao entrar em contato com o substrato e o sal encontra a condição ideal para que ocorra o processo de corrosão, que por sua vez gera produtos de corrosão que causam a formação de bolhas abaixo do esquema de pintura.

3.5 Inibidores de corrosão

A corrosão é um processo natural que acontece devido a reações químicas ou eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal em

contato com agentes naturais, gerando custos para conservação das estruturas. Sendo assim, os inibidores de corrosão vêm sendo estudados como um dos métodos de proteção anticorrosiva, existindo uma grande variedade dessas substâncias. Quando aplicadas em condições específicas, reduzem significativamente o processo de corrosão e que são classificados com base em sua composição química, mecanismo de polarização ou ação ou sistema de proteção.

Pela composição química, classificam-se em orgânicos e inorgânicos e de acordo com seu mecanismo de polarização são classificados em anódicos, catódicos, mistos e de adsorção (GENTIL, 2011).

3.5.1 Inibidores anódicos

Possuem a ação de inibir reações anódicas, diminuindo a velocidade da reação no anodo, como esquematizado na Figura 4. Geralmente esses inibidores possuem em sua composição hidróxidos, silicatos, carbonatos e boratos, esses, por sua vez, tendem a reagir com os íons metálicos produzidos no anodo. Essa reação gera na superfície do metal uma camada aderente e insolúvel, constituindo, uma barreira protetora na região.

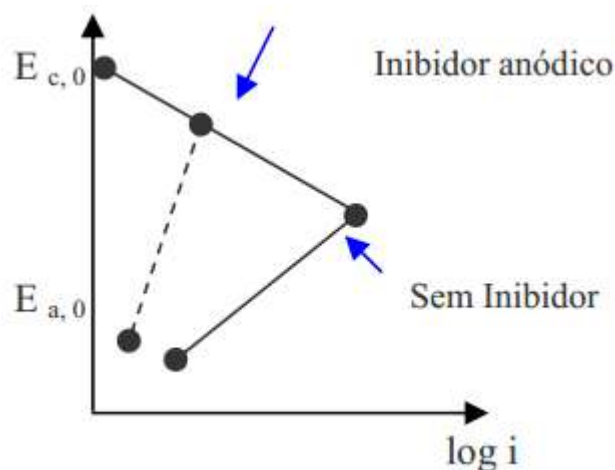


Figura 4: Ação do inibidor anódico (Adaptado de WRANGLÉN, 1972)

Devido a esse mecanismo de ação é crucial para o inibidor anódico que atue em uma concentração ótima, uma vez que esse mecanismo depende da formação de um filme protetor pela reação da substância inibidora com os íons metálicos. Uma concentração menor do que a mínima iria gerar falhas na camada protetora.

3.5.2 Inibidores catódicos

Estas substâncias têm seu funcionamento baseado na inibição das reações catódicas, como pode ser observado na Figura 5. Nesse processo, os inibidores catódicos têm em sua estrutura íons metálicos com baixo produto de solubilidade (K_{ps}) em meios básicos, que por sua vez tendem a reagir com a alcalinidade gerada pela reação catódica, quando a mesma gera um aumento de pH local, gerando assim compostos insolúveis sobre a região catódica.

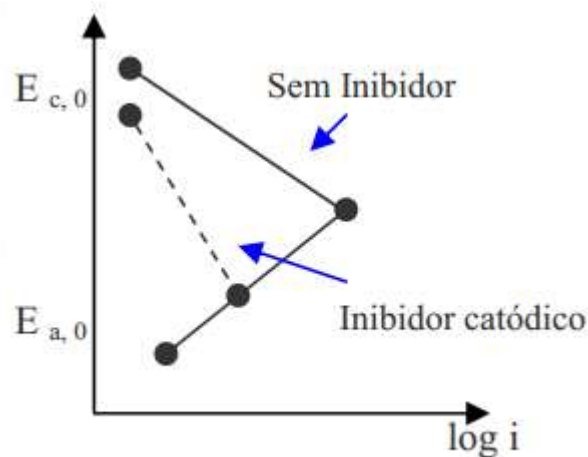


Figura 5: Ação do inibidor catódico (Adaptado de WRANGLÉN, 1972)

Um exemplo é o caso dos polifosfatos, que quando estão na presença de íons como Ca^{+2} , produzem partículas positivas que migram para regiões consideradas microcatodos. Devido a alcalinidade na região catódica ocorre a precipitação de sais de cálcio insolúveis, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, o que diminui a velocidade da corrosão.

3.5.3 Inibidores mistos

Os inibidores mistos, conhecido como um inibidor por adsorção, geralmente formados por substâncias orgânicas, também tendem a formar uma película protetora, adsorvida no substrato metálico, por isso ele é. Essa camada protetora formada protege tanto as regiões anódicas quanto as catódicas, e por isso tende a ter um efeito de inibição maior que a ação dos mecanismos catódicos e anódicos

individualmente (FREIRE, 2005). Como os inibidores mistos formam películas e interferem em ambas as regiões, isto acaba gerando um deslocamento de potencial em ambas as curvas de polarização (catódica e anódica), como pode ser observado na Figura 6.

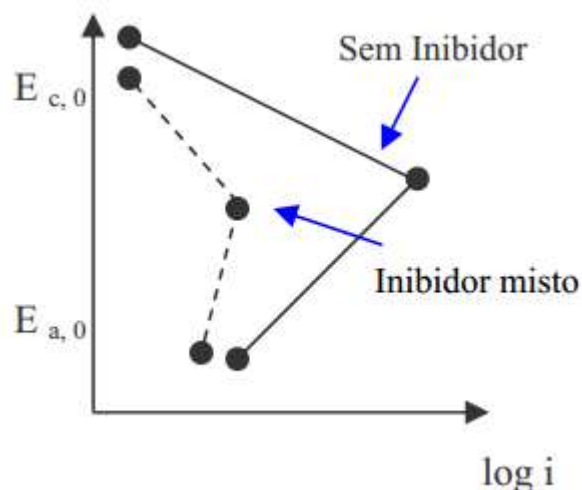


Figura 6: Ação do inibidor misto (Adaptado de WRANGLÉN, 1972)

Os inibidores orgânicos estão incluídos nessa categoria, dentre eles é possível citar algumas substâncias que podem formar essa película protetora como os aldeídos, polifostatos, uréia e aminas. Uma característica importante deste tipo de inibidores é que a película protetora gerada é passível de sofrer influência de diversos fatores, como volume, concentração, tempo de contato com o substrato metálico, velocidade e composição do fluido (GENTIL, 2011).

3.5.4 Formas de avaliação do desempenho anticorrosivo de inibidores de corrosão

1) Velocidade de corrosão por perda de massa

Dentre as avaliações de processos de corrosão uniforme, destaca-se o ensaio gravimétrico, ou de perda de massa, realizado pela imersão de corpos de prova do material metálico no meio ao qual será exposto. Após determinação da massa e dimensões dos corpos de prova antes e após um período pré-estabelecido de imersão, os cupons passam por um processo de decapagem mecânica e/ou química para posterior pesagem. A partir da diferença de massa é possível determinar a taxa de corrosão em unidades apropriadas como, por exemplo, mm/ano.

Ensaio de perda de massa são realizados de acordo com a norma ASTM G1 - 03. Dentro da norma foi utilizado a solução de ácido

clorídrico na concentração 1:3, contendo 3,5 g/l de hexametilenotetramina, que atua como inibidor de corrosão do substrato, para que somente haja o ataque químico na região oxidada.

O processo de decapagem química ocorre por imersão dos corpos de prova em solução decapante, por intervalo a ser determinado a partir de curvas de decapagem que indicam o tempo necessário para que não ocorra variação significativa de perda de massa. Após esse período, que pode ser em torno de 60 segundos, seguido de imersão em água destilada, e poste enxague para retirada do ácido remanescente. Esse corpo de prova é então seco e pesado para ser comparado com o peso inicial do corpo de prova antes do processo de corrosão.

2) Eficiência de inibição

A eficiência de inibição é determinada ao se comparar dados obtidos de corrosão de um material com e sem o uso de inibidor, sendo esses dados obtidos através da perda de massa por unidade de área ou pela densidade de corrente de corrosão

Pode ser determinada utilizando a expressão a seguir:

$$E_f = \frac{T_s - T_c}{T_s} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

E_f : Porcentagem de inibição

T_s : Velocidade de corrosão ou densidade de corrente sem inibidor

T_c : Velocidade de corrosão ou densidade de corrente com inibidor

Quanto à eficiência pela densidade de corrente em alguns casos se faz necessário investigar a eficiência de cada etapa da reação, ou seja, anódica e catódica. Isso serve para identificar o mecanismo de atuação do inibidor. As curvas de polarização mostram a eficiência do inibidor através das densidades de corrente com e sem utilização de inibidor. Comparam-se as densidades de corrente anódicas e catódicas sob um mesmo potencial, e as curvas que apresentarem maior redução da densidade de corrente irão revelar o mecanismo de atuação do inibidor. Em alguns casos pode ocorrer a redução da densidade de corrente tanto das curvas anódicas quanto das catódicas, e nesse caso é considerado que o inibidor possui um mecanismo de ação mista.

4 Materiais e Métodos

4.1 Substrato

Todos os ensaios foram realizados utilizando o mesmo substrato, aço carbono SAE 1015, a fim de manter o padrão de referência. Pela norma ABNT NBR 6006 é classificado como aço carbono quando os teores de silício e manganês não ultrapassam os teores de 0,6% (Si) e 1,65% (Mn). Dessa forma, pela composição química que segue na Tabela 1, o aço carbono foi classificado como 1015.

Tabela 1: Sistemas SAE, AISI e UNS de classificação dos aços

SAE/AISI	Composição química (%)					
	C	S	Si	P	Mn	Fe
1015	0,15	0,012	0,03	0,01	1,1	98,698

4.2 Inibidores Utilizados

Para efeito de caracterização da substância inibidora, foram realizados ensaios de DRX e Espectroscopia de infravermelho em laboratórios do CEPEL. Os resultados obtidos mostraram que as referidas substâncias não apresentavam contaminações significativas capazes de alterar a atuação dos inibidores no meio estudado.

4.2.1 Bórax

O bórax é um composto sólido, porém para a aplicação no presente trabalho foi utilizado em forma de solução através de sua diluição em diferentes concentrações para testes de concentração ótima de inibição de corrosão.

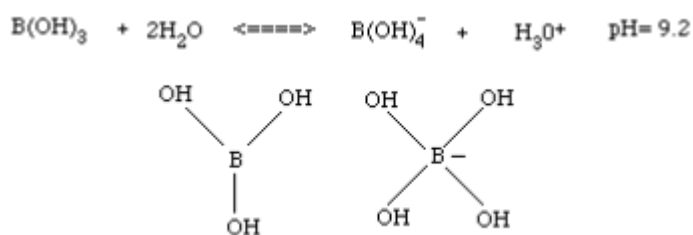


Figura 7: Processo de hidrolise do bórax

4.2.2 Imidazol

O imidazol é um composto orgânico, cuja fórmula molecular é $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, e o mecanismo de proteção dessa molécula ocorre pela adsorção, devido a interação dos pares de elétrons do nitrogênio ou das ligações π do anel do imidazol na superfície do material metálico (TANG et al., 2013).

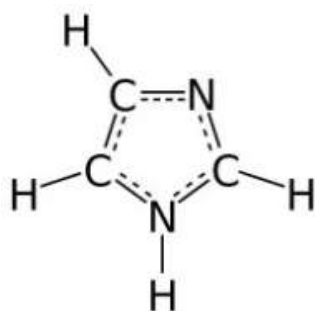


Figura 8: Molécula de Imidazol

O imidazol foi um composto sólido, porém para a aplicação no presente trabalho foi utilizado em forma de solução, através de sua diluição em diferentes concentrações para testes de concentração ótima de inibição.

4.2.3 Amina Primária

No presente trabalho foi estudado um inibidor comercial composto por aminas primárias e ácidos carboxílicos, a fim de simplificar, o inibidor foi nomeado somente como amina primária.

Os compostos orgânicos que contêm átomos de N ou ligações insaturadas, agem como ótimos inibidores. Estes tipos de substâncias possuem interações fortes de curta distância com os átomos de ferro da superfície metálica. As aminas já são largamente usadas como inibidores na área de produção de petróleo, e os ácidos carboxílicos são usados para formar os sais dessas aminas.

O inibidor comercial utilizado foi um composto líquido, feita sua diluição em diferentes concentrações para testes de concentração ótima de inibição.

4.3 Velocidade de corrosão - Perda de Massa

O ensaio de perda de massa foi utilizado para avaliar a taxa de corrosão do substrato de aço carbono em solução de NaCl 3,5% (p/v), utilizando como amostra de referência: solução salina sem adição de inibidor, e soluções salinas de NaCl 3,5% (p/v) com diferentes concentrações de inibidor. A solução de NaCl foi escolhida na concentração de 3,5%(p/v) pois é a concentração de maior agressividade e a que ocorre a maior taxa de corrosão para o substrato metálico, permitindo avaliar a eficiência desses inibidores de corrosão para o aço carbono em condições agressivas.

Todos os corpos de prova apresentaram as dimensões de 10cmx3cmx0,6cm de comprimento, largura e espessura respectivamente, com uma condição inicial de superfície apresentando carepa de laminação sem contaminantes salinos. Em seguida, foi realizada uma limpeza desengraxante e um jateamento abrasivo seco, conferindo um grau de limpeza de superfície Sa 3 (Norma Eletrobrás NE-003, 2016) como visto na Figura 9.



Figura 9: Corpo de prova com grau de limpeza Sa 3 após jateamento abrasivo seco.

O ensaio de perda de massa foi feito em uma solução sem agitação onde corpos de prova ficaram submersos por um período de 7 dias. Todas as condições foram feitas em triplicatas para garantir a reprodutibilidade dos resultados. A Figura 10 mostra os corpos de prova durante o ensaio.



