



**APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO
POLIMÉRICO ANTICORROSIVO SOBRE AÇO-
CARBONO POR ASPERSÃO TÉRMICA**

Vilma de Souza Motta Brandão

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Leila Yone Reznik, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.(EQ/UFRJ)

Prof. Ana Lucia Nazareth da Silva, D. Sc (IMA/UFRJ)

Fevereiro de 2018

**APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO POLIMÉRICO
ANTICORROSIVO SOBRE AÇO-CARBONO POR ASPERSÃO
TÉRMICA**

Vilma de Souza Motta Brandão

Projeto Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D. Sc.
(DPI/ EQ/ UFRJ)

Cristiane Xavier da Silva Campos. Engenheira.
(CENPES/PETROBRAS)

Lys Sirelli, D. Sc.
(IMA/UFRJ)

Orientado por:

Leila Yone Reznik, D. Sc.
(DPI/EQ/UFRJ) - Presidente da banca

Ladimir J. de Carvalho, D. Sc.
(DPI/EQ/UFRJ)

Ana Lucia Nazareth da Silva, D. Sc
(IMA/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2018

Brandão, Vilma de Souza Motta.

Aplicação de Revestimento Polimérico Anticorrosivo Sobre Aço-Carbono por Aspersão Térmica./Vilma de Souza Motta Brandão. Rio de Janeiro:UFRJ/EQ, 2018.

vii, XXp. (total de páginas)

Projeto Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Leila YoneReznik, Ana Lúcia Nazareth da Silva e Ladimir José de Carvalho.

1. Aspersão Térmica. 2. Poliamida 12 3. Corrosão. 4. Impedância 5. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Leila YoneReznik 7. Ladimir José de Carvalho. 8. Ana Lúcia Nazareth da Silva I. Avaliação Da Poliamida 12 Como Revestimento Aplicado Por Aspersão Térmica Sobre Aço-Carbono Em Água Do Mar Através De Técnicas Eletroquímicas

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por nunca ter me permitido desistir, me suprindo das mais diversas formas, até nos momentos mais duros da jornada. A Ele toda honra e toda glória.

Aos meus pais, Lúcio Motta e Lucimar Motta. Por terem sido incansáveis na moldagem do meu caráter e minha educação, por muitas vezes segurarem o meu mundo para mim quando eu o deixaria cair. Obrigada por toda compreensão com os momentos especiais os quais eu não pude estar presente, pelas caronas nos dias de atraso, por estarem sempre disponíveis ao meu pedido de ajuda, por abrir mão das suas coisas em favor dos meus compromissos. Deus foi muito generoso em me dar vocês. Amo vocês.

Ao meu marido Filipe Brandão. Obrigada por todo incentivo nas horas de desânimo e correções nas horas de descuido. Obrigada por acreditar em mim quando eu desacreditei e em momento algum ter me permitido abaixar a cabeça. Sem você minha vida estaria completamente diferente hoje, ainda bem que você apareceu. Muito obrigada pelo apoio incondicional. Amo você.

Aos meus queridos irmãos, Vinícius e Vitória, obrigada especialmente pela paciência nos dias mais difíceis do meu mau humor. Mesmo sem entender o que estava acontecendo, vocês sempre se esforçaram ao máximo para ajudar. Eu espero poder ajuda-los da mesma forma sempre que precisarem. Amo vocês.

Aos professores orientadores que me ajudaram a fazer essa pesquisa se tornar realidade: Leila Yone Reznik, Ladimir Carvalho e Ana Lúcia Nazareth. Aos professores Leila Reznik, Simone Delarue e Ladimir Carvalho, serei eternamente grata por: confiar tamanha responsabilidade à mim durante esses anos, me ensinar a caminhar com minhas próprias pernas sem nunca desviar de um objetivo, e principalmente por me dar a oportunidade de desenvolver minha personalidade profissional. Sou realizada com a bagagem que saio levando daqui e é tudo graças a vocês três.

Aos queridos amigos Arthur Ribeiro, Gabriel Leoni, Idalba Souza, Victor Hugo Cardozo, Larissa Araujo e José Victor Goudar por terem sido companheiros de trabalho excepcionais, sempre muito solícitos e agradáveis nesses anos de trabalho juntos. Agradeço pelos ótimos momentos vividos, sentirei muita saudade da rotina com vocês.

À equipe sem a qual esse trabalho não seria realizado da maneira que foi. Eu agradeço o suporte de Ivan de Carvalho Cairrão, Douglas Guedes, Alecir Zenaide e Renèe Pfeifer. Ao querido Hélio Rezende eu agradeço imensamente pelo apoio e suporte infalíveis durante meus 4 anos de trabalho no laboratório.

Às queridas amigas Isabel de Queiroz e Thaynara de Paula, não é possível enumerar os motivos de gratidão a vocês em uma página. Obrigada pela amizade sincera, sólida e saudável que construímos. Amo vocês.

Aos amigos que levarei comigo para vida: Karoline Kaiser, Patrick Lana, Vinícius Soares e Daniel Barbutti. Vocês fizeram a fase mais turbulenta da minha vida se tornar mais leve, sem cada um eu não chegaria aqui. Muito obrigada pela companhia incrível durante a caminhada.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Químico Industrial

AVALIAÇÃO DA POLIAMIDA 12 COMO REVESTIMENTO APLICADO POR ASPERSÃO TÉRMICA SOBRE AÇO-CARBONO EM ÁGUA DO MAR ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Vilma de Souza Motta Brandão. Fevereiro, 2018.

Orientadores: Prof. Leila Yone Reznik, D.Sc.(EQ/UFRJ)

Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Prof. Ana Lucia Nazareth da Silva, D. Sc (IMA/UFRJ)

No Brasil, a maior parte da produção do petróleo se encontra no mar. Assim, surgiu a necessidade de exploração de petróleo em águas profundas, o que levou à utilização de dutos flexíveis, que são estruturas constituídas por camadas de aços e polímeros. Tais estruturas têm sido empregadas desde a década de 70 pela indústria *offshore* de petróleo e gás para transferir petróleo e gás de poços *offshore* até unidades flutuantes (ou entre unidades flutuantes), injetar água ou gás nos poços *offshore*. A poliamida 12 (PA-12) vem sendo utilizada pela indústria petrolífera (*offshore*) na fabricação da camada barreira de pressão dos dutos flexíveis. Essa camada tem como característica a estanqueidade, ou seja, não deve permitir a difusão de gases e/ou íons através dela, evitando, assim, que essas espécies atinjam as camadas metálicas subsequentes. Sendo assim, pesquisas envolvendo o aumento do comportamento de barreira dessa camada são de grande importância. Nesse cenário, no presente trabalho, foi avaliado o efeito da carga pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) na proteção anticorrosiva de um aço carbono, simulando, assim, o sistema polímero/metal de um duto flexível. Neste estudo foi avaliada a eficiência de um novo processo de aplicação do polímero sobre a placa metálica, a aspersão térmica. Além disso, foi também avaliado o efeito da carga Nb_2O_5 na proteção da placa metálica através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. O fluido usado nessa análise foi a água do mar natural, simulando o ambiente ao qual os dutos são expostos. Através dos resultados obtidos, ao contrário do que se esperava, verificou-se que a PA-12 foi mais efetiva na proteção do aço carbono em comparação ao compósito deste polímero com Nb_2O_5 . Mesmo assim, os baixos valores de resistência de polarização e módulos de impedância em baixa frequência tanto para o revestimento polimérico puro quanto para o compósito sugerem a necessidade de avaliar melhor os parâmetros de aplicação dos mesmos a partir da técnica de aspersão térmica.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	MOTIVAÇÃO E INOVAÇÃO DO ESTUDO	3
3	OBJETIVO.....	4
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1	Dutos Flexíveis	5
4.2	Poliamida 12 (PA-12)	8
4.3	Nióbio e Seus Óxidos	10
4.4	Preparação de Compósitos Poliméricos.....	12
4.4.1	Definição	12
4.5	Fundamentos I - Aspersão Térmica.....	13
4.5.1	Definições.....	13
4.5.2	Aplicações	17
4.5.3	Aspersão Térmica de Revestimentos Cerâmicos.....	18
4.5.4	Aspersão Térmica de Revestimentos Poliméricos	19
4.6	Normalização	24
4.6.1	A Norma NBR N-2568.....	25
4.7	Corrosão.....	26
4.7.1	Definição	26
4.7.2	Corrosão Galvânica	27
4.7.3	Erosão-Corrosão	27
4.7.4	Corrosão em Água do Mar	28

4.7.5	Corrosão em Dutos Flexíveis	29
4.7.6	Proteção- Revestimentos Poliméricos	30
4.8	Fundamentos III - Ensaio Para Monitoramento Da Corrosão	30
4.8.1	Acompanhamento de potencial em sistema aberto.....	30
4.8.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	31
4.9	A corrosão no Aço Carbono	33
4.9.1	Produtos de corrosão do Aço.....	34
4.9.2	Efeito de Temperatura	34
5	MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1	Materiais	35
5.1.1	Água do Mar.....	35
5.1.2	Corpos de Prova	37
5.1.3	Revestimento	38
5.2	Métodos	39
5.2.1	Preparo dos corpos de prova (CPs).....	39
5.2.2	Preparo do Revestimento.....	40
5.2.3	Aspersão Térmica.....	40
5.2.4	Certificação e seleção do corpo de prova.....	43
5.2.5	Montagem das células eletroquímicas.....	45
5.2.6	Ensaio eletroquímico.....	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV e EDS) 48	
6.2	Aspersão da PA-12 pura	51

6.3	Acompanhamento de Potencial a Circuito Aberto (OCP).....	52
6.4	Impedância Eletroquímica	57
6.4.1	Aço Carbono sem revestimento a 25°C.....	57
6.4.2	Aço Carbono sem revestimento 60°C	59
6.4.3	Compósito de Poliamida12 com 20% em massa de Nb ₂ O ₅ a 60°C	62
6.4.4	Poliamida 12 pura a 60°C em Água do Mar.....	65
6.4.5	Informações de Potencial Hidrogeniônico (pH).....	67
7	CONCLUSÕES.....	68
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
8	FONTES BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

Os dutos flexíveis são estruturas constituídas por várias camadas concêntricas de aço e plástico destinados a satisfazer requisitos específicos da indústria petrolífera. As camadas poliméricas trabalham como impermeabilizantes, isolantes e / ou componentes anti-desgaste, enquanto que as camadas metálicas suportam as cargas estruturais impostas (DE SOUSA *et al.*, 2012). Essas estruturas podem apresentar diversas configurações que são definidas com base em condições econômicas, ambientais e operacionais (LIU e VAZ, 2016).

A camada de termoplástico mais interna conhecida como barreira de pressão, é a camada responsável pela integridade do fluido interno transportado no interior do duto flexível, agindo como barreira impermeável à passagem do fluido interno para outras camadas do anular. Por este motivo, pode sofrer desgaste devido à exposição aos fluidos e variações de temperatura e pressão, que pode gerar perda da sua ductilidade, deixando-a quebradiça. Em geral, essa camada é extrusada diretamente sobre a carcaça intertravada ou sobre um mandril. (API SPEC 17J, 2008).

Segundo Cruz (2013), as altas pressões encontradas em grandes profundidades na exploração *offshore* aumentam as taxas de absorção e permeabilidade, podendo ocorrer difusão de compostos, tais como sais, íons e gases, que possam atingir as camadas metálicas subsequentes, levando a possíveis mecanismos de corrosão.

Para a função de barreira de pressão, o principal requisito do material é a temperatura de trabalho, pois as suas propriedades devem ser mantidas mesmo em altas temperaturas. A poliamida-12 (PA-12) é muito utilizada para esta função, em temperaturas de operação na faixa de 60-65°C. Para condições mais severas de operação, usa-se o PVDF como polímero da barreira de pressão (FLACONNÈCHE *et al.*, 2001).

Segundo Gopakumar *et al.* (2002), em termos de propriedade de barreira, os compósitos apresentam menor coeficiente de difusão em relação aos polímeros puros, simplesmente pelo aumento do trajeto em que a molécula em difusão terá que percorrer. Diante desse cenário, o presente trabalho propõe o uso do óxido Nb₂O₅ como carga da matriz polimérica PA-12, para aplicação *offshore*.

Isso se deve ao fato do óxido Nb_2O_5 ter como características principais o melhoramento de propriedades em produto de aço atuando como elemento de liga e a elevada resistência à corrosão em meios substancialmente agressivos (CONDE, 2014 e CARVALHO, 2004). Tais características incentivaram o estudo do seu efeito na proteção das camadas metálicas subsequentes à barreira de pressão. Além disso, é importante ressaltar que o Brasil é líder das reservas mundiais de nióbio, segundo Sumário Mineral (DNPM, 2014).

O processo da aplicação da mistura em pó à base de PA-12 com o óxido Nb_2O_5 sobre uma placa de aço carbono foi a aspersão térmica, que consiste em um processo onde partículas fundidas ou semi-fundidas são depositadas sobre um substrato. O revestimento é gerado quando as partículas são deformadas plasticamente no impacto com o substrato, formando um filme contínuo (PAWLOWSKI 2008). Esse método de aplicação é inovador na área de dutos flexíveis.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste basicamente no levantamento de dados elétricos de um sistema para avaliar o comportamento eletroquímico de um eletrodo ou um eletrólito (BARSOUKOV, 2005).

A análise eletroquímica foi realizada com a finalidade de avaliar a eficiência do óxido Nb_2O_5 , incorporado à resina comercial PA-12, assim como a eficiência do polímero puro, usado em aplicação *offshore*, na proteção anticorrosiva de um aço carbono.

2. MOTIVAÇÃO E INOVAÇÃO DO ESTUDO

De acordo com os resultados obtidos em trabalho realizado por Ivancko e Rodrigues (2016) verificou-se que os dados eletroquímicos apresentados para a Poliamida 11 (PA-11) foram promissores para avaliação tanto para o comportamento de barreira da camada plástica como para o comportamento protetor do compósito polimérico (PA-11/carbonato de cálcio (CaCO_3)). Neste trabalho, uma das sugestões proposta para pesquisas futuras foi que o processo de fixação do polímero à placa fosse otimizado. No trabalho foi também sugerida a adição de um *primer* adesivo. Diante disso, para o presente estudo foi proposta a técnica de aspersão térmica como metodologia de ancoragem do filme polimérico sobre a placa de aço carbono. Entretanto, para esse trabalho, ao invés de PA-11 foi utilizada a poliamida 12 (PA-12), que também é aplicada como barreira de pressão de dutos flexíveis.

Outra inovação do presente trabalho foi o uso de uma carga mineral diferente. Ao invés do CaCO_3 , usado no trabalho mencionado anteriormente, utilizou-se o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que apresenta características protetivas para materiais metálicos em ambientes agressivos, já comprovadas por Carvalho (2004), Nie (2008), Tavares (2009) e Conde (2014).

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo principal avaliar a eficiência de um revestimento polimérico de poliamida 12 na proteção anticorrosiva de um aço carbono em sistemas simulando uma barreira de pressão à base de poliamida 12 (PA-12, *grade* usado em aplicações *offshore*) de um duto flexível, assim como avaliar o efeito da carga Nb₂O₅ sobre esta proteção anticorrosiva.

3.2. Objetivos Específicos

- i) Desenvolvimento de novos parâmetros de aplicação da PA-12 sobre uma placa de aço carbono, através da técnica de aspersão térmica;
- ii) Montagem dos sistemas polímero/metál (PA12 / aço carbono) e compósito/metál (PA-12 + Nb₂O₅ / aço carbono) em célula eletroquímica;
- iii) Avaliação da eficiência de proteção anticorrosiva do filme polimérico e do compósito com óxido Nb₂O₅ frente à exposição em água do mar natural através do acompanhamento dos valores de potencial a circuito aberto e levantamento de diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Dutos Flexíveis

Na área de exploração de petróleo, são utilizados tanto dutos rígidos quanto flexíveis, sendo que os rígidos são mais baratos quanto a sua fabricação e sua utilização é mais frequente em pequenas lâminas d'água, menores que 200 metros, e em plataformas fixas. Já os dutos flexíveis têm um custo de fabricação mais alto e são utilizados tanto em grandes profundidades como em pequenas lâminas d'água, também podendo ser utilizados onshore (terrestres). A grande vantagem dos dutos flexíveis em relação aos rígidos é o custo de instalação muito mais baixo e a possibilidade da sua transferência para a utilização em outros poços ou campos (DA SILVA, 2010).

O duto flexível possui grande resistência mecânica aos esforços de tração, torção, pressão interna e pressão externa, além de oferecer baixa rigidez à flexão. (API RP-17B, 2008).

Existem dutos flexíveis utilizados em aplicação estática (flowlines), os quais são dimensionados para operar inteiramente, ou parcialmente, depositado ou enterrado no leito marinho. Os dutos flexíveis utilizados em aplicações dinâmicas (risers) são expostos a cargas e flexões cíclicas significativas durante a operação. Estas estruturas são dimensionadas especialmente para resistir a um grande número de ciclos de dobramento e torções. (ABREU, 2012).

A estrutura de um duto flexível varia de acordo com o fabricante, pela tecnologia por ele desenvolvida e empregada na fabricação, e de acordo com as condições de operação, tais como variações de profundidade e especificação do fluido. Entretanto, um duto flexível é composto, basicamente, por camadas de aço entrelaçadas helicoidalmente e por camadas de termoplásticos, com diferentes geometrias e materiais. A camada interna de termoplástico (também chamada de barreira de pressão ou camada de vedação) garante que o fluido transportado (óleo bruto, gás e água) não permeie para as camadas mais externas da estrutura e a externa oferece proteção contra corrosão, abrasão e eventos mecânicos. Já as camadas helicoidais de aço são responsáveis pela resistência mecânica contra colapso e tração (DA SILVA, 2010).

Os dutos flexíveis podem ser classificados em não-aderentes (*unbonded*), onde as camadas são independentes e não são fixas entre si, e aderentes (*bonded*), onde as camadas são ligadas umas as outras através da utilização de adesivos ou por aplicação de calor e/ou pressão para fundir as camadas numa única construção (API RP 17B). No caso do presente trabalho será simulado um Sistema do tipo *unbonded*.

Geralmente, um duto flexível é projetado e otimizado especificamente para cada aplicação e cada camada possui funções específicas. Na Figura 1 e Figura 2 são apresentadas as principais camadas de um duto flexível não aderente e aderente, respectivamente.

