

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA**

**DISSERTAÇÃO
DE MESTRADO**

**REVESTIMENTOS
POLIMÉRICOS
ANTICORROSIVOS
APLICADOS EM CHAPAS DE
AÇO NA INDÚSTRIA NAVAL**

Aluno: Érick Ledyan de Almeida

Orientadora: Profa. Dra. Letícia Vitorazi

Co-orientador: Prof. Dr. Eivelton Alves Ferreira



VOLTA REDONDA

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

ÉRICK LEDYAN DE ALMEIDA

**REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS ANTICORROSIVOS
APLICADOS EM CHAPAS DE AÇO NA INDÚSTRIA
NAVAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense.

Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Letícia Vitorazi

Co-orientador: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

E447

Almeida, Érick Ledyan de, - ,
Revestimentos poliméricos anticorrosivos aplicados em
chapas de aço na indústria naval / Érick Ledyan de Almeida. –
Volta Redonda, RJ: 2019.
85 f. : il.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Letícia Vitorazi.
Co-orientador: Prof^o. Dr^o. Elivelton Alves Ferreira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Fluminense,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica.

1. Corrosão 2. Eletroquímica 3. Revestimento I. Título
II. Vitorazi, Letícia III. Ferreira, Elivelton Alves IV. Produção
intelectual

CDD 669.142

Bibliotecária responsável: Roberta Campos - CRB7/6067

ÉRICK LEDYAN DE ALMEIDA

**REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS ANTICORROSIVOS
APLICADOS EM CHAPAS DE AÇO NA INDÚSTRIA
NAVAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense.

Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 05 de Julho de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA



Profa. Letícia Vitorazi – Orientadora, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense - UFF



Profa. Izabel de Oliveira da Mota, D. Sc.
Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA



Prof. Ladário da Silva, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense - UFF



Profa. Michele Lemos de Souza, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense - UFF

Volta Redonda

2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por ter iluminado meus caminhos e ter me dado forças para nunca desistir ao longo desta jornada.

A minha querida e amada esposa pelo amor incondicional e por ter me apoiado durante todo o tempo.

A minha filha que mesmo pequenina sei que já confia e torce por mim.

Aos meus familiares, por sempre estarem presentes em minha vida e por torcerem para o meu sucesso.

A minha orientadora Profa. Letícia Vitorazi por sua dedicação, paciência e apoio técnico para que fosse possível a conclusão desse estudo.

Ao meu co-orientador professor Elivelton Alves Ferreira por todo o apoio técnico que me foi dado.

Aos meus grandes amigos que sempre me incentivaram e me proporcionaram momentos de descontração, imprescindíveis ao bom andamento deste estudo.

A Embrapa Instrumentação - São Carlos e ao Marcos Vinícius Lorevice pelas medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

A Universidade Federal Fluminense e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM) pelo apoio e oportunidade de realização desse curso.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que este trabalho pudesse ser concluído com sucesso, o meu MUITO OBRIGADO.

RESUMO

A corrosão eletroquímica é o processo de degradação mais comumente encontrado na natureza e propicia a degradação de metais, ocasionando a formação de espécies solúveis ou insolúveis, tais como, óxidos e hidróxidos, em meio aquoso, através de reações de oxidação-redução. Diversos métodos são utilizados afim de retardar a velocidade das reações de corrosão. Algumas dessas estratégias são: a proteção catódica e anódica, passivação, emprego de inibidores de corrosão ou de revestimentos. Dentre os revestimentos orgânicos podem ser citadas as tintas. Nesse trabalho, objetivou-se estudar a corrosão eletroquímica em substratos metálicos do tipo aço carbono (ASTM A36) revestidos por tinta como resina polimérica. Os estudos foram realizados a partir das peças metálicas revestidas expostas a solução aquosa salina que mimetizou a aplicação desse material em ambientes marítimos. Para esses estudos, as características químicas e térmicas da camada polimérica foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A resposta eletroquímica do metal sem revestimento foi avaliada por ensaios eletroquímicos de potencial em circuito aberto (OCP) e curva de polarização cíclica (CPC). Já o metal revestido com as camadas poliméricas foi avaliado em meio aquoso salino através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Dessa forma, as análises por infravermelho realizadas, permitiram identificar grupos funcionais característicos desses polímeros. Além disso, através de termogravimetria foi possível identificar as temperaturas de início e término de degradação térmica que foi de 340°C e 550°C, para as amostras que estiveram em contato com água e sal. A resistência a corrosão do substrato metálico revestido com uma camada de tinta imersa em solução de NaCl 3,5% foi estimada na ordem de 150kΩ a partir dos ensaios de EIE.

Palavras-chave: Tintas, polímeros e corrosão.

ABSTRACT

The electrochemical corrosion is the most commonly found degradation process in nature and leads to degradation of metals causing to the formation of soluble or insoluble species, such as oxides and hydroxides, in aqueous solution, through oxidation-reduction reactions. Several methods are used to retard the speed of corrosion reactions. Some of these strategies are: cathodic and anodic protection, passivation, use of corrosion inhibitors or coatings. Among the organic coatings can be cited the inks. In this work, the objective was to study the electrochemical corrosion in metallic substrates of the carbon steel type (ASTM A36) coated with paint as a polymer resin. The studies were carried out from the coated metallic parts exposed to aqueous saline solution that mimicked the application of this material in marine environments. For these studies, the chemical and thermal characteristics of the polymer layer were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The electrochemical response of the uncoated metal was evaluated by electrochemical open circuit potential (OCP) and cyclic polarization (CPL). The metal coated with the polymer layers was evaluated in aqueous saline solution by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In this way, the infrared analyzes allowed to identify functional groups characteristic of these polymers. In addition, through the thermogravimetry was possible to identify the initial and end temperatures thermal degradation that were 340°C and 550°C for the samples that were in contact with water and salt. The corrosion resistance of the metallic substrate coated with an ink layer immersed in 3.5% NaCl solution was estimated in the order of 150kΩ from the EIS tests.

Keywords: Inks, polymers and corrosion.

LISTA DE SÍMBOLOS/ABREVIATURAS

ABS	<i>American Bureau of shipping</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DC	Corrente contínua
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _c	Temperatura de cristalização
ASTM	Sociedade americana para testes e materiais
CTF	Corrosão sob tensão fraturante
T _f	Temperatura de fusão
<i>Offshore</i>	Em ambiente marítimo
O ₂	Oxigênio
CO ₂	Gás carbônico
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
SiO ₂	Dióxido de silício
ZrO ₂	Óxido de zircônio
ZnO	Óxido de zinco
ATR	Reflectância total atenuada
ZnSe	Seleneto de zinco
BaF ₂	Fluoreto de bário
CaF ₂	Fluoreto de cálcio
KBr	Brometo de potássio
KCl	Cloreto de potássio
DTA	Análise térmica diferencial
OCP	Potencial de circuito aberto
CPC	Curva de polarização cíclica
E*	Potencial de corrosão
E _{pite}	Potencial de pite
E _{prot1}	Potencial de proteção 1
E _{prot2}	Potencial de proteção 2

$E(t)$	Potencial elétrico
t	Tempo
ft	FrequênciaTempo
$\Delta_{i_{rev}.f}$	Densidade de corrente de reversãoFrequência
$I(t)\Delta_{i_{rev}.}$	Corrente elétricaDensidade de corrente de reversão
$ZI(t)$	Impedância eletroquímicaCorrente elétrica
φZ	Defasagem de corrente com relação ao potencialImpedância eletroquímica
$\omega\varphi$	Ângulo de faseDefasagem de corrente com relação ao potencial
$R_{tc}\omega$	Resistência a transferência de cargaÂngulo de fase
$R_{\Omega}R_{tc}$	Resistência do eletrólitoResistência a transferência de carga
$NaClR_{\Omega}$	Cloreto de sódioResistência do eletrólito
$T (\%)NaCl$	Transmitância em porcentagemCloreto de sódio
$TMCPT (\%)$	<i>Thermomechanical control process</i> (processo termomecânico controlado) Transmitância em porcentagem
$TMCP$	<i>Thermomechanical control process</i> (processo termomecânico controlado)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sociedades classificadoras de navios. Adaptado da Referência [27].....	12
Tabela 2. Composição química dos principais elementos presente no aço carbono ABS-AH36, excluindo o elemento ferro (Fe). Fonte: Usiminas.....	32
Tabela 3. Composição e materiais aplicados.	34
Tabela 4. Dados de rugosidade da superfície do substrato metálico.	40
Tabela 5. Espessura de película de tinta formada sobre o substrato metálico.....	42
Tabela 6. Dados do processo de degradação térmica, obtidos através das curvas de TGA para os três tipos de amostras analisadas.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de obtenção da resina epóxi adaptada de [16]; [17].	7
Figura 2 - Reação de obtenção do poliuretano adaptado de ref. [20].	9
Figura 3 - Interferômetro, representação esquemática adaptada de Wartewig et al. (2005) [44].	18
Figura 4 - Reflectância total atenuada. Esquema adaptado de Wartewig et al (2005) [44].	18
Figura 5 - Esquema ilustrativo de um sistema de medida de DSC. Figura adaptada da referência [49].	20
Figura 6 - Curva de DSC típica, mostrando as principais transições termodinâmicas observadas em polímeros. Adaptada da referência [50].	21
Figura 7 – Apresentação de uma curva DSC [47].	23
Figura 8 - Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão; E_{prot1} e 2 : potencial de proteção; E_{pite} : potencial de pite; Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão.	25
Figura 9 - Representação cartesiana da impedância como uma grandeza complexa. Fonte: Rammelt; Reinhard (1992) [59].	28
Figura 10 - Representação genérica de um Diagrama de Nyquist R_{Ω} = resistência do eletrólito; R_{tc} = resistência à transferência de carga Fonte: Rammelt; Reinhard (1992) [59].	28
Figura 11 - Representação genérica de um Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples $R_{\Omega}= R_s$ = resistência do eletrólito; $R_{tc}= R_f$ = resistência à transferência de carga Fonte: Rammelt; Reinhard (1992) [59].	29
Figura 12 - Padrão fotográfico do grau de preparação da superfície, Fonte: Norma ISO 8501 Fev. 2011[67].	33
Figura 13 - Amostras de tintas em forma de pó coletadas após ensaios eletroquímicos. Fonte: própria (2019).	37
Figura 14 - Aparato experimental e célula Eletroquímica usada no estudo.	37

Figura 15 - Esquema típico da célula eletroquímica utilizada no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A) modelo e B) real.....	39
Figura 16 – Amostras de aço ABS-AH36 revestidos com diferentes camadas poliméricas: 1) uma camada, 2) duas camadas e 3) três camadas.	41
Figura 17 - Filmes poliméricos aplicados sob superfície de vidro para remoção facilitada da camada polimérica e caracterização do filme isolado.	42
Figura 18 - (a) Espectro de infravermelho dos componentes A e B da mistura após a cura de 24h a temperatura ambiente; (b) região ampliada entre 4000 e 2000 cm^{-1} ; (c) região ampliada de 2200 e 400 cm^{-1} . Vermelho indica o composto A; preto o composto B; azul indica a mistura do composto A e B após 24h de cura.	43
Figura 19 - Espectro de infravermelho dos componentes A, B e mistura para o filme 2.	44
Figura 20 - Espectro de infravermelho dos componentes A, B e mistura para o filme 3.	45
Figura 21 - Espectro de infravermelho das misturas (1), (2) e (3) após a) 4 horas de cura, b) 8 horas de cura, c) 21 horas de cura e d) 168 horas de cura.....	45
Figura 22 - Análise termogravimétrica para as amostras de tintas armazenadas em dessecador após 1 ano de preparo: a) tinta 1 (primeira camada), b) tinta 2 (segunda camada) e c) tinta 3 (terceira camada).....	47
Figura 23 – Análise termogravimétrica para a amostra na forma de pós removidas dos substratos de aço após 1 ano de imersão em solução salina e medidas de EIE: a) pó tinta 1 (primeira camada), b) pó tinta 2 (segunda camada) e c) pó tinta 3 (terceira camada).	48
Figura 24 - Análise termogravimétrica das amostras de tintas em contato com água e sal: a) tinta 1 (primeira camada), b) tinta 2 (segunda camada) e c) tinta 3 (terceira camada).	49
Figura 25 – Comparativo das análises de TGA para as 3 tintas em condições diferentes: sem água e sal; pó e com água e sal.....	50
Figura 26 - Comparativo das análises de TGA para as 3 tintas em condições diferentes: s/ água e sal; pó e com água e sal.....	53

Figura 27 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 1: a) e c) ponto 1 e b) e d) ponto 2.	54
Figura 28 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 1: a) e c) ponto 3 e b) e d) ponto 4.	55
Figura 29 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 2: a) e c) ponto 1 e b) e d) ponto 2.	55
Figura 30 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 2: a) e c) ponto 3 e b) e d) ponto 4.	56
Figura 31 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 3: a) e c) ponto 1 e b) e d) ponto 2.	56
Figura 32 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 3: a) e c) ponto 3 e b) e d) ponto 4.	57
Figura 33 - Potenciais de circuito aberto da amostra de aço carbono ABS-AH36 em solução de NaCl 3,5%.	58
Figura 34 - Curvas de polarização da amostra de aço carbono ABS-AH36 em solução de NaCl 3,5%.	59
Figura 35 – A) Diagrama de plano complexo da amostra com uma camada de pintura e B) Diagrama de $-\theta$ vs. $\log f(B)$ da amostra com uma camada de pintura.	60
Figura 36 - Diagrama de $\log Z $ vs. $\log f$ para as amostras com 1, 2 e 3 camadas de pinturas e 5 meses de imersão.	61
Figura 37 - Diagrama de $\log Z $ vs. $\log f$ para as amostras com 1, 2 e 3 camadas de pinturas e 11 meses de imersão.	62