Figura 10: Corpos de prova submersos em solução salina para ensaio de perda de massa.

Após a imersão, foi realizado o processo de decapagem dos substratos conforme a norma NBR 6210[6], para a retirada dos produtos de corrosão e cálculo da velocidade de corrosão no meio em questão.

4.4 Curvas de polarização

O ensaio consistiu na construção de curvas de polarização anódica e catódica, variando o potencial em 100 mV a partir do potencial de circuito aberto, no sentido catódico e anódico, obtido após 1 hora de imersão nas referidas soluções. A velocidade de varredura foi de 0,1 mV/s e o eletrodo de aço carbono possuía 3,19 cm² de área útil. O equipamento utilizado para os ensaios foi um potenciostato Autolab PGSTAT302N associado a um eletrodo rotatório com velocidade constante de 100 RPM e o software Nova. Como meio de estudo foi utilizado NaCl 3,5% sem adição de inibidor (branco), ou contendo inibidores com diferentes concentrações.

4.5 Impedância eletroquímica

A fim de avaliar o efeito do inibidor sob o revestimento orgânico foi realizado o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com acompanhamento ao longo de 24 horas através da técnica de impedância eletroquímica. Para isso utilizou-se uma célula de 3 eletrodos em que o eletrodo de trabalho foi o metal revestido, o contra eletrodo de platina e como referência, calomelano saturado.

Nas medidas de impedância eletroquímica foi utilizado o mesmo equipamento dos ensaios de polarização. Após a estabilização do potencial de corrosão, o ensaio de impedância eletroquímica foi iniciado com uma varredura de frequência de 40 kHz até 4 mHz, atingindo um número de 60 ciclos. A amplitude da perturbação utilizada foi 30 mV para substrato revestido e o tempo de integração máximo foi de 0,2 s.

4.6 Exposição em câmara de condensação de umidade

Antes do início do ensaio de condensação de umidade os corpos de prova foram preparados em duplicata para que houvesse uma análise da reprodutibilidade do experimento. Esses corpos de prova passaram por 5 etapas descritas abaixo:

1. Processo de desengraxe utilizando metil-etil-cetona (MEK).
2. Tratamento de superfície com jateamento abrasivo seco, conferindo grau de limpeza Sa 3 para garantir a retirada da carepa de laminação e formação de um perfil de rugosidade.
3. Aplicação com trincha das soluções contendo os inibidores para evitar a formação do *flash rust*.
4. Aplicação de 2 demãos de tinta epóxi (N-1198) sobre as superfícies e após a cura completa da tinta, os corpos de prova foram expostos em câmara de condensação de umidade. A espessura seca do esquema de pintura foi, em média, igual a 100 μm .

Para fins de identificação, os corpos de prova foram nomeados conforme o inibidor de corrosão aplicado. Como referência de

desempenho, foram adicionados corpos de prova sem nenhum tipo de aplicação, e corpos de prova em que foi aplicada somente água destilada na superfície, para simular a umidade geradora do *flash rust*, conforme Tabela 2.

Tabela 2: Descrição das condições ensaiadas

Esquema	Substrato [Tratamento de superfície]	Condição sob o revestimento	Esquema de pintura
SEC	Aço carbono [Jateamento abrasivo Sa 2 1/2]	Seco	2 demãos de tinta epóxi (N-1198)
UMI		H ₂ O destilada	
BOR.1		Solução de Bórax 1%	
BOR.5		Solução de Bórax 5%	
IM.2		Solução de imidazol 10 ⁻² M	
IM.3		Solução de imidazol 10 ⁻³ M	
AMI.1		Solução de Amina primária 1%	
AMI.5		Solução de Amina primária 5%	

O ensaio em câmara de condensação de umidade foi executado com base na norma ASTM D 4585, nas condições de (40±2) °C e (99±1) % de umidade relativa, e caracteriza-se pela condensação contínua de vapor d'água na superfície revestida, devido à diferença de temperatura entre o interior da câmara e o ambiente externo como mostra a Figura 11.



Figura 11: Câmara de condensação de umidade, com os corpos de prova revestidos

Este ensaio foi realizado para avaliar a propriedade de permeabilidade e resistência ao empolamento de revestimentos aplicados em substratos metálicos, submetidos a uma condição de elevada umidade.

4.7 Teste de aderência

A aderência do revestimento foi avaliada pelo método de resistência à tração, conforme a norma ASTM D 4541, antes e após o ensaio de condensação de umidade, utilizando-se o equipamento Positest automático da Defelsko, que exerce uma força perpendicular de tração sobre um carretel fixado à superfície pintada. Os valores de tensão de ruptura para o arrancamento dos carretéis e a natureza das falhas geradas nos esquemas de pintura foram registrados.

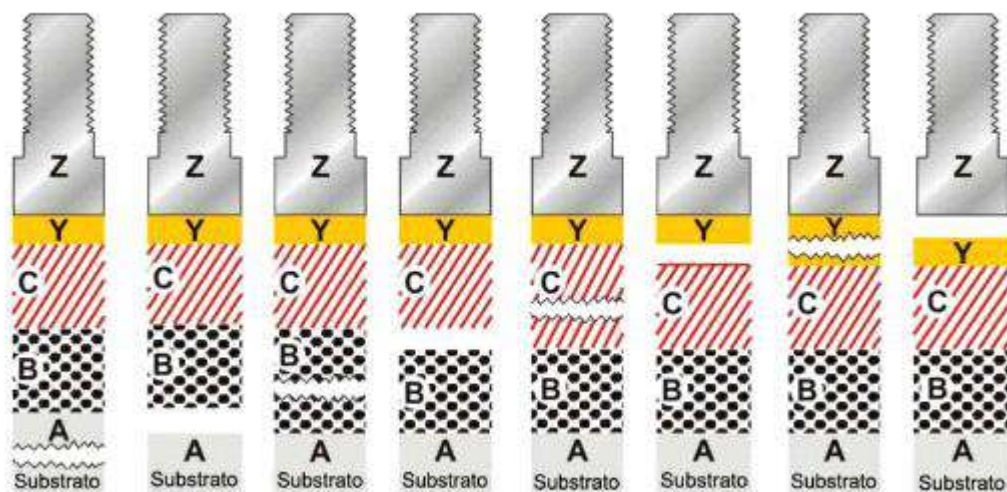


Figura 12: Tipos de falhas ocorridas no ensaio de teste de aderência pelo método pull-off

A Figura 12 ilustra os possíveis tipos de falha durante o teste de aderência pelo método de *pull-off*, a Tabela 3 mostra a classificação e a natureza das falhas de aderência apresentadas na Figura 12. Durante um ensaio de aderência, o ideal é que a falha seja do tipo C/Y ou seja, falha adesiva entre a última camada de tinta e o adesivo, o que significa que não haveria degradação do revestimento após o ensaio.

O pior resultado para esse ensaio é a falha do tipo A/B, falha adesiva entre a camada de tinta e o revestimento, o que significa perda de aderência ao substrato metálico, deixando o mesmo suscetível à corrosão.

Tabela 3: classificação dos tipos de falha do ensaio de aderência pelo método pull-off

Classificação	Natureza da Falha de Aderência
A	falha coesiva do substrato
A/B	falha adesiva entre o substrato e a primeira camada do revestimento
B	falha coesiva da segunda camada
B/C	falha adesiva entre as camadas B e C
C	falha coesiva da camada C
C/Y	falha adesiva entre a última camada de tinta e o adesivo
Y	falha coesiva do adesivo
Y/Z	falha adesiva entre o adesivo e o carretel (<i>dolly</i>)

5 Resultados e Discussão

5.1 Resultados Perda de Massa

5.1.1 Bórax

Foi feito o ensaio de perda de massa para verificar o comportamento de corrosão de amostras de aço carbono imersas em solução de NaCl 3,5% (p/v), utilizando como amostra de referência, solução salina sem adição de inibidor, e comparando com as soluções salinas com diferentes concentrações de bórax, que variaram entre 0,25 e 5 % (p/v).

Pela Figura 13 é possível observar que o bórax em concentrações menores que 1% obteve comportamento muito similar à solução de NaCl puro, ou seja, isso indica que nessa faixa de concentração o bórax não possui caráter anticorrosivo no meio de solução salina 3,5% (p/v), para o aço carbono. Porém, a partir da concentração de 1 % (p/v) de inibidor, houve uma queda na velocidade de corrosão que evidencia o início da concentração de ação do inibidor. A fim de investigar a taxa máxima de inibição do bórax, foram testadas concentrações maiores do inibidor até uma faixa limite de 5% (p/v). Nos ensaios de perda de massa as concentrações maiores que 1% (p/v) de inibidor, se mostraram prejudiciais ao efeito de inibição do bórax, como pode ser observado pela Figura 13.

Dessa forma, pelo ensaio de perda de massa foi constatado que o bórax atua como inibidor de corrosão em solução salina com aço carbono como substrato, em concentração ótima de ação em 1% (p/v). Concentrações acima da ótima 1% (p/v), acabaram gerando um efeito negativo na inibição do bórax.

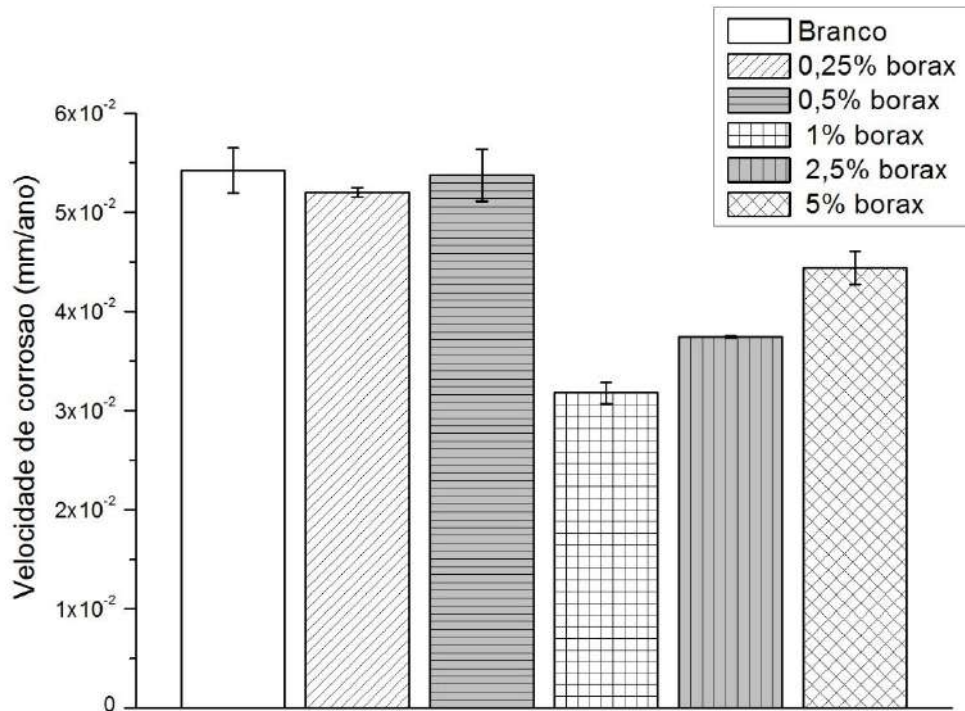


Figura 13: Perda de massa de aço carbono, utilizando branco e diferentes concentrações do inibidor bórax

A Tabela 4 apresenta, mais detalhadamente, a taxa de inibição do bórax com o aumento da concentração na solução salina, e percebe-se que as concentrações menores que 1 % de bórax (p/v) apresentaram um potencial de redução muito baixo, entre 1% e 4 %, no qual ao se considerar o erro associado ao experimento, resulta em valores praticamente idênticos ao apresentado pela taxa de corrosão do substrato em solução salina sem adição de inibidor. Sendo assim, é relevante notar que a melhor condição de inibição foi associada a concentração de 1% de bórax (p/v) e seu efeito de redução na velocidade de corrosão quando comparado a amostra de referência foi de 41 %. Além disso, também foi possível verificar de forma mais detalhada a diminuição da eficiência do inibidor para as concentrações acima de 1 %. Esses resultados obtidos pela perda de massa indicam que a utilização do bórax como inibidor de corrosão necessita de um controle rígido quanto a sua concentração para que ocorra uma efetiva atuação no inibidor.

Tabela 4: Velocidade de corrosão e porcentagem de redução do bórax

Meio	Velocidade de corrosão média (mm/ano)	% Redução inibidor
NaCl 3,5%	0,05428	-
0,25% borax	0,05203	4%
0,5% borax	0,05379	1%
1% borax	0,03180	41%
2,5% borax	0,03744	31%
5% borax	0,04442	18%

5.1.2 Imidazol

O ensaio com o inibidor imidazol foi realizado de acordo com os mesmos procedimentos apresentados anteriormente. A amostra de referência consistiu em solução de NaCl 3,5% (p/v) e utilizando diferentes concentrações de imidazol, as concentrações variaram entre 0,1 M e 0,0001M.

Como no processo anterior, foi investigada a taxa de inibição em baixas concentrações até um limite máximo de 0,1M. Pela Figura 14, é possível observar que mesmo nas baixas concentrações iniciais de 0,0001 M, o imidazol já proporcionou uma redução significativa na taxa de corrosão do substrato metálico em solução salina 3,5% (p/v). Observou-se também que o aumento de concentração do inibidor é proporcional à redução da velocidade de corrosão. Foi verificado que a concentração de 0,1 M resultou na maior eficiência na taxa de inibição do imidazol.