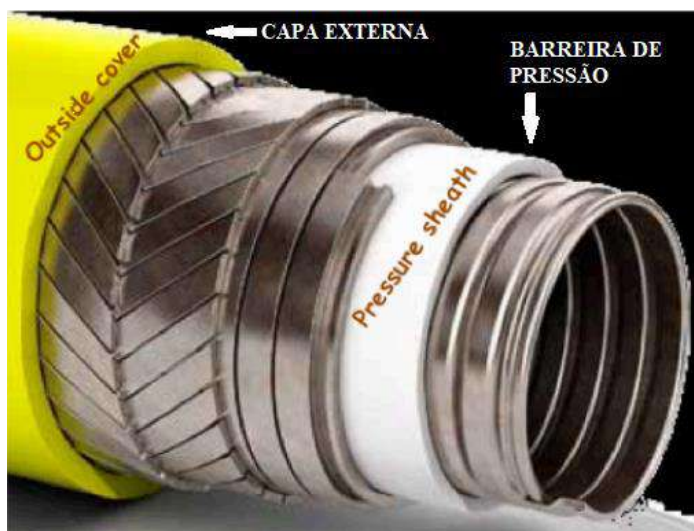


Figura 1 - Camadas do duto. Adaptado de: Eriksen, 2014

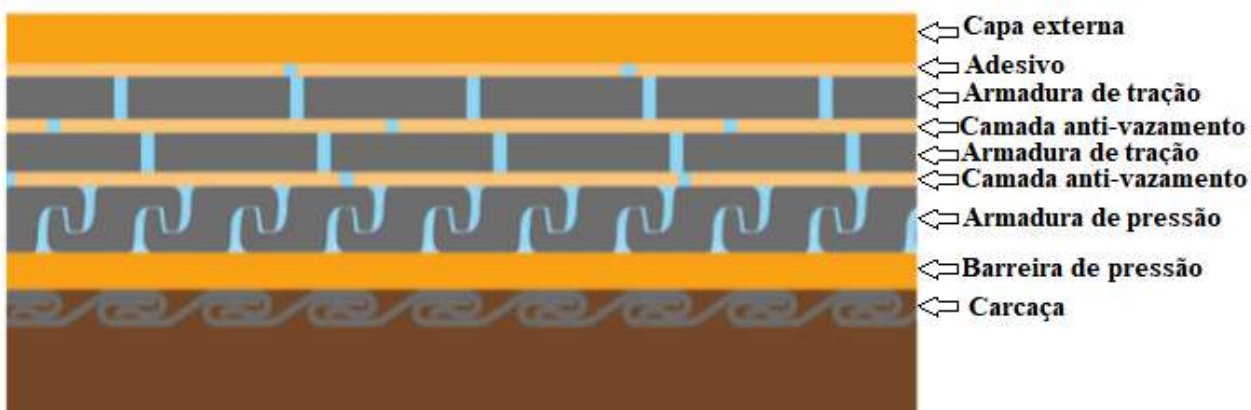


Figura 2– Ilustração representando as camadas através de seção longitudinal do duto. Adaptado de: Eriksen, 2014

A barreira de pressão, foco do presente trabalho, tem como função a contenção do fluido transportado no interior do duto flexível e, portanto, está diretamente em contato com este, impedindo que o fluido interno permeie às outras camadas do anular. Por este motivo, sofre o desgaste produzido pela exposição aos hidrocarbonetos, sais, ácidos e variações de temperatura e pressão, que podem gerar perda da sua ductilidade, deixando-a quebradiça. Em geral, essa camada é extrusada sobre a carcaça intertravada. (API RP 17B)

Os polímeros comercialmente mais usados como barreira de pressão são: polietileno reticulado (PEX), polietileno de alta densidade (PEAD), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), poliamida 11 (nylon 11 ou PA-11) e poliamida 12 (nylon 12 ou PA-12) (API RP 17B,2008). No caso do presente trabalho, o polímero PA-12 foi o utilizado e será descrito no item 4.2.

4.2. Poliamida 12 (PA-12)

As poliamidas são conhecidas popularmente pelo termo genérico *Nylon*, com vasta aplicação industrial atualmente. Trata-se de uma classe de polímeros termoplásticos que apresentam boa resistência mecânica e química em relação aos outros termoplásticos conhecidos (PS, PEBD, PEAD, PELBD), além de alto ponto de fusão e baixa densidade (FARIDIRAD *et al.*, 2016).

A poliamida 12 ou *nylon 12* é um homopolímero de cadeia alifática com 12 átomos de Carbono entre os grupamentos funcionais Amida, sendo 11 parte do grupamento CH_2 e 1 ligado ao heteroátomo de oxigênio, segundo mostra a Figura 3. O monômero precursor da PA12 é de cadeia cíclica, conhecido como Laurilactama ($\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}$) (Figura 4) que pode ser submetida a uma polimerização aniônica e gerar a Poliamida 12 (MCKEEN, 2017).



Figura 3- Representação de um mero da Poliamida 12

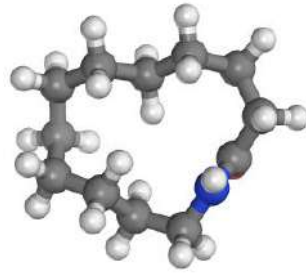


Figura 4 - Representação do monômero Laurilactama

A PA-12 é capaz de trabalhar sob condições de temperatura até 200°C em aplicações de curto prazo. Entretanto, quando submetidas a longos períodos de exposição ao calor, o limite de temperatura decresce para 70°C, aproximadamente. Para condições mais agressivas, alongo prazo, a poliamida sofre oxidação e posterior fragilização da peça. A

Tabela 1 mostra outras propriedades da PA-12,segundo trabalho de Lima *et al.*(2012)

Tabela 1 - Propriedades da Poliamida 12. Fonte: LIMA, *et. al.*.(2012)

PROPRIEDADE	PA12
Temperatura de Fusão (°C)	177
Densidade (g/cm ³)	1,02
Resistência à Tração (MPa)	52
Módulo de Flexão (MPa)	1172
Absorção de Água em 24h de imersão (%)	0,25

Como já mencionado, no presente estudo, a resina comercial PA-12, com aplicação *offshore*, foi misturada com óxido Nb_2O_5 para avaliação do efeito desse óxido na proteção anticorrosiva do aço carbono.

A seguir, no item 4.3, o óxido Nb_2O_5 será descrito em detalhes.

4.3. Nióbio e Seus Óxidos

O nióbio foi descoberto no começo do século XIX pelo britânico Charles Hatchett. Apesar de alguns adotarem a terminologia colúmbio, a União Internacional de Química recomenda o uso do nome nióbio. Elemento de número 41 na tabela periódica, classificado como metal de transição, sua massa específica é de $8,57 \text{ g/cm}^3$, pouco superior à do ferro e seu grau de dureza na escala de Mohs é de seis, possuindo um alto ponto de fusão, 2.468°C (SILVEIRA, 2013)

Os principais produtos de nióbio de interesse industrial são atualmente: o ferronióbio, o pentóxido de nióbio, as ligas grau vácuo e o nióbio metálico. Sob a forma de óxido de nióbio, a indústria utiliza na produção de cerâmicas finas, lentes óticas, ferramentas, peças de motor e alguns elementos estruturais resistentes ao calor. A produção de monocristais de niobato de lítio, utilizados em filtros especiais de receptores de TV exige o teor de 99,99% de óxido de nióbio, ou seja, óxido de nióbio de altíssima pureza (SILVEIRA, 2013).

O perfil de produção mundial do nióbio distribui-se em: 5% para o Canadá e 95% para o Brasil. Já o perfil do consumo distribui-se em: 75% na fabricação de aços microligas (sob a forma de ferronióbio); 12% são utilizados na fabricação de aços inoxidáveis resistentes ao calor, também sob a forma de ferronióbio; 10% (na produção de superligas na forma de óxido de nióbio); e 3% para outros usos (também na forma de óxido de nióbio). Através do beneficiamento do e da industrialização no Brasil do nióbio obtém-se dois produtos básicos: o ferronióbio “standard” é o principal, 87% da demanda e o pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 obtido com elevado grau de pureza, acima de 98,5%. (CONDE, 2014)

Acompanhando o trabalho de Conde (2014), este afirma que com exceção de soluções que hidrolisam para formar álcalis tem-se o nióbio com excelente resistência à corrosão em soluções salinas. Soluções de cloreto mesmo com presença de agentes oxidantes não o atacam, além de ser

resistente ao ataque de água do mar. O nióbio apresenta resistência similar ao tântalo em soluções salinas.

Nos últimos anos, trabalhos relacionando o comportamento do Nb puro e suas ligas e suas aplicações em diversos meios foram publicados (NIE (2008), TAVARES (2009), CONDE (2014), LETHABANE (2015), LI (2016)). Em sua maioria, pode-se perceber a boa resistência à corrosão, principalmente em meio aquoso. Carvalho (2004) constatou em seus estudos a resistência deste metal quando em contato com petróleos de elevada acidez naftênica e/ou na presença de compostos de enxofre. O pentóxido de nióbio estudado apresentou-se quimicamente inerte aos agentes corrosivos que provocam corrosões severas, normalmente presentes em refinarias. Sendo assim, o revestimento de pentóxido de nióbio que visa proteção por barreira pode ser uma excelente alternativa para a redução de custos com o reparo de danos causados por corrosão e na proteção de equipamentos.

4.3.1. Termodinâmica: O Diagrama de Pourbaix

O diagrama desenvolvido por Marcel Pourbaix (1974) é uma ferramenta muito útil que auxilia quando se deseja prever, para determinado potencial e pH, as condições que aquele metal específico está submetido, seja corrosão, imunidade ou, se houver possibilidade, passivação. Todo o diagrama é proposto para condições de 1atm e 25°C.

A Figura 5 apresenta o diagrama de Pourbaix para o sistema Nióbio-Água a 25°C. O diagrama indica que em toda faixa de pH há uma tendência do metal Nióbio se passivar apresentando um domínio do mesmo na forma Nb_2O_5 . O composto alocado entre as linhas a e b na Figura 5 é termodinamicamente estável na presença de água e ácidos não complexos, soluções neutras e alcalinas. Entretanto, pelo ácido fluorídrico, o Nb_2O_5 tende a complexar com o flúor do ácido.

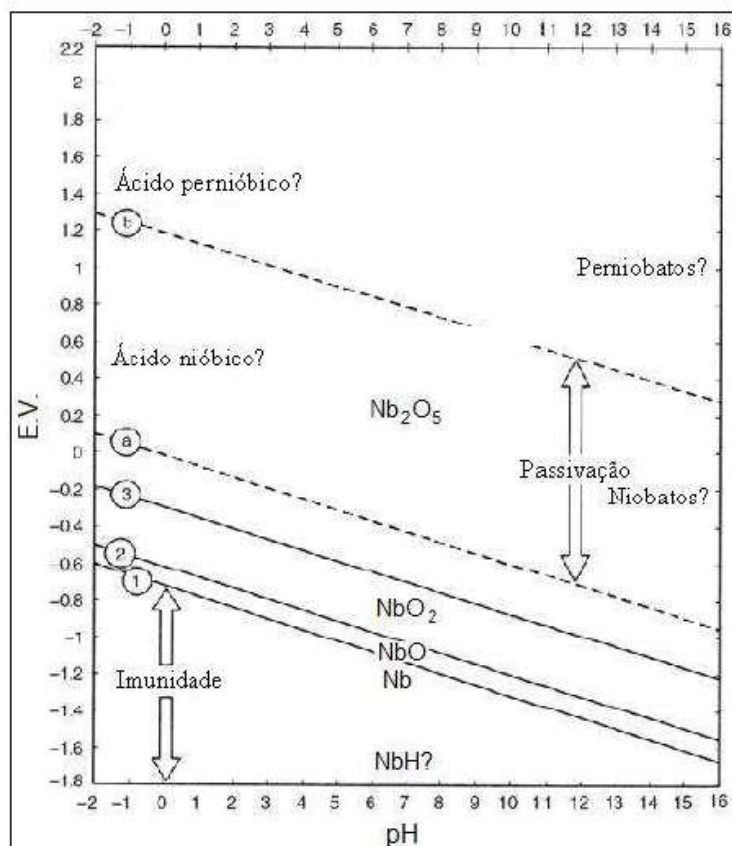


Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para o Nióbio em Água a 25°C. Adaptado de: Pourbaix, 1974.

4.4. Preparação de Compósitos Poliméricos

4.4.1. Definição

Compósitos englobam uma classe de compostos que são constituídos por dois componentes que diferem entre si química e fisicamente. Esses constituintes são denominados fases, e atuam combinados resultando em material de propriedades mais efetivas para o material, em relação à mesma propriedade para cada um dos componentes separadamente. A fase matriz é a fase mais dúctil e menos rígida, enquanto a fase móvel é a fase dispersa, mais rígida, e usualmente age reforçando a matriz.

Na classificação sugerida por Thomas (2012) para os compósitos os dividem em 3 classes de acordo com sua matriz: compósitos metálicos, cerâmicos e poliméricos. Os compósitos poliméricos possuem o polímero como matriz, e na literatura predomina sua combinação com fibras ou cargas lamelares ou particuladas.

Compósitos e nanocompósitos poliméricos são classes de materiais de grande interesse científico e tecnológico e a obtenção destes é uma prática industrial emergente. Uma das primeiras aplicações de compósitos na indústria das quais se tem registro ocorreu em 1986 pela Toyota Motor Corp., onde a mesma criou o primeiro material híbrido com sucesso entre o nylon-6 e a argila montmorilonita (KAWASUMI, 2004)

A metodologia usual para preparação de compósitos poliméricos é a apresentada por Stravato (2008). Em seu trabalho, ele utiliza a moagem seguida de processo de extrusão para produção do compósito polimérico. No presente trabalho, propõe-se a mistura da PA-12 e Nb₂O₅ através de moagem seguida de um novo processo, denominado aspersão térmica, que será descrito no item 4.5 a seguir.

4.5. Fundamentos I - Aspersão Térmica

4.5.1. Definições

O processo de aspersão térmica é um grupo de processos onde materiais metálicos ou não metálicos, finamente divididos, são depositados em uma condição fundida ou semifundida sobre um substrato preparado (Figura 6), formando um depósito aspergido (PAWLOWSKI, 2008).

A seleção do método adequado é geralmente determinada pelo tipo de revestimento desejado, desempenho do revestimento, economia e tamanho da peça. O material de revestimento pode estar na forma de pó, vareta, arame ou cordão, e a pistola de aspersão gera calor necessário, para fundir ou tornar o material plástico, através de gases combustíveis ou um arco elétrico e as partículas ao colidirem com o substrato tornam-se aplainadas, ao secarem desenvolvem o mecanismo de aderência nas irregularidades superficiais do substrato mecanicamente, metalurgicamente, química ou fisicamente, podendo também ser uma combinação de dois desses mecanismos (TREVISAN, 2007).

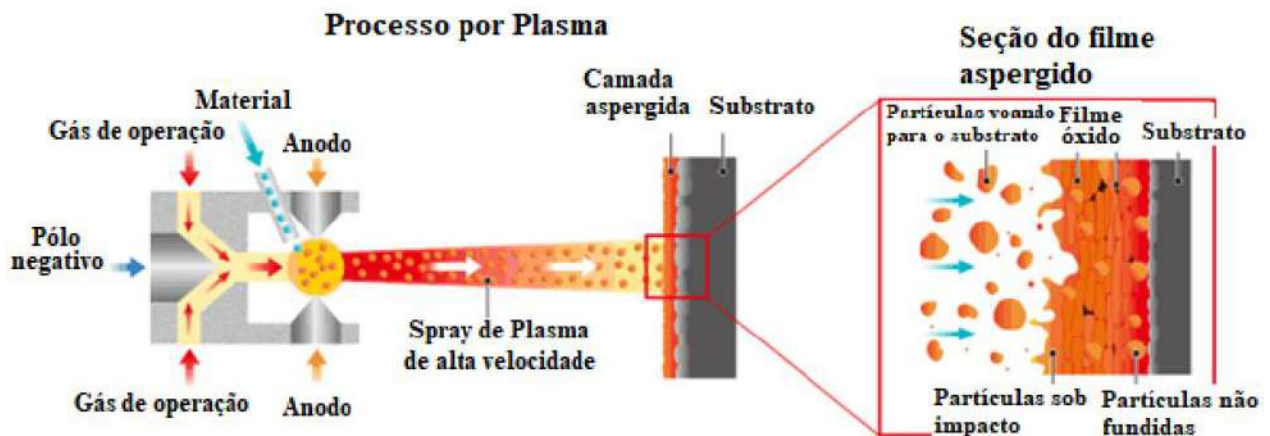


Figura 6 - Esquema usual do processo de Aspersão por Plasma.

4.5.1.1. Aspersão por chama (*Flame-spray*)

Um dos métodos mais tradicionais e simples de aplicação por aspersão térmica, pertencente ao grupo de combustão, e é cronologicamente a primeira técnica de aspersão. No processo de classificação dos processos de aspersão térmica de acordo com o método de geração de calor, a Aspersão por Chama se caracteriza pela utilização de gases combustíveis e a energia de combustão dos mesmos como fonte de aquecimento. Quando o consumível se encontra em forma de pó, tem-se o processo de aspersão por chama em pó (*Flame Powder Spray – FS Powder*). Os gases combustíveis geralmente utilizados são Acetileno, Propano, metil-acetileno-propadieno (MAPP) e hidrogênio, combinados juntamente com o oxigênio para combustão (TREVISAN, 2007).

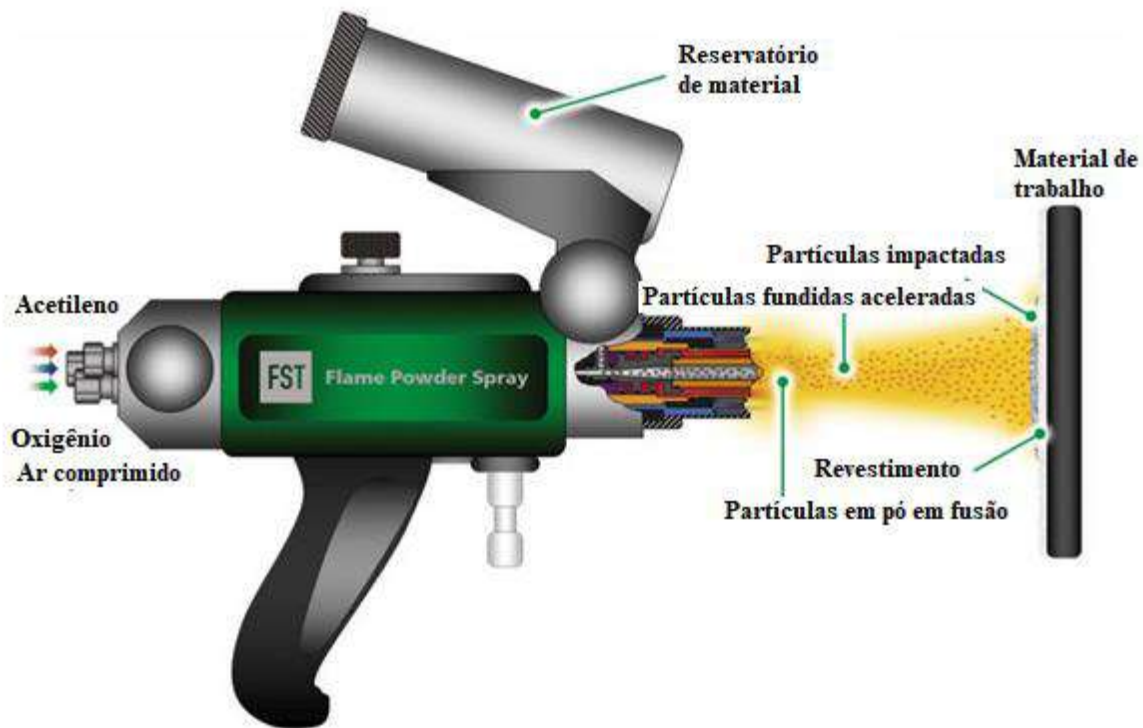


Figura 7 - Esquema de Aspersão por chama em pó. Adaptado de: <https://www.fst.nl/systems/flame-powder-spray/>

No método por chama em pó apresentado na Figura 7 o pó é aspirado ou transportado para a chama por gravidade e posteriormente será fundido pela chama, este método usa a energia química de combustão de um gás combustível em oxigênio como fonte de aquecimento, e propelido contra a superfície preparada para trabalho. As aplicações mais eficientes em termos de resistência adesiva e coesiva compreendem materiais autofluxantes como pó de alimentação.

4.5.1.2. Parâmetros de processo

A distância do spray (*Spray off distance*), atmosfera a ser aplicada para determinado revestimento e temperatura superficial do substrato são os 3 principais parâmetros de qualquer tipo de aspersão térmica. Para processos à chama, é necessário que seja empregada a composição do gás (Acetileno : Oxigênio) adequada de forma a proporcionar a atmosfera que se queira

Oxidante/Neutra/Redutora. Também a Temperatura de chama, que atinge desde 3000 até 3350K, e a velocidade da chama (PAWLOWSKI, 2008).

Como parâmetros do material em pó pontuam-se: suas propriedades químicas (Composição, estrutura cristalina e sua distribuição). Especialmente para materiais poliméricos há um tipo de bico de pistola específico para este tipo de material. Propriedades físicas das partículas como densidade, ponto de fusão e pressão de vapor, morfologia dos cristais, distribuição de tamanho e taxa de alimentação da pistola são fatores igualmente influentes (PAWLOWSKI, 2008).

4.5.1.3. Preparação do substrato

A preparação do substrato consiste, basicamente, em limpeza e texturização da superfície. Os fatores influentes na adesão do revestimento são: limpeza, texturização, camada de ligação e preaquecimento.

É necessária a caracterização do tipo de limpeza a ser feito para atingir determinada qualidade esperada do revestimento, e garantir que o grau de limpeza seja mantido até a aspersão ou texturização para que dessa forma sejam reduzidos os riscos de recontaminação visto que algumas superfícies metálicas, como o aço carbono, idealmente limpas existem por um mínimo período de tempo até que se forme uma camada de óxido instantaneamente (TREVISAN, 2007).