Sumário

Resumo

Abstract

Lista de símbolos/abreviaturas

Lista de tabelas

Lista de figuras

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO GERAL.....	2
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Mecanismos básicos de proteção.....	3
2.2	Revestimentos Anticorrosivos.....	4
2.3	Tipos de revestimentos protetores.....	5
2.3.1	Polímeros.....	5
2.3.1.1	Resinas Epóxi	6
2.3.1.2	Resinas de poliuretanos.....	8
2.4	Tipos de defeitos e imperfeições de um filme polimérico	9
2.5	Água do mar como um meio corrosivo	11
2.6	Aços utilizados na indústria naval.....	11
2.7	Corrosão química e eletroquímica em metais.....	13
2.8	Mecanismos de corrosão.....	13
2.9	Técnicas de caracterização	16
2.9.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).16	
2.9.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	19
2.9.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	20
2.9.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS.....	23
2.9.5	Ensaio eletroquímico de potencial de circuito aberto (OCP)	24

2.9.6	Curvas de polarização cíclica (CPC).....	25
2.9.7	Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	26
2.9.8	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	29
3	JUSTIFICATIVA.....	31
3.1	Inovação	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1	Material.....	32
4.2	Métodos.....	33
4.2.1	Preparo da superfície do metal e caracterização:.....	33
4.2.2	Aplicação das tintas	33
4.2.3	Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes poliméricos	35
4.2.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	35
4.2.5	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	36
4.2.6	Análise EDS.....	36
4.2.7	Ensaio eletroquímico de potencial de circuito aberto (OCP)	37
4.2.8	Curva de polarização cíclica	38
4.2.9	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	38
5	RESULTADOS e DISCUSSÃO	40
5.1.1	Caracterização da superfície metálica do aço ABS-AH36	40
5.1.2	Aplicação da tinta sobre o aço ABS-AH36, preparo do filme e caracterização do filme	41
5.1.3	Obtenção e caracterização do filme.....	42
5.1.4	Análise termogravimétrica para os filmes de tintas.....	46
5.1.5	Análise DSC para as amostras de tintas.....	52
5.1.6	Análise de EDS dos Pós de tintas	54
5.1.7	Caracterização eletroquímica do aço ABS-AH36	57
5.1.7.1	Potencial em Circuito Aberto (OCP).....	57
5.1.7.2	Curva de polarização cíclica.....	58

5.1.8	Espectroscopia de impedância eletroquímica para amostra com uma camada de pintura.....	59
6	CONCLUSÕES.....	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

Com a grande retomada nos investimentos na indústria naval brasileira, principalmente entre os anos de 2000-2013, ocorreu um aumento na demanda de trabalho neste setor o que gerou grandes impactos na economia. No início do século XXI, o setor naval no Brasil teve um grande avanço/aumento de produção devido às novas encomendas da Petrobrás (Petróleo Brasileiro S.A.) que iniciou um movimento para a troca dos navios de apoio *Offshore*. Como impacto deste movimento, em 2002 a indústria naval alcançou uma nova realidade, em que os principais desafios não são mais as encomendas, e sim, a reativação das suas instalações em curto prazo, bem como, montar uma competente capacidade produtiva para atendê-las [1].

A geração de emprego e renda, criação e desenvolvimento de uma rede de fornecedores nacionais de insumos, peças e componentes e as novas oportunidades de expansão de processos de inovação e de novas tecnologias em produtos e processos são alguns dos reflexos deste ressurgimento da indústria naval no país. Com o aumento na demanda para fabricação de novas plataformas de petróleo para o pré-sal, houve um crescimento de produção, principalmente no setor siderúrgico, para fabricação de aço naval (chapa grossa).

Mesmo com o crescimento na utilização de materiais poliméricos e de ligas metálicas leves, as ligas ferrosas, em especial os aços, se mantêm como sendo o material de maior aplicabilidade neste setor. A utilização desses na engenharia naval é superior a 90% do total dos materiais usados em aplicações marítimas e isto se deve a grande quantidade de matéria prima existente bem como pela sua tecnologia de fabricação, que permite a produção de uma grande diversidade de ligas e qualidades, gerando uma gama de características tão diversificada que não é possível de se encontrar em outros grupos de materiais. Porém, mesmo com a criação de diversos tipos de aços para diferentes aplicações, em particular os aços para estrutura naval, apresentam o mesmo problema de desgaste ao longo do tempo conhecido como corrosão.

A corrosão é uma ação química ou eletroquímica do meio ambiente em um material, normalmente metal, provendo a deterioração do mesmo, alterando suas propriedades [2]. Ela causa a decomposição de estruturas e maquinários podendo gerar, contaminação de produtos e altos custos de manutenção.

Diferentes métodos de proteção contra corrosão foram criados com o objetivo de parar ou, ao menos, atenuar seus efeitos, porém, só se consegue diminuir a velocidade do processo. Atualmente, o principal agente protetor contra a oxidação nos componentes estruturais de navios e plataformas são as tintas especiais, que garantem o isolamento da estrutura do meio corrosivo [3]. A adequada aplicação na estrutura e correta seleção da pintura garante uma boa proteção contra este fenômeno indesejável.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é investigar o processo de corrosão eletroquímica em chapa de aço carbono ABS-AH36 recobertas com materiais poliméricos anticorrosivos em solução aquosa salina, que simule o ambiente aquático marítimo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar e avaliar as propriedades térmicas dos revestimentos aplicados ao substrato metálico mediante análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC);

2. Analisar as características químicas dos revestimentos poliméricos que serão aplicados ao substrato metálico mediante análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);

3. Avaliar as curvas de ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização cíclica (CPL) do substrato metálico e as curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) do substrato metálico revestido com camada polimérica anticorrosiva em contato com solução aquosa salina.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mecanismos básicos de proteção anticorrosiva

De maneira geral, existem três mecanismos básicos de proteção anticorrosiva, quando se utiliza um sistema de pintura. Utilizando-se um metal como substrato de referência, estes mecanismos são classificados como:

- Barreira física: Consiste na aplicação de uma camada mais impermeável possível entre o substrato e o meio abrasivo com elevada resistência, fazendo com que se diminua a corrente de corrosão a níveis mínimos. Para se garantir a eficiência desse tipo de mecanismo deve-se observar espessura do revestimento e a resistência da tinta ao meio corrosivo uma vez que estes estão ligados diretamente com a capacidade de proteção.

- Inibição (passivação anódica): Neste tipo de mecanismo, a primeira camada de tinta, que também pode ser chamada de primeira camada ou tinta de fundo, contém determinados pigmentos como cromatos de zinco, silicatos e fosfatos que formam uma camada passiva sobre a superfície do metal, dificultando o processo de corrosão. Pode-se citar o zarcão, os cromatos de zinco e os de fosfato de zinco como sendo os inibidores mais utilizados.

- Eletroquímico (proteção catódica): É uma técnica bastante utilizada para proteção que reduz ou elimina a oxidação no aço por meio da adição de elevados teores de pigmentos metálicos anódicos. Tintas ricas em zinco são utilizadas eficazmente nesse caso, onde o Zn age como anodo na proteção do metal. Outro exemplo que podemos citar de proteção catódica é quando se conectam o aço eletricamente a um pedaço de metal de maior potencial eletrolítico do que o ferro, por exemplo: magnésio, alumínio ou zinco. Quando um bloco de um desses metais é conectado ao aço e imerso em um eletrólito, o metal é somente o anodo no circuito e todo o processo de corrosão ocorre neste anodo. Este metal é chamado de anodo de sacrifício [4].

2.2 Revestimentos Anticorrosivos

Os revestimentos podem ser descritos pela sua aparência (transparente, pigmentado, metálico ou brilhante) e pela sua função (protetor contra corrosão, abrasivo, antiderrapante, decorativo ou fotossensível). Os revestimentos podem ser distinguidos como orgânicos ou inorgânicos, embora haja sobreposição. Por exemplo, muitos revestimentos consistem em partículas de pigmentos inorgânicos dispersos em uma matriz orgânica (o aglutinante). Tradicionalmente, os revestimentos mudaram lentamente ao longo dos anos em uma resposta evolutiva a novos requisitos de desempenho, novas matérias-primas e pressões competitivas. A razão importante para a taxa relativamente lenta de mudança é a dificuldade de prever desempenho do produto com base em testes de laboratório [5].

Revestimentos orgânicos são misturas complexas de substâncias químicas que podem ser agrupadas em quatro grandes categorias: ligantes, componentes voláteis, pigmentos e aditivos. Os aglutinantes são os materiais que formam o filme contínuo que adere ao substrato (a superfície sendo revestida), que unem as outras substâncias no revestimento para formar um filme, e que apresentam uma superfície externa adequadamente dura. Em alguns casos, esses polímeros são preparados e incorporados no revestimento antes da aplicação; em outros casos, a polimerização final ocorre após o revestimento ter sido aplicado. Os polímeros aglutinantes e seus precursores são freqüentemente chamados de resinas. O ligante regula, em grande parte, as propriedades do revestimento filme [5].

Os pigmentos são partículas sólidas insolúveis finamente divididas que são dispersas no meio e permanecem suspensas após a formação do filme. Geralmente, a principal finalidade dos pigmentos é fornecer cor e opacidade ao filme de revestimento. No entanto, eles também têm efeitos significativos nas características da aplicação e nas propriedades do filme. Embora a maioria dos revestimentos contenha pigmentos, existem importantes tipos de revestimentos que contêm pouco ou nenhum pigmento, comumente chamados de camadas claras, ou apenas limpas. Os vernizes transparentes são exemplos [6].

Aditivos são materiais que quando inseridos em pequenas quantidades modificam alguma propriedade de um revestimento. Exemplos são catalisadores para reações de polimerização, estabilizadores e modificadores [6].

O objetivo principal destes revestimentos é inibir ou dificultar que o agente corrosivo venha agir sobre o material, aumentando assim a vida útil do mesmo. Os revestimentos metálicos, os inorgânicos e orgânicos são os mais facilmente encontrados e utilizados na indústria. Neste trabalho, a ênfase será dada aos revestimentos orgânicos, que consistem na interposição de uma camada de natureza orgânica (película de tinta) entre a superfície metálica e o meio corrosivo.

A pintura industrial é o principal revestimento anticorrosivo, pois possui inúmeras funções, tais como: proporcionar uma barreira anticorrosiva, garantir a impermeabilização de recipientes e reservatórios, dificultar que seres marinhos venham aderir na superfície do metal e permitir uma maior ou menor absorção de calor numa área metálica [7].

Para se aplicar um revestimento orgânico anticorrosivo, espera-se que ele seja quimicamente inerte; contínuo; aderente; possua boas propriedades mecânicas; tenha uma espessura adequada e também seja impermeável [7].

2.3 Tipos de revestimentos protetores

Atualmente existe uma grande variedade de revestimentos protetores disponíveis no mercado, tendo como exemplos mais comuns: as lacas, os vernizes, as tintas, os esmaltes, os esmaltes sintéticos, as dispersões, as resinas e as emulsões e neste trabalho será dado um enfoque as tintas e resinas, visto que estas representam os revestimentos mais utilizados na indústria naval [8].

Segundo as definições da norma ABNT NBR 15156, a tinta pode ser definida como sendo um produto líquido, pastoso ou em pó, com propriedade de formar película após secagem ou cura, composto por uma mistura formada de pigmento, solvente, carga, aglutinante e aditivo [9].

2.3.1 Polímeros

A palavra polímero tem origem grega onde o prefixo poli significa muitos e meros unidades de repetição, ou seja, são macromoléculas com unidades de repetição em que o número de meros presentes em uma cadeia é denominado grau de polimerização. Os átomos se encontram conectados através de ligações covalentes,

ligações intramoleculares e as ligações van der Waals são predominantes entre as macromoléculas [10]. Algumas características são muito importantes e classificam os polímeros tanto com relação à solubilidade ou comportamento mecânico [11].

Em relação à fusibilidade e/ou solubilidade, os polímeros podem ser classificados em termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos se fundem tornando-se massas viscosas passíveis de processamento (injeção e moldagem) e se solidificam por resfriamento, sendo este um processo reversível. Esses materiais podem ser solubilizados desde que sejam utilizados solventes e condições adequadas. O polipropileno, o polietileno, as poliamidas, poli (vinil butiral) e poli (cloreto de vinila) são alguns exemplos de polímeros termoplásticos [12].

Podemos citar basicamente duas classificações para os polímeros termoplásticos sendo eles: amorfos ou semicristalinos, onde este último pode apresentar como característica principal três temperaturas de transição de fase:

- Temperatura de transição vítrea (Tg): abaixo da Tg as porções cristalinas e amorfas apresentam baixa mobilidade e o polímero é rígido e quebradiço; acima dela a parte amorfa tem maior mobilidade e o polímero apresenta mobilidade;
- Temperatura de Fusão: sem a presença de domínios cristalinos, o polímero se apresenta como um líquido viscoso acima desta temperatura [12].

Já os polímeros termorrígidos, possuem como principal característica que após a moldagem assumem a forma definitiva, não sendo possível reverter como ocorre nos termoplásticos, ou seja, são infusíveis. Dependendo do grau de reticulação obtido durante o processo de cura (formação de ligações covalente entre as cadeias), o material pode se tornar insolúvel [13]. Um dos principais exemplos de polímeros termorrígidos que são bastante utilizados na indústria naval são as resinas epóxi e as de poliuretano [11].