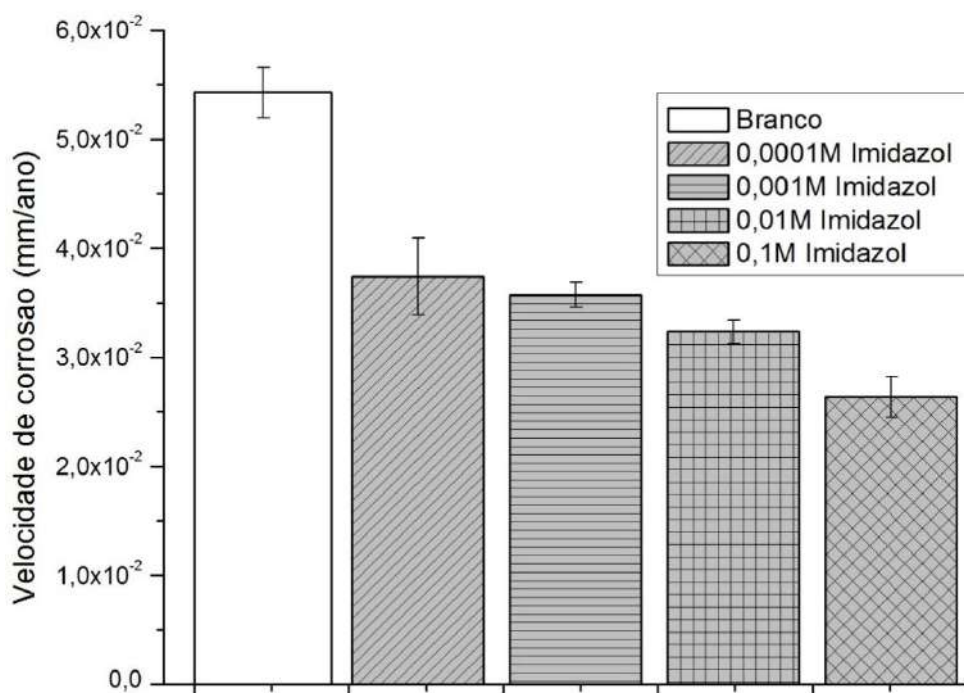


Figura 14: Perda de massa de aço carbono, utilizando branco e diferentes concentrações do inibidor Imidazol

A Tabela 5 apresenta os valores mais detalhados sobre a taxa de redução da velocidade de corrosão do imidazol. Com o aumento de concentração do inibidor, houve uma melhora na taxa de inibição do imidazol, porém observou-se que a concentração de 0,001M, ou seja, um aumento de 10 vezes na concentração, não apresentou uma mudança significativa na velocidade de corrosão, apresentando uma resposta muito parecida com a obtida para a concentração anterior.

Para a concentração de 0,01 M já é possível observar uma diferença mais relevante comparada a concentração de 0,001M, porém, para isso, foi preciso um aumento em 100 vezes da concentração do inibidor. Já na concentração de 0,1 M, considerada a concentração de maior eficiência do inibidor, ocorreu uma mudança mais significativa na redução da velocidade de corrosão, de 51%, quando comparada com a amostra padrão.

Tabela 5: Velocidade de corrosão e porcentagem de redução do imidazol

Meio	Velocidade de corrosão média (mm/ano)	% Redução inibidor
NaCl 3,5%	0,05428	-
0,0001M Imidazol	0,03740	31%
0,001M Imidazol	0,03572	34%
0,01M Imidazol	0,03233	40%
0,1M Imidazol	0,02637	51%

5.1.3 Amina primária

O ensaio com o inibidor de amina primária teve processo similar aos anteriores, em que a amostra padrão consiste em solução de NaCl 3,5% (p/v), e as demais utilizando solução salina com diferentes concentrações de amina primária, variando entre 1 e 5 % (v/v). Cabe ressaltar que a concentração foi escolhida se baseando nas concentrações recomendadas de uso pelo fabricante.

Pela Figura 15, observa-se que, mesmo na menor concentração indicada, 1% (v/v), o inibidor já apresentou uma representativa diminuição na velocidade de corrosão. Percebe-se que o aumento da concentração não afeta negativamente a velocidade de corrosão. Porém, ao se considerar a margem de erro associado ao experimento, a velocidade de corrosão para as concentrações de 2,5% e 5 % são consideradas idênticas quando considerado o erro experimental associado. Dessa forma, as concentrações estão muito próximas da ótima e não é possível observar uma diferença concreta entre o efeito da concentração sobre a redução da velocidade de corrosão, podendo-se inferir que a concentração de 2,5% (v/v) obteve um máximo da redução da velocidade de corrosão e a adição de inibidor não irá influenciar na mesma

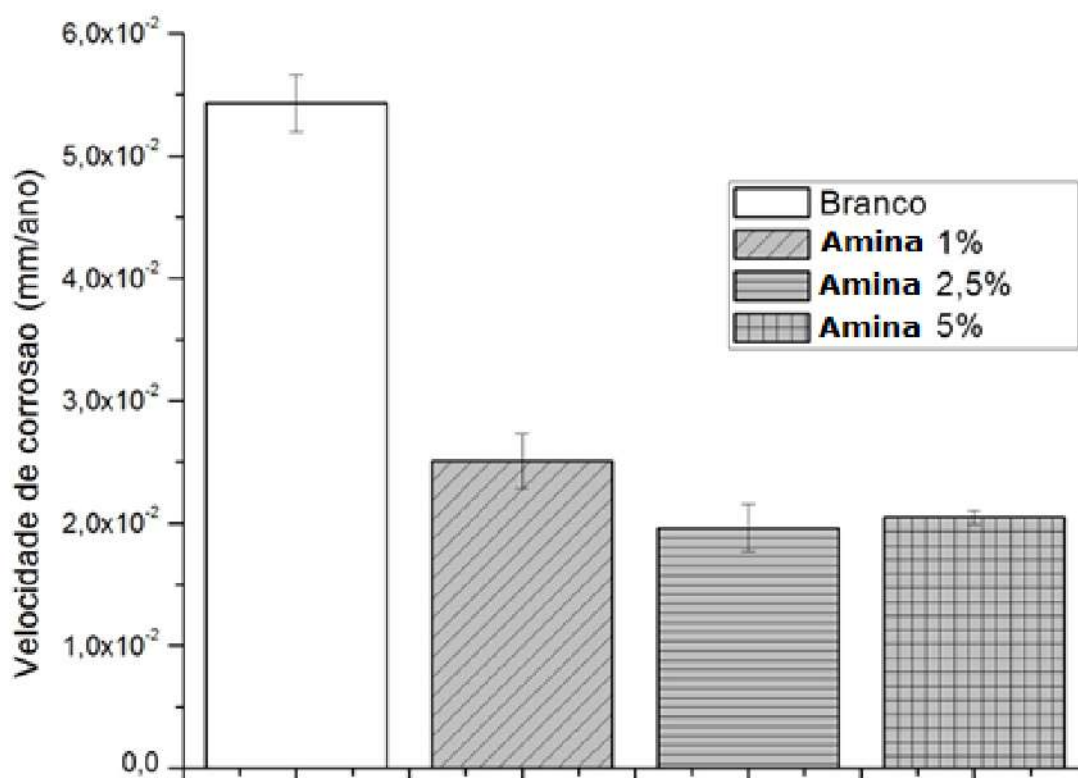


Figura 15: Perda de massa de aço carbono, utilizando branco e diferentes concentrações do inibidor Amina primária.

Pela Tabela 6, observa-se detalhadamente os valores associados à diminuição da velocidade de corrosão, onde as concentrações de 2,5 e 5 % obtiveram valores muito próximos, mas vale ressaltar que a amina primária, na sua concentração ótima de atuação, apresentou o maior valor na redução da velocidade de corrosão, 64%, quando comparada ao bórax e ao imidazol, que apresentaram valores de 41% e 51 % respectivamente. Sendo assim, para o ensaio de perda de massa em solução salina 3,5% (p/v) de NaCl, o inibidor amina primária obteve a maior redução na velocidade de corrosão comparado aos outros inibidores estudados nesse trabalho.

Tabela 6: Velocidade de corrosão e porcentagem de redução do Amina primária

Meio	Velocidade de corrosão média (mm/ano)	% Redução inibidor
NaCl 3,5%	0,05428	-
Amina 1%	0,02509	54%
Amina 2,5%	0,01961	64%
Amina 5%	0,02047	62%

5.2 Curvas de Polarização

Uma vez que os inibidores mostraram bons resultados na redução da velocidade de corrosão, no ensaio de perda de massa, avaliou-se qual o seu mecanismo de atuação. Dessa forma, ensaios de polarização foram realizados, a fim de identificar esse mecanismo de ação.

5.2.1 Boráx

A Figura 16, mostra o gráfico de polarização anódica de uma amostra de aço carbono em solução de NaCl 3,5%, amostra padrão, e com adição do inibidor bórax em diferentes concentrações, onde verificou-se que não houve uma redução sensível na velocidade de corrosão em concentrações abaixo de 1% de bórax (p/v). Neste ensaio foi utilizado somente as concentrações que mostraram bom desempenho anticorrosivo, que correspondem as concentrações entre 1% e 5 % de bórax (p/v).

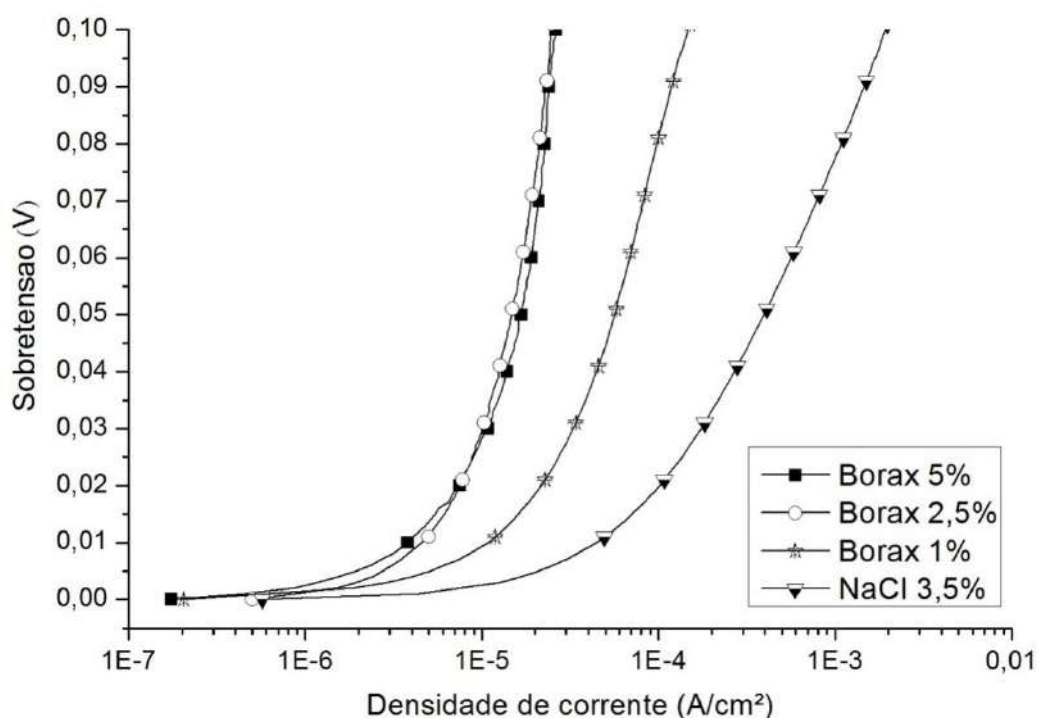


Figura 16: Polarização anódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor bórax.

É possível observar que a adição de bórax apresentou uma redução sensível na densidade de corrente, ocorrendo a diminuição em uma ordem de grandeza, o que mostra a atuação inibitória do bórax e indica que ele possui um mecanismo de ação anódico.

Apesar do comportamento anódico descrito pelo bórax anteriormente, ensaios de polarização catódicos também foram realizados a fim de investigar uma possível dualidade de mecanismo do mesmo, apesar do bórax ser um inibidor inorgânico e desse efeito ser mais comumente encontrado em inibidores orgânicos.

Pela Figura 17, observa-se uma leve redução na densidade de corrente, porém não tão expressiva quanto no ensaio de polarização anódica, o que indica que o inibidor possui um leve caráter catódico, porém seu mecanismo de ação principal é anódico.

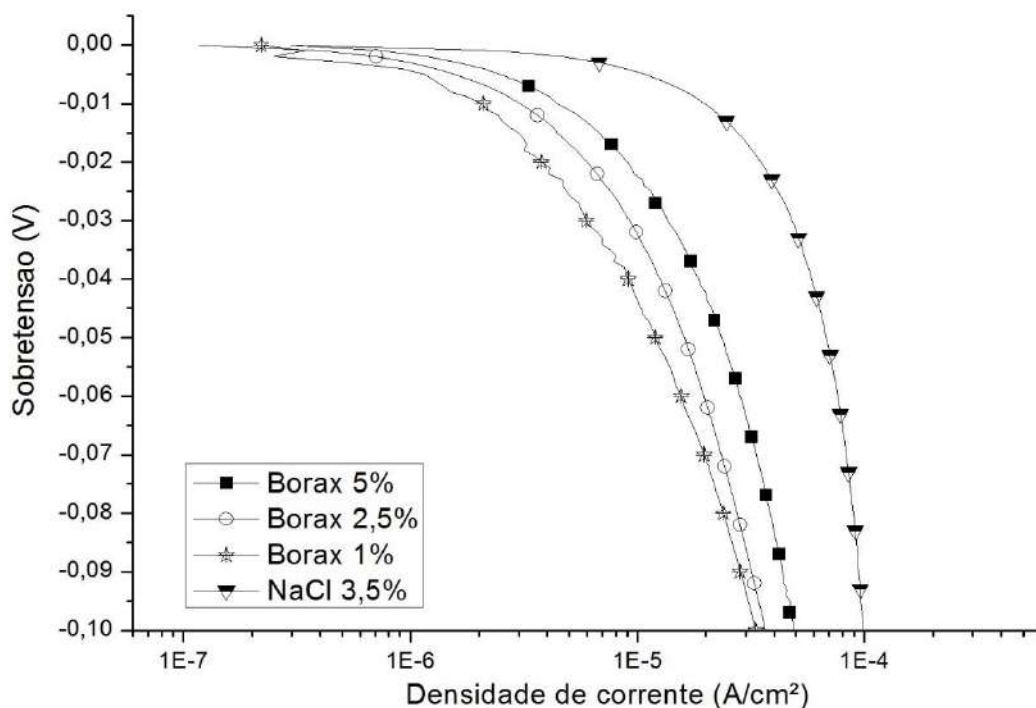


Figura 17: Polarização catódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor bórax.