Baseado no princípio da abrasão, onde é possível a remoção de camadas orgânicas ou inorgânicas da superfície pela ação mecânica de um material de maior dureza, este tipo de limpeza inclui partículas de materiais chamados abrasivos, tais como granalhas de aço e de ferro ou Óxido de Alumínio (Al_2O_3), as quais são impulsionadas contra a superfície metálica através do fluxo de uma corrente com ar comprimido (TREVISAN, 2007).

A limpeza com jateamento abrasivo já promove determinado grau de rugosidade para superfície Metálica. Mecanismos de texturização superficial são indispensáveis para superfícies de rugosidade insuficiente, pois é um requisito importantíssimo para boa aderência do revestimento por desenvolver o ancoramento mecânico e a área interfacial específica. Variáveis como número de picos e vales dentro do perfil de rugosidade e área real da superfície são as principais para desempenho dos efeitos de ancoramento e coesão do revestimento de forma que quanto maior número a superfície possuir, melhor o efeito proporcionado (TREVISAN, 2007).

De acordo com a norma ABNT NBR 6405, um dos parâmetros principais de avaliação da rugosidade é a rugosidade média, definida como a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. Matematicamente, a expressão de rugosidade média (Ra) é representada por:

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

Ra – rugosidade média (μm)

n – número total de leituras

y – valor de Rugosidade absoluta (μm)

i – índice referente ao ponto o qual se obteve tal valor de rugosidade absoluta

O grau de rugosidade requerido para produzir um revestimento com boa aderência depende do material que está sendo aplicado e do substrato, além das condições de trabalho. De modo geral, a rugosidade superficial mais adequada para revestimentos poliméricos, em sua maioria, é aquela que apresenta Ra , no mínimo, de $6 \mu\text{m}$ (TREVISAN, 2007).

4.5.1.4. Camada De Ligação

Aplicada para auxiliar o desempenho de adesão do revestimento ao substrato, os materiais usados na camada de aplicação tendem a formar com o material do substrato uma interação atômica forte e produzem uma camada fina e rugosa. Para que o revestimento possa aderir de forma máxima, recomenda-se acoplar o jateamento abrasivo a aplicação de camada ligante.

4.5.2. Aplicações

As mais variadas áreas industriais já usam aspensão térmica, almejando atingir diferentes resultados, como uma valiosa ferramenta econômica há décadas. Quando aplicados a Motores a Diesel, por exemplo, revestimentos cerâmicos possuem como uma das funções ser barreira térmica, área conhecida como Thermal Barrier Coatings (TBC). Em estudo no qual os motores

são revestidos com zircônia por aspersão térmica a plasma spray, Soltani *et al.* (2003) registram um aprimoramento das propriedades de barreira térmica, e conseqüentemente do desempenho do motor, pela possibilidade de deposição de revestimentos estruturados em escala manométrica de tamanho de partícula. Aspersão térmica de outros materiais cerâmicos para promover revestimento com propriedade de barreira térmica também é registrada na literatura aplicada a pás de turbinas de gás (KOOMPARKING, 2003).

Quando entramos no campo de estudo de aspersão à chama, ela pode ser empregada quando almeja-se proteção anticorrosiva de superfícies expostas à baixo nível de stress mecânico e, complementarmente no caso de revestimentos poliméricos, para isolamento elétrico. Winkler *et al.* (2003) corroboram essa hipótese em seu estudo, citando o uso da técnica em pontes, grades, corrimão e outras estruturas de contenção, além de estruturas internas de vasos de pressão, maquinaria na indústria alimentícia, bombas e tubulações submersas.

Diversos materiais podem ser aspergidos termicamente, sejam eles materiais compósitos cerâmico-poliméricos (Li, 2008) cerâmico-metálicos, materiais puramente cerâmicos, ou puramente poliméricos. Ainda, estudos como o de Akinci *et al.* (2011) usam a aspersão de materiais metálicos (Zn, Al e uma liga Zn-Al) com o complemento de uma camada polimérica selante de epóxi- poliéster.

A técnica de aspersão térmica como um todo possui a importante característica de possibilitar aplicação de materiais dos mais variados tipos sobre diferentes tipos e morfologias de substratos. Entretanto, revestimentos puramente poliméricos vêm se mostrando uma alternativa de menor custo atualmente (KOOMPARKPING, 2003).

4.5.3. Aspersão Térmica de Revestimentos Cerâmicos

Revestimentos cerâmicos possuem um alto ponto de fusão, logo, o bico de aspersão no processo à chama para esses materiais deve ser capaz de atingir altas temperaturas para proporcionar fusão às partículas cerâmicas a serem depositadas sobre o substrato. Contudo, Cerâmicos é a classe de material predominante em uso na aplicação por chama (PAWLOWSKI, 2008).

A resistência adesiva para este tipo de revestimento é bastante maior quando comparado às outras classes, podendo alcançar 60 MPa quando bem aplicado. Por outro lado, a formação de poros em revestimentos cerâmicos é maior do que para revestimentos autofluxantes (CONDE, 2014).

4.5.3.1. Aspersão Térmica de Nb₂O₅

No Brasil, estudos de revestimentos cerâmicos à base de Nióbio têm crescido substancialmente nos últimos anos. Carvalho (2004) estudou sua aplicação por aspersão à chama e obteve resultados promissores de aderência e proteção anticorrosiva do revestimento para esferas de sulfetos e ácidos naftênicos em altas temperaturas. Analogamente, Conde (2014) em seu trabalho aplicou Nb₂O₅ por processo à chama convencional, produzindo algumas placas com presença de ligante Ni-Al e outras sem o ligante para efeitos de comparação na ancoragem. Souza (2015) também estudou métodos de aplicação desse ligante sobre as chapas e seu efeito sobre a aderência do revestimento. A distância média recomendada é de 15 cm em média, com angulação de 90°. Seguindo esse procedimento, ambos os trabalhos apresentaram algum melhoramento na aderência para os corpos de prova com o ligante, e Conde (2014) especificamente, pôde registrar um comportamento protetor contra corrosão do revestimento. Contudo, para o foco do presente trabalho, não era esperada a aplicação de uma camada de ligante para melhorar a ancoragem do revestimento, pois o objetivo principal deste projeto é avaliar a proteção anticorrosiva dos filmes de polímero e de compósito aplicados sobre aço carbono de forma a reproduzir a condição de aplicação existente em um duto flexível.

4.5.4. Aspersão Térmica de Revestimentos Poliméricos

Polímeros termicamente aspergidos podem aumentar a eficiência da resistência anticorrosiva, química e também contra fricção do substrato. Comparando a espessura dos revestimentos depositados sobre a superfície metálica, a literatura registra que usualmente revestimentos poliméricos quando aspergidos produzem uma espessura de camada maior do que os revestimentos cerâmicos ou metálicos, excedendo 1mm de espessura. Os materiais mais comuns usados para aspersão à chama na literatura incluem PA-11, PA-12 e EVAL, havendo um crescente interesse quanto aos polímeros PEEK e LCPs. Pode ser aplicado sobre diversos

materiais metálicos e alcançar diferentes espessuras de revestimentos, bastando adequar os parâmetros do processo para a aplicação desejada.

Atualmente, a aspersão térmica à chama (*Flame-spray*) é o processo mais comum para aspersão de polímeros quando comparado ao processo por plasma Spray ou ao HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). Winkler *et al.* (2003) acordam que, convenientemente à disseminação da técnica, foram desenvolvidos sistemas de bicos específicos para polímeros, os quais aquecem o suficiente para alcançar revestimentos suficientemente compactos, mas evitam a degradação térmica. Neste mesmo trabalho, a faixa de granulometria que o polímero deve apresentar quando em pó, indicada para aspersão, é de 50µm a 250µm, de forma a ser aplicável nos alimentadores em pó do sistema.

4.5.4.1. Poliamida 12 Termoaspergida

Diversos polímeros têm sido considerados na aplicação de revestimentos. Dentre os plásticos de engenharia, as poliamidas (PA) se destacam, pois se caracterizam por suas ótimas propriedades mecânicas e outras qualidades, como resistência à exposição atmosférica, baixo coeficiente de atrito, alta temperatura de fusão, boa resistência ao impacto, e alta resistência à fadiga.

Uma estrutura típica de revestimento aspergido é constituída de lamelas do material, entremeadas de inclusões de óxidos microtrincas, partículas de sólido e porosidade, conforme mostra a Figura 8. A qualidade dos revestimentos por aspersão térmica depende de variáveis, tais como tipo de material, distribuição dos tamanhos das partículas a serem aspergidas, velocidade de solidificação, pressão e tipo de gás e características do substrato (como material, temperatura, rugosidade e limpeza).

Uma das maiores dificuldades no estudo da formação do revestimento e da sua microestrutura é o achatamento e solidificação de cada gotícula individual que compõe o revestimento. De forma geral, afirma-se que a estrutura dos revestimentos será similar na sua natureza lamelar, mas exibirá características variáveis como espessura de lamelas e tamanho de microporos, dependendo do tipo de material aplicado.

Lima (2012) realizou Aspersão térmica de poliamida 12 sobre aço carbono, utilizando o equipamento Terodyn-2000.

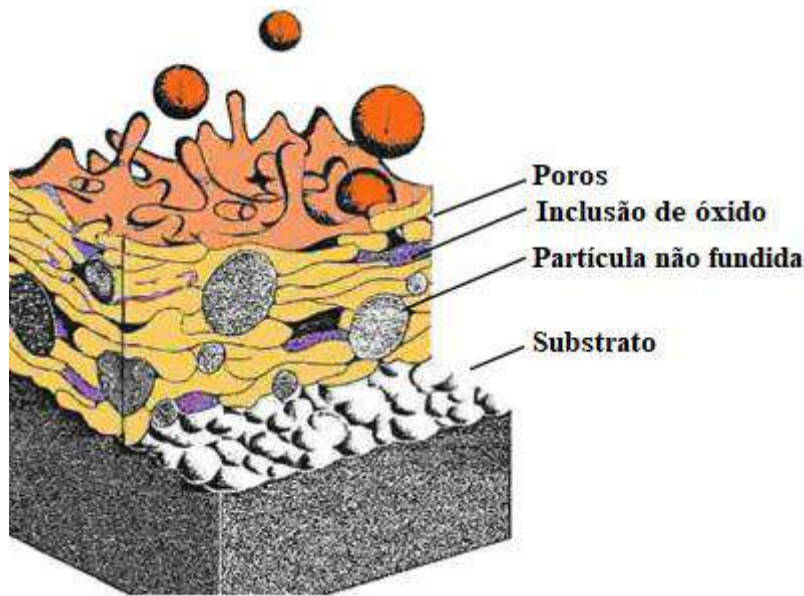


Figura 8 - Estrutura típica de um revestimento aspergido. Adaptado de <http://www.advanced-coating.com/english/spraying.htm>

As propriedades físicas do depósito aspergido dependerão essencialmente da adesão/coesão do revestimento ao substrato, tamanho e morfologia dos microporos, presença de trinca e defeitos, e microestrutura das lamelas.

Lima *et al.*(2012) estudaram a resistência à corrosão e à abrasão de alguns polímeros de engenharia, entre eles a PA-12. Antes de iniciarem os ensaios de desempenho do polímero aplicado por aspersão térmica, os autores realizaram um estudo de definição de quais seriam os melhores parâmetros para aplicação do revestimento pela técnica de aspersão. As características da PA-12 em pó utilizada pelos autores no revestimento são apresentadas na Tabela 2. Em seu estudo observa-se que a etapa de pré-aquecimento do substrato é crucial para melhor adesão do mesmo ao substrato metálico. Essa afirmação é feita também por outros autores que estudaram aspersão de compósitos poliméricos (SOVEJA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2007). Com base nessa proposição, Lima *et al.* (2012) realizaram um pré-aquecimento do substrato a 230°C e reduziram a distância de spray a fim de reduzir o tempo de voo do material. Isso gerou uma distribuição mais homogênea, possibilitou uma aplicação mais fácil e melhor ancoragem do polímero com ausência de falhas no recobrimento. Os parâmetros utilizados pelo autor para aplicação do revestimento são apresentados na Tabela 3. Após a aspersão, as amostras foram

imersas em água fria para resfriamento, e tiveram seus revestimentos caracterizados conforme sua espessura, dureza e adesão e só então foram submetidas a testes de resistência à corrosão e abrasão. Como resultados, a PA-12, de maior grau de cristalinidade dentre os polímeros estudados, apresenta maior resistência à abrasão e um bom desempenho protetor anticorrosivo, apresentando apenas uma leve alteração colorimétrica após 2000 horas imersa em H₂SO₄ 40% (v/v) sem interferir na proteção do metal.

Tabela 2 - Propriedades da PA-12 Usada Para Revestimento Por Lima, et. al (2012)

Temperatura de transição Vítrea (T _g , °C)	37
Temperatura de fusão (T _m , °C)	210
Temperatura máxima de trabalho (°C)	140
Cristalinidade típica (%)	34
Densidade Cristalina (Kg.m ⁻³)	1010
Absorção de água (%)	0,25
Coefficiente de expansão térmica (Abaixo da T _g , °C ⁻¹)	11.10 ⁻⁵

Tabela 3 - Parâmetros de Aspersão da PA-12 (Terodyn, 2000). Fonte: Lima, et. al (2012)

Distância de Aspersão (mm)	85
Temperatura de pré-aquecimento do substrato (°C)	230
Taxa de escoamento do gás (slpm - <i>Standard Litres per Minute</i>)	
Oxigênio	54
Acetileno	27
Pressão de Gás (KPa)	

Oxigênio	206
Acetileno	206
Taxa de alimentação do pó (g.min ⁻¹)	10
Rugosidade do substrato (Ra, um)	1,6

4.5.4.2. Fundamentos II – Ensaio de Aderência

Ensaio de aderência em sua maioria são feitos com o intuito de avaliar o grau de ancoragem do revestimento aplicado ao metal. Basicamente um revestimento com baixa adesão que seja reprovado nesses ensaios tem maior probabilidade de não proteger satisfatoriamente o substrato metálico. Dentre estes ensaios, o mais amplamente usado é o ensaio de Pull-off (SOUZA, 2017). O ensaio é indicado pela norma ISO 4624 e pela ISO 16276-1 como critério de qualificação e aceitação do revestimento. Nesse ensaio verifica-se a adesão através da força requerida para tracionar e extrair um pino (*dolly*) colado ao CP revestido.

Assim como determinar o valor da aderência, é fundamental a caracterização do modo de falha gerado no ensaio. O tipo de falha pode ser: adesiva ou coesiva. A falha adesiva ocorre quando a fratura se localiza entre o revestimento e o substrato, enquanto que a falha coesiva ocorre quando a fratura se localiza em uma das interfaces mais externas, deixando a interface substrato-revestimento sem danos. Na prática, falhas adesivas são mais passíveis de reprovação para o revestimento, enquanto a falha coesiva é estudada mais afundo antes da decisão ser tomada (SOUZA, 2017).

Ivosevic (2005) traz em seu trabalho o esquema apresentado na Figura 9 representando esquematicamente um ensaio de aderência. O pino (*dolly*) é fixado ao corpo de prova com cola epóxi específica para o ensaio. Um anel de rolamento é posicionado ao redor do *dolly* para evitar espalhamento excessivo da cola sobre a placa e é dado o tempo de 24h para secagem da mesma. Após esse intervalo, o equipamento com um pistão de tração com fonte pneumática de força é acoplado ao sistema. Ao ser dada a partida, uma tração de módulo de força crescente é aplicada sobre o *dolly*, até que o mesmo se desprenda do revestimento causando algum tipo de falha. O

valor de tração responsável pelo descolamento do *dolly* será registrada, assim como o tipo de falha resultante.

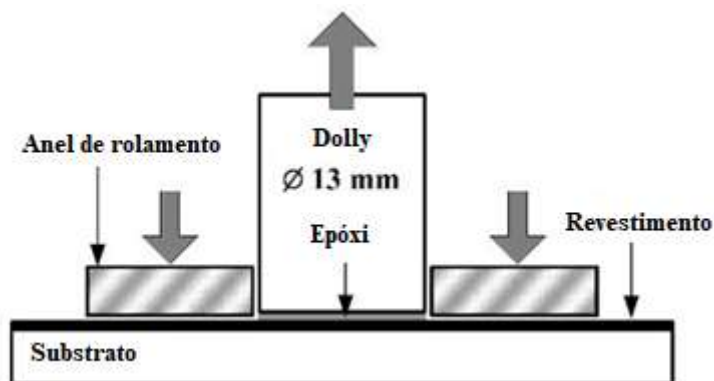


Figura 9 - Ilustração de um ensaio padrão de Pull-Off. Adaptado de: Ivosevic, 2005

4.6. Normalização

O Controle de qualidade para revestimentos de modo geral apresenta normativas desde o processo de preparação do corpo de prova até a análise do grau de deterioração do aço após exposto ao ambiente agressivo. Para a etapa de preparação da superfície, a Comissão de Normas Técnicas (CONTEC) da Petrobras indica que seja aplicado o padrão da International Organization for Standardization (ISO). Nesta estão referenciados Métodos para preparação de superfícies de aço na ISO 8504, métodos de inspeção visual da limpeza na ISO 8501 e até testes para afiançar a limpeza da superfície na ISO 8502. Ainda, após expor o corpo de prova durante um espaço de tempo que se queira e retirá-lo para análise, a ISO apresenta na normativa 4628 uma classificação para o grau de degradação da superfície de aço em questão.

Entretanto, para a etapa de recobrimento do material contra corrosão, a CONTEC possui a N-2568 para aspersão térmica, e não é a mesma normalização para tintas. No geral, as normas para revestimentos dispostos por aspersão diferem das normas para revestimentos líquidos aplicados por outra metodologia. A ISO 12944 é destinada a tintas e vernizes, e discorre sobre classificação dos ambientes corrosivos, consideração sobre aspectos da estrutura do substrato a ser revestida, seleção do sistema de pintura mais apropriado para determinado substrato, testes de laboratório do desempenho do revestimento para proteção, métodos de execução e supervisão dos ensaios

eletroquímicos e desenvolvimento de novos trabalhos e manutenção para superfícies metálicas não-ferrosas.

Enquanto para aspersão térmica, a ISO possui normas de qualificação inclusive para a pistola de aspersão (ISO 14918, 14919) e o pó a ser aplicado (ISO 14232). Para a técnica em si, a norma 14921 determina procedimentos gerais quando a aspersão objetiva aprimorar as propriedades do material metálico, porém não é aplicável para revestimentos metálicos. Para aplicação, a norma 12679 contém recomendações de metodologia em linhas gerais para aspersão térmica de materiais metálicos, cerâmico-metálicos, óxido-cerâmicos e poliméricos sobre superfícies metálicas e não-metálicas. A normativa 2063 em duas partes discorre da mesma forma que a ISO 12944 do parágrafo anterior, porém especificamente para aspersão de materiais metálicos, a norma 14916 regulariza métodos para medida de tensão de adesão para revestimentos. Por fim, a normativa 14231 metodifica a inspeção das estruturas protegidas.

4.6.1. A Norma NBR N-2568

A norma técnica publicada em 2004 da Petrobras N-2568 proposta pelo CONTEC – Comissão de Normas Técnicas – é referente a Revestimentos Anticorrosivos Aplicados Por Aspersão Térmica. Nela é determinado realizar inspeção visual logo após a aspersão através de câmera de vídeo digital em 100% da superfície, garantindo que o revestimento não apresente trincas, empolamentos ou descascamentos, expondo de qualquer maneira o substrato metálico. A medição de espessura é indicada, não extrapolando os limites entre 0,3 e 0,4 mm da camada de revestimento. Essa medida é realizada 3 vezes, no mínimo, e caso o valor final médio esteja fora do intervalo aceitável para aquele revestimento, deve-se submeter o corpo de prova ao “Arrancamento pela Faca” para teste de desempenho. Em caso de reprovação, o revestimento deve ser retirado e aplicado novamente.