2.3.1.1 Resinas Epóxi

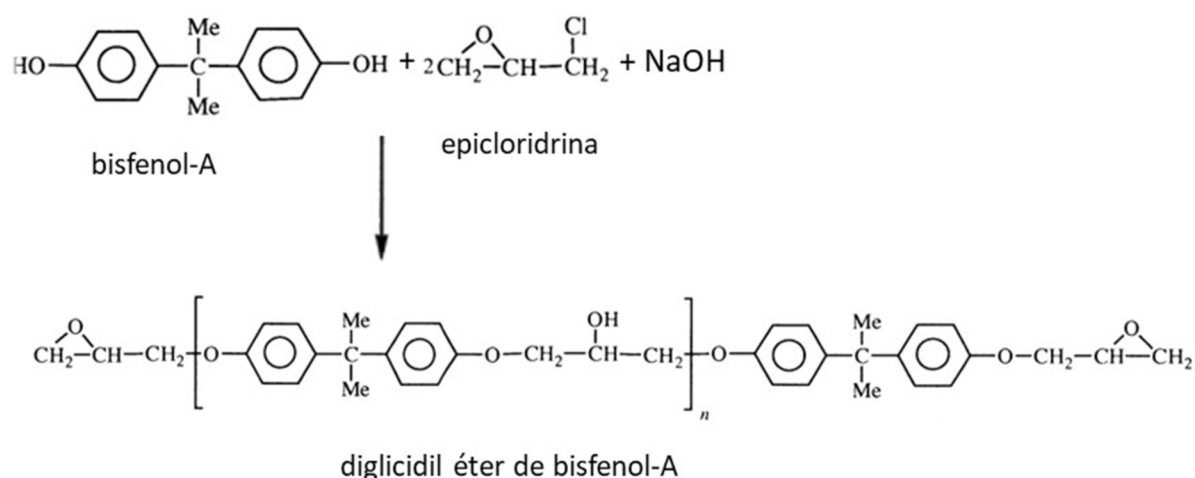
Um exemplo muito importante de polímeros termoestáveis são as resinas epoxídicas que são aplicadas largamente em estruturas ou como adesivos. Isso ocorre devido as suas características, tais como, fácil processamento, boa resistência química, térmica e alta aderência a muitos substratos. Estudos mostraram que após o processo de cura, os sistemas epoxídicos apresentaram uma pequena contração (em média 2%),

o que facilita o rearranjo molecular para formar o sistema curado. As resinas epóxi possuem uma boa estabilidade química e dimensional e são considerados os termorrígidos mais inertes. Entretanto, revestimentos a base de resinas epóxi apresentam hidrofobicidade, baixa resistência ao impacto e a exposição a ambientes abertos, estabilidade térmica relativamente baixa e, em muitas aplicações, sua principal desvantagem é a sua baixa resistência à fratura. Por essas razões, as resinas epóxi são frequentemente modificadas buscando aprimorar suas características [14].

Conforme estudo de Gu et al. [15] têm sido introduzidas nanopartículas inorgânicas tais como SiO₂, ZrO₂, ZnO em matrizes epóxi que atuam preenchendo os defeitos, como microfissuras e vazios, do revestimento epóxi, com o intuito de aprimorar suas propriedades anticorrosivas melhorando seu efeito como barreira física. Através da modificação da estrutura do polímero, aumentando, por exemplo, o grau de reticulação, pode-se alterar as propriedades mecânicas das resinas epóxi.

O termo resina epóxi é aplicado a ambos, o pré-polímero que contém o grupo reativo epóxi ou mesmo a resina curada. A resina curada, mesmo não contendo grupos epóxi ainda é chamada de resina epóxi. As primeiras resinas epóxi comercializadas foram produzidas a partir de reações entre bisfenol-A e epicloridrina formando o diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) como pode ser observado na Figura 1, sendo até hoje uma rota importante de obtenção da mesma [16]; [17].

Figura 1 - Reação de obtenção da resina epóxi adaptada de [16]; [17].



A cura da resina epóxi formando uma rede tridimensional e infusível é obtida através do tratamento do DGEBA com um agente de cura ou endurecedor. Os

agentes de cura podem ser do tipo catalíticos (iniciador da homopolimerização) como ácidos de Lewis como o trihaleto de boro ou bases de Lewis como aminas terciárias ou co-reativos (agindo como um co-monômero). Dentre os compostos co-reativos estão os fenóis, álcoois, tióis, aminas primárias, aminas secundárias e ácidos carboxílico. Agentes de cura suplementares como poliamidas e poliaminas podem ser usados [17].

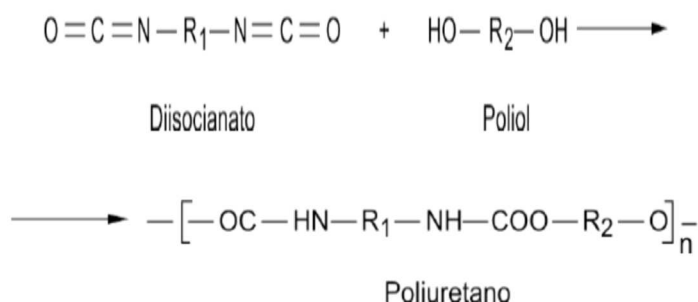
2.3.1.1.1 **Propriedades mecânicas das resinas epoxídica**

A resina epoxídica é um polímero termorrígido com excelentes propriedades mecânicas e físico-químicas tais como: boa aderência, resistência à corrosão e boa estabilidade térmica e esta é bastante utilizada como matriz curada na preparação de materiais compósitos. O agente de cura, ou endurecedor, é o principal responsável por fornecer essas propriedades a este tipo de material. As resinas epoxídicas vêm sendo aprimoradas a partir do aumento do seu fator crítico de intensidade de tensão (K_{IC}). Estudos na literatura comprovaram que com a adição de agentes flexibilizantes e tenacificantes, gera um aumento do fator crítico que por sua vez melhora-se a resistência da resina a fratura. Estes agentes podem ser elastômeros líquidos funcionalizados ou polímeros termoplásticos [18], [19].

2.3.1.2 **Resinas de poliuretanos**

Os poliuretanos podem ser obtidos, basicamente, através da reação de polióis, polímeros hidroxilados (-O-H) com isocianatos (-N=C=O). Os polióis podem ser resinas de poliéster ou acrílicas poliidroxiladas e os isocianatos podem ter isocianato alifático ou isocianato aromático [20]. Na Fig. 2, pode-se observar como as resinas de poliuretanos são obtidas.

Figura 2 - Reação de obtenção do poliuretano adaptado de ref. [20].



Pode-se citar a excelente resistência a ácidos, a álcalis, à abrasão, à água, a solventes e ao impacto como sendo as principais características das tintas à base de poliuretano. Também possuem elevada dureza. Com a mudança dos agentes de cura, temos como consequência a variação de suas propriedades. Duas grandes diferenças podem ser citadas entre os agentes de cura à base de isocianato aromático e o alifático. O primeiro possui baixa resistência ao intemperismo enquanto que o segundo possui alta resistência a condições climáticas, conservando seu brilho e cor quando submetidos a raios ultravioletas [21].

2.4 Tipos de defeitos e imperfeições de um filme polimérico

Muitos defeitos estão relacionados a fenômenos de tensão superficial. A tensão superficial ocorre porque as forças em uma interface de um líquido diferem daquelas dentro do líquido, devido às distribuições de força não simétricas nas moléculas de superfície. Uma superfície lisa tem menos área de interface com o ar do que a superfície áspera; portanto, há uma redução na energia livre da superfície à medida que a superfície se torna mais suave e com isso uma diminuição desses defeitos [22].

Já os problemas de nivelamento são particularmente severos com tintas látex. As tintas de látex, em geral, exibem um grau maior de adelgaçamento de cisalhamento e recuperação mais rápida da viscosidade após a exposição a altas taxas de cisalhamento do que as tintas feitas com soluções de resinas em solventes orgânicos [7].

Devido ao seu maior conteúdo de fase dispersa, a viscosidade das tintas látex muda mais rapidamente com a perda de materiais voláteis do que a viscosidade das

tintas à base de solvente. Não foram encontrados trabalhos experimentais que relatassem sobre a importância relativa da tensão superficial e da superfície diferencial de tensão no nivelamento de tintas látex; no entanto, parece provável que o nivelamento seja principalmente dirigido pela tensão superficial. Talvez o mais importante é que, a tensão superficial é uniformemente baixa, uma vez que é quase inalterada à medida que a água evapora. Assim, geralmente, o nivelamento ruim de tintas de látex pode resultar, em parte, da ausência de diferenciais de tensão superficial para promover este nivelamento. A baixa tensão superficial pode não fornecer força motriz adequada para o nivelamento em um filme cuja viscosidade aumenta rapidamente com o tempo [7].

Se um revestimento que tem uma tensão superficial relativamente alta é aplicado a um substrato tendo uma energia livre de superfície comparativamente baixa, o revestimento não molhará o substrato. As forças mecânicas envolvidas durante a aplicação podem espalhar o revestimento na superfície do substrato, mas uma vez que a superfície não é molhada, as forças de tensão superficial tendem a puxar o revestimento líquido para uma forma esférica. Enquanto isso, o solvente está evaporando e, portanto, a viscosidade está aumentando, de modo que, antes que o revestimento possa se transformar em esferas, a viscosidade seja alta o suficiente para que o fluxo pare. O resultado é um filme com a espessura irregular contendo regiões deficientes em revestimentos e regiões com filmes de espessuras maiores. Esse comportamento é comumente chamado de arraste ou retração. Para revestimentos à base de água, o arraste pode depender da taxa de estabelecimento da tensão superficial de equilíbrio com diferentes surfactantes [23].

O defeito de arraste pode resultar da aplicação de um revestimento ao aço com contaminação por óleo na superfície. É especialmente comum no revestimento de plásticos. Em alguns casos, o arraste resulta da falha em remover completamente um agente desmoldante de uma peça moldada de plástico.

As crateras são a aparência de pequenas depressões redondas na superfície de um revestimento, geralmente com uma crista levemente elevada. Elas costumam parecer um pouco com crateras vulcânicas - daí o nome. Elas também são chamadas de olhos de peixe. Schoff chama de cratera “o mais desagradável, mais frustrante defeito de todos [24]. A formação de crateras resulta de uma pequena partícula ou gota

de contaminante de baixa tensão superficial, que está no substrato, no revestimento, ou que cai na superfície úmida de um filme recém aplicado [25].

2.5 Água do mar como um meio corrosivo

A atmosfera marítima pode ser considerada como sendo o ambiente mais corrosivo de todos os meios naturais que, além disso, gera também uma atmosfera contaminada com sal até regiões mais profundas do oceano. Diversos componentes e estruturas ficam diretamente expostos a este meio, por exemplo, as bombas e tubulações de água do mar, navios, equipamentos rotativos, submarinos, permutadores de calor, cais, estacas, plataformas de petróleo e filtros captadores de água salgada.

A água do mar possui um pH levemente alcalino (aproximadamente 8,0) e uma quantidade de sais dissolvidos que chega a cerca de 3,5% (m/m). Por isto ela é considerada um bom eletrólito e pode causar, portanto, corrosão em frestas e galvânica. A corrosão em água do mar é afetada pela velocidade e temperatura da água e pelo conteúdo de oxigênio e organismos biológicos presentes na mesma [26].

2.6 Aços utilizados na indústria naval

Os aços empregados na indústria naval seguem padrões de fabricação exigidos por normas técnicas de sociedades classificadoras nacionais e também internacionais para que se tenham uma uniformidade e qualidade padronizadas. Estas normas estabelecem metodologias de fabricação. Na Tabela 1 tem-se como exemplo as principais entidades classificadoras para normatização na fabricação de chapas de aço na indústria naval.

Tabela 1. Sociedades classificadoras de navios. Adaptado da Referência [27].

Nome	Abreviaturas	País de origem
Lloyds Register of Shipping	LRS	Inglaterra
American Bureau of Shipping	ABS	EUA
Bureau Veritas	BV	França
Germanischer Lloyd	GL	Alemanha
Det Norske Veritas	DNV	Noruega
Register of Shipping of USSR	URSS	URSS
Nippon Kaiji Kyokai	NK	Japão

Até os anos 70, a laminação com posterior tratamento térmico de normalização era o principal processo para obtenção de chapas metálicas. Como resultado desse processo, uma microestrutura ferrítica-perlítica era obtida, porém sem atender os níveis necessários de soldabilidade, resistência e tenacidades requeridos principalmente para aplicações navais de aços alta resistência e baixa liga (ARBL) [28].

Com o passar do tempo, os processos foram sendo melhorados e surgiu o processo de laminação controlada, seguido de resfriamento acelerado. Através deste, uma granulação mais fina de grãos da microestrutura final ferrítica-perlítica foi obtida. Os aços EH36 e AH36 são exemplos típicos de materiais amplamente utilizados na indústria de construção naval, pois os mesmos apresentam uma microestrutura constituída por finos grãos ferríticos e perlíticos [29].

A tecnologia construtiva naval teve um grande desenvolvimento devido a utilização dos aços ARBL, como é o caso do AH36. Como já mencionado anteriormente, esse tipo de aço apresenta características (soldabilidade, tenacidade e resistência mecânica) que são altamente requisitadas neste ramo industrial principalmente na fabricação de estruturas metálicas para módulos de plataformas de petróleo [27].

O aço AH36 é fabricado de forma a reduzir os teores de carbono e em contrapartida utilizam-se elementos microligantes como o titânio, vanádio e também o nióbio que juntamente com o tipo de processo termomecânico (laminação) com posterior resfriamento acelerado lhe confere excelentes propriedades mecânicas

Por ser susceptível a corrosão [30], quando o aço carbono é utilizado, deve ser prevista uma sobresspesura, revestimento, ou o emprego de inibidores de corrosão, de modo a se garantir uma operação com confiabilidade.

2.7 Corrosão química e eletroquímica em metais

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica em um determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia[3].

A corrosão química, mais rara, ocorre em temperaturas elevadas, na ausência de água. No entanto, o processo de corrosão eletroquímica mais comum na natureza sempre envolve a presença de água e a transferência de elétrons. Esse processo que ocorre espontaneamente se deve ao fato de existir uma diferença de potencial químico entre o metal e o meio, envolvendo reação desses materiais com substâncias não metálicas, tais como O₂, H₂S e CO₂ presentes no meio [3].

2.8 Mecanismos de corrosão

A corrosão eletroquímica sempre ocorre com a formação de ânodos e catodos no material. Já a perda de massa e o mecanismo de ataque variam e estes podem se processar de diferentes maneiras, apresentando diferentes características de evolução.

Os processos de degradação podem acontecer em vários meios, sendo os aquosos os mais comuns. Segundo Stephan Wolyneec, em sua obra Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, 90% dos casos de corrosão presentes na natureza ocorrem em meios aquosos [31].

De modo geral, pode-se citar alguns tipos de corrosão que surgem com mais frequência nos materiais metálicos, sendo elas: a corrosão uniforme, a corrosão em placas, a corrosão por pite, a intergranular e intragranular, a corrosão filiforme e a corrosão galvânica [32].