Pela Tabela 7 é possível observar que ocorreu maior eficiência de inibição na concentração de 5 %, que apresentou valor muito próximo a concentração de 2,5%, e logo depois, a concentração de 1%(p/v). Essa diferença em relação ao ensaio anterior, em que a concentração de 1% (p/v) apresentara melhor resultado, deve-se ao estado em que o meio se encontrava. Após 7 dias de ensaio de perda de massa o meio mudou significativamente, com acúmulo de produto de corrosão, mudando as condições de ensaio quando comparadas com a polarização anódica

Tabela 7: Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente com 10 mV de sobre tensão anódica e eficiência de inibição, para o aço carbono em diferentes concentrações de bórax.

Inibidor	Concentração de inibidor	OCP (V)	Densidade de corrente* (A/cm²)	Eficiência de inibição (%)
Bórax	0	-588	44.2E-06	-
	1% (p/v)	-434	10.8E-06	75.57%
	2,5% (p/v)	-466	4.52E-06	89.77%
	5% (p/v)	-452	3.80E-06	91.40%

5.2.2 Imidazol

A Figura 18 mostra o gráfico de polarização anódica de uma amostra de aço carbono em solução de NaCl 3,5%, amostra padrão, e com adição do inibidor imidazol em diferentes concentrações. Como observado pelo ensaio de perda de massa, houve maior redução da densidade de corrente para a concentração 0,1 M e, as demais concentrações pelo gráfico de polarização anódica apresentaram uma leve redução na densidade de corrente quando comparado com o padrão NaCl 3,5%, e valores muito próximos entre si.

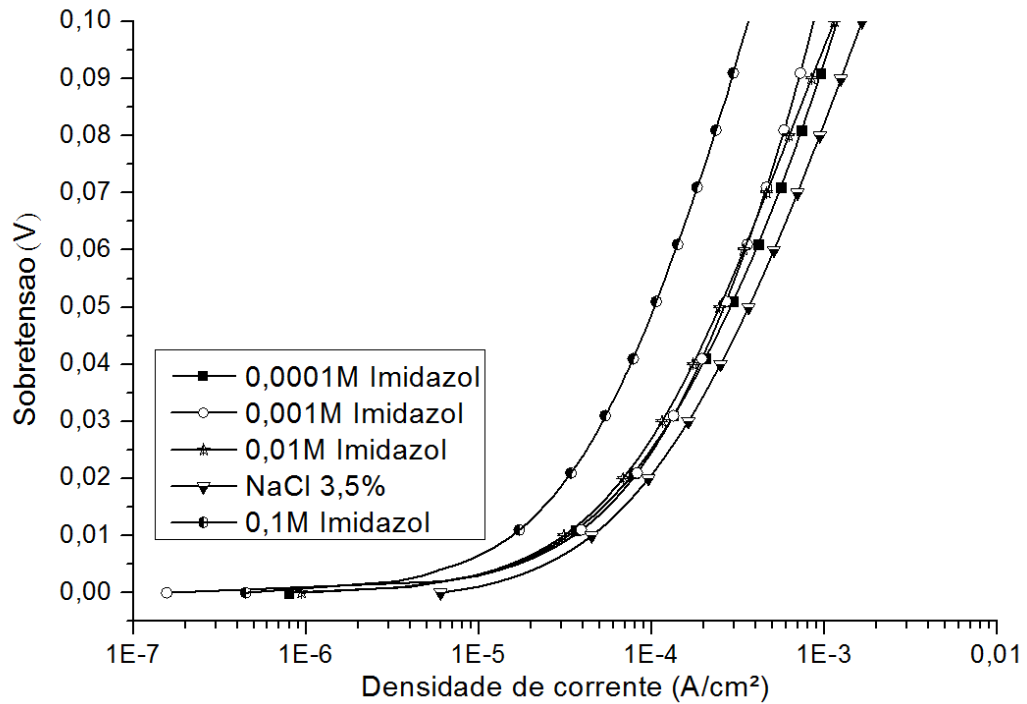


Figura 18: Polarização anódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor Imidazol.

A Figura 19 mostra a polarização catódica do imidazol, em que é possível observar também uma redução da densidade de corrente, mostrando que o inibidor orgânico também possui um caráter de inibição catódico, esperado para inibidores orgânicos. Assim como na polarização anódica, a concentração de 0,1M apresentou a maior redução da densidade de corrente, mostrando dessa forma ser a concentração ótima de inibição.

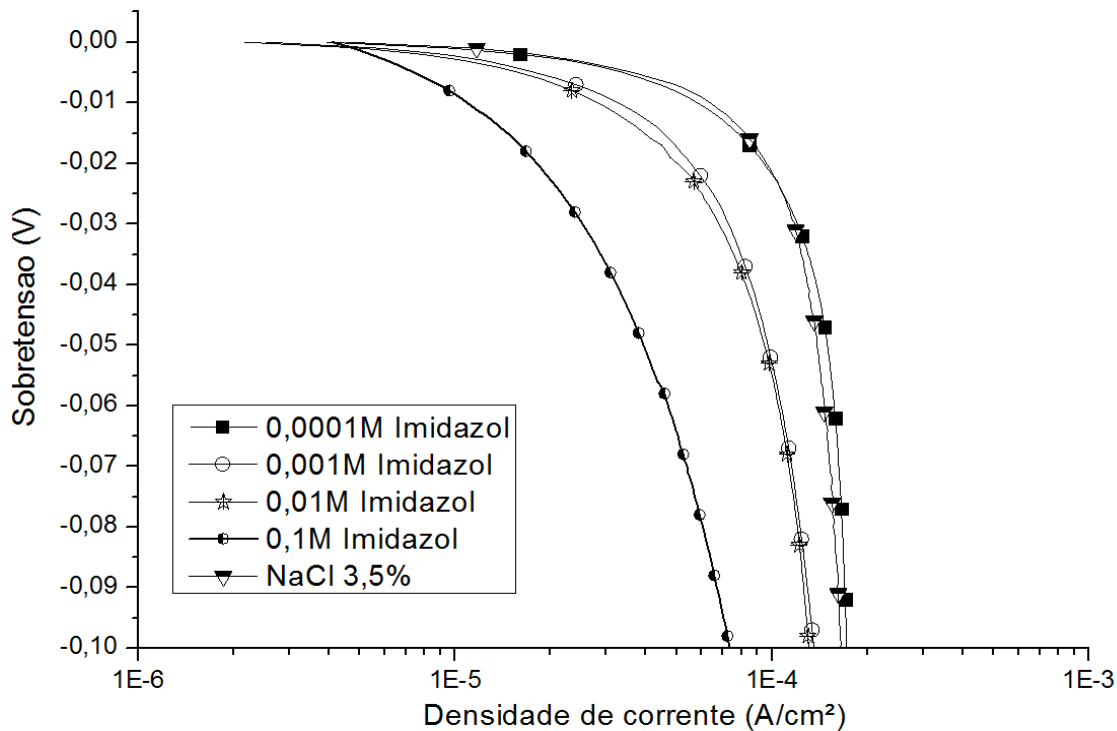


Figura 19: Polarização catódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor Imidazol.

A Tabela 8 sintetiza todos os dados mencionados anteriormente e através do cálculo de eficiência de inibição (Equação 1) é possível notar com maior detalhe a diferença da eficácia do inibidor pela concentração do inibidor obtendo um valor máximo na concentração de 0,1M com 65% de eficiência de inibição. Confirma-se avaliando as Figuras 18 e 19, e a Tabela 8 que o mecanismo de atuação do imidazol é misto, devido à influência significativa em ambas curvas de polarização.

Tabela 8: Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente com 10 mV de sobretensão anódica e eficiência de inibição, para o aço carbono em diferentes concentrações de imidazol.

Inibidor	Concentração de inibidor	OCP (V)	Densidade de corrente* ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eficiência de inibição (%)
Imidazol	0	-588	4.42E-05	-
	0,0001M	-633	3,29E-05	26%
	0,001 M	-622	3,53E-05	20%
	0,01M	-531	3,11E-05	29%
	0,1M	-466	1,56E-05	65%

5.2.3 Amina primária

O ensaio de polarização anódica, Figura 20, para a amina primária mostrou uma notável redução na densidade de corrente com valores de 2 ordens de grandeza quando comparado à amostra padrão, solução de NaCl 3,5%, evidenciando assim um comportamento de mecanismo anódico para o inibidor. Vale ressaltar que foi o inibidor que teve a maior redução da densidade de corrente anódica.

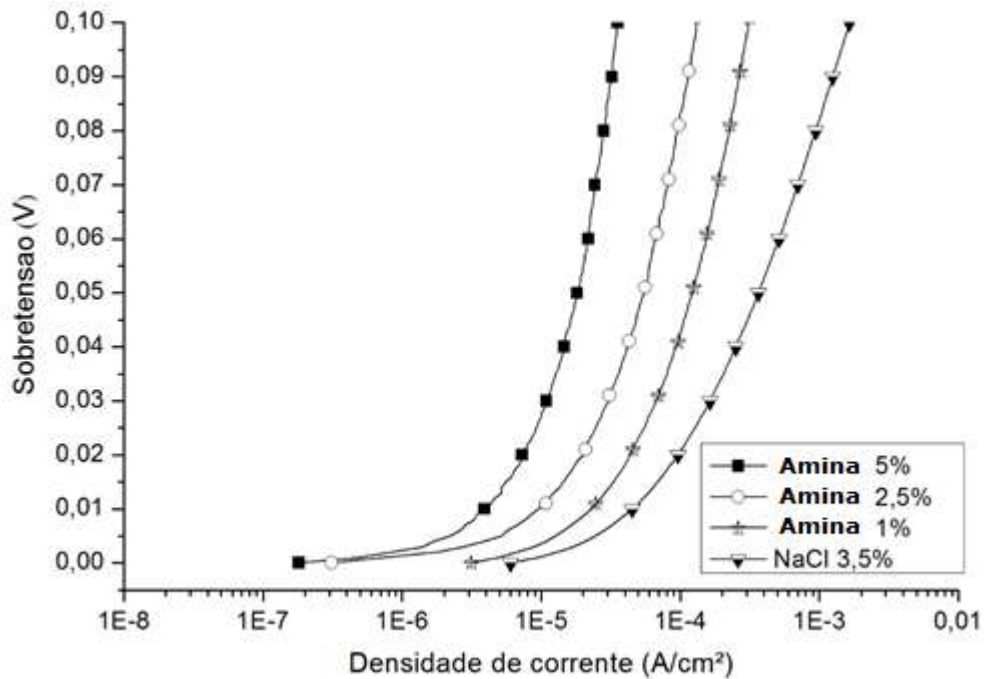


Figura 20: Polarização anódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor Amina primária.

Os valores da redução da densidade de corrente correspondem aos valores anteriores obtidos no ensaio de perda de massa, em que a concentração de inibidor amina primária 5% (v/v) apresentou os melhores resultados em ambos os ensaios.

Ensaio de polarização catódica também foram realizados a fim de investigar um possível mecanismo de ação catódico em conjunto com o anódico, já identificado para a amina primária. Pela Figura 21, é possível observar que por ser um inibidor orgânico assim como o imidazol, a amina primária também apresentou redução na densidade de corrente na polarização catódica.

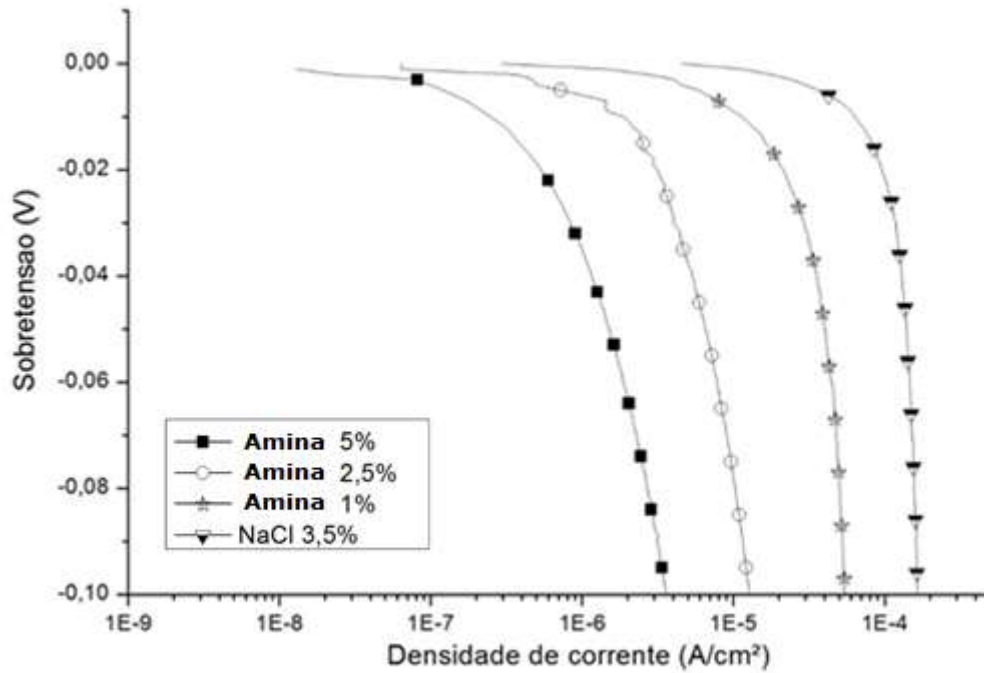


Figura 21: Polarização catódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes concentrações do inibidor Amina primária.