4.7. Corrosão

4.7.1. Definição

Diversas definições de Corrosão são encontradas na literatura (Gentil, 2011; Ahmad, 2006), mas de forma geral todas acordam que é o fenômeno eletroquímico espontâneo de degradação causado a materiais metálicos quando estes interagem com o ambiente ao qual estão expostos. Materiais metálicos tendem a reagir espontaneamente, doando ou captando elétrons, para alcançar seu estado termodinâmico mais estável. Dessa forma, para haver corrosão o sistema eletroquímico formado deve apresentar o anodo ou o metal que sofre o ataque corrosivo, o catodo que é o agente responsável por oxidar o metal -podendo ser outro material metálico ou o ambiente qual proporcione uma interface com sítios para ocorrência da reação - o eletrólito em contato com ambos eletrodos para condução iônica e uma conexão elétrica que permita o livre fluxo de elétrons entre anodo e catodo. Uma imagem representativa de um sistema eletroquímico passivo de corrosão é mostrada na Figura 10.

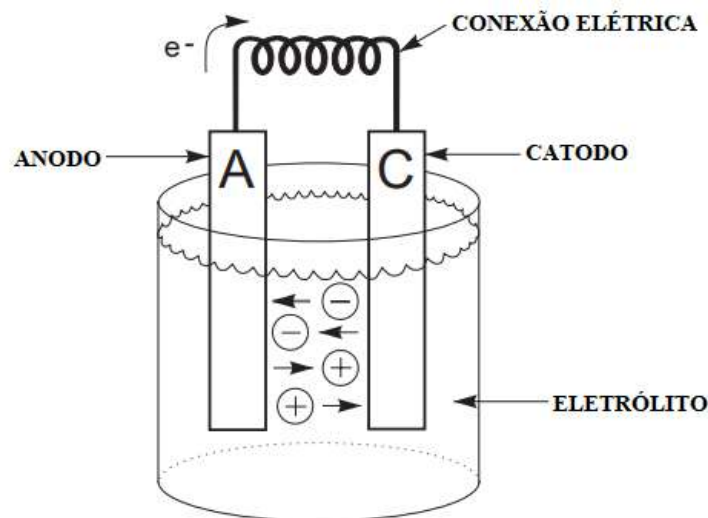


Figura 10 - Ilustração de um sistema eletroquímico. Fonte: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAz6oAA/eletrolise-oxidacao-reducao>

4.7.2. Corrosão Galvânica

Quando dois materiais metálicos são colocados em contato na presença de um eletrólito, ocorre corrosão galvânica devido à diferença de potencial elétrico entre o par metálico, onde o metal com maior potencial de oxidação é corroído e o de maior nobreza permanece inalterado, funcionando como catodo.

Gentil (2011) afirma que a transferência de elétrons em um acoplamento de metais distintos é mais intensa do que seria se esses materiais estivessem distantes e apenas sob ação do meio corrosivo. A relação área anódica/área catódica é um parâmetro importante na corrosão galvânica, ela define se uma corrosão será prejudicial ou não conforme a disponibilidade de corrente elétrica, sendo mais adequado que seja maior que 1 (um) sempre que possível. Ainda no intuito de redução do processo corrosivo, quando há a necessidade do contato bimetálico recomenda-se selecionar dois metais de potenciais eletroquímicos próximos para reduzir a diferença entre os potenciais.

4.7.3. Erosão-Corrosão

A erosão é considerada um efeito puramente mecânico, a erosão-corrosão é o efeito combinado gerado pela dinâmica do fluido em escoamento, que confere um grau de cisalhamento à superfície metálica, e corrosão com perda de massa acentuada.

Basicamente todos os materiais metálicos expostos a escoamento contínuo estão sujeitos a sofrer corrosão-erosão, porém esse tipo de corrosão é mais frequente em estruturas que possuem angulação estrutural em algum nível (tubulações curvas, cotovelos, derivações, pontos de mudança no sentido de escoamento), sendo mais intensa conforme mais aguda for a angulação do escoamento. A velocidade do escoamento e a temperatura a qual o metal é exposto também são variáveis de controle para reduzir danos por ação erosiva. Esse mecanismo de ataque pode criar pequenas áreas anódicas em meio a uma grande região catódica na estrutura, o que configura uma situação perigosa conforme visto no tópico 4.7.2

A morfologia de ataque depende da região danificada, pode haver aspectos mais longitudinais, como sulcos em um sentido direcional único de ataque, ou pode haver furos quando temos colisão ortogonal entre a direção do escoamento e o ponto de encontro (mais comum em

cotovelos). Outra característica própria desse mecanismo é a ausência de produtos de corrosão ou sua presença em quantidade menor do que a esperada na região atacada, ocorrida devido ao fluxo de líquido contínuo.

4.7.4. Corrosão em Água do Mar

Metais quando em contato com a água tendem a se oxidar, e os sais dissolvidos em meios marinhos aceleram o processo corrosivo, principalmente o cloreto de sódio (NaCl) por ser considerado um eletrólito forte.

Pode-se associar a corrosividade do meio salino à salinidade presente. Entretanto é necessário ressaltar uma exceção: Gentil (2011) apresenta uma Tabela mostrando que, exceto no Golfo de Karabaguz, no mar Cáspio, No Mar Vermelho e no Golfo da Finlândia, Mar Báltico, o percentual médio de NaCl nas águas é 3,5%. Para concentrações de NaCl maiores que 3% de NaCl ocorre o decréscimo da solubilidade de oxigênio concomitantemente ao aumento percentual de NaCl na água e conseqüentemente a taxa de corrosão também decresce, pois a reação

$H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ é desfavorecida.

Também é válido comentar que, para sais como bicarbonato de cálcio, bicarbonato de magnésio e bicarbonato de ferro (II), quando submetidos ao aumento da temperatura passam de sais solúveis para suas formas insolúveis, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$ e $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ respectivamente, apesar de evitar a corrosão e proteger o metal, eles prejudicam a eficiência de troca térmica do meio, isso para indústrias que trabalham com equipamentos de troca térmica significa perda de eficiência no resultado.

A Tabela 4 foi selecionada de Gentil (2011) para representar uma composição média típica de água do mar:

Tabela 4- Concentração De Sais Em Água Do Mar .Fonte: Gentil, 2011

SAL	%
NaCl	77,8
MgCl₂	10,9
MgSO₄	4,7
CaSO₄	3,6
K₂SO₄	2,5
CaCO₃	0,3
MgBr₂	0,2

4.7.5. Corrosão em Dutos Flexíveis

Apesar da ocorrência de corrosão por dano à camada externa ser uma das mais comuns relatadas por provocar incidente por falha em serviço desses equipamentos, existe outra preocupação quanto a fenômenos internos que ocorrem mesmo que a camada polimérica externa do duto esteja intacta aparentemente. Devido a temperaturas relativamente altas de operação para os dutos flexíveis, deve-se também avaliar a corrosão em potencial que se estabelece quando uma quantidade mínima de vapor de água, íons e/ou gases permeiam através da camada de barreira de pressão e entram em contato com as partes metálicas do duto. Eriksen *et al.*(2014) relataram em seu trabalho que o aparecimento de núcleos úmidos (devido ao contato de vapor d'água) não provocou falhas durante operação, porém causaram pites e irregularidades estruturais.

O estudo decampo acerca dos processos corrosivos para dutos flexíveis ainda é limitado. Sabe-se, entretanto, que a morfologia do ataque nesse tipo de estrutura varia essencialmente com a presença de água no fluido e a temperatura de operação. Portanto, para assegurar a máxima vida útil do equipamento, devem-se priorizar medidas preventivas, de forma a evitar a formação dos núcleos de degradação na estrutura metálica.

4.7.6. Proteção- Revestimentos Poliméricos

Dutos metálicos na indústria de exploração do petróleo geralmente possuem suas estruturas constituídas primordialmente em aço carbono e devem ser revestidos, a menos que haja estudos provando que não é indicado/necessário. Para dutos flexíveis, além do revestimento externo que é altamente recomendável, as capas metálicas das diferentes camadas devem estar eletricamente isoladas para que, ao ser imerso em solução eletrolítica, o aço carbono puro fique sujeito a menor diferença de potencial eletroquímico possível.

Usualmente, para as camadas em material metálico dos dutos são aplicados revestimentos poliméricos. A metodologia de aplicação mais comum industrialmente é a aspersão eletrostática e processo de extrusão. Por outro lado, tem-se a técnica de aspersão térmica, que já é atualmente aplicada para revestimento de juntas-T e válvulas. Entretanto, ainda não foi totalmente explorada no revestimento estrutural de camadas metálicas de dutos flexíveis.

4.8. Fundamentos III - Ensaio Para Monitoramento Da Corrosão

4.8.1. Acompanhamento de potencial em sistema aberto

Para acompanhamento da evolução da vulnerabilidade ou certificação sobre a proteção do sistema é feito o acompanhamento do potencial eletroquímico da célula em sistema aberto durante determinado espaço de tempo (OCP ou *open circuit potential*).

Através do acompanhamento dos potenciais à circuito aberto ao longo do tempo é possível entender melhor a termodinâmica dos processos de corrosão ou proteção que ocorrem sobre a superfície metálica quando o metal se encontra imerso em um meio corrosivo. Pode-se verificar a formação de camadas passivadoras, descolamento de uma camada de revestimento ou degradação de um filme protetor superficial. Ivancko *et al.* (2016) ressaltam que por outro lado, a leitura de potenciais também é importante quando se deseja acompanhar os fenômenos de oxi-redução de um meio ao invés de um eletrodo metálico. Nesse último caso, um eletrodo inerte (ex: platina) é utilizado para tal levantamento.

4.8.1.1. Influência da Temperatura

Análises de efeito da temperatura sobre o potencial de uma pilha vêm da equação de Nernst :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

Onde: E^o = Potencial Padrão do metal M (V)

E = potencial do Eletrodo (V)

$a_{M^{n+}}$ = atividade do íon metálico, também pode ser definido como o quociente entre a concentração dos dois íons metálicos envolvidos na reação eletroquímica global

n = número de elétrons que participam em cada uma das reações da meia-pilha

Sabe-se que o aumento da temperatura acelera o processo de corrosão visto que a elevação da temperatura aumenta a velocidade das reações eletroquímicas. Nernst em sua equação concorda com o proposto e o que se vê na prática é que, para dois sistemas iguais, o sistema que estiver exposto à maior temperatura apresentará potencial de oxidação maior, ou seja, estará mais fortemente vulnerável à corrosão. Adicionalmente, Callister (2007) pontua a possibilidade de novas reações ocorrerem pela variação da temperatura do sistema e Gentil (2011) apresenta a pilha termogalvânica, consequência desse efeito acoplado ao aquecimento diferencial em uma superfície.

4.8.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Wolynec (2003) introduz a espectroscopia de impedância eletroquímica (ou *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) como uma técnica de corrente alternada amplamente utilizada, além de outros fins, na determinação da eficácia de revestimentos poliméricos. Segundo o autor, áreas como a automobilística, siderurgia e fabricação de tintas e vernizes para aplicações industriais valem-se da mesma, objetivando a certificação de seus produtos finais o que normalmente é realizado em condições controladas em laboratório.

O uso da impedância consiste em associar o sistema eletroquímico a elementos básicos de um circuito equivalente como resistores e capacitores.

O revestimento atua como um separador de cargas, ou seja, a interface revestida equivale a um material dielétrico inserido a um capacitor (C) de resistência R muito elevada. Supondo que nesse sinal superpõe-se um potencial alternado \hat{E} com sua frequência angular correspondente (ω), nele irá circular uma corrente alternada \hat{I} e a seguinte relação será válida:

$$\hat{E} = Z \cdot \hat{I}$$

Onde Z é a impedância eletroquímica. Em princípio, quanto maior R , menor C , e melhores as propriedades de barreira da tinta. Como resultado, o que se vê no gráfico de Nyquist é um semicírculo de raio $R/2$.

Na técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), a resposta da interface metal-eletrólito à variação de frequência aplicada ao corpo de prova gera 3 diagramas distintos:

- 1 Diagrama de Nyquist
- 2 Diagramas de Bode, os quais mostram a magnitude de ângulos de fase e módulo de impedância em função da frequência aplicada.

Quando o diagrama de Nyquist descreve apenas um semicírculo capacitivo para um sistema revestido, normalmente é indicada apenas uma única constante de tempo no diagrama de Bode ângulo visualizado-se os fenômenos relativos ao próprio revestimento. Caso observe-se a evolução de um segundo arco capacitivo em Nyquist, pode-se indicar a ocorrência de outro fenômeno, com outra constante de tempo visível no diagrama de Bode ângulo em baixas frequências, muitas vezes associado a mecanismos de corrosão.

A Figura 11 traz a evolução do diagrama de Nyquist com o tempo de imersão para um sistema de aço carbono revestido com tinta epóxi contendo óxido de ferro em meio aquoso de NaCl 1M. Observa-se a formação de um segundo arco em 504 horas de imersão, supostamente associado à percolação de fluido através do revestimento o que promove a diminuição do valor de resistência de polarização (R_p) da faixa de MOhm (1 hora) para Ohm (648 horas).

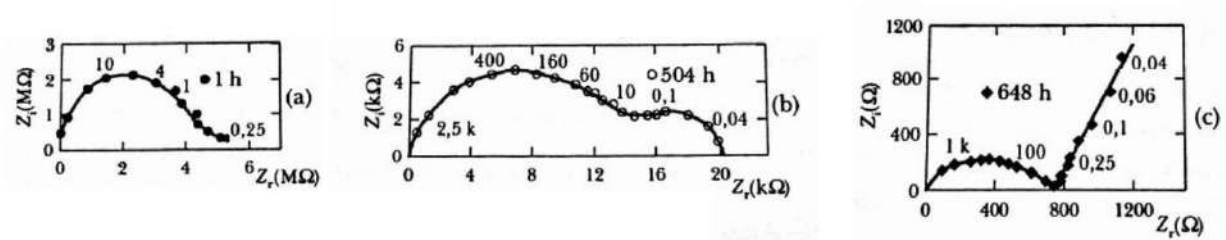
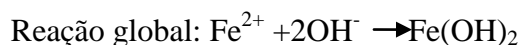
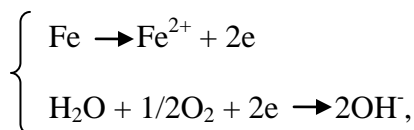


Figura 11 - Diagramas de Nyquist para Aço Carbono com EpóxiFonte: WOLYNEC, 2003

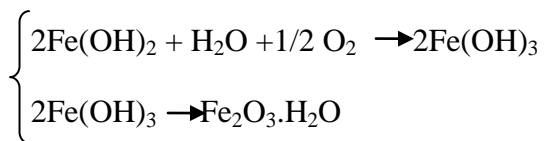
4.9. A corrosão no Aço Carbono

Como elementos principais da liga aço carbono estão ferro e carbono, presentes em maior composição. Em proporções menores estão os elementos de liga silício, Si, manganês, Mn, enxofre metálico, S, e fósforo, P, por exemplo. Suas morfologias de corrosão que ocorrem predominantemente são corrosão generalizada, corrosão em alvéolos e corrosão por pites.(GENTIL, 2011)

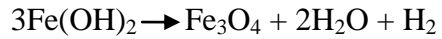
Gentil (2011) apresenta em sua obra que o processo de corrosão do aço pode ser relacionado diretamente com a variação do pH em relação ao pH inicial, provocando queda deste devido a formação inicial do hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ conforme o mecanismo de semi-reações:



O Hidróxido Ferroso inicialmente formado sofre transformação gerando dois possíveis produtos de corrosão de acordo com o nível de aeração do sistema. Para sistemas com alto teor de oxigênio, a reação de transformação presente conduz à formação do óxido de ferro Fe_2O_3 (hematita) através do mecanismo de reação



Alternativamente, para sistemas com baixo teor de oxigênio, ocorre a formação do óxido de ferro com propriedades magnéticas, a magnetita (Fe_3O_4) através da reação:



4.9.1. Produtos de corrosão do Aço

Para tubulações em aço carbono, é possível observar como o passar do tempo a formação de um produto de corrosão de cor castanho-alaranjado, insolúvel depositado sobre a estrutura metálica. Esta deposição a longo prazo pode prejudicar o escoamento interno, seja por redução da capacidade de vazão suportada, por perda de eficiência hidráulica em sistemas com bombeamento. Pode também, caso formado abaixo de um revestimento, provocar descolamento e/ou rompimento do mesmo.

4.9.2. Efeito de Temperatura

A corrosão do aço no presente estudo trata-se de um processo controlado pela difusão de oxigênio no meio. Para este tipo de processo, Revie *et. al.* (2008) afirmam que para um sistema exposto ao ar, a difusão de oxigênio dobra para cada 30°C de temperatura acrescidos. Entretanto, para sistemas sob confinamento, a difusão na interface metal-eletrólito é alta, reduzindo em grande intensidade o teor de oxigênio no meio aquoso.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

5.1.1. Água do Mar

A água a ser usada foi coletada “in natura” na Praia do Forte, Cabo Frio, RJ. Para esterilização da água usou-se o método de esterilização por calor úmido em autoclave vertical Phoenix modelo AV Analógica. A água foi dividida em alguns recipientes de vidro resistentes à pressão devidamente vedados, e levada para autoclavagem (Figura 12). Na autoclave, ela ficou por 20 minutos sob pressão de 1atm acima da pressão atmosférica, à 121°C. Esperou-se o resfriamento para retirada das garrafas e só então prosseguiu-se à análise química do meio. (Figura 13).



Figura 12 - Processo de Autoclavagem da Água do Mar. Fonte: Arquivo Pessoal



Figura 13 - Água do Mar Esterilizada. Fonte: Arquivo Pessoal

Após esterilizado e retornado à temperatura ambiente, o meio foi caracterizado por cromatografia de troca iônica em coluna aniônica do tipo Metrosep A Supp 5. Os picos e resultados de concentração estão apresentados na Tabela 5 e Figura 14. O pH aferido foi de 8,3.

Tabela 5: Dados de Cromatografia de Troca Iônica para a água do mar

Componente	Concentração (ppm)	Tempo de retenção (min)	Altura ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
F ⁻	-165,154	4,25	0,061
Cl ⁻	20821,971	5,92	77,022
Br ⁻	427,672	8,60	0,057
SO ₄ ²⁻	2810,009	16,23	2,950

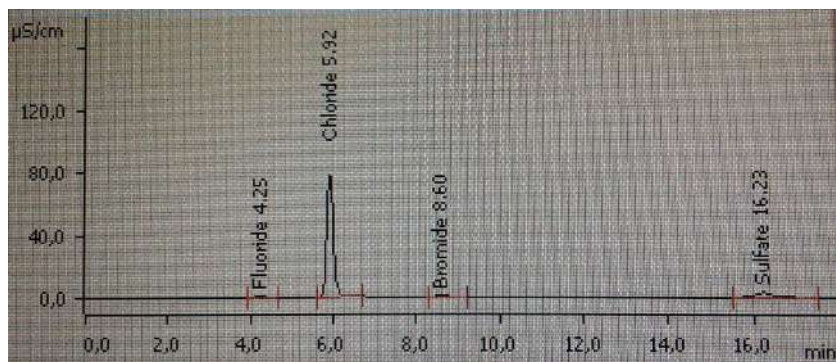


Figura 14 - Cromatograma Água do Mar. Fonte: Arquivo pessoal.

5.1.2. Corpos de Prova

Sete placas de aço carbono foram utilizadas como corpos de prova (CP). As mesmas possuíam as medidas apresentadas na Figura 15, atendendo ao item 5.3.2 da norma N-2568 para corpos de prova de aspersão térmica. As placas foram caracterizadas por análise química através de um analisador de metais fixo SPECTROMAX e a composição resultante é apresentada na Figura 16.