Na corrosão uniforme, o ataque eletroquímico é igualmente distribuído em largas regiões da superfície dos metais, sendo dessa maneira a corrosão mais comum. A velocidade com que o processo de corrosão avança pode ser estimada para este tipo de reação através da perda de espessura por unidade de tempo. A corrosão em placas

forma placas como produtos da corrosão, que se desprendem do material de forma progressiva. É comum em metais que formam película inicialmente protetora, mas que ao se tornarem espessas sofrem fratura, perdem aderência e desprendem do material, expondo assim o metal a um novo ataque. A corrosão alveolar pode ser caracterizada pelo desgaste provocado pelo processo de corrosão e ocorre sob uma forma localizada, com aspecto de crateras e apresenta fundo arredondado de profundidade geralmente menor do que seu diâmetro [33].

A corrosão puntiforme ou por pite se caracteriza por um ataque pontual e localizado, que normalmente se associa a quebra local de uma película protetora, que geralmente acontece quando se tem cloretos no meio ou por passivação incompleta (que ocorre, por exemplo, com a utilização de uma quantidade deficiente de inibidor de corrosão). Neste tipo de corrosão a perda de material é pequena porém ela pode levar à uma rápida perfuração no metal [34].

Podem-se distinguir duas etapas no processo de corrosão puntiforme, a de geração e a de crescimento dos pites. Existem vários mecanismos que explicam a formação dos pites. Um deles diz que a existência de fissuras de origem mecânica na camada passiva (tais como riscos) permite o acesso dos ânions agressivos à superfície, em particular os halogenetos, que tem tendência a formar complexos com os íons metálicos. Outro menciona que a penetração dos íons agressivos da película passiva até a interface metal-óxido ocorre devido à presença de películas passivas muito desordenadas na presença de um campo elétrico elevado. Um terceiro mecanismo supõe que ocorre um afinamento local da camada passiva, até que ocorra sua degradação, formando um pite através de adsorção que inicia o processo com a formação, na superfície, de complexos que são transferidos ao meio mais rapidamente do que os íons Fe^{3+} não complexados [34].

O motivo para a agressividade do cloreto tem sido avaliado há algum tempo. De acordo com Frankel, a gravidade do pite tende a variar com a concentração de cloreto presente no meio. Este é um ânion de um ácido forte e muitos cátions de metais exibem considerável solubilidade em soluções contendo cloretos. Adicionalmente, o cloreto é um ânion relativamente pequeno com alta difusividade que interfere na passivação e é onipresente como contaminante [35]. A presença de agentes oxidantes em um ambiente contendo cloreto é extremamente prejudicial e aumentará ainda mais a corrosão localizada, justificando assim o desenvolvimento de um método padrão ASTM

para testar a resistência à pite de materiais, com a exposição a uma solução a 6% de FeCl_3 que combina alto teor de cloreto e alto poder oxidante [36].

Outro fator extremamente importante que pode favorecer o surgimento de pites em metais está relacionado à composição química da liga e sua microestrutura [37]. Certamente, a concentração de cromo (Cr) desempenha o papel dominante em conferir passividade às ligas ferrosas. Verificou-se que o potencial de pite aumentou dramaticamente à medida que o teor de Cr foi elevado acima do valor crítico de 13%, necessário para a criação de aço inoxidável [38]. O aumento da concentração de níquel (Ni), que estabiliza a fase austenítica, melhora moderadamente a resistência à pites da liga ferro-cromo (Fe-Cr) [38]. Pequenos aumentos em certos elementos de ligas, de menores composições como molibdênio (Mo) e nitrogênio (N) em aços inoxidáveis, podem reduzir bastante a suscetibilidade a pites [37]. Estes estudos mostraram o quanto a composição química (adição ou remoção) de elementos de ligas podem favorecer ou inibir a corrosão por pites.

Nos materiais policristalinos, corrosão intergranular surge entre os contornos dos grãos por este local ser mais reativo do que em seu interior. Contudo, pode acontecer a corrosão diretamente entre os grãos da rede cristalina do metal devido a elevada reatividade existente em seus contornos. Diversos fatores podem ocasionar este tipo de corrosão, por exemplo, o número de impurezas presentes nos contornos de grão que quando aumenta ou diminui a quantidade destes elementos nos contornos de grão, o metal perde suas propriedades mecânicas e pode vir a fraturar quando algum esforço mecânico é aplicado e com isso, ocasionando a corrosão sob tensão fraturante (CTF) do termo em inglês *stress corrosion cracking* [39].

Já a corrosão intragranular ocorre nos grãos de um metal policristalino, que quando perdem suas propriedades mecânicas, podem se fraturar à menor solicitação mecânica, tendo-se também a CTF[39].

A corrosão filiforme ocorre em alguns materiais metálicos revestidos com revestimentos orgânicos, surgindo com o estufamento do revestimento, na forma de filamentos estreitos e possivelmente longos que se iniciam com defeitos do revestimento. É mais frequentemente observada em aços, alumínio e magnésio revestidos com filmes orgânicos, com espessura tipicamente acima de 100 μm [40].

A corrosão filiforme ocorre em atmosferas úmidas, embora não saturadas possuindo umidade relativa entre 65-95% de para o aço e de 70-95% para alumínio, a

temperaturas entre 20 e 40°C. As atmosferas saturadas de água produzem bolhas em vez de corrosão filiforme. Além da umidade, contaminações permanentes ou temporárias são também um pré-requisito para que a corrosão filiforme aconteça. São exemplos dessas contaminações, os cloretos, sulfatos e ácido carbônico [40].

A corrosão galvânica, em uma solução condutora, pode surgir a partir de dois metais diferentes quando estes se encontram em contato elétrico. Este tipo de corrosão exige um potencial termodinâmico necessário para a manutenção do processo de oxidação que por sua vez é fornecido pela diferença de potencial elétrico entre diferentes metais. Dentro da corrosão galvânica pode-se definir as corrosões conhecidas como dezincificação e grafítica. A primeira está relacionada ao processo de corrosão nas ligas de zinco, especialmente nos latões, onde da corrosão resulta a destruição do zinco (material mais anódico), restando o cobre e produtos de corrosão. Já a segunda está relacionada ao processo corrosivo nos ferros fundidos e nodulares. A grafita é um material muito mais catódico que o ferro, assim os veios ou nódulos de grafita do ferro fundido funcionam como área catódica enquanto o ferro tem o papel de área anódica, transformando-se em produto de corrosão [41].

Algumas medidas podem ser aplicadas a fim de evitar ou pelo menos minimizar esse tipo de corrosão como escolher combinações de metais tão próximos quanto possível na série galvânica; evitar o efeito de área (ânodo pequeno e cátodo grande); sempre que possível isolar metais diferentes, de forma completa; aplicar revestimento com precaução; adicionar inibidores, para atenuar a agressividade do meio corrosivo; evitar juntas rosqueadas para materiais muito afastados na série galvânica e projetar componentes anódicos facilmente substituíveis ou com espessura maior [4].

2.9 Técnicas de caracterização

2.9.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O infravermelho encontra-se na faixa do espectro não visível (entre 780 nm/12820 cm^{-1} e 1nm/10 cm^{-1}) e é dividido em próximo, médio e distante. A espectroscopia de infravermelho (IV) mede a frequência e a intensidade na qual uma dada amostra absorve a radiação infravermelha. A frequência de vibração dos átomos que compõe o material é mostrada através de picos de absorção no espectro de

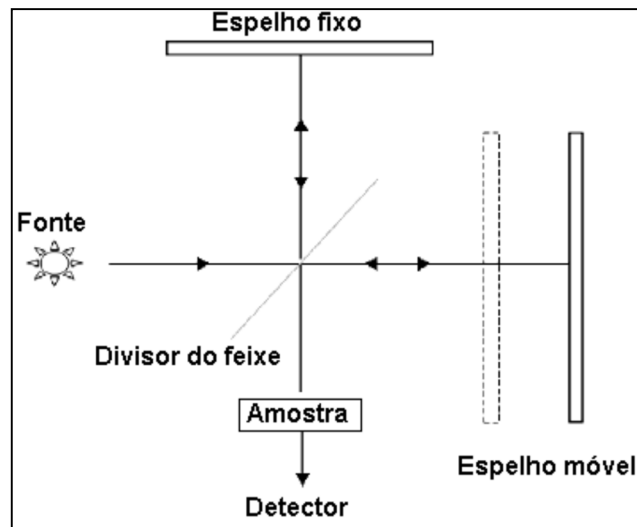
infravermelho. É possível quantificar a intensidade de absorção da amostra comparando-se esta, com a concentração de um respectivo componente [42].

Basicamente, pode-se dizer que as vibrações das moléculas podem ser do tipo angular (*bending*) ou axial (*stretching*). As oscilações radiais que as moléculas realizam das distâncias entre os núcleos pode ser definida como deformações axiais, ou estiramento, entretanto, se houver mudanças dos ângulos entre as ligações ou alteração do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência, pode-se dizer que são deformações angulares [42].

Os grupamentos funcionais de compostos orgânicos absorvem em frequências características no infravermelho. Assim, em um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectro de infravermelho permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido. As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em números de ondas, cuja unidade é o centímetro inverso (cm^{-1}) e as intensidades das bandas são vistas como absorbância [43].

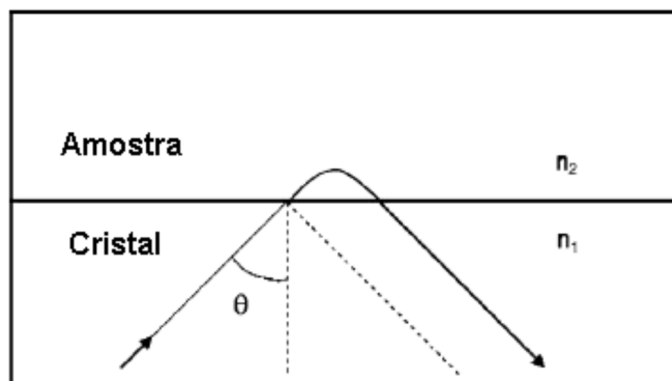
No Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), a radiação, contendo todos os comprimentos de onda, depois de colimada por um espelho, é introduzida em um interferômetro (dispositivo formado por um divisor de feixe) e separada em dois feixes, um deles percorrendo uma distância fixa e o outro, uma distância variável (espelho móvel) (Figura 3). No divisor de feixe, os dois raios são combinados opticamente, podendo gerar uma interferência construtiva (se estiverem em fase) ou destrutiva (se estiverem fora de fase). Quando este feixe combinado de luz atravessa a amostra, é absorvido seletivamente e, dependendo das absorções apresentadas pela amostra, gera um interferograma. Este interferograma pode ser tratado por meio de um processo matemático, denominado transformada de Fourier, originando um espectro ou padrão de absorção da amostra, ou seja, seu espectro no infravermelho, que pode ser tanto de transmitância quanto de absorbância [44]. Essa técnica permite a aquisição de centenas de espectros de infravermelho em apenas alguns minutos. Os espectros isolados são combinados no computador, originando um espectro no qual os ruídos de fundo do equipamento podem ser bastante reduzidos, produzindo, portanto, um espectro limpo.

Figura 3 - Interferômetro, representação esquemática adaptada de Wartewig et al. (2005) [44].



O uso da Reflectância Total Atenuada (ATR) em espectroscopia baseia-se no fato de que, embora ocorra completa reflexão interna na interface cristal/amostra, a radiação penetra de fato uma pequena distância dentro da amostra. Esta penetração é chamada de onda evanescente. A amostra interage com a onda evanescente, resultando na absorção da radiação pela amostra, que corresponde ao espectro de transmissão dessa mesma amostra, conforme a representação esquemática da refletância total exibida na Figura 4 [43] [44].

Figura 4 - Reflectância total atenuada. Esquema adaptado de Wartewig et al (2005) [44].



O espectro depende de diversos parâmetros, incluindo ângulo de incidência da radiação na amostra, comprimento de onda da radiação, índices de refração da amostra e do cristal (cristais de ZnSe, BaF₂, CaF₂, KBr, KCl) do equipamento [44].

A técnica de espectroscopia no Infravermelho é um método de análise rápido necessitando de um mínimo preparo das amostras e também todo o seu aparato experimental é comumente encontrado em laboratórios. Este fornece evidências da existência de grupos funcionais na estrutura de substâncias porque os modos característicos de cada grupo provocam o surgimento de bandas no espectro de infravermelho em frequências características que também são influenciadas pela existência de grupos funcionais próximos [45]. O processo de medição acontece quando, a radiação no infravermelho passa através da amostra e é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra e o espectrômetro registra o resultado na forma de bandas de absorção. A região do espectro eletromagnético de maior interesse para esta técnica se encontra entre 4000 a 400 cm⁻¹ [46]. Além disso, esta técnica é excelente para análise quantitativa porque as intensidades de absorção das bandas no espectro são proporcionais à concentração.

2.9.2 Análise termogravimétrica (TGA)

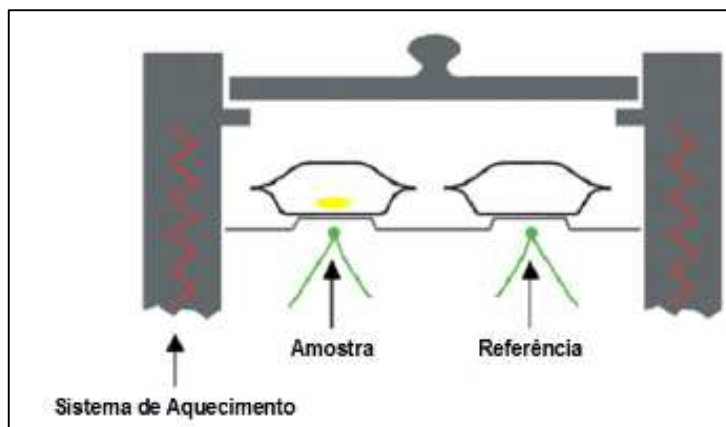
Nesta técnica a perda de massa de uma amostra é monitorada em função da temperatura ou do tempo, em uma atmosfera controlada de nitrogênio ou ar sintético. A análise termogravimétrica fornece informações sobre as alterações que o processo de aquecimento pode provocar na massa de algumas substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida, constante e fixa, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão e decomposição [47]. Em geral, a análise TGA é bastante empregada na indústria para o controle de qualidade e também na pesquisa de produtos como polímeros, minerais, fármacos e argilas.