A Tabela 9 evidencia os resultados da polarização anódica em que é possível observar, através da Equação 1 as eficiências de inibição, conforme mostrado nos gráficos ocorre um aumento gradual da inibição associada ao aumento da concentração do inibidor e com a concentração ótima de 5%(v/v) obtendo um valor de eficiência de inibição igual 91%.

Tabela 9: Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente com 10 mV de sobretensão anódica e eficiência de inibição, para o aço carbono em diferentes concentrações de Amina primária

Inibidor	Concentração de inibidor	OCP (V)	Densidade de corrente* ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eficiência de inibição (%)
AMINA	0	-588	4.42E-05	-
	1% (v/v)	-490	2,26E-05	49%
	2,5% (v/v)	-504	9,46E-06	79%
	5% (v/v)	-481	3,90E-06	91%

A Tabela 10 mostra as concentrações ótimas de atuação dos inibidores e suas respectivas eficiências de inibição após os resultados anteriores. É possível observar que o bórax e a amina primária apresentaram os melhores resultados, ficando com valores muito próximos ambos na concentração de 5% do inibidor em solução.

Esse ensaio foi importante para a caracterização do mecanismo de inibição, sendo possível observar que o bórax possui um mecanismo anódico enquanto que os inibidores orgânicos possuem um caráter misto. Além disso, foi possível identificar as concentrações ótimas de atuação dos inibidores para que houvesse uma redução da densidade de corrente e conseqüentemente do processo de corrosão.

Tabela 10: Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente com 10 mV de sobre tensão anódica e eficiência de inibição, para o aço carbono em diferentes concentrações ótimas de inibidores.

Inibidor	Concentração de inibidor	OCP (V)	Densidade de corrente* ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eficiência de inibição (%)
Referência	0	-588	4.42E-05	-
Bórax	5% (p/v)	-452	3.80E-06	91.40%
Imidazol	0,1M	-466	1,56024E-05	65%
Amina	5% (v/v)	-481	3,90E-06	91%

Após a etapa de caracterização eletroquímica e de perda de massa, todos os inibidores estudados se mostraram eficientes na proteção contra a corrosão, conseqüentemente, todos eles têm potencial para evitar o flash rust da superfície. Porém, torna-se necessária avaliar também a compatibilidade dos inibidores com o revestimento orgânico que será aplicado posteriormente.

5.3 Câmara de condensação de Umidade

Os corpos de prova em que foi aplicada solução contendo bórax, o empolamento sob o revestimento pode ser observado devido ao processo osmótico induzido pelo inibidor, uma vez que há uma diferença de concentração causada pelo inibidor inorgânico que atua como um contaminante salino entre o meio externo e interno (superfície metálica). O inibidor salino, por ser higroscópico, favorece a permeação de água do meio externo para a superfície metálica, uma vez que a tinta funciona como uma membrana semipermeável.

Quanto maior a concentração de sal entre o substrato e o revestimento, mais acelerada a permeação de água pelo revestimento. Ao permear a película de tinta, a água hidrata o sal que aumenta de volume. Este processo gera produtos de corrosão e bolhas no revestimento, o que diminui consideravelmente a sua capacidade de proteção anticorrosiva.

Na Figura 22 é possível observar o aspecto dos corpos de prova em que foi aplicada a solução de bórax após ensaio de 24h em câmara de condensação de umidade. Como esperado, a ação higroscópica do inibidor inorgânico foi observada sob o revestimento, causando sua falha prematura e gerando o empolamento do corpo de prova. O corpo de prova a esquerda representa a aplicação com 1%(p/v) de bórax e segundo a norma ISO 4628/2 as bolhas podem ser classificadas como 2(S3), já o corpo de prova com adição de 5%(p/v) de bórax obteve bolhas com diferentes classificações: 3(S3) e 4(S2).



Figura 22: Corpos de Prova com aplicação de solução bórax após 24h de ensaio em câmara de condensação de umidade

Os outros corpos de prova não apresentaram falha no revestimento nas primeiras 24h de ensaio em câmara de condensação de umidade.

Mesmo após 720 h de ensaio, somente nos corpos de prova em que foi aplicado o inibidor inorgânico, observaram-se falhas no revestimento e, como esperado, houve um aumento no tamanho das bolhas em decorrência do processo de permeação da umidade, resultando em bolhas 3(S5) para a condição de bórax 5%(p/v) e bolhas 4(S4), para o corpo de prova com bórax 1%(p/v), como é observado na Figura 23.

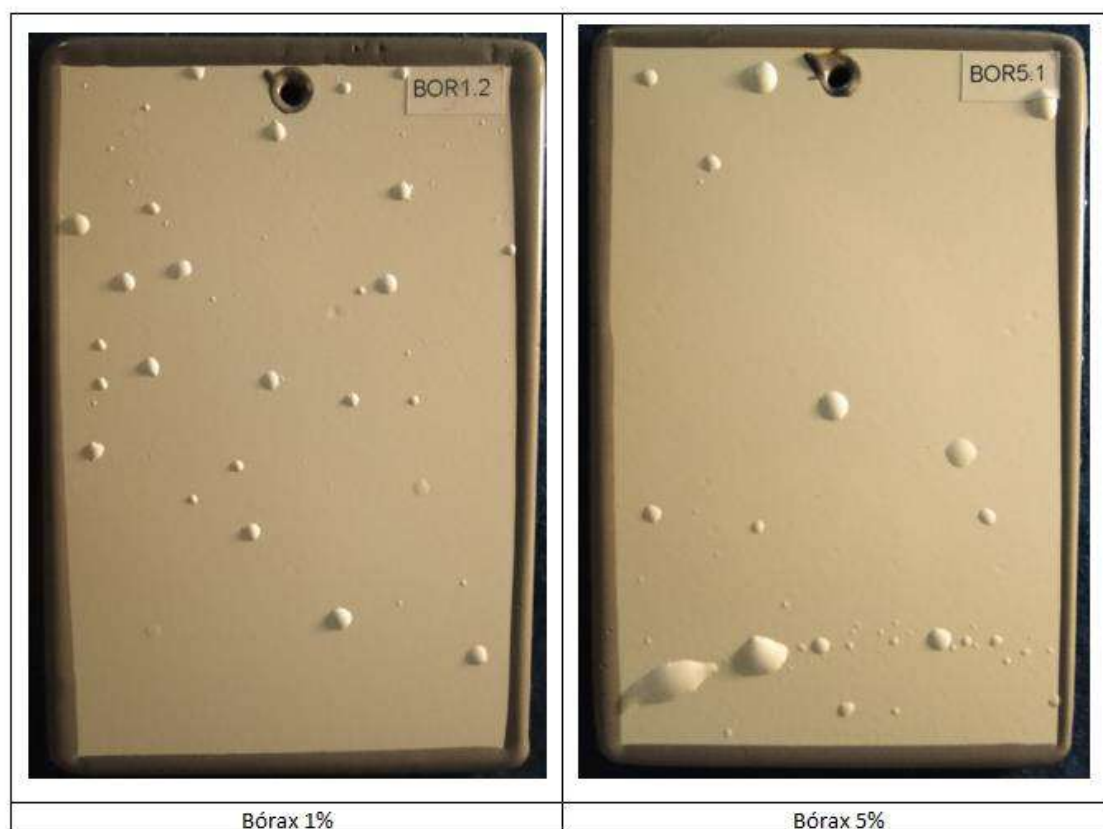


Figura 23: Corpos de Prova com aplicação de solução bórax após 720h de ensaio em câmara de condensação de umidade.

Na Figura 24 são observados os corpos de prova das outras situações, sem nenhum dano ao revestimento, o que demonstra que o bórax se mostrou prejudicial e os outros dois inibidores orgânicos, mesmo em suas maiores concentrações, amina primária 5% (v/v) e Imidazol 10^{-2} M, não mostraram nenhum efeito prejudicial ao revestimento.



Figura 24: Corpos de Prova após 720h de ensaio em câmara de condensação de umidade

Em um primeiro momento, os inibidores orgânicos tiveram um melhor desempenho, mas para investigar o efeito protetor desses inibidores sob o revestimento, foi adicionado uma solução removedora a base de cloreto de metileno e fenol (3:1) para retirada do revestimento ensaiado e dessa forma, analisar o substrato metálico.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 25. Onde pode se encontrar amostras ensaiadas e não ensaiadas, para se ter uma comparação mais clara da influência de cada inibidor, após o ensaio na câmara de condensação de umidade.

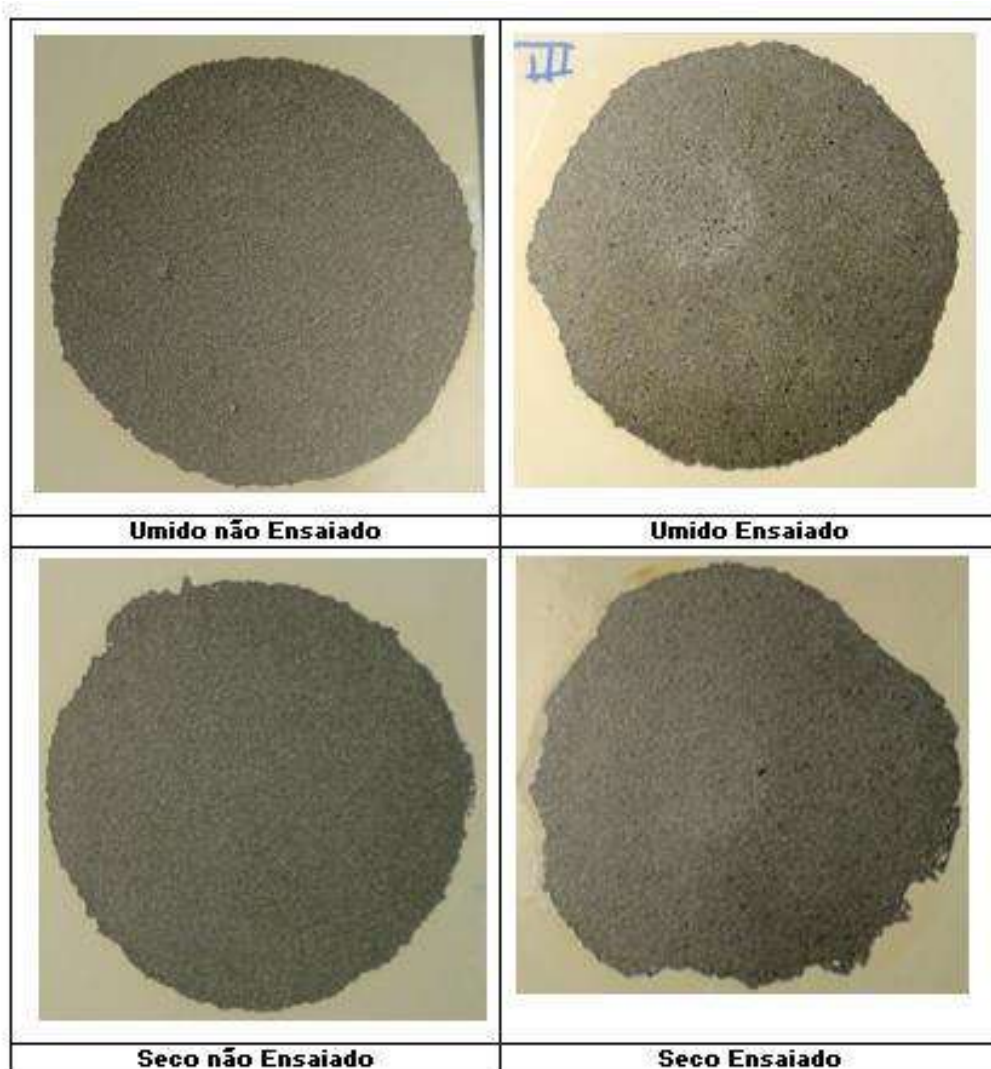


Figura 25: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade.

É possível observar a diferença entre as duas situações, em que a amostra úmida apresentou um leve aumento de corrosão quando comparado a amostra de referência seca.

Porém foi feita uma análise de imagem, transformando-a em escala de branco e preto, para ver com maiores detalhes a corrosão sob o revestimento, evidenciada pelos pontos e regiões mais escuras.

Na Figura 26 foi ressaltada somente a corrosão na região do substrato pela presença de pontos pretos. As demais regiões em branco indicam que não houve ataque ao substrato.