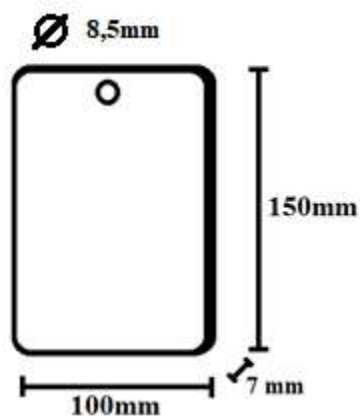


Figura 15 - Média das medidas dos corpos de prova utilizados. Elaboração Própria

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Co
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Value	0,133	0,213	0,630	0,0110	0,0150	0,0220	0,0370	0,0500	0,0450	0,0100	0,0079
	Ti	Nb	V	W	Pb	B	Sn	Zn	As	Bi	Ca
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Value	<0,001	<0,003	<0,001	0,0430	<0,003	0,0018	0,0042	0,0086	0,0110	<0,002	0,0004
	Ce	Zr	La	Fe							
	%	%	%	%							
Value	<0,003	0,0018	<0,001	98,7							

Figura 16 - Determinação de elementos na composição do aço

Quatro dentre sete CPs foram revestidos por aspersão com o compósito polimérico em diferentes percentuais de Nióbio. Dentre esses 4 CPs, apenas um corpo de prova foi selecionado para prosseguir à etapa eletroquímica. Dentre os 3 corpos de prova restantes, dois deles permaneceram sem revestimento e 1 foi revestido apenas com a poliamida 12 pura sem o óxido de nióbio. Estes 3 corpos de prova, da mesma forma, foram avaliados por ensaio de potencial a circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica. As condições experimentais às quais os CPs foram submetidos em meio de água do mar estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições experimentais aplicadas

	Aço Carbono sem revestimento	Aço Carbono Revestido
Temperatura (°C)	25 / 60	60
Pressão (atm)	1	1
Agitação (rpm)	--	--

5.1.3. Revestimento

Os materiais em pó usados para revestir as placas de aço carbono foram: PA-12 pura, cedida pela EVONIK (*grade* Vestamid NRG 1001, aplicada na confecção da barreira de pressão de dutos flexíveis) e compósitos à base de PA-12/Nb₂O₅ – 5%, 10% e 20% em massa.

5.2. Métodos

No presente trabalho, a metodologia foi dividida nas etapas mostradas na Figura 17. O esquema ilustrativo sumariza a metodologia que será explicada mais detalhadamente em tópicos posteriores deste trabalho.

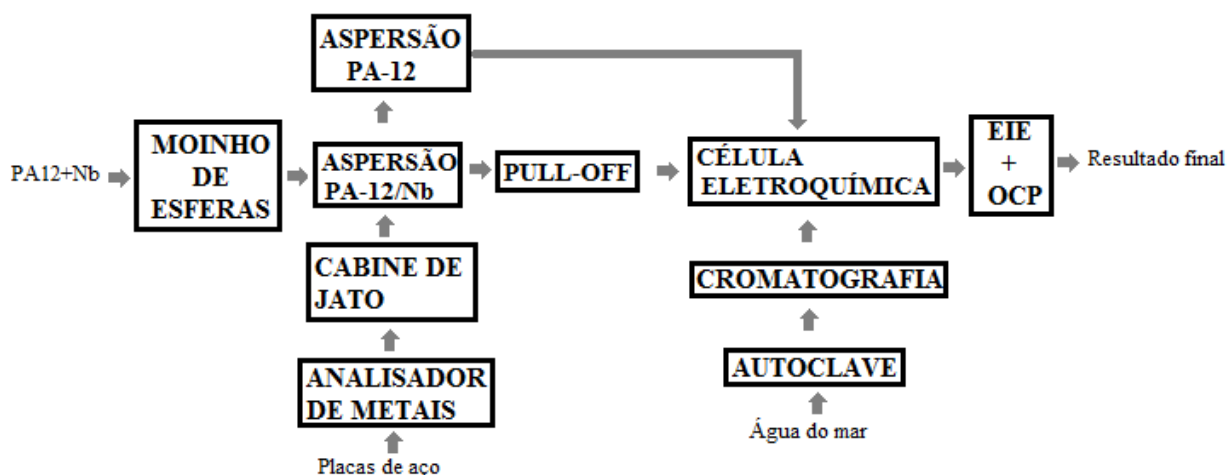


Figura 17 - Ilustração simplificada da metodologia experimental do trabalho. Elaboração própria

5.2.1. Preparo dos corpos de prova (CPs)

Os corpos de prova (CPs) inicialmente apresentavam-se com grau de enferrujamento C Segundo a norma ISO8501-1 (1988), onde o enferrujamento é grande e possível de ser retirado por raspagem, apresenta ligeira formação de picadas visíveis a olho nu. Os CPs foram submetidos inicialmente à limpeza com acetona pra remoção de resíduos oleosos e gordurosos. Em seguida, realizou-se o método à seco de jateamento abrasivo por ar comprimido, utilizando granalha de aço como abrasivo, até que os CPs atingiram grau Sa3 de limpeza, quando comparado aos padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RM – 0170.

O jateamento com granalha de aço, em cabine com pressão de 100 psi e distância média de 10 cm, ocorreu pelo tempo médio de 3 min/CP estabelecido como ótimo para obtenção do grau Sa3 de limpeza. Após remoção de resíduos de baixa aderência restantes ao fim do jateamento

abrasivo, realizou-se avaliação visual com aumento de 7x da superfície do aço e foi dado início às medições de perfil de rugosidade. Uma imagem dos corpos de prova em estado inicial é apresentada na Figura 18.

A rugosidade dos corpos de prova foi aferida com Rugosímetro Digital Mitutoyo SJ-210 através da leitura de Rz (rugosidade máxima pico-vale) como estabelecido pela norma NBR N2568. O valor de rugosidade atingido para os 4 corpos de prova foi em média 0,062 mm com média de desvio padrão de 0,36 entre os CPs. Finalmente então, deu-se início à aspersão térmica do material.



Figura 18 - Corpos de prova preparados para revestimento. Fonte: Arquivo pessoal

5.2.2. Preparo do Revestimento

Utilizou-se de processo mecânico para síntese do compósito. Cada material em pó a ser utilizado passou por moagem em moinho de esferas. O processo ocorreu durante o tempo de 3 horas. Após a moagem o material foi reservado em recipiente fechado sob atmosfera de baixa umidade até sua utilização, pois a PA-12 em pó é altamente higroscópica.

5.2.3. Aspersão Térmica

O processo de aspersão (Figura 20) selecionado para a deposição foi por chama convencional, utilizando-se a pistola TERODYN 8000 com uma razão acetileno/oxigênio igual a 1/7.

O procedimento de Aspersão foi realizado a princípio sem pré-aquecimento da superfície do substrato com uma distância de spray média de 150 mm. Como representado no esquema da Figura 19, utilizou-se os bicos SSM10 e em seguida SSM40 para cada composto polimérico dentre as diferentes composições percentuais de Nb₂O₅, assim como para a PA-12 pura.

O procedimento prático utilizado para todos os CPs foi o mesmo: o material era aplicado por chama com a pistola percorrendo retas verticais e em seguida em retas horizontais sobre o corpo de prova, e assim terminava a primeira demão. Foram aplicadas duas demãos em cada corpo de prova, e a aspersão térmica do CP seguinte só era iniciada quando o procedimento do CP anterior fosse finalizado a fim de evitar um pré-aquecimento de CPs indiretamente.

Apenas uma face de cada CP era aspergida com um sistema. Dessa forma, primeiro utilizou-se do sistema SSM10 para aspersão de todos os materiais em face única, e em seguida, com os CPs frios novamente, trocou-se o sistema para o SSM40 e realizou-se a aspersão da face crua restante com o novo sistema.

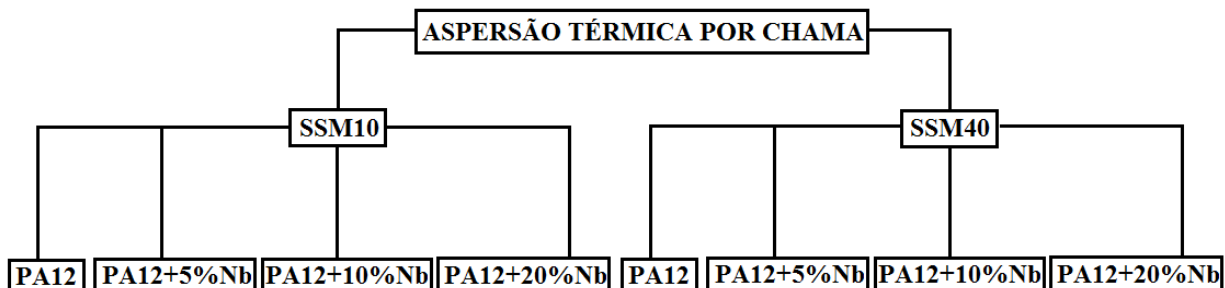


Figura 19 - Imagem esquemática dos sistemas e revestimentos testados por Aspersão Térmica em ordem de produção. Elaboração Própria



Figura 20 - Processo de Aspersão Térmica. Fonte: Arquivo pessoal



Figura 21 - Procedimento de medição de espessura. Fonte: Arquivo pessoal

Ao mesmo tempo, verificou-se a necessidade de buscar novas condições e parâmetros de processo no intuito de ancorar a PA-12 pura, visto que a mesma apresentava baixíssima fixação à placa quando aplicada da mesma maneira a qual se aplicou cada um dos seus compósitos, como mostra a Figura 22. Neste momento, deu-se início a uma nova busca bibliográfica relativa à parâmetros de aspersão térmica para fixação da PA-12 pura à placa sem a necessidade de adição de ligantes ou fixadores adicionais. Testou-se os parâmetros de Lima (2013) e os resultados encontram-se na seção 6.2.

A espessura de cada filme foi verificada após finalizado o processo de aspersão. A metodologia de avaliação de espessura é proposta pela NBR 2568:2004 com auxílio de um medidor de espessura digital ELCOMETER com sonda integrada (Figura 21). O resultado obtido é apresentado na Tabela 7.



Figura 22 - Filme de PA12 descolado à esquerda, placa de aço carbono à direita. Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 7 - Medidas de espessura média e desvio padrão para os CPs com 5%, 10% e 20% de Pentóxido de Níóbio e Poliamida 12 pura, respectivamente

Corpos de prova	CPNb5	CPNb10	CPNb20	CPPA12
Espessura Média(mm)	0,14	0,16	0,14	-
Desvio Padrão	0,03	0,07	0,03	-

5.2.4. Certificação e seleção do corpo de prova

Os corpos de prova revestidos passaram por inspeção visual com aumento de 7x conforme recomenda a norma N-2568:2004 para certificação de homogeneidade no recobrimento.

Aferido o aspecto homogêneo, passou-se para etapa de testes de aderência do filme. Certamente, o exigido pela norma N2568:2004 é que os CPs revestidos para este teste possuam espessura entre 0,3 mm e 0,4 mm e os CPs apresentados nesse trabalho possivelmente seriam automaticamente reprovados pela normativa. Entretanto, esta norma representa requisitos exigidos para aspersão especificamente de metais e ligas metálicas (alumínio, zinco, ligas zinco/alumínio e aços inoxidáveis), não sendo específica para aspersão polimérica. Acrescentado

a isso, tivemos uma limitação de material em pó que nos privou de confeccionarmos um maior número de CPs antes de passarmos à etapa dos ensaios de aderência.

Não foi encontrado na literatura um valor mínimo de tração requerido para aprovação de revestimentos compósitos de matriz poliamida 12 com pentóxido de nióbio como carga aspergidos sobre aço carbono, então utilizou-se o critério de maior valor possível de pressão aplicada como o valor mais adequado. Vale ressaltar que só foi possível utilizar esse critério visto que os valores da espessura atingidos foram próximos, variando na ordem de micrômetros, e apenas o CPNb10 apresentou uma variação mais expressiva de 0,02 mm. Caso os valores ultrapassassem 0,03 mm de diferença entre os CPs, não seria possível uma comparação entre os valores de ensaio Pull-Off da mesma forma, pois se tratando de revestimentos poliméricos aplicados por aspersão térmica, a espessura do revestimento influencia diretamente no valor obtido de tração e tipo de falha no ensaio Pull-Off.

O procedimento realizado é baseado na norma ISO 16276-1:2007 e NBR 2568:2004. Os dollyes foram fixados em 3 pontos diferentes em cada CP através de uma cola epóxi bicomponente 3M. As posições são apresentadas na Figura 23. O tempo de cura aplicado para a cola foi de 24 h. Após o período de secagem, deu-se início à retirada dos pinos utilizando-se um pistão tipo F-8, um pino por vez obedecendo à ordem de colocação dos mesmos. Para o CP de PA-12 pura não foi possível testar a aderência devido ao seu total descolamento da placa para ambos os sistemas de aspersão utilizados.



Figura 23 - Posições dos 3 dollyes para cada CP após aspersão. Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 8 - Resultado de Tração do ensaio de aderência para os CPs testados.

	CPNb5	CPNb10	CPNb20
Tração Média (MPa)	6,18	7,31	7,43
Tipo(s) de falha	A/B 100%	A/B 100%	A/B 30%, B/Y 70%

Através dos resultados apresentados na Tabela 8 que mostram que o CP com a força adesiva/coesiva média mais satisfatória é o CPNb20, o mesmo foi selecionado para ser submetido aos ensaios de corrosão. Os CPs CPNb5 e CPNb10 foram desconsiderados, limpos e reutilizados na etapa de busca por parâmetros de aspersão térmica favoráveis à fixação da poliamida 12 pura.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-x (SEM e EDS)

Os corpos de prova revestidos com o compósito com diferentes quantidades de carga foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy*, SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, EDS) com relação à morfologia e grau de dispersão da carga na matriz polimérica. Essas análises foram realizadas com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de bancada modelo PhenomProX, com aumento de até 130.000 vezes. Uma amostra de cada filme gerado foi avaliada, embora apenas a amostra do filme CPNb20 seja apresentada no presente trabalho na Figura 27 e seus resultados discutidos no item 6.1. O objetivo dessa avaliação é averiguar a eficiência do método de incorporação mecânica da carga de nióbio entre a matriz polimérica e verificar se houve aumento de desempenho do filme protetor com nióbio em relação ao filme sem nióbio através dos resultados dos ensaios de corrosão apresentados nos itens 6.3 e 6.4.

5.2.5. Montagem das células eletroquímicas

Foram fixados pequenos tubos em material PVC de 75 mm de diâmetro à placa que seria usada de corpo de prova com auxílio de massa epóxi bicomponente MEP 301 Tubolit usada para fixação. Após mistura de componentes e colocação do tubo na placa, o tempo mínimo de 24h foi esperado para cura da epóxi e finalização da montagem.

Para os CPs assim montados, acrescentou-se a água do mar estéril, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo de platina

5.2.6. Ensaios eletroquímicos

5.2.6.1. Acompanhamento de Potencial a Circuito Aberto (OCP)

Com auxílio de um multímetro digital de bancada o potencial do circuito aberto dos corpos de prova foram acompanhados durante os 21 dias de experimento. Adicionalmente ao multímetro, os corpos de prova submetidos a aquecimento possuíam acoplados a si um controlador de temperatura digital Omega modelo KH-202 que mantinha o sistema a 60°C (Figura 24 e Figura 25).

Inicialmente, planejava-se utilizar o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência para todos os ensaios eletroquímicos. No entanto, a bibliografia desaconselha o uso do ECS para ensaios à 60°C, pois nessa temperatura o eletrodo perde acurácia de leitura e os resultados gerados não são confiáveis. Ao invés do ECS, para esses ensaios o eletrodo de referência mais recomendado é o prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Visto isso, o eletrodo de Ag/AgCl foi selecionado como eletrodo de referência apenas para as células eletroquímicas que foram testadas em temperatura mais elevada, conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9 - Dados de eletrodos de referência utilizados para cada sistema em ensaio de OCP/EIE

SISTEMA	ELETRODO DE REFERÊNCIA
Aço Carbono a 25°C	ECS
Aço Carbono a 60°C	Ag/AgCl
PA12Nb20 a 60°C	Ag/AgCl
PA12 a 60°C	Ag/AgCl



Figura 24 - Ensaio de OCP para aço carbono sem revestimento a 60°C. Fonte: Arquivo pessoal



Figura 25 - Ensaio de OCP para aço carbono revestido a 60°C. Fonte: Arquivo pessoal

5.2.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Levantou-se curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica nos tempos de 0h, 1h, 1 dia, 1 semana, 2 semanas e 3 semanas com auxílio de um Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB Metrohm, PG302N. Para estas análises utilizou-se um eletrodo de Platina como contra-eletródo e eletrodos de Ag/AgCl como eletrodo de referência. A montagem do experimento é idêntica à visualizada nas Figuras 24 e 25, à exceção do equipamento utilizado (Figura 26). Como exceção, devido à problemas técnicos não passivos de serem revertidos a tempo, o sistema com aço carbono revestido apenas com Poliamida 12 pura não apresenta três semanas de experimento. Ao invés disso, os resultados a serem discutidos nos itens 6.3 e 6.4 correspondem a uma semana de dados coletados.



Figura 26 - Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB PG 302N, utilizado na realização dos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Fonte: Arquivo pessoal

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV e EDS)

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam as micrografias obtidas através do MEV para o CPNb20. O que se observa nas Figura 28 e 29 é a presença de alguns grandes aglomerados de cor mais clara não-dispersos no meio além de alguns núcleos menores com espalhamento mais satisfatório. Ao realizarmos a avaliação de regiões específicas do CP por EDS, infere-se que as regiões mais claras correspondem à carga (Nb_2O_5) e as demais regiões de coloração cinza correspondem à matriz polimérica (Figuras 30 e 31, respectivamente). O que se esperava era que houvesse ao menos uma uniformidade no tamanho dos núcleos de Nb_2O_5 e uma dispersão homogênea da carga no meio, com ausência de regiões com maior concentração de carga.

Embora o processo de moagem tenha dispersado em certo nível as partículas do óxido, a dispersão resultante não foi satisfatória. Visto isso, para melhoria da eficiência dispersiva, a metodologia deve ser refeita por um tempo consideravelmente maior (48 horas), como indicado

por Schadler (1997) na produção de um compósito entre *Nylon 11* e sílica. Como outra opção, pode-se aplicar a metodologia recomendada por Stravato (2008) que envolve a incorporação das partículas em estado fundido através do processo de extrusão antes da realização da aspersão.