2.9.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Conforme mencionado anteriormente, as análises térmicas permitem estabelecer a função entre propriedades físicas e químicas de uma substância ou composto em relação à temperatura ou tempo, quando inseridas em uma atmosfera controlada. A técnica de DSC vem sendo utilizada em aplicações onde normalmente a análise térmica diferencial (DTA) era empregada, indicando a ocorrência de reações térmicas na amostra devido à variação no fluxo de calor [48].

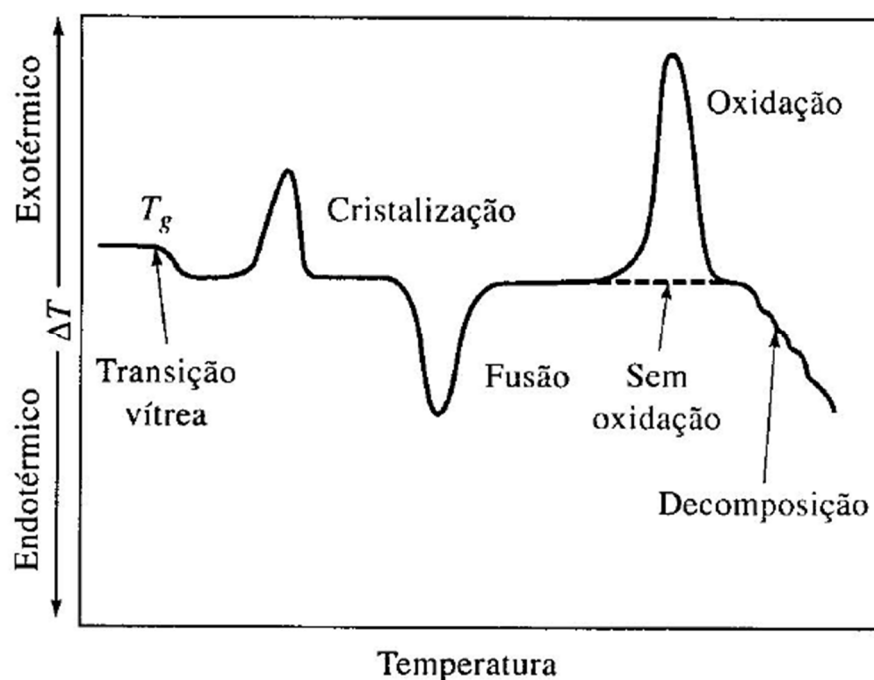
A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) é usada juntamente com o TGA a fim de obter informações monitorando o fluxo de calor em função da temperatura, mesmo ocorrendo ou não variação de massa (devido a utilização de dois sensores é conveniente utilizar o termo diferencial, sendo um a referência: o sinal obtido depende da diferença de resposta entre os dois), capaz de quantificar a energia envolvida nas reações ou nas transições [48]. A Figura 5 mostra o esquema ilustrativo de um sistema para medida de DSC. A amostra a ser medida é colocada junto a um material de referência cujas transições termodinâmicas são conhecidas. Amostra e referência são aquecidas à mesma taxa, de forma que variações observadas em relação às transições do material de referência são medidas por um sensor de fluxo de calor. As variações representam calor absorvido ou liberado pela amostra durante o aquecimento [49].

Figura 5 - Esquema ilustrativo de um sistema de medida de DSC. Figura adaptada da referência [49].



As principais transições térmicas são caracterizadas por: transição vítrea, cristalização e fusão. A transição vítrea (T_g) se refere à transição do estado vítreo para o estado borrachoso. Em seguida, a cristalização (T_c) que indica a transição do estado borrachoso para o cristalino. Por fim, a fusão (T_f) que representa a transição do estado cristalino para o líquido [50]. A Figura 6 apresenta um exemplo de uma curva de DSC típica mostrando as principais transições termodinâmicas que podem ser observadas em polímeros [51]. Muitas características importantes dos polímeros podem ser analisadas através das temperaturas de transição, dentre elas o grau de cristalinidade, composição, concentração de impurezas e miscibilidade em blends poliméricas [52].

Figura 6 - Curva de DSC típica, mostrando as principais transições termodinâmicas observadas em polímeros. Adaptada da referência [50].

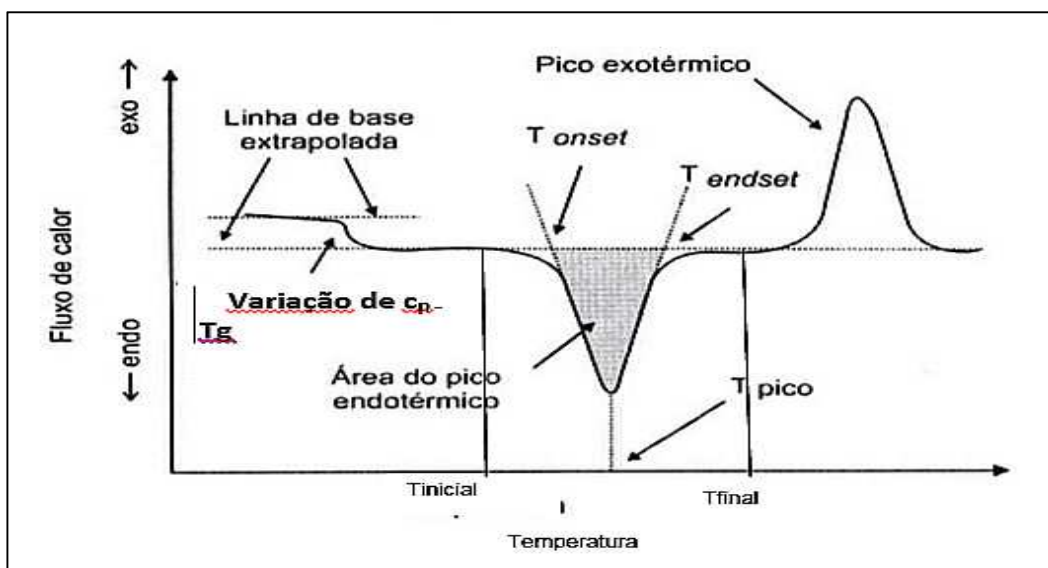


É possível classificar, basicamente, em transições de primeira e de segunda ordem os eventos térmicos que resultam em alterações em curvas de DSC. Observe-se o surgimento de picos nas curvas de DSC que estão relacionados à variação de entalpia (reações exo/endotérmicas). Estas são classificadas como transições de primeira ordem. Fenômenos como: perda de massa da amostra (vaporização de aditivos, água ou produtos voláteis de reação ou decomposição), reações de redução

ou fusão são exemplos típicos de fenômenos endotérmicos que podem ocorrer em materiais poliméricos. Para os fenômenos exotérmicos que podem ser observados em polímeros pode-se citar: oxidação, degradação oxidativa, reações de cura e cristalização e também as reações de polimerização. Quando há uma variação da capacidade calorífica as transições de segunda ordem podem ser caracterizadas e neste caso não temos variação de entalpia. Assim, para as transições de segunda ordem, não ocorrem o surgimento de picos definidos nas curvas de DSC, apresentando-se apenas como um deslocamento da linha base em forma de “S”. A transição vítrea é um exemplo típico deste fenômeno [47].

A variação de entalpia ($\Delta H > 0$) para os eventos endotérmicos é adotada como convenção termodinâmica no DSC de compensação de potência. Assim, os picos gerados na curva DSC são ascendentes para os eventos endotérmicos e descendentes para os exotérmicos. No DTA e no DSC fluxo de calor, em geral a diferença ($T_a - T_r$) serve de base para o cálculo do calor absorvido ou liberado pela amostra, e o resultado será negativo ($\Delta T < 0$) para os eventos endotérmicos, e positivo ($\Delta T > 0$) para os exotérmicos (exatamente o inverso do DSC de compensação de potência). Por essa razão, para evitar confusões de interpretação, aconselha-se sempre representar nas curvas o sentido do fluxo de calor, ou seja, uma seta acompanhada do termo *exo* ou *endo*. A Figura 7 mostra a representação de uma curva de DSC de fluxo de calor, em função da temperatura. A mesma curva obtida num DSC de compensação de potência teria a imagem verticalmente oposta, com variação de C_p e pico endotérmico no sentido ascendente (positivo), e o pico exotérmico no sentido descendente (negativo) [47] como foi mostrado no exemplo da Figura 6.

Figura 7 – Apresentação de uma curva DSC [47].



2.9.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

O MEV é um dos equipamentos mais versáteis disponíveis para o monitoramento e análise das características microestruturais de materiais no estado sólido. O principal motivo de sua grande utilidade é a alta resolução que se consegue obter quando as amostras são observadas. Outra característica relevante da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a forma tridimensional que as imagens das amostras aparecem, resultado este, devido à grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois assim conseguimos fazer com que a imagem eletrônica complementa a informação fornecida pela imagem óptica [53].

O princípio de funcionamento básico desta técnica consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50kV [53].

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS, destacam-se os perfis e mapas químicos. O perfil químico determina a variação da composição ao longo de uma linha pré-estabelecida e o mapa químico quantifica a composição de uma área exposta ao feixe de elétrons [53].

2.9.5 Ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP)

O potencial assumido pelo metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica é designado como potencial de corrosão. Esse potencial é dado pela interseção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente realizar a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial em circuito aberto [54].

O valor do potencial em corrosão, em muitos casos, é de grande interesse e por isso deve-se acompanhá-lo ao longo do tempo através da elaboração de registros contínuos principalmente nos estágios iniciais do ensaio [54].

A maioria dos metais, principalmente os que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície, que se dissolve, quando um desses metais é imerso numa solução corrosiva. Esta etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. Inicialmente, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido [54].

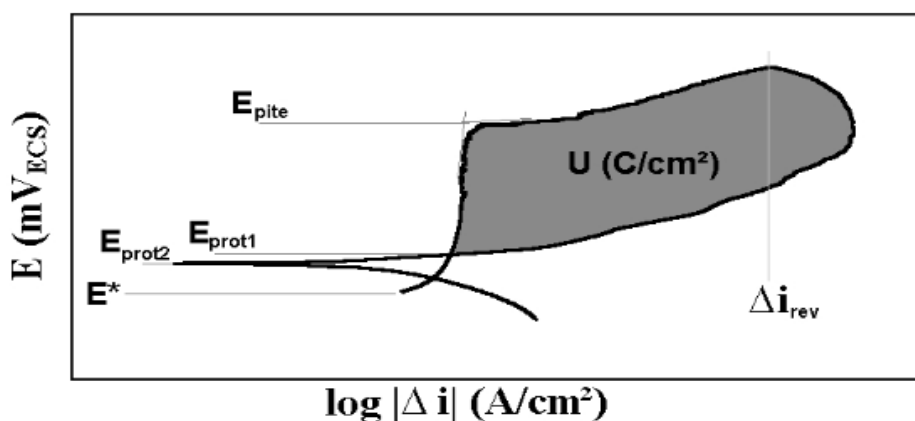
O fenômeno de precipitação (formação de película passiva) pode ocorrer na superfície dos metais principalmente quando estes se encontram submetidos a alguns meios específicos. O potencial de corrosão deste metal cresce consideravelmente e isso só é possível após um tempo de imersão no meio [55].

2.9.6 Curvas de polarização cíclica (CPC)

O ensaio de curva de polarização cíclica, em geral, é empregado com o objetivo de verificar a susceptibilidade de um metal à oxidação. As técnicas de polarização anódica e catódica quando executadas de forma cíclica são denominadas de ensaios de polarização cíclica. Em um dado sistema metal-solução, pode-se verificar a tendência que este material tem de sofrer corrosão localizada utilizando-se essa técnica. Este teste é bastante rápido e fornece informações sobre os fenômenos de corrosão bem como suas características. Quando observamos um grande aumento de densidade de corrente em uma curva de polarização é porque ocorreu a geração de pite e o potencial eletroquímico neste ponto é chamado de potencial de pite (E_{pite}). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão [56].

Quando se estuda a corrosão por pite ou também conhecida por corrosão localizada, utilizam-se soluções geralmente contendo íons de cloreto para estabelecer as curvas de polarização cíclica. A varredura de potencial, geralmente se inicia pelo potencial de corrosão até chegar a um potencial em que uma dada densidade de corrente é atingida e a partir deste ponto a varredura de potencial é realizada no sentido contrário, na mesma velocidade de varredura de potencial. Uma curva típica de polarização cíclica está representada na Figura 8.

Figura 8 - Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão; E_{prot1} e E_{prot2} : potencial de proteção; E_{pite} : potencial de pite; Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão.



A resistência do material a formação de pites de corrosão é indicada pelo potencial de pite E_{pite} , e pode ser visto na Figura 8; observa-se um aumento rápido da densidade de corrente o que significa que os pites iniciaram e começaram a crescer. Alcançada à densidade de corrente de reversão Δi_{rev} (que, quanto maior, pode indicar um aumento no número de pites formados ou ainda um maior alargamento ou penetração do pite) o potencial de varredura é revertido direcionando para potenciais catódicos. O potencial de proteção denominado por E_{prot1} pode ser caracterizado no momento em que a curva descendente cruza a curva original, e tem-se este nome pois abaixo de E_{prot1} não existe a possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune à ocorrência de pites. Alguns autores, como por exemplo Stichel, W. [57], descrevem ainda como potencial de proteção o potencial abaixo de E_{prot1} onde ocorre a reversão de corrente para valores catódicos, chamado de E_{prot2} , e onde também não existir possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração (o material é imune à ocorrência de pites).

A repassivação dos pites formados pode ocorrer entre a reversão de varredura de potencial e E_{prot1} : assim, pode-se definir o trabalho elétrico (U) necessário para repassivação do pite formado como sendo a área destacada na Figura 8 e, portanto, para o impedimento de seu crescimento. Pode-se concluir, portanto que quanto maior o trabalho elétrico, menor a resistência do material à propagação dos pites formados [58].

2.9.7 Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Conforme Rammelt, U. e Reinhard, G. [59], a técnica de EIE é baseada na aplicação de uma perturbação de pequena amplitude em uma ampla faixa de frequência a um sistema em estado estacionário e a subsequente análise do relaxamento do sistema eletroquímico, no retorno ao seu estado estacionário.