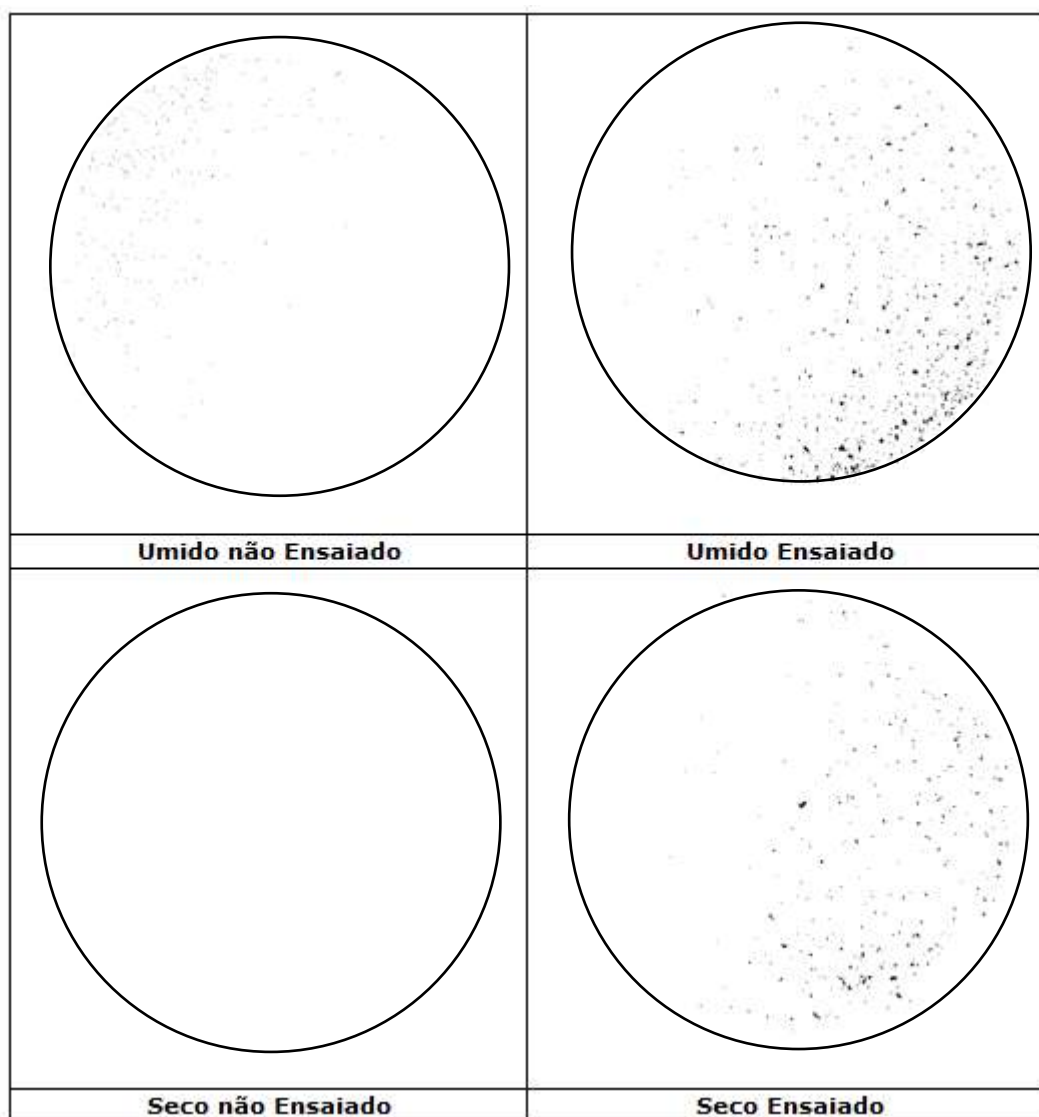


Figura 26: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade após tratamento de imagem.

O bórax resultou nos piores resultados de corrosão sob revestimento, porém a concentração de 1% (p/v) apresentou visualmente uma corrosão mais severa do que a apresentada pelo corpo de prova com concentração de 5% (p/v) (Figuras 25 e 26). Isso ocorreu pois, apesar da ação higroscópica do boráx que afeta o esquema de pintura e potencializa a permeação de umidade através do revestimento até o substrato, ele ainda é um inibidor, e na concentração de 5% sua ação inibidora se sobressaiu sobre sua ação higroscópica. Na concentração de 1%, devido ao menor percentual de inibidor, a ação higroscópica se sobressaiu sobre o efeito de inibição.

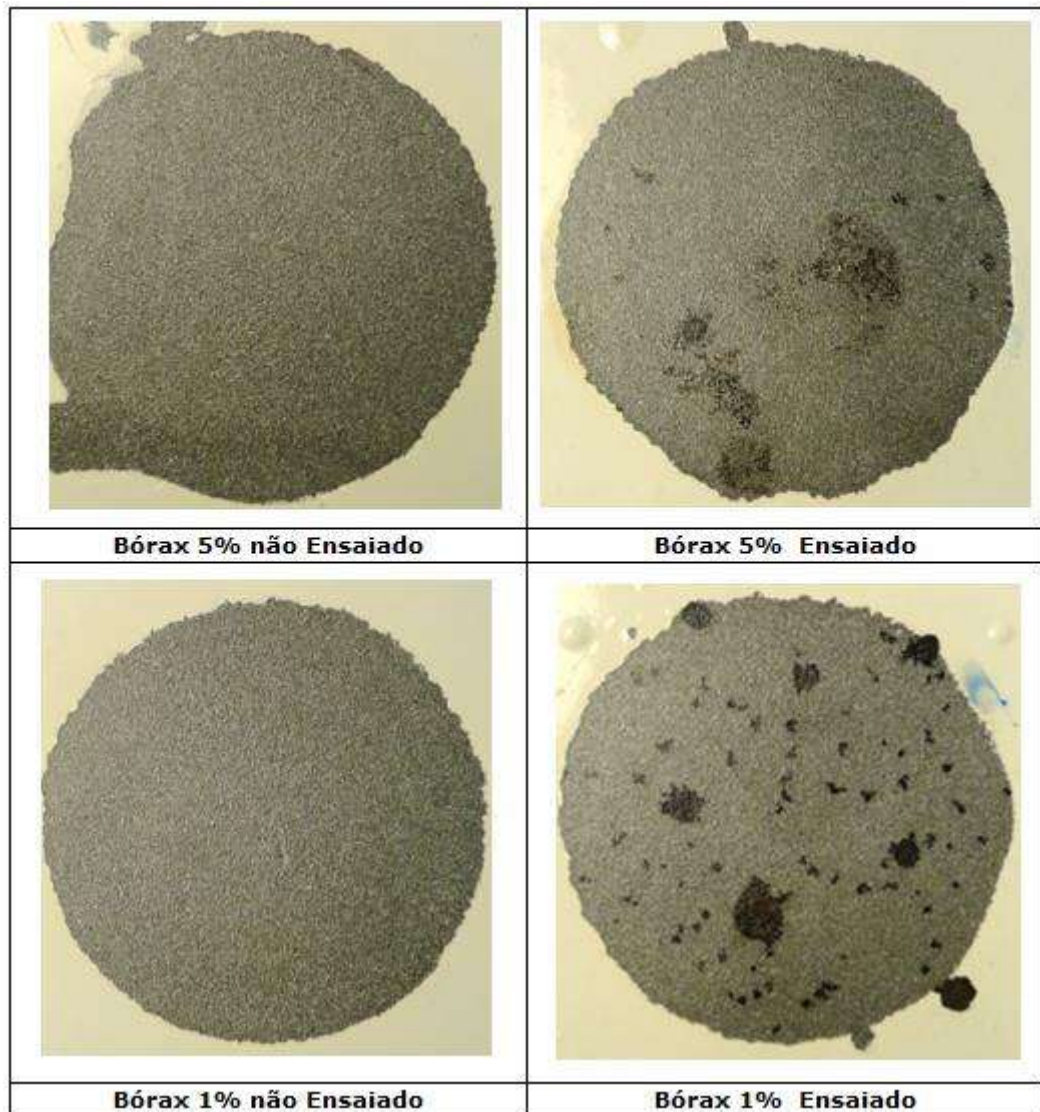


Figura 27: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de bórax sobre o substrato metálico.

A Figura 27 mostra com mais detalhes, após tratamento de imagem, a corrosão do bórax no substrato metálico, tornando evidente que o corpo de prova com 1% de bórax, não só teve uma maior região afetada pela corrosão, mas uma corrosão mais severa, caracterizada pela região mais escura mostrada na Figura 25. Deve-se notar que mesmo os corpos de prova não ensaiados já apresentaram pontos de corrosão sob o revestimento.

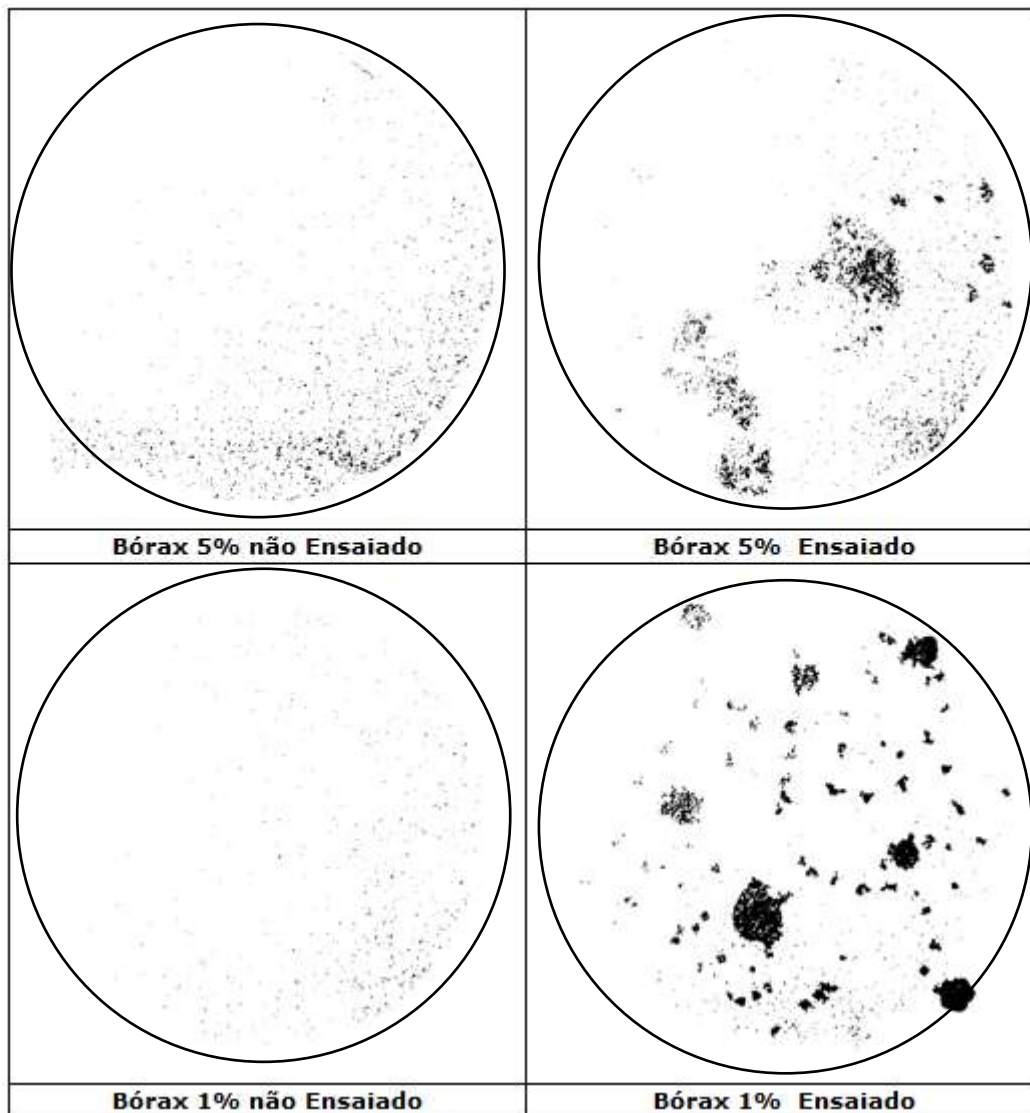


Figura 28: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de bórax sobre o substrato metálico após tratamento de imagem.

Foi então feito o mesmo procedimento para a amostra com inibidores orgânicos, para comparação entre as ações dos inibidores orgânicos e inorgânicos sobre o revestimento.

A Figura 27 mostra o substrato metálico após a retirada do revestimento, e observa-se que a amina não apresenta focos de corrosão aparentes sobre a superfície, mesmo após o ensaio em câmara de condensação de umidade. Porém após o tratamento de imagem para uma melhor análise, Figura 28, observam-se pontos de corrosão muito brandos, principalmente na concentração de 1%, enquanto que na concentração de 5% quase não é possível observar corrosão.

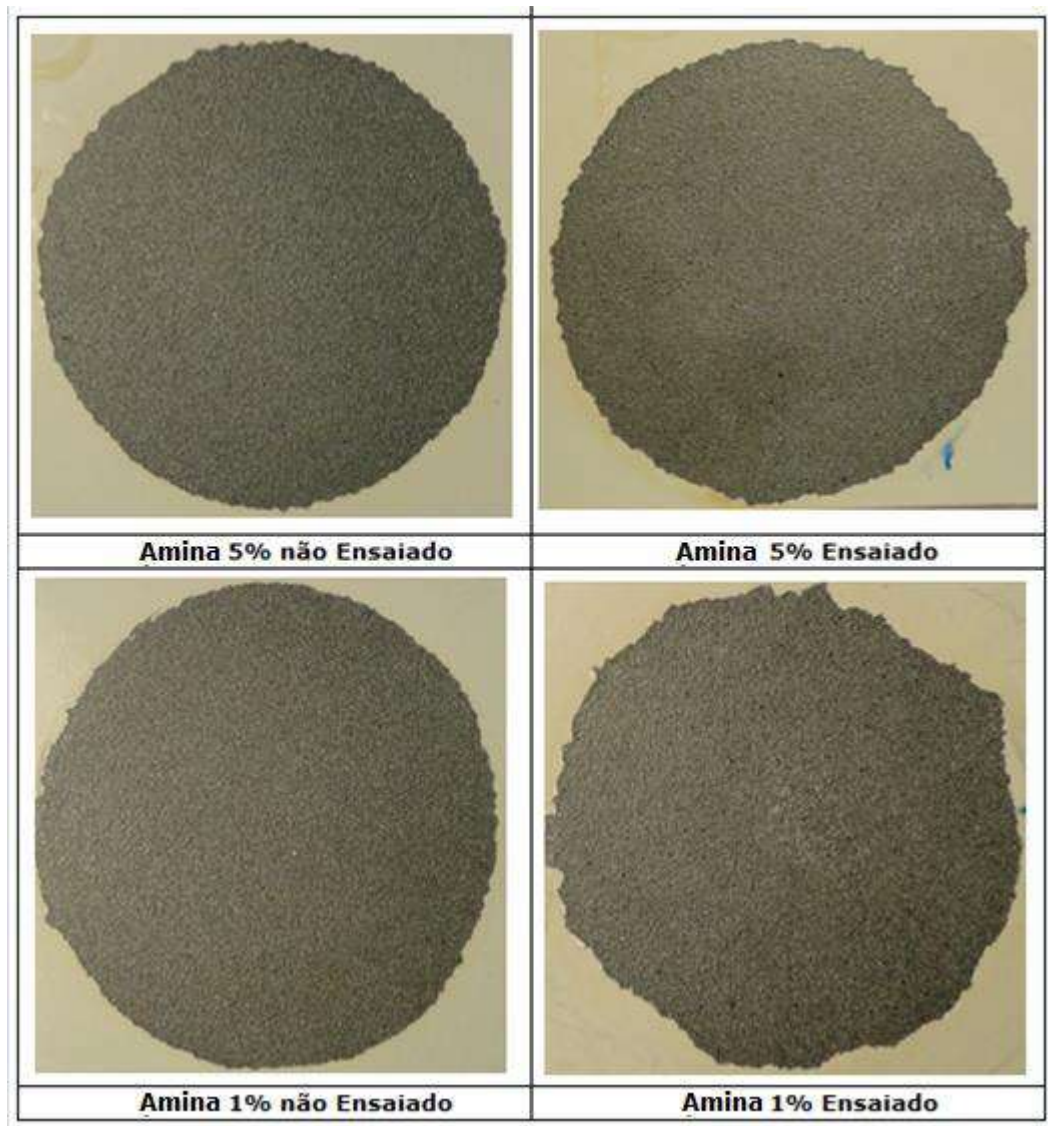


Figura 29: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de amina primária sobre o substrato metálico.