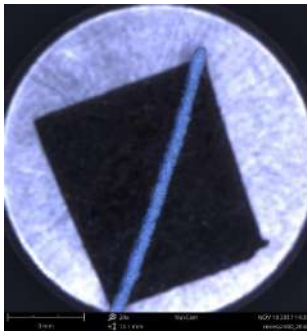


Figura 27 - MEV CPNb20: Vista Superior

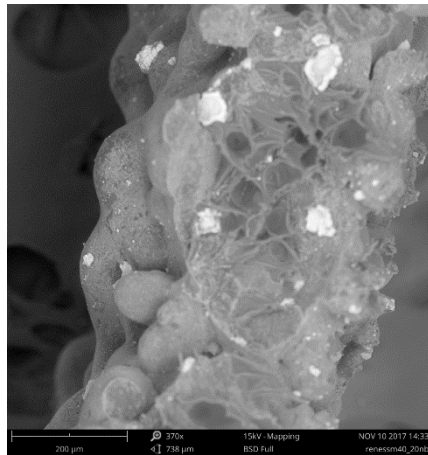


Figura 28 - MEV CPNb20 - Escala de 200 microns

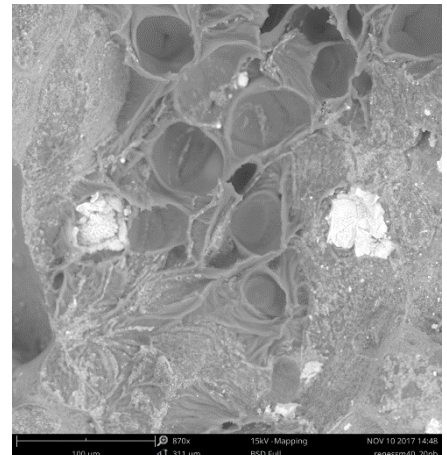


Figura 29 - MEV CPNb20: Resultado analisado por EDS. Escala: 100 microns

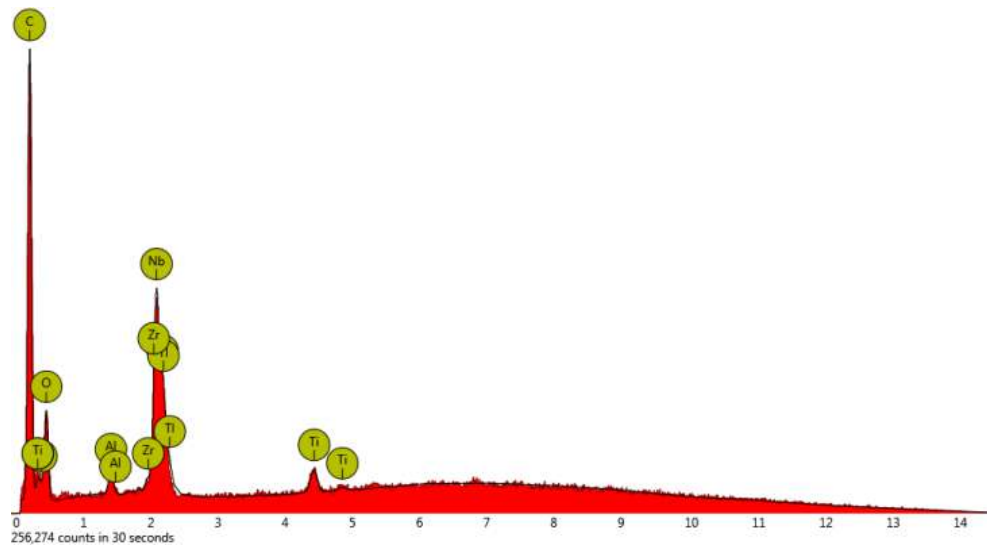


Figura 30 - Resultado de EDS para o CPNb20: Região com presença de Nb₂O₅

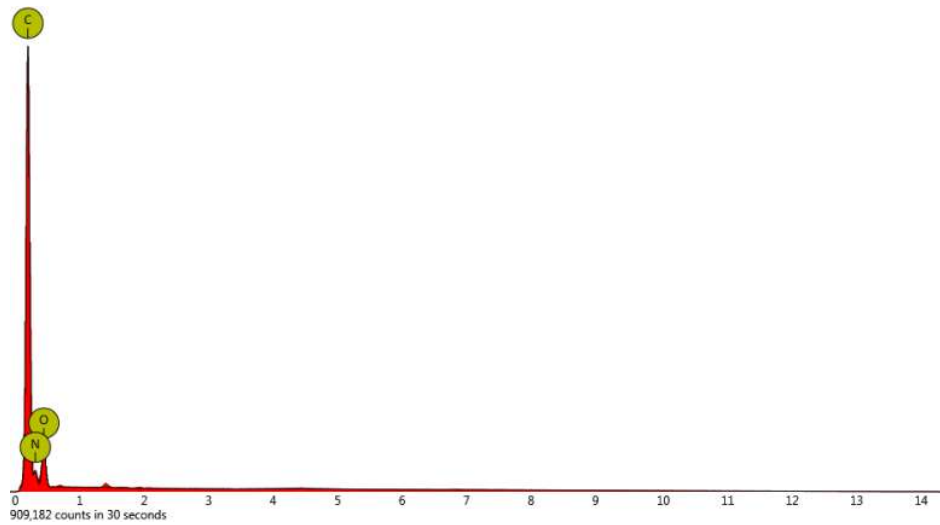


Figura 31 - Resultado de EDS para o CPNb20: Região Polimérica

6.2. Aspersão da PA-12 pura

Os CPs usados para definição de novos parâmetros de aspersão para Poliamida 12 sem Nióbio apresentavam rugosidade média de 0,062 mm com média de desvio padrão de 0,4. Durante a Aspersão da Poliamida 12 pura, a temperatura de pré-aquecimento dos substratos foi definida através de pré-testes em consonância com trabalhos de Lima (2012) e o valor encontrado como ótimo foi de 236°C aferido com pirômetro a laser. A distância de aspersão (SOD - Stand Off Distance) de 100 mm foi definida após alguns testes preliminares. Distâncias muito maiores reduzem a espessura dos “salpicos” individuais, a eficiência de deposição, assim como a adesão ao substrato.

Como resultado, o aspecto visual do corpo de prova melhorou bastante conforme mostra a Figura 32. Em relação à espessura e ancoragem, a espessura média ficou em 0,23 mm com desvio padrão de 0,12. Observando a Figura 33 é possível verificar a ancoragem satisfatória quando comparada ao visto anteriormente na Figura 22.



Figura 32 - Superfície após aspersão do CP com Poliamida 12 sem Nióbio. Fonte: Arquivo Pessoal



Figura 33 - Medição de espessura do revestimento polimérico após aspersão. Fonte: Arquivo Pessoal

6.3. Acompanhamento de Potencial a Circuito Aberto (OCP)

A Figura 34 a seguir traz os resultados do acompanhamento dos valores de potencial a circuito aberto com o tempo de imersão, para os quatro sistemas estudados:

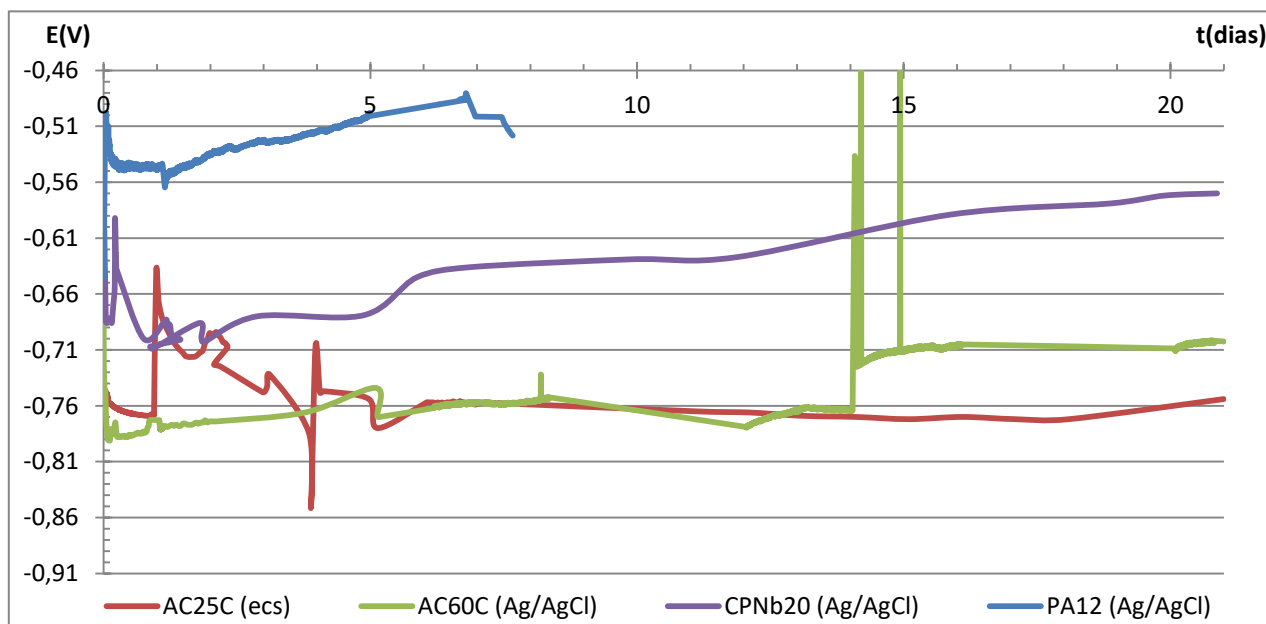


Figura 34 - Diagrama comparativo entre a evolução dos Potenciais dos sistemas: Aço Carbono a 25°C, Aço Carbono a 60°C, Aço Carbono revestido com composto de Poliamida 12 e Nióbio a 60°C e Aço Carbono revestido com Poliamida 12 pura a 60°C, respectivamente.

Observa-se na Figura 34 que a curva obtida para o sistema a 25°C apresenta uma queda inicial leve nas primeiras 24 horas de imersão, já indicando a formação de um produto de corrosão, de cor alaranjada (provavelmente Fe_2O_3). Uma grande variação de potencial segue até aproximadamente o 5º dia de imersão, período no qual ocorre a formação de vários núcleos de ataque corrosivo, e só então os potenciais atingem uma estabilidade até o final do experimento. O que foi visto na etapa de inspeção visual de rotina foi que, a partir do quinto dia é estabelecida uma aparência uniforme do produto de corrosão alaranjado sobre toda a superfície do CP. A camada de ferrugem formada é conhecidamente porosa, e não impede a contínua permeação da água, o que é apresentado no gráfico com a permanência da curva em valores de potencial mais baixos que -750 mV. O ataque de regiões mais internas e menos aeradas do aço provoca a

formação do segundo produto de corrosão gerado em regiões de baixo teor de oxigênio, normalmente de cor escura, como é o caso da magnetita (Fe_3O_4).

Ao fim do experimento, o que se verificou por inspeção com lupa de aumento de 7x é a presença dos dois produtos de corrosão em regiões sobrepostas (Figura 36), um em cada camada da superfície e o valor de potencial apresentado no gráfico é próximo ao inicial. Nos últimos dias de experimento, a ascensão dos valores no diagrama sugere um aumento do “caráter protetor” do sistema e, o que se vê na inspeção visual é uma região de formação mais intensa de Fe_2O_3 (Figura 35), provavelmente responsável por esse ligeiro aumento de potencial nos dias finais de experimento, simplesmente por conta de um bloqueio mecânico à superfície.



Figura 35 - Aspecto do corpo de prova AC25C ao fim do experimento



Figura 36 - Aspecto do corpo de prova AC25C quando seco

Observando o sistema com aço carbono a 60°C , a curva de potencial apresenta uma forte queda inicial ao momento que o corpo de prova é exposto à água do mar e alta temperatura. Para este sistema o ataque corrosivo inicial foi mais intenso e, hipoteticamente, mais uniforme, visto a formação do produto de corrosão inicial ter sido mais homogênea, com ausência de núcleos de ataque como ocorrido anteriormente. O produto de corrosão formado é considerável e gerado em menos de 24 horas, porém a coloração observada por inspeção visual é diferente da vista anteriormente para o CP à 25°C . À 60°C observou-se um produto de corrosão de coloração mais amarronzada, que predominava em aspecto uniforme e aparentemente mais aderido à superfície do que o produto de corrosão do aço em condições ambientes. O que ocorre é que devido às

condições de confinamento acoplado à condição de alta temperatura, o mecanismo de corrosão com o passar do tempo gera uma queda no teor de oxigênio local. Para este tipo de sistema, o produto de corrosão gerado pela transformação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é preferencialmente a magnetita (Fe_3O_4) que possui cor preta em sua forma anidra (Figura 37). Apesar dos eletrodos de referência utilizados no sistema não serem os mesmos, a concordância com a equação de Nernst permanece quando em um sistema sob aquecimento observa-se inicialmente um valor de OCP mais negativo em comparação ao sistema em temperatura ambiente. Inevitavelmente, se os eletrodos de referência fossem iguais entre esses dois sistemas, o que seria visto teoricamente seria uma maior diferença entre os valores, porém mantendo o sistema a 60°C em valores de potencial de menor nobreza em relação ao sistema a 25°C .

Ainda, durante a realização dos experimentos, tivemos influências externas ao laboratório que são visivelmente representadas na curva do sistema AC60C. Durante o acompanhamento de potencial, a eletricidade apresentou falhas e por algumas vezes tivemos queda de energia. Como efeito vemos, no diagrama do sistema AC60C, dois picos próximos a 15 dias, onde o potencial aparenta atingir valores próximos ao zero. Estes picos correspondem aos dois momentos nos quais os sistemas, tanto de aquecimento quanto de leitura de potencial, foram afetados pelos fatores externos.



Figura 37 - Aspecto do corpo de prova AC60C ao fim do experimento

Através da curva referente ao sistema CPNb20, podemos verificar a transição para regiões de potenciais mais negativos nas primeiras 24 horas de ensaio. Isso sugere um mecanismo de

corrosão já se estabelecendo em alguma região sobre a superfície do aço. Devido ao baixo valor de espessura de revestimento obtido para este corpo de prova, deduz-se que os ataques ocorram nas regiões onde os picos da rugosidade superficial são maiores, gerando pontos na placa que são mais susceptíveis à corrosão e formação de óxido. A inspeção visual de rotina para este corpo de prova já apresentava núcleos de ataque com um dia de experimento.

A partir de dois dias decorridos, o potencial para este sistema (CPNb20) segue crescente até o fim do experimento. Isso pode estar relacionado a um acúmulo de produto de corrosão por debaixo do revestimento associado ao bloqueio dos poros do próprio revestimento por este produto de corrosão. Atrelado a isso, é possível que caso houvesse material em suspensão no meio (o que não era visível à avaliação visual), esse material tenha se depositado sobre a superfície do polímero, atuando como barreira mecânica juntamente com o óxido, elevando assim os valores de potencial a circuito aberto. Apesar desse comportamento, observa-se que os valores de potencial para o CPNb20 à 60°C são mais elevados que para os de aço carbono testados nas duas condições de temperatura.

Embora por motivos de força maior o experimento precisou ser interrompido, os resultados iniciais OCP para o corpo de prova revestido apenas com PA-12, demonstram um desempenho singular e mais protetor que para os outros 3 sistemas. Inicialmente, observa-se que a curva de potencial decai inicialmente atingindo valor em torno de -560 mV em 24 horas. A partir deste momento, o sistema evolui para valores de caráter mais nobre de potencial seguindo em ascendência até aproximadamente o 6º dia de experimento. Esse sistema revestido apenas com poliamida sem nióbio só caracterizou novo decaimento de valores de potencial a partir do sexto dia de experimento. Ainda sim, seu desempenho protetivo foi muito bom quando comparado particularmente ao sistema revestido com compósito (Figura 38), assim como seu aspecto visual ao final da primeira semana, apresentando poucos pontos de corrosão, como mostra a Figura 39. Este que apresentou poucos e pequenos pontos de danos gerados pelo ambiente corrosivo, espera-se que seja o revestimento de melhor caráter protetor devido à maior espessura, continuidade e uniformidade no filme formado e aderência satisfatória.



Figura 38 - Aspecto do corpo de prova CPNb20 ao fim do experimento



Figura 39 - Aspecto do corpo de prova PA12 ao fim do experimento

6.4. Impedância Eletroquímica

6.4.1. Aço Carbono sem revestimento a 25°C

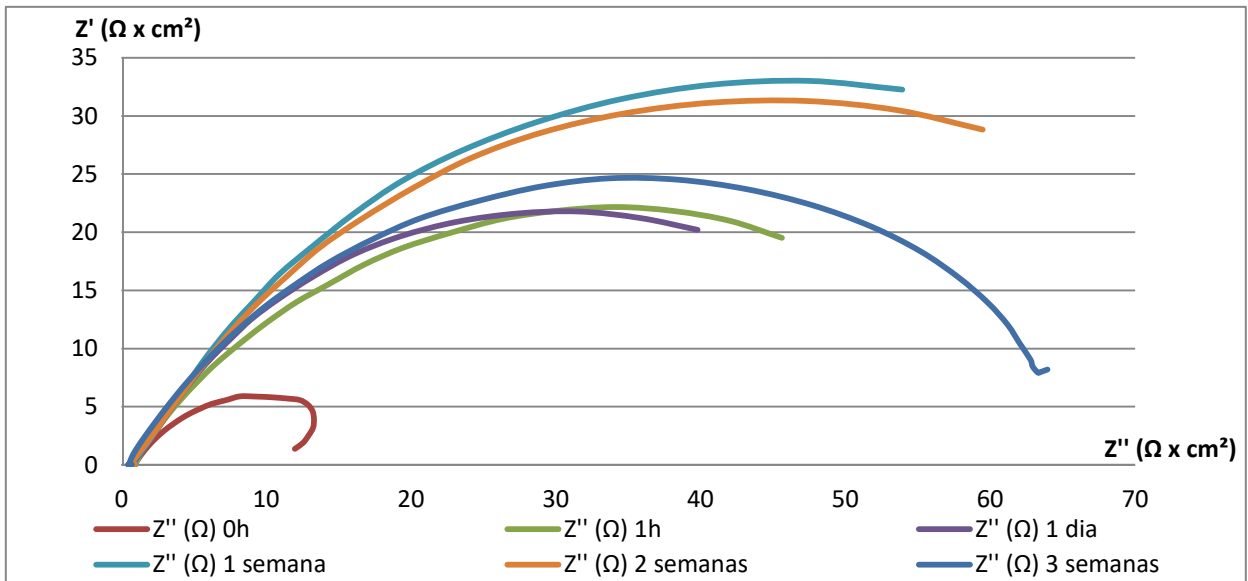
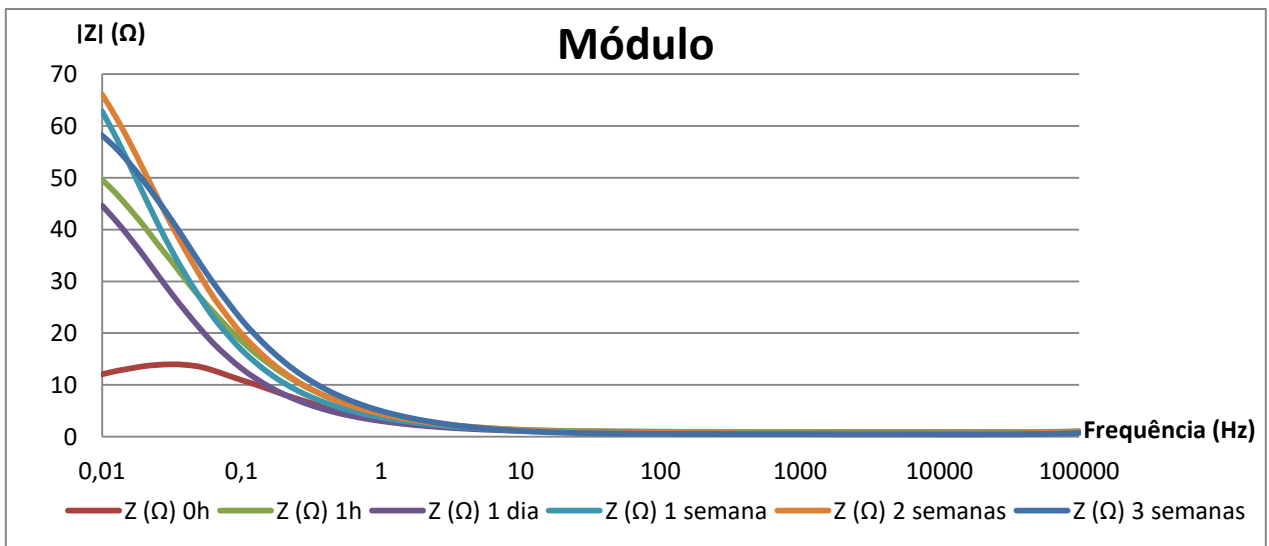
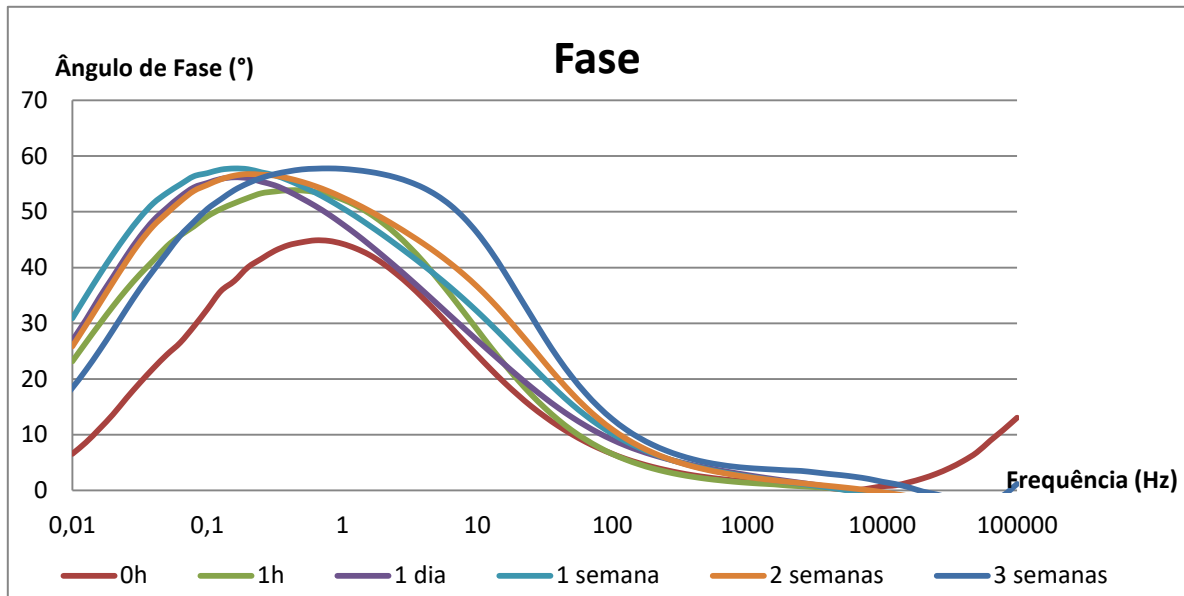


Figura40–Diagrama de Nyquist de AC25C à 25°C



(a)



(b)

Figura 41 - Diagramas de Bode Módulo (a) e Fase (b) de AC25C à 25°C

Para o CP de aço carbono não revestido e ensaiado à temperatura de 25°C, os diagramas apresentados nas Figuras 40 e 41 anteriores mostram um aumento da resistência de polarização e dos valores de módulo de impedância a baixas frequências ao longo do tempo de imersão. Isto é indicativo, neste caso, da formação do filme óxido de cor alaranjada que apenas bloqueia mecanicamente a superfície metálica sem impingir nenhum tipo de proteção ao metal, ou seja, a percolação de fluido é permitida e a aderência desse filme é muito baixa. Normalmente apenas com uma leve alteração na velocidade da solução, esse filme pode ser removido deixando a superfície metálica livre, favorecendo desta forma a uma aceleração dos mecanismos de corrosão. Por outro lado, apesar do aumento dos valores de resistência de polarização e módulo de impedância com o tempo, observa-se que os valores em si mantêm-se em patamares muito baixos, na faixa de 60 - 70Ω, o que mais uma vez corrobora com a não proteção desse filme ao metal. Os ângulos de fase, por sua vez, são praticamente nulos e mostram-se apenas mais elevados na faixa de média à baixa frequência para todos os tempos de imersão ensaiados. Esse

fato está associado ao próprio filme formado que apresenta característica pouco capacitiva (os ângulos são menores do que 60°) o que leva a facilitar a passagem de íons através do mesmo.