Segundo [54] num circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a Eq. (1):

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (1)$$

Onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). A velocidade angular ω é expressa em radianos.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá por sua vez conforme a Eq. (2):

$$I(t) = B \sin(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

Onde φ é a defasagem de corrente com relação ao potencial e ω é conhecida como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser representada ainda, por uma expressão semelhante à lei de Ohm, conforme a Eq.(3):

$$E(t) = Z I(t) \quad (3)$$

Onde Z é chamada de impedância.

Usando a identidade matemática $\exp(j\varphi) = \cos\varphi + j\sin\varphi$ onde j é o número complexo, isto é $j^2 = -1$ é possível exprimir a impedância por meio das relações:

$$Z(j\omega) = |Z| e^{j\varphi} \quad (4)$$

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (5)$$

Nas quais $|Z|$, Z' e Z'' , representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z .

As relações entre estas equações, segundo [59], podem ser expressas respectivamente pelas Eq.(6), Eq.(7), Eq.(8) e ainda conforme [54], pela Eq.(9):

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (jZ'')^2} \quad (6)$$

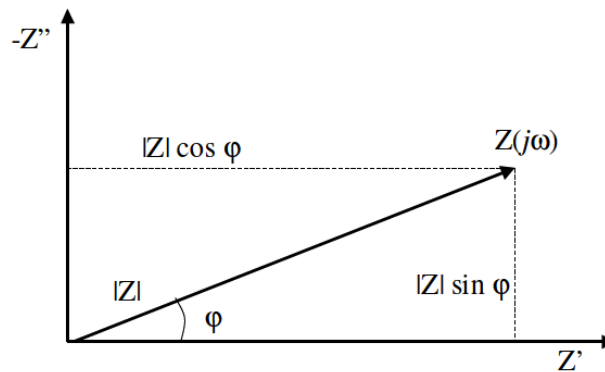
$$Z' = |Z| \cos\varphi \quad (7)$$

$$Z'' = |Z| \sin\varphi \quad (8)$$

$$\varphi = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad (9)$$

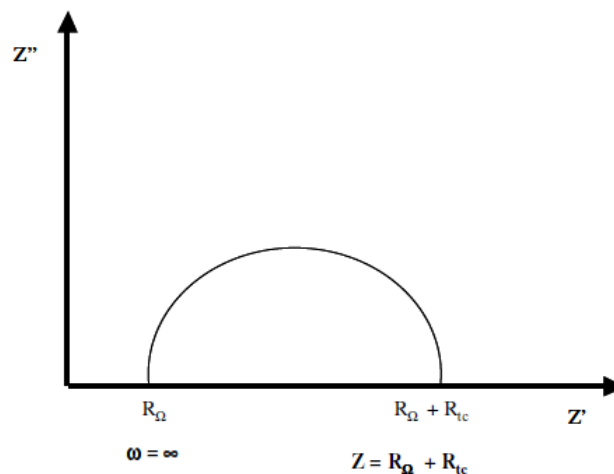
A representação cartesiana da impedância pode ser vista na Figura 9, onde $Z(j\omega)$ pode ser plotado em um plano complexo em uma única frequência.

Figura 9 - Representação cartesiana da impedância como uma grandeza complexa. Fonte: Rammelt; Reinhard (1992) [59].



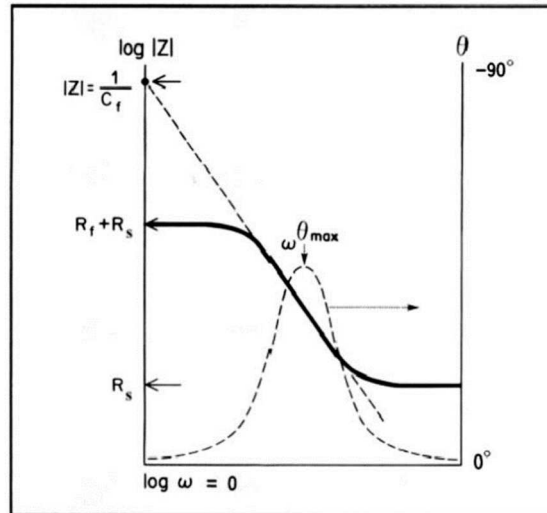
Gráficos de $Z(j\omega)$ medidos em diferentes frequências são chamados de diagramas de Nyquist (Figura 10), diagramas complexos de impedância ou espectros de impedância.

Figura 10 - Representação genérica de um Diagrama de Nyquist R_{Ω} = resistência do eletrólito; R_{tc} = resistência à transferência de carga Fonte: Rammelt; Reinhard (1992) [59].



A segunda representação é chamada diagrama de Bode, que mostra o logaritmo do módulo de impedância $\log |Z|$ e a mudança de fase φ , como uma função do logaritmo da frequência representado, pela Figura 11.

Figura 11 - Representação genérica de um Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples $R_{\Omega} = R_s$ = resistência do eletrólito; $R_{tc} = R_f$ = resistência à transferência de carga Fonte: Rammelt; Reinhard (1992) [59].



A análise da impedância é conduzida dentro de uma ampla faixa de frequências de maneira a determinar as propriedades e o mecanismo de degradação do filme.

Como mencionado, a técnica de impedância consiste basicamente em perturbar um sistema e com isso obter a impedância resultante para diferentes frequências; assim a perturbação é feita com E (a uma dada frequência) e a resposta é em I . Sendo Z a relação entre os dois, temos para cada frequência f (lembrando que $\omega = 2\pi f$) a impedância total Z (Z' , Z'' , ϕ).

2.9.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A corrosão de metais revestidos com polímero envolve formação de defeitos, penetração de agentes corrosivos, perda de adesão e ataque ao metal. Métodos elétricos e eletroanalíticos têm sido usados há algum tempo para detectar e avaliar a degradação precoce de revestimentos em aço. Existe uma excelente revisão bibliográfica sobre este assunto [60]. O trabalho inicial envolveu a medição de uma resistência de corrente contínua (DC) [61], ou medição da capacitância equivalente de um revestimento em uma única frequência usando um método de ponte [62] [63]. Um estudo utilizou a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) avaliou o desvio precoce de revestimentos orgânicos de seu comportamento capacitivo inicial

[64]. Como a técnica de EIE é mais adequada para interfaces de alta impedância, a mesma é bastante aplicada para avaliar o desvio do comportamento puramente capacitivo de revestimentos orgânicos em aço [65].

A técnica de impedância eletroquímica consiste na imposição de pequenas perturbações de tensão de corrente alternada com diferentes valores de frequências no sistema. A aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita por meio de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada por um microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho pelo potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência, que encaminha os dados ao microcomputador para processamento e trabalho através do potenciostato [66].

Esta perturbação senoidal no sistema provoca um potencial que, de acordo com a lei de Ohm, acarreta a impedância. A impedância é a medida da capacidade que um circuito elétrico tem de resistir à passagem de corrente elétrica, assim como a sua resistência [66].

A impedância eletroquímica é largamente utilizada no estudo e compreensão da corrosão de materiais, na avaliação de inibidores de corrosão, na avaliação de revestimentos orgânicos e inorgânicos, entre outros. O propósito final da caracterização da EIE é obter informações sobre as propriedades protetoras do revestimento, tais como a presença de defeitos, reatividade com a interface, aderência ou propriedades de barreira contra a água. O conhecimento destes parâmetros, portanto, é muito útil na previsão do comportamento anticorrosivo do filme formado [66]. Ela fornece uma visão detalhada das características elétricas da interface eletrodo/ solução eletrolítica.

3 JUSTIFICATIVA

É de fundamental importância avaliar a qualidade e durabilidade dos revestimentos a base de tintas nos materiais metálicos aplicados na indústria naval, visto que, o papel desempenhado por estes revestimentos protetores gera um aumento significativo na vida útil destes materiais, que representa uma grande economia para o setor.

O departamento de pintura/jateamento de um estaleiro é considerado o departamento mais custoso para uma empresa, devido a qualificação de profissionais especializados (inspetores qualificados), custo com equipamentos e também o elevado custo com matérias primas (tintas, resinas, etc) e mesmo que o revestimento de materiais metálicos seja uma estratégia interessante para prevenir a corrosão desse material, existem inúmeros problemas de corrosão encontrados em equipamentos, vasos de pressão e estruturas metálicas em navios. Tais problemas podem ser explicados pela inadequação da tinta para o meio empregado, a preparação incorreta dos componentes e a aplicação da camada protetora inferior à demandada (espessura da película de tinta aplicada abaixo da mínima exigida pelo projeto).

Nesse âmbito, os fatores que motivam a execução deste trabalho foram estudar os processos de corrosão de materiais metálicos revestidos com materiais poliméricos de forma a entender tais processos e poder avaliar a qualidade de um revestimento quanto ao retardamento de reações de corrosão resultando em um aumento na vida útil dos materiais e equipamentos.

3.1 Inovação

- Estudos eletroquímicos com o aço carbono tipo ABS – AH36 com aplicação na indústria naval;
- Estudos simulando as aplicações feitas na indústria naval, considerando a aplicação de 3 camadas sequenciais de tintas (epóxi, epóxi, poliuretano) sobre a superfície do aço ABS – AH36;
- Estudos de EIE após longo tempo de exposição para os revestimentos aplicados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras para realização deste trabalho foram fornecidas por uma empresa localizada em Angra dos Reis, Rio de Janeiro sob a forma de chapas de 30x30x10mm, jateadas e com as camadas de tintas aplicadas. Foram fornecidas também amostras de tintas e seus agentes de cura separados, em frascos coletores de 50mL cada.

4.1 Material

O material metálico empregado nesse estudo consistiu de aço carbono de grau AH 36 especificado pela norma ASTM A131 e classificado pela entidade ABS cuja composição química é mostrada na Tabela 2 conforme certificado de matéria prima do fornecedor siderúrgico, em que Si significa silício, C (carbono), Cu (cobre), Mn (manganês), P (fósforo), Cr (Crômio), Al (alumínio), Nb (Nióbio) e Mo (molibdênio).

Tabela 2. Composição química dos principais elementos presente no aço carbono ABS-AH36, excluindo o elemento ferro (Fe). Fonte: Usiminas

Composição - Porcentagem em peso								
Si	C	Cu	Mn	P	Cr	Al	Nb	Mo
0,2	0,16	0,01	1,47	0,016	0,02	0,03	0,03	0,01

As tintas empregadas contendo como componente A (bisfenol-A-epicloridrina, Hempadur Mastic, código 45889, tinta 1 na cor vermelha e tinta 2 na cor cinza) e componente B (trietilenotetramina, Hempel's código 5880) foram empregados no preparo das tintas usadas nas camadas 1 (primer) e 2 (segunda demão). A tinta contendo o componente A (espécie química com grupos hidroxilados, Hempthane HS, código 7036, componente A, tinta 3, cor cinza) e componente B (contendo homopolímero de hexametileno-1,6-diisocianato, Hempel's, código 97050) foram empregados no preparo da tinta 3 (terceira demão).

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo da superfície do metal e caracterização

As chapas cortadas nas dimensões 30x30x10mm foram limpas e descontaminadas de forma a retirar resíduos de materiais tais como água, óleo e poeira utilizando panos secos e ar comprimido. Posteriormente, a superfície do substrato metálico passou por um processo de jateamento abrasivo onde se utilizou granalhas de aços angulares e esféricas que foram impelidas por meio de ar comprimido gerando assim um perfil de rugosidade do tipo Sa 2 ½, conforme ISO 8501-1, que é definido como sendo o jateamento abrasivo ao metal quase branco: quando vista a olho nu, a superfície deve estar isenta de carepa de laminação, ferrugem e material estranho de maneira tão perfeita que seus vestígios apareçam somente como manchas tênues ou estrias, conforme padrão de rugosidade de superfície mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Padrão fotográfico do grau de preparação da superfície, Fonte: Norma ISO 8501 Fev. 2011[67].



Medidas de rugosidade foram realizadas com um relógio comparador analógico Elcometer, com escala de 0,002mm, fazendo a medição em 3 pontos distintos da amostra.

4.2.2 Aplicação das tintas

As tintas foram aplicadas sobre a superfície do metal em três camadas de acordo com as informações apresentadas na Tabela 3, sendo que para a aplicação da primeira

camada foi utilizada uma pistola de ar comprimido, as demais foram empregadas rolo e trincha manual e uma amostra foi mantida sem recobrimento de superfície para ser usada como controle. As tintas foram misturadas na proporção de 3:1, ou seja, 3 volumes de tinta contendo resina epóxi (componente 1, primeira e segunda camada Tabela 3) e 1 volume de agente de cura (componente 2, primeira e segunda camada, Tabela 3), na sequência de camadas 1 a 3. Foram preparadas três amostras, sendo que na primeira aplicou-se apenas a primeira camada, na segunda aplicou-se a primeira e a segunda camada de tinta e a terceira, aplicou-se as três camadas. O intervalo de cura entre a aplicação de uma camada de tinta e outra foi de aproximadamente 24h. Essas amostras de dimensões 30x30x10mm revestidas foram empregadas nos estudos de EIE.

Tabela 3. Composição e materiais aplicados.

	Componente 1	Componente 2
Primeira camada (Tinta 1)	Tinta HEMPADUR MASTIC, código 45889, contendo resina epóxi (Bisfenol A- epicloridrina), dentre outros componentes).	Agente de cura HEMPEL'S código 5880, contendo trietilenotetramina, dentre outros componentes.
Segunda camada (Tinta 2)	Tinta HEMPADUR MASTIC, código 45889, contendo resina epóxi (Bisfenol A- epicloridrina), dentre outros componentes.	Agente de cura HEMPEL'S, código 5880, contendo trietilenotetramina, dentre outros componentes.
Terceira camada (Tinta 3)	Tinta HEMPATHANE HS, código 7036, possivelmente contendo compostos hidroxilados.	Agente de cura HEMPEL'S, código 97050, contendo homopolímero de hexametileno-1,6-diisocianato.