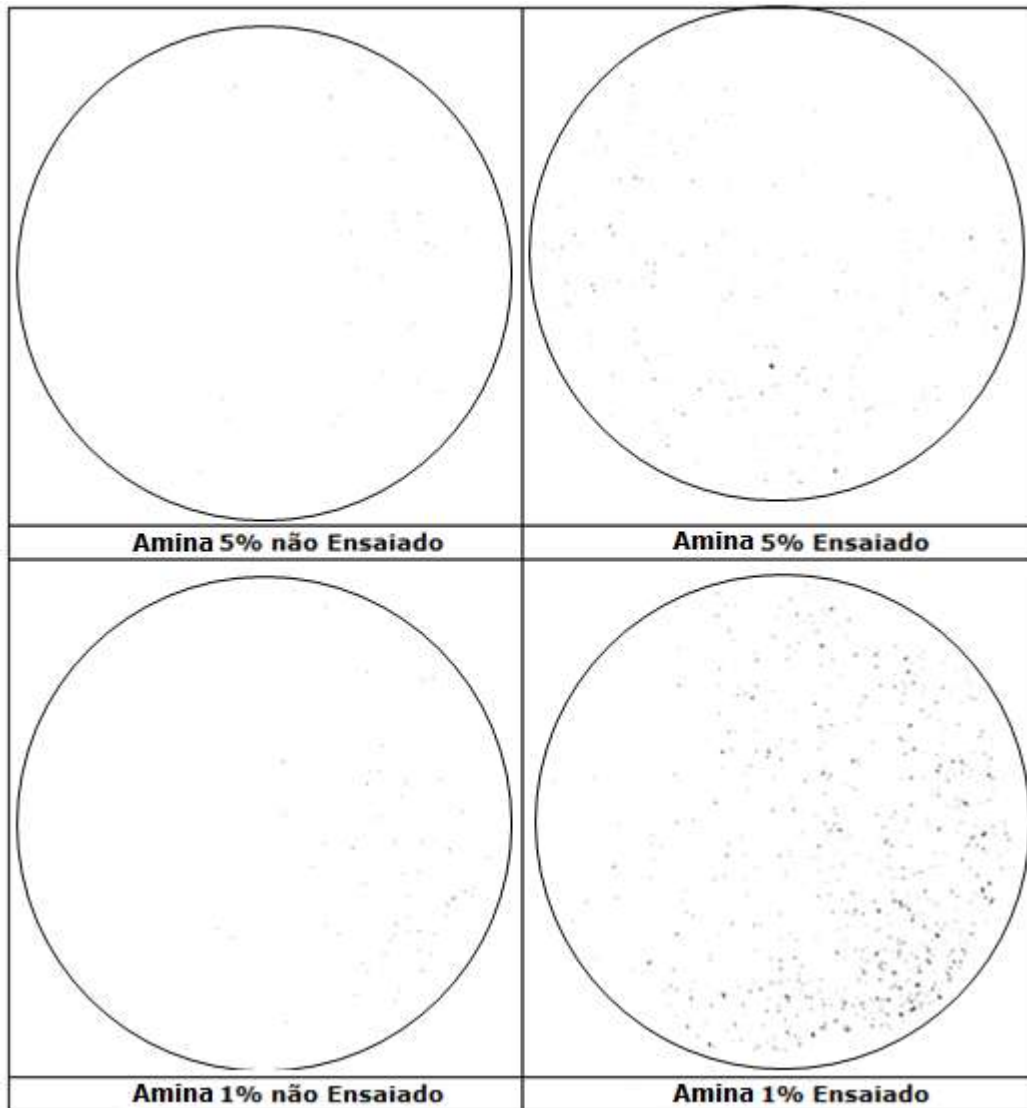


Figura 30: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de amina primária sobre o substrato metálico após tratamento de imagem.

Isso indica mais uma vez que para a amina primária a concentração de maior eficiência ocorre em 5%, porém pela Figura 30 é possível notar que apesar de não mostrar o mesmo desempenho, houve sim uma redução na corrosão do substrato quando comparado aos resultados da Figura 29 com a amostra padrão úmida.

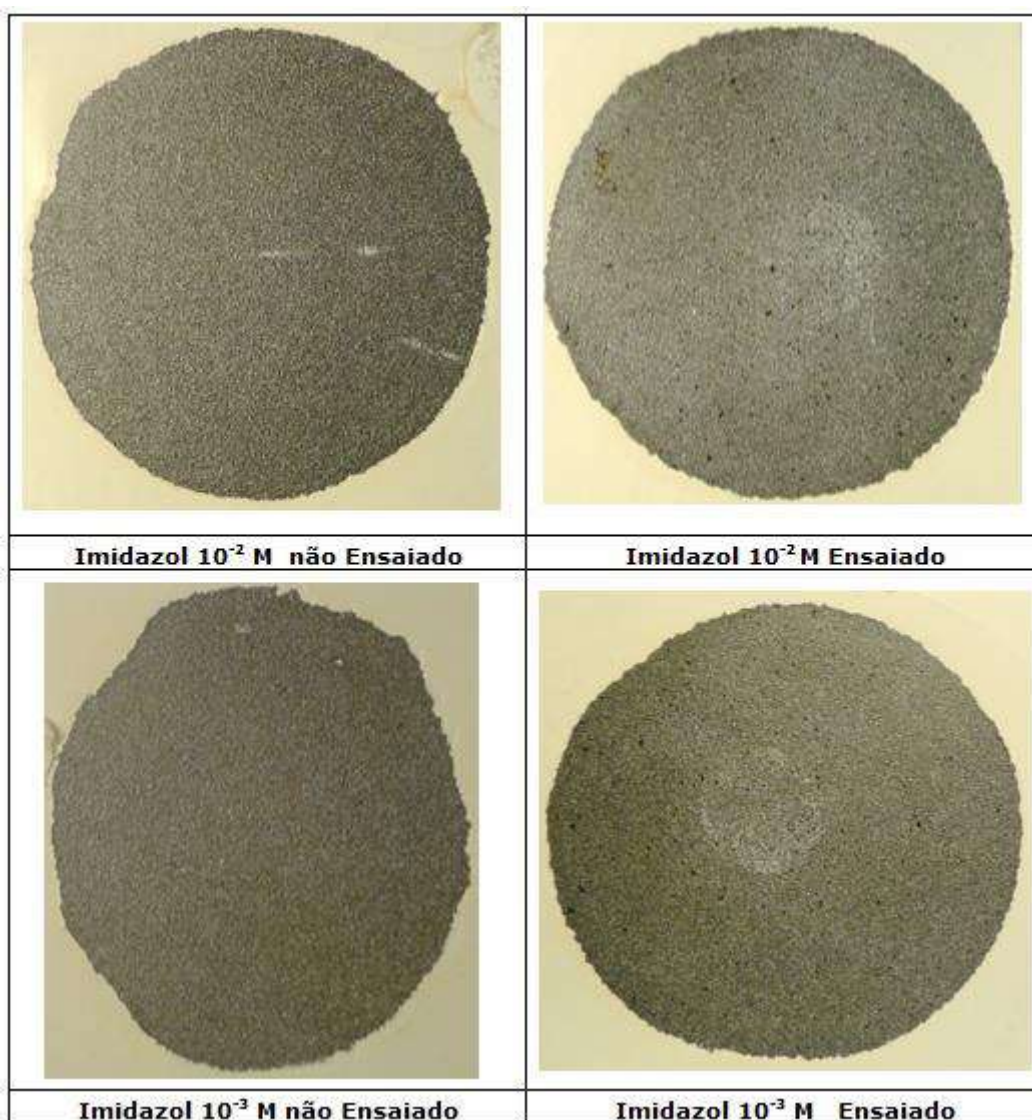


Figura 31: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de amina primária sobre o substrato metálico.

Para o imidazol, Figura 31, o mesmo procedimento foi realizado. Ao primeiro momento, pela imagem, não foi possível observar uma diferença palpável, tendo inicialmente um comportamento muito similar a ambos os inibidores orgânicos.

Porém pela Figura 32, após o tratamento de imagem, foi possível confirmar que o imidazol apresentou um leve processo de corrosão na concentração 10^{-3} M, mesmo antes do ensaio em câmara de condensação de umidade, o que evidencia que essa concentração não foi suficiente para o processo de inibição da corrosão.

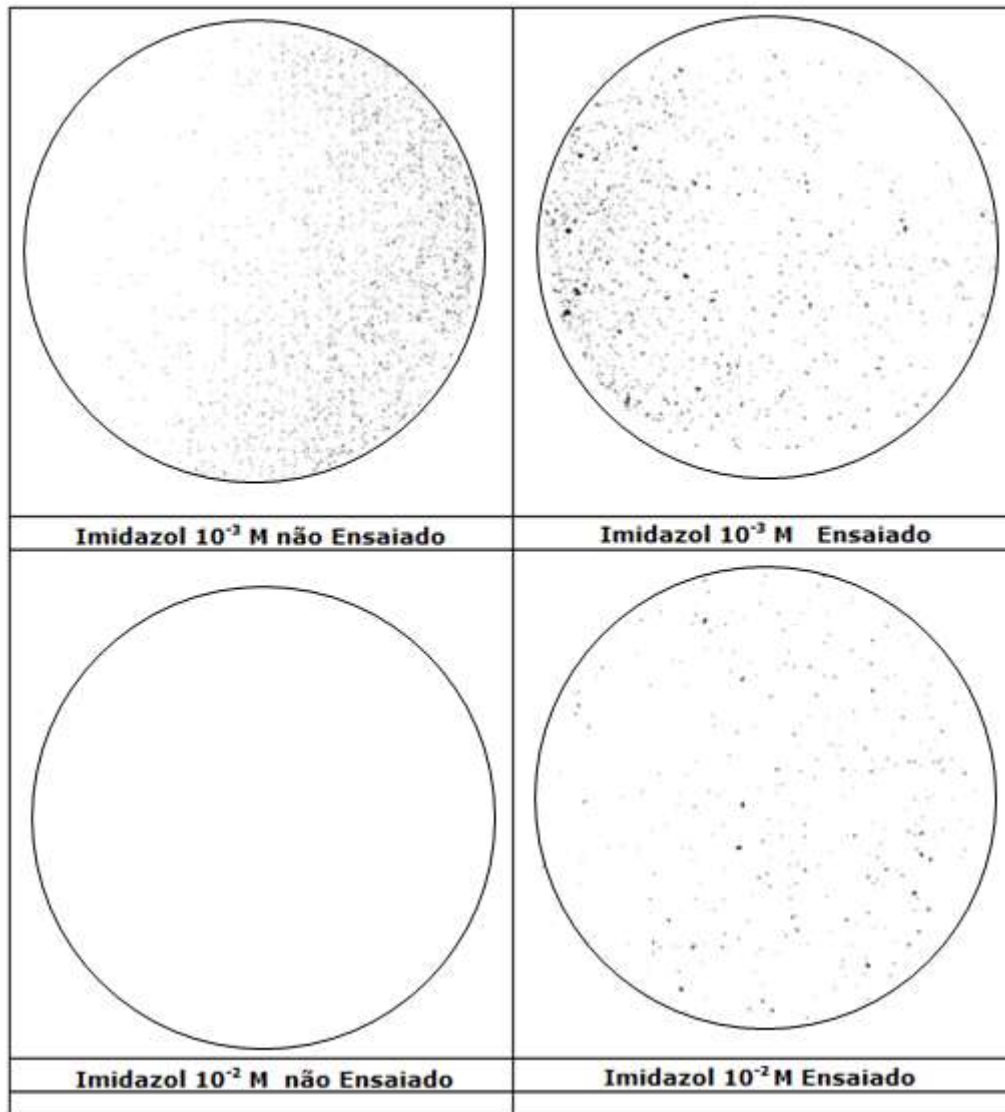


Figura 32: Corrosão sob o revestimento antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade com aplicação de imidazol sobre o substrato metálico após tratamento de imagem.

Dessa forma, ao comparar os dois inibidores orgânicos, imidazol e amina primária, observou-se que a amina primária apresentou melhor resultado de desempenho anticorrosivo na perda de massa e também nas curvas de polarização, mesmo fora da concentração ótima de atuação. Além disso, este inibidor apresentou boa compatibilidade com o revestimento orgânico não causando nenhum dano ao revestimento.