6.4.2. Aço Carbono sem revestimento 60°C

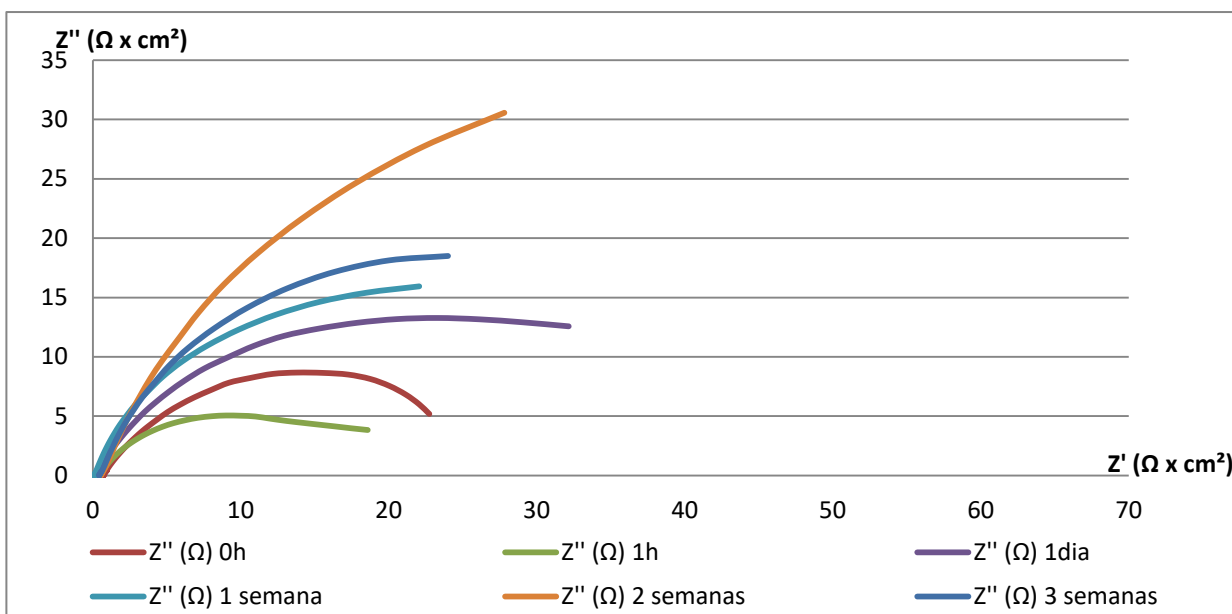
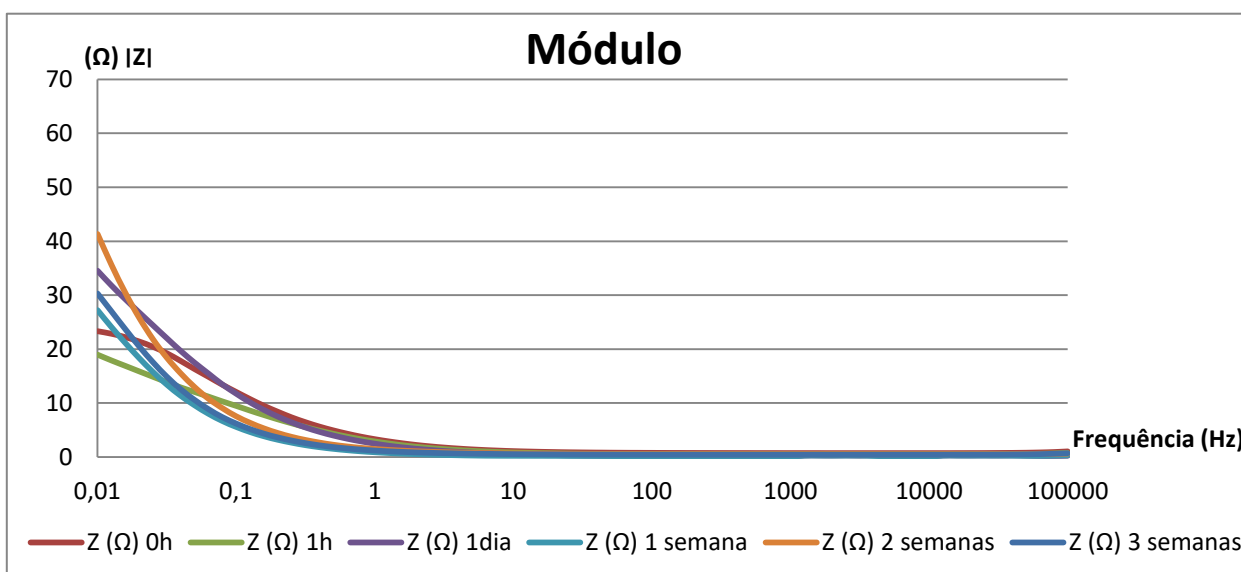
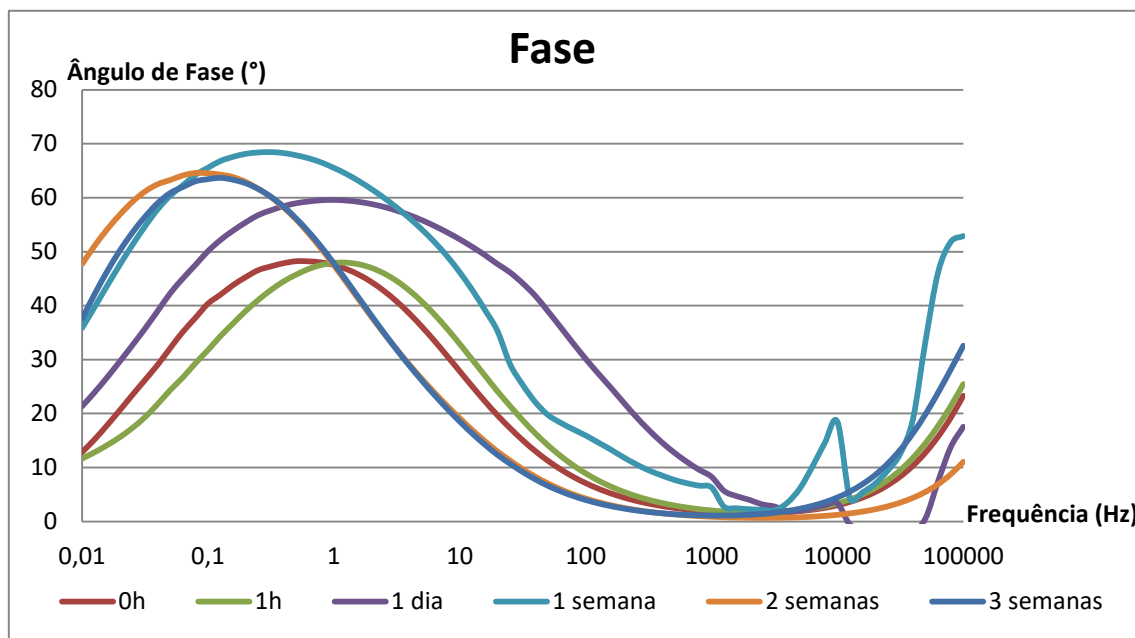


Figura42 - Diagrama de Nyquist de AC60C à 60°C



(a)



(b)

Figura 43 - Diagramas de Bode Módulo (a) e Fase (b) de AC60C à 60°C

Para o CP de aço carbono não revestido e ensaiado à temperatura de 60°C, observa-se um aumento e diminuição de valores de resistência de polarização e de módulo de impedância em baixas frequências ao longo do tempo de imersão. Essas “inversões” de comportamento dos valores de R_p e $|Z|$ podem estar associadas a uma maior agitação do meio impingida apenas por um fenômeno de convecção do fluido gerado pelo próprio aquecimento. Aqui verifica-se uma característica menos capacitiva do sistema como um todo: o diagrama de Nyquist apresenta curvas mais deformadas e os valores de resistência de polarização e módulo de impedância giram em torno de 40Ω . Os ângulos de fase, por outro lado, não mostram-se zerados em altas frequências o que pode ser um indicativo que a cinética da reação de formação óxida é mais rápida e sutilmente inicia-se mais afastada da superfície metálica devido ao posicionamento em frequência dos picos dos ângulos de fase, em comparação ao resultado à temperatura de 25°C. Sendo assim, através dos resultados de impedância para esse sistema, pode-se inferir que o filme formado sobre a superfície metálica é mais espesso, porém poroso e pouco protetor.

Após finalização do experimento, o material suspenso no meio foi recolhido e, com auxílio de um bécher de 25 mL e um fone de ouvido ativo para geração de um campo magnético externo ao

bécher, verificou-se que o produto de corrosão formado predominantemente foi a magnetita, a qual devido às suas propriedades magnéticas diferentes do Fe_2O_3 , reage à um campo magnético como mostra a Figura 44.



Figura 44 - Teste simplificado para verificação da presença de magnetita. Fonte: Arquivo Pessoal

6.4.3. Compósito de Poliamida12 com 20% em massa de Nb₂O₅ à 60°C

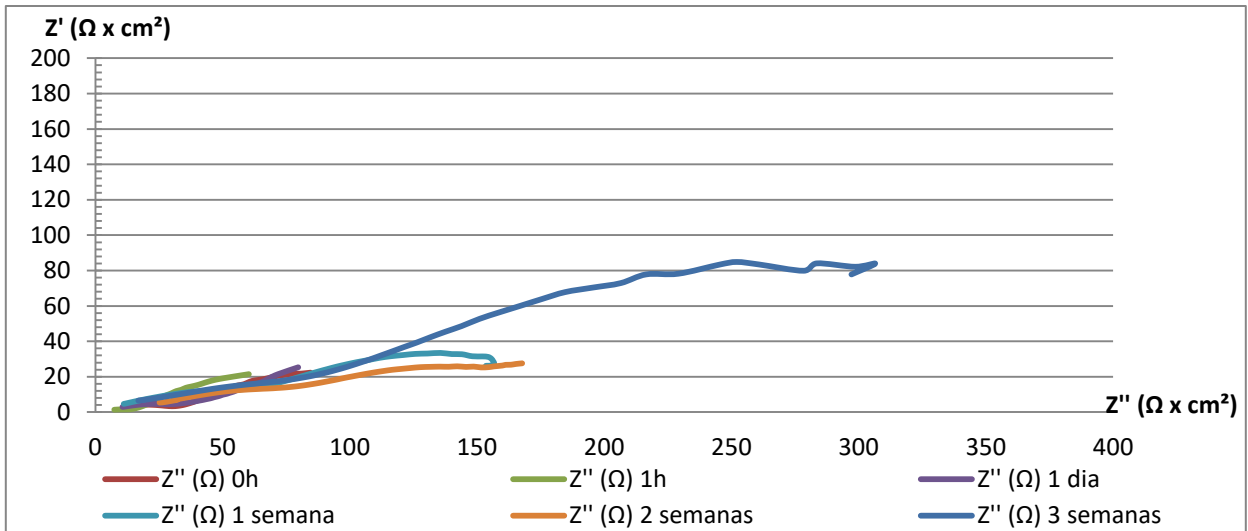
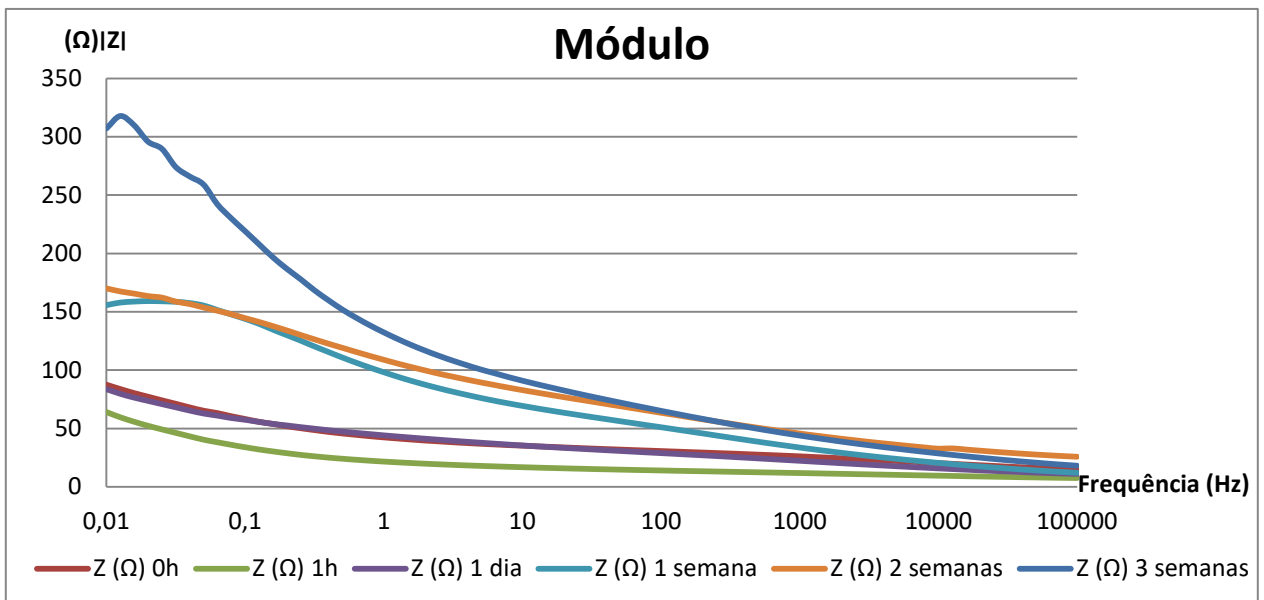
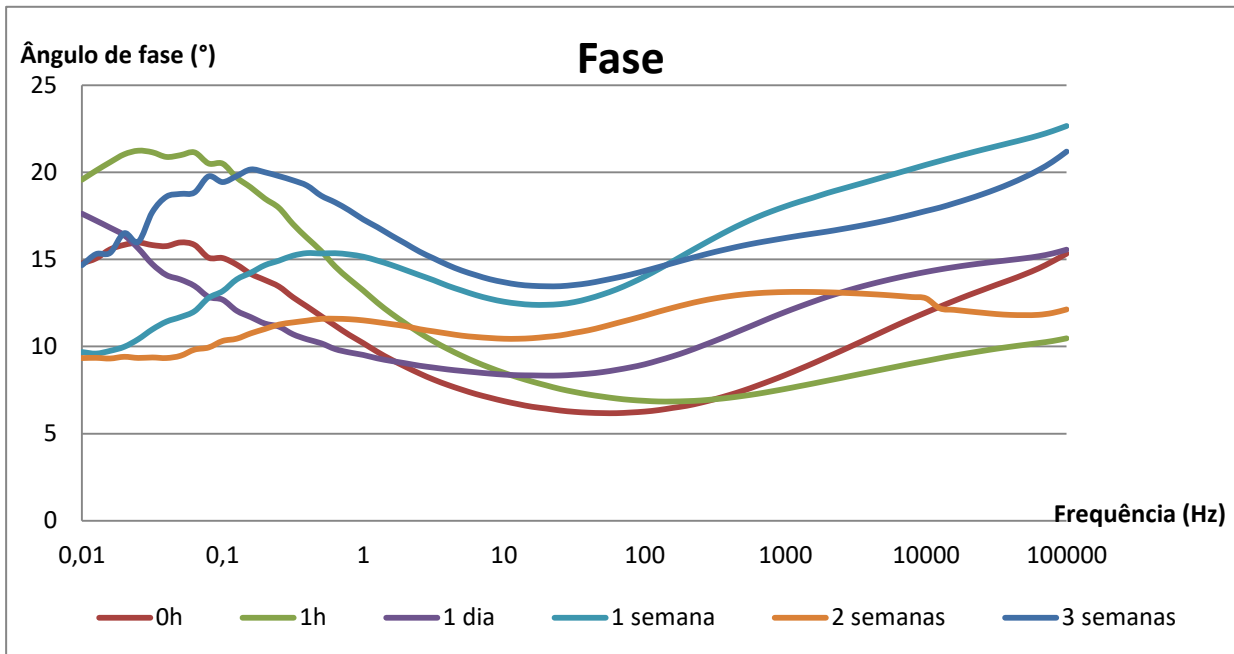


Figura45 - Diagrama de Nyquist de CPNb20 a 60°C



(a)



(b)

Figura 46 - Diagramas de Bode Módulo (a) e Fase (b) de CPNb20 a 60°C

Observa-se para o aço carbono revestido com o compósito polímero / Nb_2O_5 , um aumento nos valores de R_p e $|Z|$ ao longo do tempo de imersão. Neste caso, os valores mantêm-se em patamares baixos, porém aproximadamente dez vezes maiores do que os observados para o metal não revestido e ensaiado também à 60°C. Os ângulos de fase corroboram a existência de dois mecanismos distintos: a percolação de fluido através do compósito (associada a altas frequências) e os fenômenos de corrosão sobre o metal (às baixas frequências). Além disso, os valores muito baixos dos ângulos em altas frequências indicam a característica pouco capacitiva do compósito o que pode-se levar a supor duas diferentes vertentes de comportamento do sistema: a) a carga (Nb_2O_5) não influenciou na melhora da proteção do revestimento ao metal; b) a espessura do revestimento não foi adequada para utilização em água do mar à 60°C.

Se observarmos que houve um pequeno aumento no ângulo de fase com o tempo de imersão, tanto para altas quanto para baixas frequências, pode-se inferir que a percolação de fluido foi favorecida desde o momento inicial de imersão, com a conseqüente formação gradativa de produto de corrosão que, por sua vez, foi responsável por bloquear poros do compósito, fazendo

com que os ângulos de fase em alta frequência sofressem um leve aumento principalmente para os tempos finais de imersão. Esses poros do compósito estariam associados às regiões do polímero no entorno dos aglomerados de carga e nas regiões onde a espessura do polímero mantém-se menor, por conta da característica de rugosidade da placa metálica.