Da mesma forma, na sequência, as tintas foram aplicadas sobre uma superfície de vidro para futura remoção e análises da tinta separadamente do substrato metálico, sendo que foram preparados três filmes poliméricos, um contendo apenas a primeira camada, um segundo contendo apenas a segunda camada e o terceiro, contendo apenas a terceira camada de tinta. Após a secagem da tinta, as dimensões das camadas de tintas foram avaliadas, com a utilização de um micrômetro. Esses filmes após a cura foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. Amostras de diâmetro 5 mm foram cortadas e adicionadas a

uma solução aquosa de NaCl a 3,5% e permaneceram por 6 meses. Algumas foram armazenadas em dessecador sem contato com água e NaCl. Essas amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura.

4.2.3 Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes poliméricos

Para as análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizado um Paragon 1000 Perkin-Elmer Spectrum (Perkin-Elmer Life and Analytical Science, Inc., Waltham, MA, EUA) fornecido pela Empresa Instrumentação – São Carlos, com variação do comprimento de onda de 4000 – 400 cm^{-1} . Ambos os componentes A e B em filmes de KBr e a mistura dos componentes após 24h de cura foram analisados em modo de reflectância total atenuada (ATR). Os filmes poliméricos e as pastilhas de KBr foram colocados diretamente no equipamento e analisados no modo de transmitância, resultando em um gráfico de % de transmitância em função do número de onda. Foram realizadas medidas dos filmes formados com a tinta da primeira camada, segunda e terceira camadas separadamente.

4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As decomposições térmicas das tintas foram analisadas de forma que as amostras foram coletadas em 3 diferentes tipos: em forma de filme de tinta pura (amostras 5mm de diâmetro sem contato de água e sal ou com contato com água e sal ambas após 1 ano); amostra em forma de pó retirada da amostra de 30x30x10mm após ensaio eletroquímico de 11 meses (em contato com água e sal).

Esses ensaios foram conduzidos em um aparelho de SDT TA Instruments, modelo Q600, empregando uma rampa de aquecimento de 25°C a 700°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio. Para as análises termogravimétricas foi utilizado uma massa de aproximadamente 12 mg de amostra e as mesmas foram enxaguadas em água destilada e secas com papel antes da análise.

4.2.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As transições térmicas do filme polimérico foram analisadas com calorimetria diferencial de varredura empregando-se o analisador DSC Q600, TA Instruments, Inc., EUA, atmosfera dinâmica de nitrogênio ($50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). As análises foram feitas desde a temperatura ambiente até aproximadamente $700 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, a uma velocidade de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Esse equipamento, assim como o TGA, está disponível no Laboratório de Multiusuário de Caracterização Macroscópica de Fluidos e Sistemas Multifásicos da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – EEIMVR - UFF. As amostras também foram coletadas em 3 diferentes tipos: em forma de filme de tinta pura (amostras 5mm de diâmetro sem contato de água e sal ou com contato com água e sal ambas após 1 ano); amostra em forma de pó retirada da amostra de 30x30x10mm após ensaio eletroquímico de 1 ano (em contato com água e sal).

4.2.6 Análise EDS

Para avaliação da presença de elementos químicos após contato de 1 ano da amostra com a solução salina aquosa de NaCl 3,5%, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na qual o material foi metalizado em um metalizador da marca Emitech, modelo k550x com corrente de 50mA por 180s. Foi utilizado o modo de Elétrons secundários com um detector da marca Jeol JSM-5800LV e uma voltagem de 12 a 20 kV com auxílio de um Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersa (EDS). As imagens foram obtidas pelo programa ZEISS. Todas as amostras foram coletadas em forma de pó conforme mostrado na Figura 13. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – EEIMVR - UFF.

Figura 13 - Amostras de tintas em forma de pó coletadas após ensaios eletroquímicos.

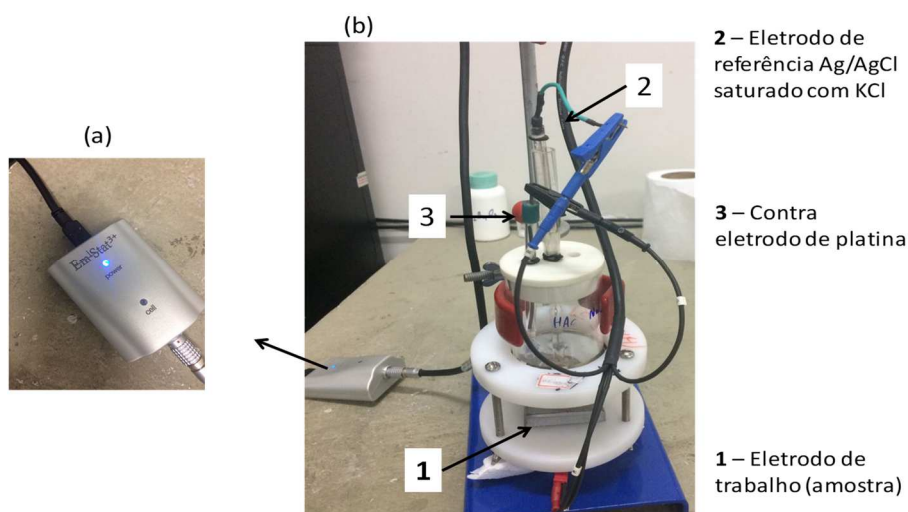
Fonte: própria (2019).



4.2.7 Ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP)

Para determinação do potencial em circuito aberto (OCP) foi utilizado o potenciostato Palm Sens modelo EmStat 3 (Figura 14a), do departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da UFF/ Volta Redonda, e célula eletroquímica do tipo Tait composta do eletrodo de trabalho (amostra do material estudado), um eletrodo de referência de Ag| AgCl saturado com KCl ligado à solução através de um capilar de Luggin e um contra eletrodo de platina (Figura 14b). O potenciostato foi conectado a um microcomputador que capta os dados do ensaio através do software "PS Trace 4.4".

Figura 14 - Aparato experimental e célula Eletroquímica usada no estudo.



Os ensaios para determinação do OCP foram realizados a temperatura ambiente, utilizando como eletrólito solução de NaCl 3,5% m/m preparada com reagente com grau analítico e água deionizada, que foi inserida na célula eletroquímica de modo que o eletrodo de referência e o contra eletrodo, inseridos na parte superior da célula eletroquímica, pudessem permanecer em contato com a solução. O eletrodo de trabalho, acoplado na parte inferior da célula eletroquímica, permaneceu em contato com o eletrólito em uma área de 1 cm², delimitada pelo o'ring da célula.

No estudo foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto durante aproximadamente 20 minutos, sendo que a cada segundo o software registrava a medida. Este ensaio foi realizado para a amostra do aço ABS-AH36 não revestido.

4.2.8 Curva de polarização cíclica

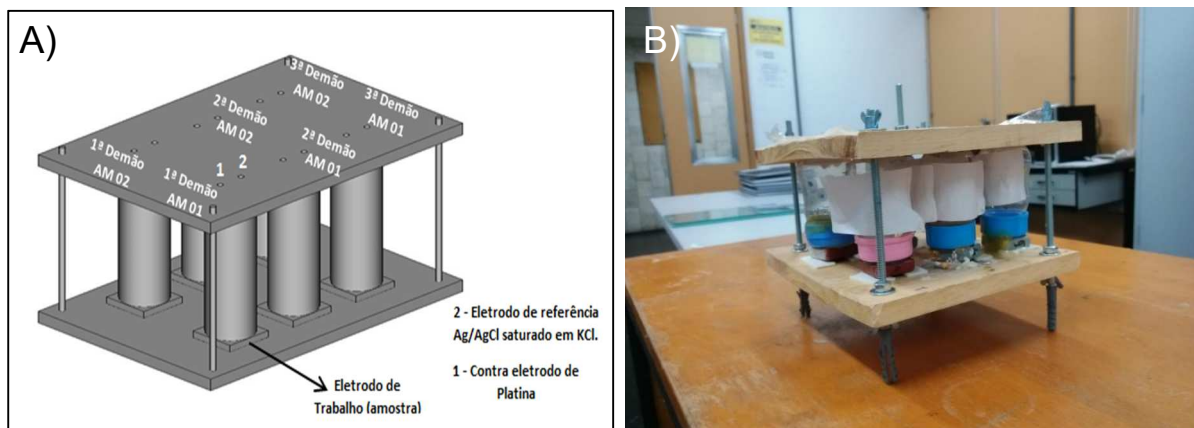
Para realização da curva de polarização cíclica foram mantidas as condições dos ensaios de potencial de circuito aberto de cada amostra, mudando-se somente a técnica para voltametria cíclica.

Realizou-se a varredura do potencial anódico com uma taxa de varredura de (1mV/s). Este ensaio foi realizado para a amostra do aço ABS-AH36 não revestido.

4.2.9 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em potenciostato da Solartron Analytical com potencial alternado (Eac) de 10 mV e potencial contínuo (Edc) igual ao potencial em circuito aberto e então, foi realizada uma varredura de frequência na faixa de 100 kHz a 0,4 kHz registrando 10 pontos por frequência. Foi construído um modelo típico para a realização dos ensaios de EIE conforme mostra a Figura 15. Este ensaio foi realizado para a amostra do aço ABS-AH36 revestido com 1 camada de tinta, duas camadas de tintas e três camadas de tintas.

Figura 15 - Esquema típico da célula eletroquímica utilizada no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A) modelo e B) real.



5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

Para a realização deste trabalho, amostras de aço ABS-AH36 sofreram jateamento abrasivo previamente a aplicação das camadas de tintas sobre a superfície do metal e medidas de rugosidade após o jateamento abrasivo foram realizadas para caracterização do material de partida, bem como, medidas eletroquímicas de OCP e polarização cíclica. Nestas mesmas amostras, após a aplicação das camadas de tintas foram medidas as espessuras das películas dos revestimentos aplicados antes das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Posteriormente os filmes poliméricos removidos dos substratos foram caracterizados por DSC, TGA e MEV/EDS.

Cada camada de tinta foi aplicada separadamente em um substrato de vidro e resultou em um filme polimérico que pode ser caracterizado separadamente por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier obtendo-se espectros característicos de suas composições químicas, bem como, análises de DSC e TGA, do filme exposto ou não a solução aquosa salina de NaCl.

Desta forma, o trabalho será apresentado inicialmente com a caracterização do substrato metálico e aplicação das tintas no mesmo, produção e caracterização dos filmes fora do substrato metálico e medidas eletroquímicas dos substratos revestidos.

5.1.1 Caracterização da superfície metálica do aço ABS-AH36

Após o tratamento de superfície, jateamento abrasivo, foram realizadas as medidas de rugosidade da superfície. Os valores obtidos e a média podem ser observados na Tabela 4. O valor mediano de 73 μm é tipicamente encontrado após o jateamento nessas condições.

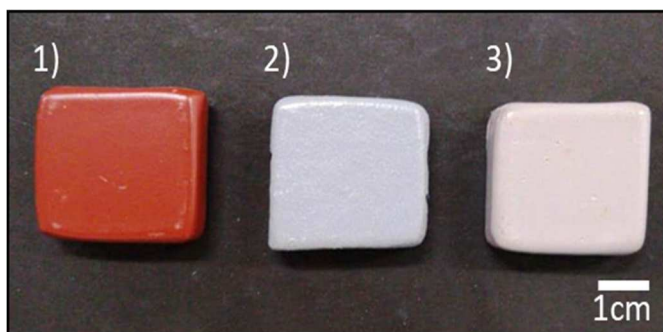
Tabela 4. Dados de rugosidade da superfície do substrato metálico.

	Medida 1 (μm)	Medida 2 (μm)	Medida 3 (μm)	Média (μm)	Desvio padrão (μm)
ABS-AH36	64	72	82	73	9

5.1.2 Aplicação da tinta sobre o aço ABS-AH36, preparo do filme e caracterização do filme

Após a aplicação das tintas poliméricas nas superfícies das placas metálicas foram obtidas as amostras apresentadas na Figura 16. A primeira amostra foi revestida apenas com uma camada de tinta (Figura 16.1), a segunda amostra com duas camadas (Figura 16.2) e a terceira (Figura 16.3) com as três camadas, em que a composição de cada camada foi apresentada na Tabela 3. As medidas das espessuras das camadas foram realizadas utilizando-se um aparelho da marca Elcometer para medição de película seca com certificado de calibração emitido por laboratório credenciado na Rede Brasileira de Calibração (RBC).

Figura 16 – Amostras de aço ABS-AH36 revestidos com diferentes camadas poliméricas: 1) uma camada, 2) duas camadas e 3) três camadas.



As espessuras das películas formadas sobre os substratos após a cura estão apresentadas na Tabela 5. Como pode ser observado, as camadas de tinta aplicadas sobre o metal apresentaram valores crescentes para cada camada adicional adicionada. A primeira camada (amostra 1) apresentou espessura média de 163 μm . Já a segunda camada, aplicada sobre a amostra 2, apresentou espessura de 353 μm (espessura média total de 516 μm) e a terceira camada, amostra 3, apresentou espessura de 159 μm (espessura média total de 674 μm). Os maiores desvios padrão foram encontrados na segunda camada, de 58 μm , o que indica uma maior heterogeneidade da segunda camada.

Tabela 5. Espessura de película de tinta formada sobre o substrato metálico.

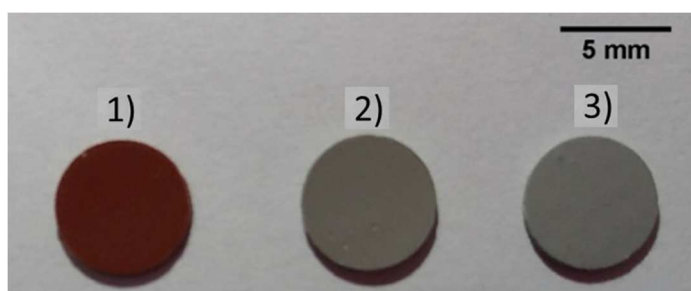
	Medida 1(μm)	Medida 2(μm)	Medida 3(μm)	Média (μm)	Desvio padrão (μm)
Amostra 1)	154	182	153	163	16
Amostra 2)	552	548	449	516	58
Amostra 3)	662	700	660	674	23

5.1.3 Obtenção e caracterização do filme

Os componentes A e B foram misturados na proporção em volume 3:1 para todas as tintas, e foram aplicados sob os substratos de vidro. A mistura filmogênica de espessura aproximada de 1,0 mm foi aplicada sobre uma superfície de vidro obtendo-se filmes com espessuras finais de aproximadamente 0,7 mm, após destaque posteriormente à cura de 24h.