5.4 Ensaio de aderência por tração

O ensaio de aderência foi utilizado para atestar de forma mais precisa a influência dos inibidores no desempenho do revestimento. Tal ensaio seguiu os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM D 4541.

Tabela 11: Resultado do ensaio de tensão de ruptura antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade.

Ensaio Câmara de condensação de Umidade				
Corpo de prova	Condição Inicial		Condição Final	
	Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da Falha	Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da Falha
Sec 3	38.8	B	30.2	60% A/B ; 40%B
Umi 1	36.2	80% B/Y ; 20% Y/Z	29.6	70% A/B ; 30%B
BOR 1.1	36.6	B	9.9	A/B
BOR 5.2	35.3	70% B ; 30% A/B	9.2	A/B
AMI 1.1	35.9	B	33.4	40% A/B ; 60%B
AMI 5.1	37.9	B	34.0	30% A/B ; 70%B
IMS 2.1	33.6	B	29.6	90% A/B ; 10%B
IMS 3.1	35.2	B	32.1	90% A/B ; 10%B

Como é possível observar pela Tabela 11, o bórax, mesmo antes do ensaio, já apresentou uma influência negativa sobre o substrato, no qual o teste de aderência resultou em 30% de falha adesiva ao substrato do tipo A/B e 70% de falha do tipo B coesiva da camada de tinta. Isso ocorre, pois, como citado anteriormente ao longo do trabalho, o bórax possui uma dualidade de ação, sendo tanto um agente de proteção contra a corrosão, quanto atuando como uma impureza na superfície por sua natureza salina. Após o ensaio em câmara de condensação de umidade, fica mais evidente sua ação sobre o substrato, no qual não só houve o aumento da falha, evoluindo para 100 % falha A/B, o pior tipo de falha que poderia acontecer, como também é possível observar a queda brusca da tensão de ruptura antes e após o ensaio de corrosão.

Os demais inibidores apresentaram resultados muito próximos a amostras de referência, significando que não afetaram o desempenho do revestimento, contribuindo como mais uma evidencia de um efeito positivo do uso dos inibidores a base de Imidazol e a base de amina.

5.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados para uma visão detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, e a influência dos inibidores no processo de degradação do revestimento anticorrosivo.

A Figura 33 ilustra como foi calculada a resistência de polarização através dos resultados dos diagramas de Nyquist, em que foi encontrado, através de dados experimentais, o valor que representa a frequência de máximo no eixo da impedância imaginária, e esse valor, por sua vez, foi duplicado para gerar o semicírculo de forma simulada e assim encontrar o valor da resistência de polarização, assumindo que o processo é descrito apenas por uma única constante de tempo, ou seja, apresentando um único arco capacitivo.

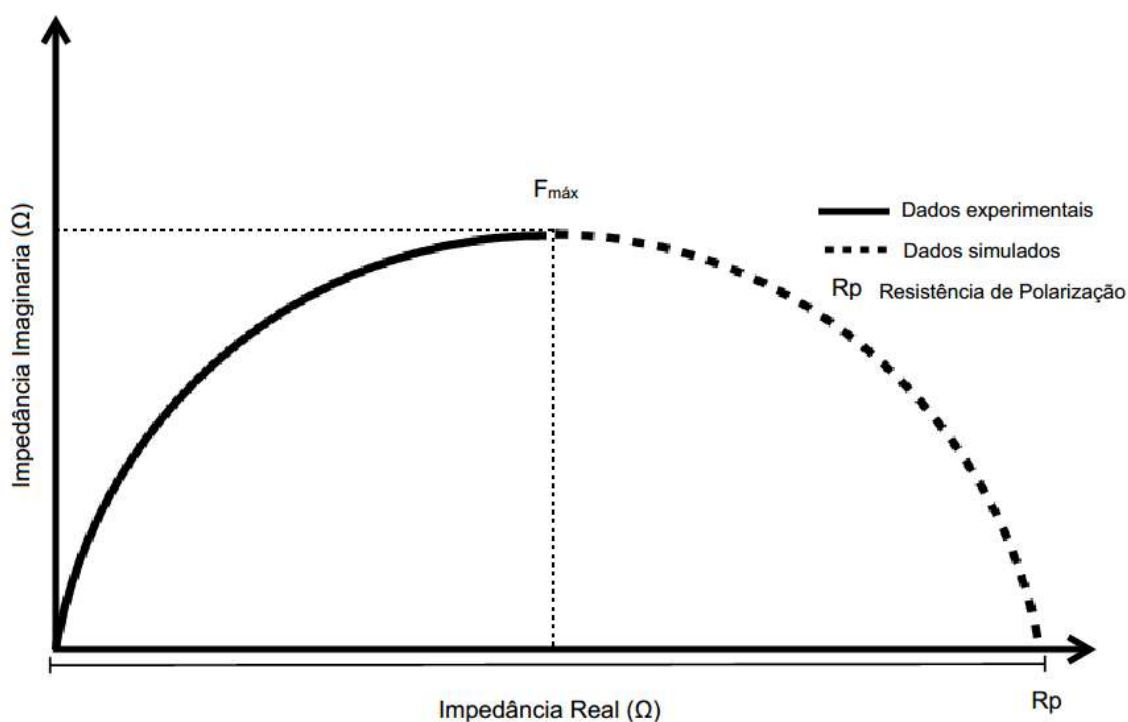


Figura 33: Modelo ilustrativo para a obtenção da resistência de polarização através de resultados de diagrama de Nyquist.

Na Figura 34 pode-se observar a resistência de polarização obtida, após o ensaio na câmara de condensação de umidade. Este parâmetro é muito utilizado na avaliação de revestimentos anticorrosivos. Quando se compara a queda no valor de impedância inicial do revestimento anticorrosivo, em relação a outro valor de impedância durante o ensaio na câmara, isto indica a perda da propriedade de barreira do revestimento, que é provocada pela permeação do eletrólito através do revestimento.

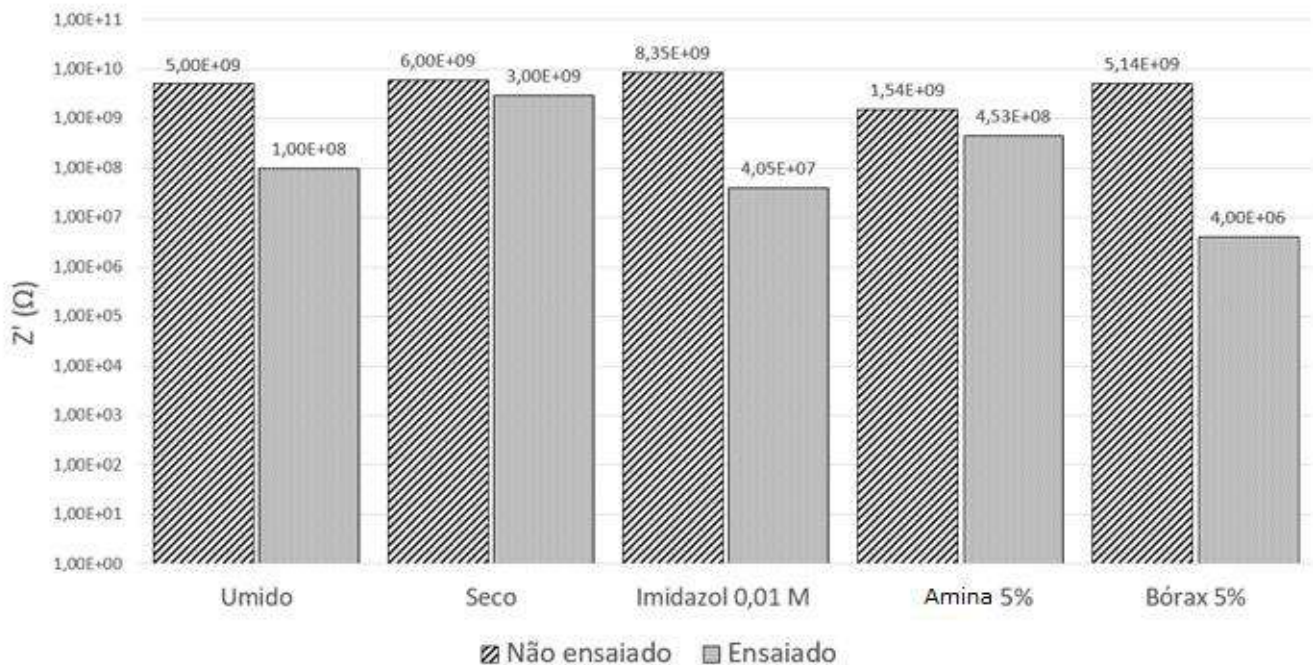


Figura 34: Gráfico de resistência de polarização da amostra padrão e com as concentrações ótimas dos inibidores antes e após ensaio em câmara de condensação de umidade em escala logarítmica.

Esse resultado está alinhado com os resultados do ensaio de aderência por tração. O bórax, após ensaio, apresentou pior resultado com uma grande queda de impedância, por volta de 3 ordens de grandeza quando comparado à amostra de referência ensaiada. Esse ensaio mostra como o bórax agiu como um agente que potencializou a permeação de umidade através do revestimento protetor.

Enquanto isso, a amina primária apresentou um resultado satisfatório, ficando atrás apenas da amostra de referência úmida. Tal resultado está de acordo com os anteriores que demonstraram que a amina primária vinha obtendo melhores resultados tanto para inibição da corrosão do substrato metálico, quanto na influência sobre o desempenho do esquema de pintura.

6 Conclusões

Pelo presente trabalho, foi possível observar a influência de três diferentes tipos de inibidores de corrosão, escolhidos por serem amplamente utilizados no meio comercial. Os resultados comprovaram que o bórax, apesar de ter uma boa eficiência de inibição, apresenta um grande desafio quando utilizado com a finalidade protetora sob um esquema de pintura. Seu caráter salino afeta o desempenho do revestimento, e seu uso como inibidor é mais indicado para ciclos fechados sem ação conjunta de revestimentos, como, por exemplo, em água de resfriamento de trocadores de calor.

Já o imidazol e a amina primária, por serem inibidores orgânicos, não apresentaram efeito significativo no desempenho do revestimento, sendo interessante considerar também uma análise sobre seus respectivos desempenhos na inibição de corrosão do substrato metálico.

Através do resultado de perda de massa, foi possível observar a diferença de performance entre os inibidores, em que a amina primária apresentou o melhor resultado, com 64% de eficiência, o que se repetiu no ensaio de polarização, com a redução da densidade de corrente e apresentou um resultado de eficiência de 91%.

Nos demais ensaios, como a câmara de condensação de umidade, os dois inibidores orgânicos apresentaram resultados muito parecidos e superiores ao inibidor inorgânico. Porém, quando foi retirado o revestimento para uma análise mais aprofundada do processo de corrosão sob o esquema de pintura, verificou-se que com a amina primária obteve-se melhor resultado, observando-se corrosão em menor intensidade, um resultado superior que no caso do imidazol.

Dessa forma, com o conjunto de análises realizadas, verificou-se que na condição única do trabalho com aplicação de inibidor de corrosão para aço carbono em conjunto com um esquema de pintura protetor, os inibidores orgânicos são os mais indicados e, dentre os inibidores orgânicos estudados no referido trabalho, a amina apresentou melhor desempenho.

7 Bibliografia

- [1] Empresa de Pesquisa Energética – EPE, “Anuário Estatístico de Energia Elétrica,” MME – Ministério de Minas e Energia, Anuário, 2014. (Empresa de Pesquisa Energética - EPE, 2014) (Empresa de Pesquisa Energética - EPE, 2014)
- [2] GENTIL Vicente. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2011.
- [3] ABNT NBR15239. “Tratamento de superfícies de aço com ferramentas manuais e mecânicas”. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005.
- [4] ORDINE, A. P.; CAFÉ, Y. H. P.; AMORIM, C. C.; MOURA, T. S.; SÁ, M. M. “Efeito da preparação de superfície de aço carbono na formação de produtos de corrosão sob tinta epóxi”. 1st Rio International Electrochemistry Workshop and Forum, IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2014
- [5] SHREIR, L. L. Corrosion Control, London, Newnes-Butterworths, 1976. v.2, cap.18.2 e 18.3.
- [6] TANG, Y. et al. Novel “benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies”. Corrosion science, v. 74, p. 271–282, 2013
- [7] CRIVELARO, M. “Avaliação do comportamento frente à corrosão pelo ataque de cloreto de argamassa armada após vários tratamentos protetores”. 2002. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Autarquia Associada à Universidade de São Paulo (Ipen), São Paulo, 2002
- [8] Pontes, J.F.R. “Eficiência da limpeza por meio de ferramentas mecânicas na preparação de superfície em serviços de pintura anticorrosiva no setor elétrico”, COTEQ 14ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos 2017.
- [9] SSPC-SP11. “Bare Metal Power Tool Cleaning”, 2012.

[10] ISO 8501-1 – Preparation of steel substrates before application of paints and related products - visual assessment of surface cleanliness - Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings.

[11]ASTM G1 - 03. "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", 2011.

[12] Pontes, J.F.R. "Avaliação de bórax como inibidor de corrosão para uso em água de hidrojateamento", Intercorr 2016

[13] COELHO, A. S. "Estudo de inibidores de corrosão em meios ácidos –formulação para misturas de ácidos acético, fórmico e fluorídrico". Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. 87 p.

[14] GRIFFIN, D. F. "Corrosion inhibitors for reinforced concrete". Corrosion of metals in concrete ACI, USA, 1978

[15] FREIRE, K.R.R. Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto. 2005. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

[16] WRANGLÉN, G. "An introduction to corrosion and protection of metals". London, Institute fur Metallskydd, 1972.287p.

[16] CARVALHO, Liliâne A "ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA APLICADA AO ESTUDO DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS EM ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS" Quim. Nova, Vol. 29, No. 4, 796-804, 2006.