6.4.4. Poliamida 12 pura a 60°C em Água do Mar

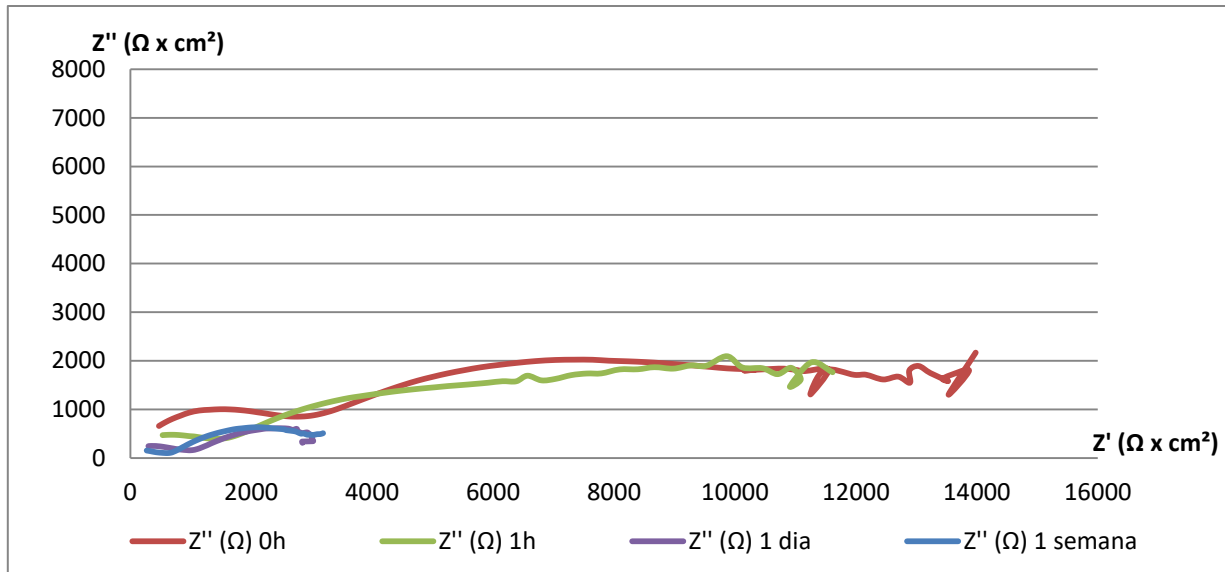
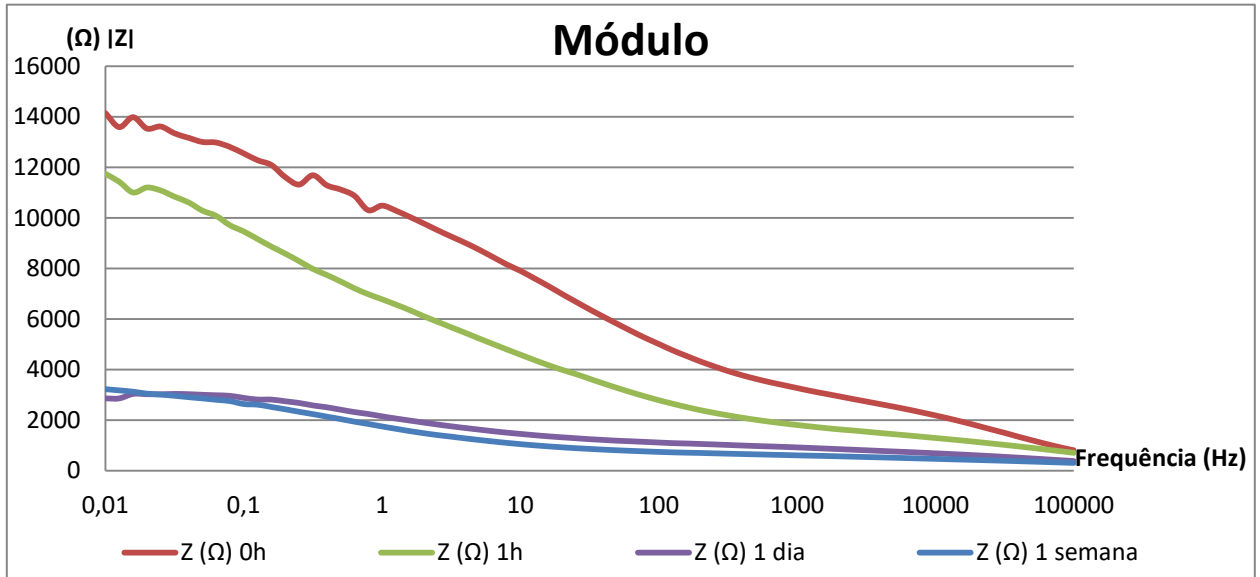
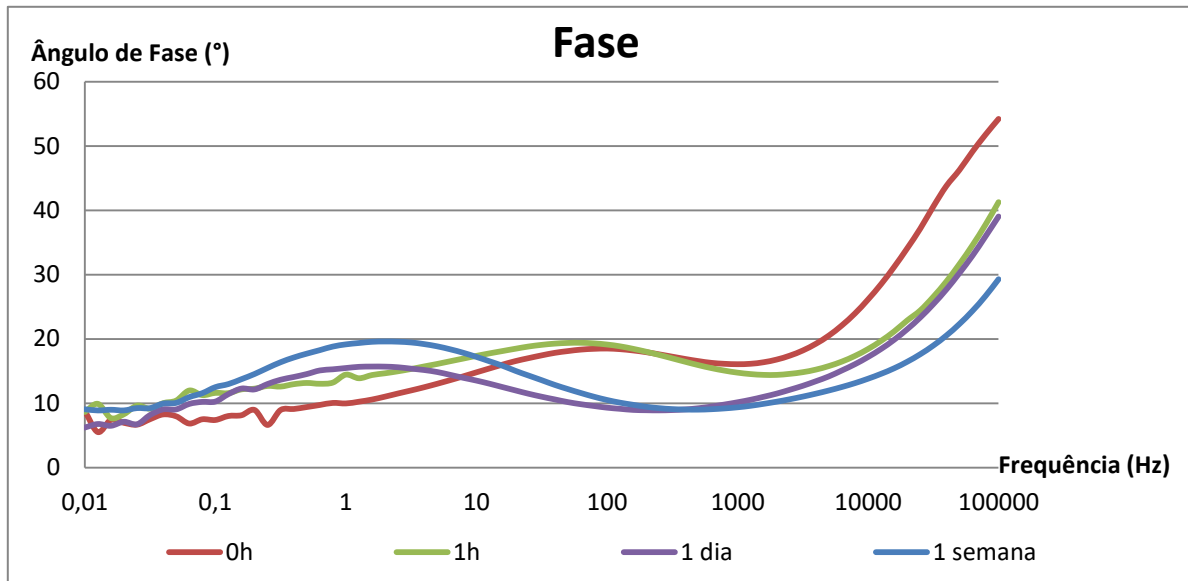


Figura47 - Diagrama de Nyquist do CP revestido com PA-12 a 60°C



(a)



(b)

Figura 48 - Diagramas de Bode Módulo (a) e Fase (b) do CP revestido com PA-12 a 60°C

Para o sistema com material revestido apenas com PA-12, verifica-se uma tendência à diminuição dos valores de módulo de impedância ao longo do tempo. Observa-se queda nos ângulos de fase em altas frequências, com a evolução de um segundo mecanismo em baixas frequências já a partir de um dia de imersão, associado à formação de produto de corrosão sob o revestimento. Apesar disso, os valores finais de módulo de impedância e de resistência de polarização giram em torno de $3 \times 10^3 \Omega$, dez vezes maior que os valores visualizados ao final do experimento com o compósito (porém, os resultados do ensaio com PA-12 são referentes a apenas 7 dias de imersão) Essa grandeza associada aos valores de R_p e $|Z|$ sabe-se não ser característica de um ótimo revestimento, o que pode ser explicado aqui pela baixa espessura do polímero associada à rugosidade da placa metálica. Apesar desses resultados, a PA-12, apenas com 1 semana de imersão em água do mar à 60°C, mostrou ser um revestimento mais protetor para o aço carbono em comparação ao compósito PA12/Nb₂O₅.

6.4.5. Informações de Potencial Hidrogeniônico (pH)

pH do sobrenadante apresentado ao fim de cada experimento	
AC25C	7,74
AC60C	7,15
CPNb20	7,81
CPPA12	7,98

Ao verificarmos a variação do pH entre os sistemas, podemos afirmar que o ataque corrosivo ocorreu em grau mais elevado quando o aço se encontrava a 60°C do que quando estava a 25°C. Por outro lado, vemos um caráter protetor do filme sendo manifestado quando os CPs com PA-12 pura e o CPNb20 apresentam menor variação de pH referente ao valor inicial de 8,3.

7. CONCLUSÕES

A proposta de incorporação da carga à matriz polimérica por moagem e aspersão, sem etapa prévia de extrusão a quente mostrou-se ineficiente para dispersão uniforme da carga no meio. Deve-se aumentar o tempo de moagem e submeter o material à extrusão a quente previamente à aspersão a fim de obtermos resultados satisfatórios.

Os parâmetros para aspersão da PA-12 pura foram definidos e suas condições de aplicação são diferentes das usadas para aspersão do compósito.

Os resultados de acompanhamento de potencial a circuito aberto sugerem uma elevada intensidade de corrosão inicial para o sistema de aço carbono aquecido dentre os sistemas não revestidos. A variação de pH para este sistema foi a maior, o que corrobora maior incidência de corrosão. Comparando-se os 4 sistemas, o corpo de prova que apresentou melhor desempenho na proteção anticorrosiva foi o revestido apenas com poliamida 12 devido a sua maior espessura, uniformidade e continuidade no filme aspergido. A variação de pH dos sistemas corrobora essa proposição devido a uma menor variação de pH para o sistema revestido com PA-12 pura.

As curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica confirmaram o comportamento diferente dos sistemas sem revestimento, Quantitativamente, os sistemas sem revestimento apresentaram valores de módulo de impedância sendo de 10 a 20 vezes menores que os valores para os sistemas revestidos.

Para o sistema aspergido com compósito PA-12/Nb₂O₅ supõe-se que a espessura de revestimento aplicada não foi adequada para utilização em água do mar à 60°C, visto que a carga acrescentada melhoraria o desempenho protetor da placa. Enquanto que a PA-12 pura mostrou um desempenho maior em comparação ao compósito, embora seu tempo de experimento tenha sido inferior aos outros corpos de prova.

7.1. Sugestões Para Trabalhos Futuros

- Influência da espessura do filme na proteção anticorrosiva. Estudos a partir de corpos de prova com maior espessura do filme, conseguido através do aumento do número de demãos aplicadas e aumento da distância de spray, são prováveis de apresentar resultados com menos corrosão.
- Efeitos da preparação do corpo de prova sobre a proteção anticorrosiva. Com um corpo de prova de rugosidade menor ou mais homogênea, é provável que a proteção do revestimento seja mais efetiva devido à ausência de regiões de pico de rugosidade, as quais possuem menos material protetor e são mais vulneráveis ao ataque.

8. FONTES BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. G.. Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) sob Carregamento Cíclico. 2012. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

AHMAD, Z. – Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control- EditoraIChemE. Publicadopor Elsevier Butterworth-Heinemann. 2006

AKINCI, A.; YILMAZ, F. – The effect of epoxy-polyester sealing of sprayed metal coatings for additional corrosion protection. –Department of metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Sakarya University. Sakarya, Turkey.

API RP 17B, 2008. Recommended Practice for Flexible Pipe, 4nd ed., Washington, American Petroleum Institute.

API SPEC 17J, 2008.Specification for Unbonded Flexible Pipe, 3nd ed., Washington, American Petroleum Institute.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R. – Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and applications – Editora John Wiley& Sons. 2ª edição.2005.

CALLISTER Jr, W. D. – Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução – Editora John Wiley & Sons. 7ª edição. 2007.

CARVALHO, L. J. - Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por aspersão térmica, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas – Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

CONDE, E. S. A. – Avaliação de Revestimentos de Pentóxido de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica – Tese de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

CRUZ, L. C. A. Estudo da cinética de cristalização do Polifluoreto de vinilideno (PVDF). Projeto de Graduação (Curso de Engenharia de Materiais), Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2013.

DA SILVA, L. A. M. T.. Análise da camada interna de um tubo flexível submetido à carregamentos externos. 2010. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Fluminense, Niterói/RJ, 2010.

DE SOUSA, J. R. M., DE SOUSA, F. J. M., SIQUEIRA, M. Q., SAGRILO, L. V. S.; LEMOS, C. A. D.. A Theoretical Approach to Predict the Fatigue Life of Flexible Pipes. *Journal of Applied Mathematics*, v. 2012, 29 pages. 2012. doi:10.1155/2012/983819

(DNPM): Rui Fernandes P. Junior, em Sumário Mineral (DNPM), 2014. Site: www.dnpm.gov.br.

ERIKSEN, M.; ENGELBRETH, K., I. - Outer Cover Damages On Flexible Pipes - Corrosion And Integrity Challenges - 33rd Conferencia Internacional de Engenharia Oceânica, OffShore e Ártica. OMAE2014. São Francisco, CA. Junho de 2014.

FARIDIRAD, F; AHMADI, S., BARMAR, MD., NADERI, G.; Statistical Analysis of the Catalyst and Activator Level on In Situ Polymerization of Lauro lactam during Reactive Melt Blending ; *Journal of Thermodynamics & Catalysis*. 2016. doi:10.4172/2160-7544.1000168

FLACONNÈCHE, B., MARTIN, J., KLOPFER, M. H.. Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride). *Oil & Gas Science and Technology – Revista IFP*, v. 56, No. 3, pp. 261-278, 2001. DOI: 10.2516/ogst:2001023

GENTIL, V. – Corrosão – Editora LTC, 6ªed. RJ, 2011.

GOPAKUMAR T. G., LEE J. A., KONTOPOULOU, M., PARENT, J. S.. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, v. 43, pp. 5483-5491, 2002.

IVANCKO, I. N.; SILVEIRA, M. R. - Avaliação de Poliamida 11 como Revestimento de Aço-Carbono 1020 em Dutos Flexíveis para Aplicação Offshore através de Técnicas Eletroquímicas; Projeto Final de Curso em Engenharia Química, Escola de Química UFRJ. Julho, 2016.

IVOSEVIC, M.; KNIGHT, R.; KALIDINDI, S. R.; PALMESE, G. R.; SUTTER, J. K. - Adhesive/Cohesive Properties of Thermally Sprayed Functionally Graded Coatings for Polymer Matrix Composites - *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 14(1). DOI: 10.1361/10599630522765. Março 2005

KAWASUMI, M. - The Discovery of Polymer-Clay Hybrids - *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. v. 42, 819-824, 2004

KOOMPARKPING, T.; DAMRONGRAT, S; NIRANATLUMPONG, P. - Phase Precipitation in NiCoCrAlYbondcoat at High Temperature - *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology*, (Ed.) C. Moreau and B. Marple. Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003. pg 1631 – 1634.

LETHABANE, M. L.; OLUBAMBI, P.A.; CHIKWANDA, H.K. - Corrosion behaviour of sintered Ti–Ni–Cu–Nb in 0.9%NaCl environment–*Journal of Materials Research and Technology*. Elsevier, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.04.006>

LIMA, C. R. C.; SOUZA, N. F. C.; CAMARGO, F. - Estudo das características de revestimentos poliméricos aplicados por aspersão térmica para proteção contra desgaste e corrosão de substratos metálicos ;*Soldag. Insp.* São Paulo, Vol. 17, Nº. 4, p.369-375, Out/Dez 2012.

LIMA, C.R.C.; SOUZA, N.F.C.; CAMARGO, F. – Study of wear and corrosion performance of thermally sprayed engineering polymers. - *Surface & Coatings Technology* 220 (2013) 140–143. Abril de 2013. DOI:10.1016/j.surfcoat.2012.05.051

LIU, J., VAZ, M. A. Viscoelastic axisymmetric structural analysis of flexible pipes in frequency domain considering temperature effect. *Marine Structures*, v. 50, pp. 111-126, 2016.

LI, Y.; YAN, F.; QIANG, K.; MA, Y.; CAO, S.; ZHANG, Z.- Effect of Zirconium Dioxide on Crystallization and Melting Behavior of Flame Sprayed Polyamide 1010 -Polymer Composites; Apr 2008; 29, 4; *Materials Science & Engineering Database*. pg. 458

LI, Y.; MUNIR, S.K.; LIN, J.; WEN, C.-Titanium-niobium pentoxide composites for biomedical applications - *Bioactive Materials Journal*. Elsevier B.V. on behalf of KeAi Communications Co., Ltd. 2016. doi: 10.1016/j.bioactmat.2016.10.001

MCKEEN, L. W. – Film Properties of Plastics and Elastomers - Chapter8: Polyamides (Nylons)- Elsevier. 2017 .DOI: 10.1016/B978-1-4557-2551-9.00001-3

NIE, X.P.; XU, X.M.; JIANG, Q.K; CHEN, L. Y.; XU, Y.; FANG, Y.Z.; XIE, G.Q.; LUO, M.F.; WU, F.M.; WANG, X.D.; CAO, Q.P.; JIANG, J.Z. - Effect of microalloying of Nb on corrosion resistance and thermal stability of ZrCu-based bulk metallic glasses - *Journal of Non-Crystalline Solids*. Elsevier, 2008. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.10.011

PAWLOWSKI, L.-The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings; © 2008 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-471-49049-4. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Villeneuve d'Ascq, France. Second Edition

POURBAIX, M. - Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions - Editora Houston: NACE.1974.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. – Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering – Editora John Wiley & Sons. 4ª edição. 2008.

ROY, S.; DIAS, T.; MING, Y.; CHEN, X.; YUE, C. Y.; HU, X. - Specific functionalization and polymer grafting on multiwalled carbon nanotubes to fabricate advanced nylon 12 composites – *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry. Dezembro de 2013. DOI: 10.1039/c3ta14528j

SCHADLER, L.S.; LAUL, K. O.; SMITH, R.W.; PETROVICOVA, E. - Microstructure and Mechanical Properties of Thermally Sprayed Silica/Nylon Nanocomposites - Journal of Thermal Spray Technology .Volume 6(4) December 1997.

SILVEIRA, J.W. - Competição no Mercado Internacional de Nióbio: Um Estudo Econométrico – Tese de mestrado em Economia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Setembro de 2013

SOLTANI, R.; COYLE, T. W.; MOSTAGHIMI, J. - Wear Resistance of Nanostructured Thermal Barrier Coatings - Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C. Moreau and B. Marple. Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003.

SOUZA, A.R.; MOTTA, V.S.S; CARVALHO, L.J.; BRASIL, S.L.D.C. - Estudo Comparativo Entre Métodos De Aplicação De Camada De Ligante Sob Revestimento De Pentóxido De Nióbio – Trabalho apresentado na Conferência de Tecnologia de Equipamentos. Pernambuco 2015.

SOUZA, A.R.; MOTTA, V.S.S; CARVALHO, L.J.; BRASIL, S.L.D.C. - Influência Do Tratamento De Superfície Do Aço-Carbono Na Aderência De Revestimento À Base De Nióbio Aplicado Por Aspersão Térmica - Trabalho apresentado na Conferência de Tecnologia de Equipamentos. Rio de Janeiro, 2017

SOVEJA, A.; SALLAMAND, P.; LIAO, H.; COSTIL, S. - Improvement of flame spraying PEEK coating characteristics using lasers - Journal of Materials Processing Technology 211 (2011) 12–23. Agosto de 2010. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2010.08.002

STRAVATO, A.; KNIGHT, R.; MOCHALIN, V.; PICARDI, S.C. - HVOF-Sprayed Nylon-11 + Nanodiamond Composite Coatings: Production and Characterization - Journal of Thermal Spray Technology. Volume 17. December, 2008. DOI: 10.1007/s11666-008-9253-6

TAVARES, R.C.; Caracterização do Nb₂O₅ como alternativa na proteção anticorrosiva na indústria do petróleo; Dissertação de mestrado - Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia, UFRS. Porto Alegre, 2009

THOMAS, S.; JOSEPH, K.; MALHOTRA, S. K.; GODA, K.; SREEKALA, M. S. – Polymer Composites ; Volume 1: Macro and Microcomposites – Editora Wiley – VCH. Weinheim, Alemanha. 2012.

TREVISAN, R; LIMA, C. C.- Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações – Editora Artliber. 2^a ed. 2007

WINKLER, R.; BULTMANN, F.; HARTMANN, S. – Thermal Spraying of Polymers: Spraying Processes, Materials and New Trends - Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C. Moreau and B. Marple. Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003. pg 1635 – 1638

WOLYNEC, S. - Técnicas Eletroquímicas de Corrosão - Editora da USP, São Paulo, 2003.

ZHANG, G.; LIAO, H.; CHERIGUI, M.; DAVIM, J. P.; CODDET, C.- Effect of crystalline structure on the hardness and interfacial adherence of flame sprayed poly(ether–ether–ketone) coatings - Março de 2007. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.12.039