Após a remoção do substrato e corte das circunferências de 5 mm de diâmetro foram obtidas as amostras apresentadas na Figura 17, em que 1) é a camada relativa a primeira demão; 2), a camada relativa a segunda demão e 3), a terceira demão.

Figura 17 - Filmes poliméricos aplicados sob superfície de vidro para remoção facilitada da camada polimérica e caracterização do filme isolado.

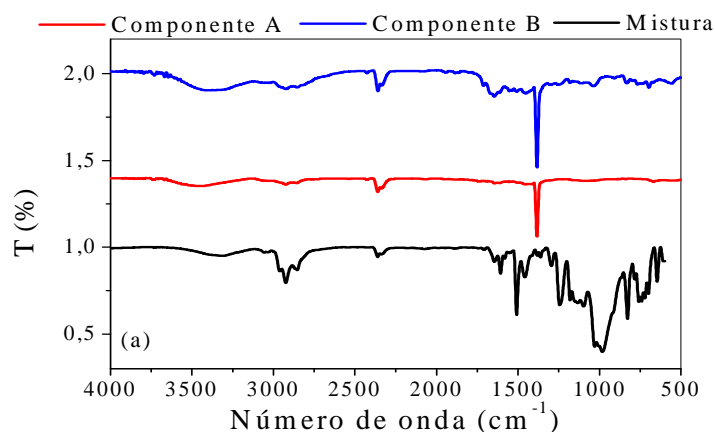


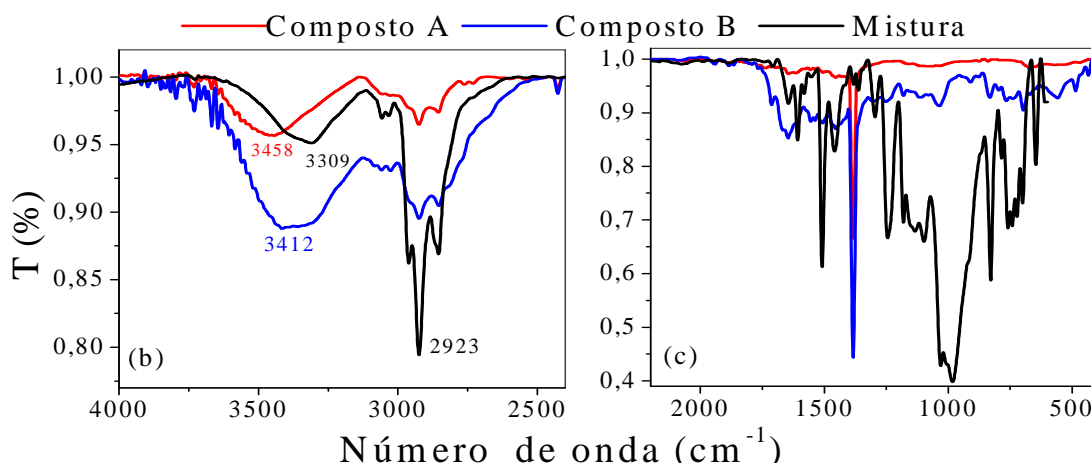
Os espectros no infravermelho, na região $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, estão representados na Figura 18. Os materiais foram colocados diretamente no equipamento e analisados no modo de reflectância total atenuada, e foram expressos em % de transmitância em função do número de onda. Foram realizadas medidas dos filmes de cada componente (A e B) e também da mistura (tinta).

A Fig. 18a apresenta os espectros de infravermelho dos compostos A, B e da mistura de ambos. Nota-se que após a mistura, ocorreu o aparecimento de bandas

entre 1500 e 400 cm^{-1} , inferindo de que de alguma forma os compostos A e B reagiram como esperado [68]. A Fig.18b e Fig. 18c apresentam regiões ampliadas do espectro. As bandas entre 3600 e 3000 cm^{-1} (Fig.18b) estão relacionadas à estiramentos vibracionais relacionados à ligações N-H comuns aos três espectros, sendo mais evidente no composto B pela maior quantidade de moléculas de NH_3 (Fig. 18b), o qual apresenta ainda bandas entre 1580–1480 cm^{-1} , 1480-1000 cm^{-1} relacionadas à estiramentos de amins secundárias e terciárias, respectivamente. Nota-se que há uma diminuição da intensidade das bandas e um deslocamento (Fig. 18b) na região de 3600 e 3000 cm^{-1} [69] na mistura em relação ao composto B, o que é justificado por parte dos grupos NH_2 reagirem com os grupos epóxis provenientes do composto A, cuja banda característica na região de 900 cm^{-1} [70] se deslocou para regiões próximas à 950 cm^{-1} (Fig. 18c). Bandas na região de 2900 e 2800 cm^{-1} referem-se aos estiramentos –C-H dos grupos – CH_2 e – CH_3 . A banda intensa em 1380 cm^{-1} resultante da ligação C-Cl do composto A não aparece no espectro da mistura, uma vez que o cloro é removido da estrutura da epiclorigrina quando esta reage com o Bisfenol-A [71].

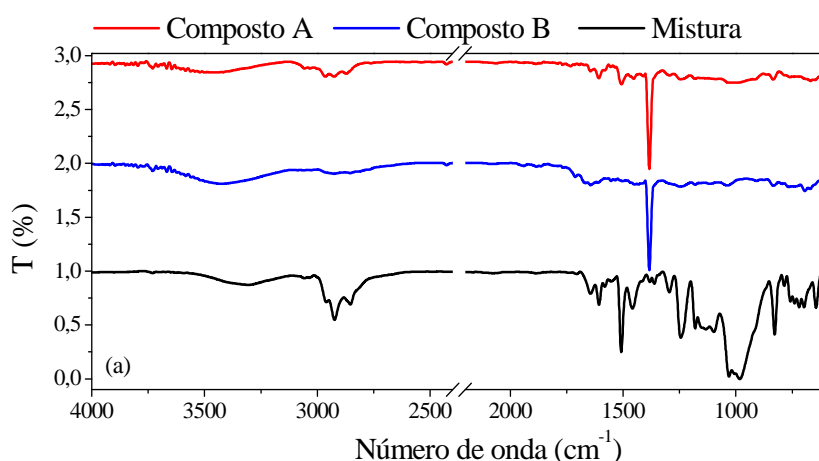
Figura 18 - (a) Espectro de infravermelho dos componentes A e B da mistura após a cura de 24h a temperatura ambiente; (b) região ampliada entre 4000 e 2000 cm^{-1} ; (c) região ampliada de 2200 e 400 cm^{-1} . Vermelho indica o composto A; preto o composto B; azul indica a mistura do composto A e B após 24h de cura.





O filme 2 (resultante da mistura do componente A com o B) foi produzido e analisado por espectroscopia no infravermelho no intuito de mimetizar a segunda camada de tinta e de investigar possíveis variações na composição do filme em comparação com o filme 1. A Fig. 19 apresenta o espectro do composto A, composto B e da mistura de ambos, denominado de filme 2. Para esse caso, constata-se que não houve mudanças se comparados com os espectros da Fig. 18a, o que era esperado tendo em vista que não houve mudança nos componentes do filme.

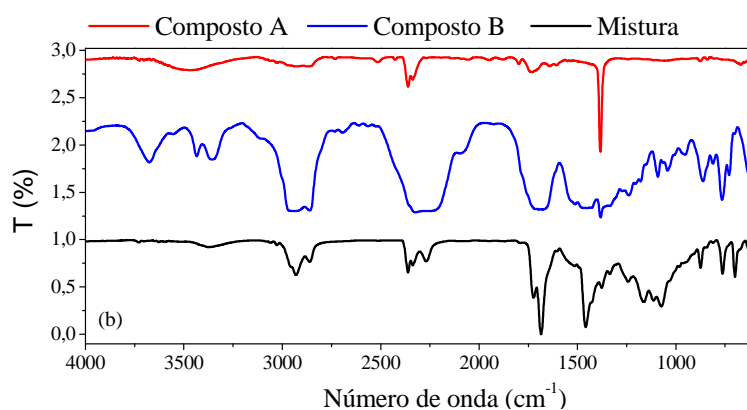
Figura 19 - Espectro de infravermelho dos componentes A, B e mistura para o filme 2.



A Fig. 20 apresenta o espectro referente aos componentes A e B e da mistura de ambos para a tinta da terceira demão ou filme 3. O componente A, hidroxilado, reage com o composto B, isocianato, produzindo o poliuretano [71]. Nesse caso, observam-se bandas características dos grupos funcionais C=O na região de 1735 cm^{-1} . Bandas relacionadas aos estiramentos simétricos e assimétricos de ligações CH com C=O

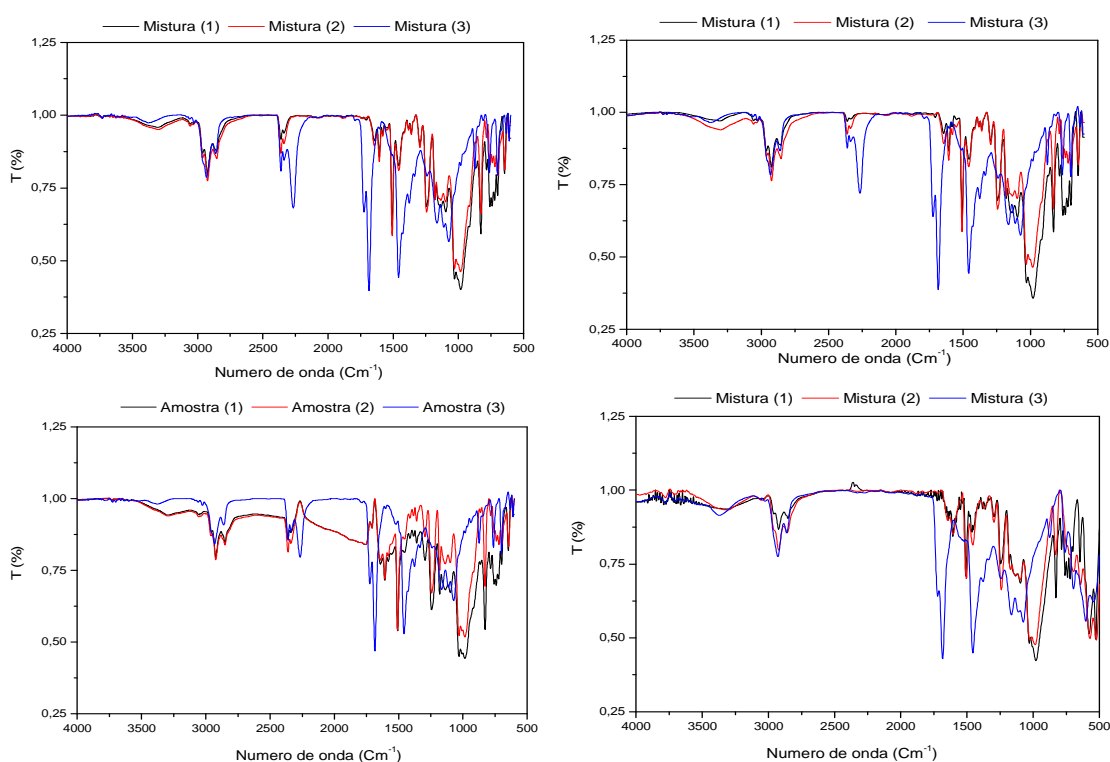
podem ser encontrados na região de 2760 cm^{-1} . A banda correlata ao grupo funcional NCO, do isocianato, na região de 2260 cm^{-1} tende a diminuir com a cura, contudo as bandas uretanas na região entre 1730 e 1450 cm^{-1} , proveniente dos estiramentos C=O e N-H, tende a aumentar a intensidade (Fig.20) [72].

Figura 20 - Espectro de infravermelho dos componentes A, B e mistura para o filme 3.



Os componentes A e B das amostras de tintas foram misturados formando filmes poliméricos denominados de misturas 1, 2 e 3. Na Fig. 21, apresentamos os espectros de infravermelho que foram produzidos após 4 horas, 21 horas e 168 horas de cura.

Figura 21 - Espectro de infravermelho das misturas (1), (2) e (3) após a) 4 horas de cura, b) 8 horas de cura, c) 21 horas de cura e d) 168 horas de cura.



Na Fig. 21a após a mistura dos componentes, observou-se o surgimento de bandas na região de 1000 cm^{-1} para as misturas 1 e 2 que são características das reações dos grupos NH_2 reagirem com os grupos epóxis provenientes do composto A. Observou-se que o comportamento das misturas 1 e 2 são praticamente idênticos, isto era esperado pois as duas possuem a mesma composição química. Para a mistura 3, verificou-se o aparecimento de uma banda na região de 1750 cm^{-1} característica dos grupos funcionais $\text{C}=\text{O}$. A Fig. 21b representa o espectro do infravermelho após 8 horas de curas das amostras. Não foi observada qualquer mudança no espectro quando comparado aos filmes produzidos após 4 horas de cura.

A Fig. 21c mostra o espectro das misturas após 21 horas de cura. Na mistura 3 observou-se nitidamente uma diminuição na intensidade da banda característica ao grupo funcional NCO, do isocianato na região de 2260 cm^{-1} . No espectro após um tempo de 168h de cura (Fig. 21d) observou-se o desaparecimento da banda característica ao grupo funcional NCO, do isocianato na região de 2260 cm^{-1} . Este desaparecimento se deve ao processo de cura conforme dito por Macedo e Protzek, 2013 [73].

5.1.4 Análise termogravimétrica para os filmes de tintas

Uma das mais importantes aplicações de TGA é a avaliação da estabilidade térmica de um material, bem como na identificação do grau de reticulação [28]. Como pode ser visto na Fig. 22a, b e c, respectivamente para os filmes de tintas 1 (primeira camada), 2 (segunda camada) e 3 (terceira camada) que foram armazenados sem contato com solução aquosa de NaCl e após 1 ano de preparo, a curva de TG analisada mostrou basicamente duas etapas de degradação.

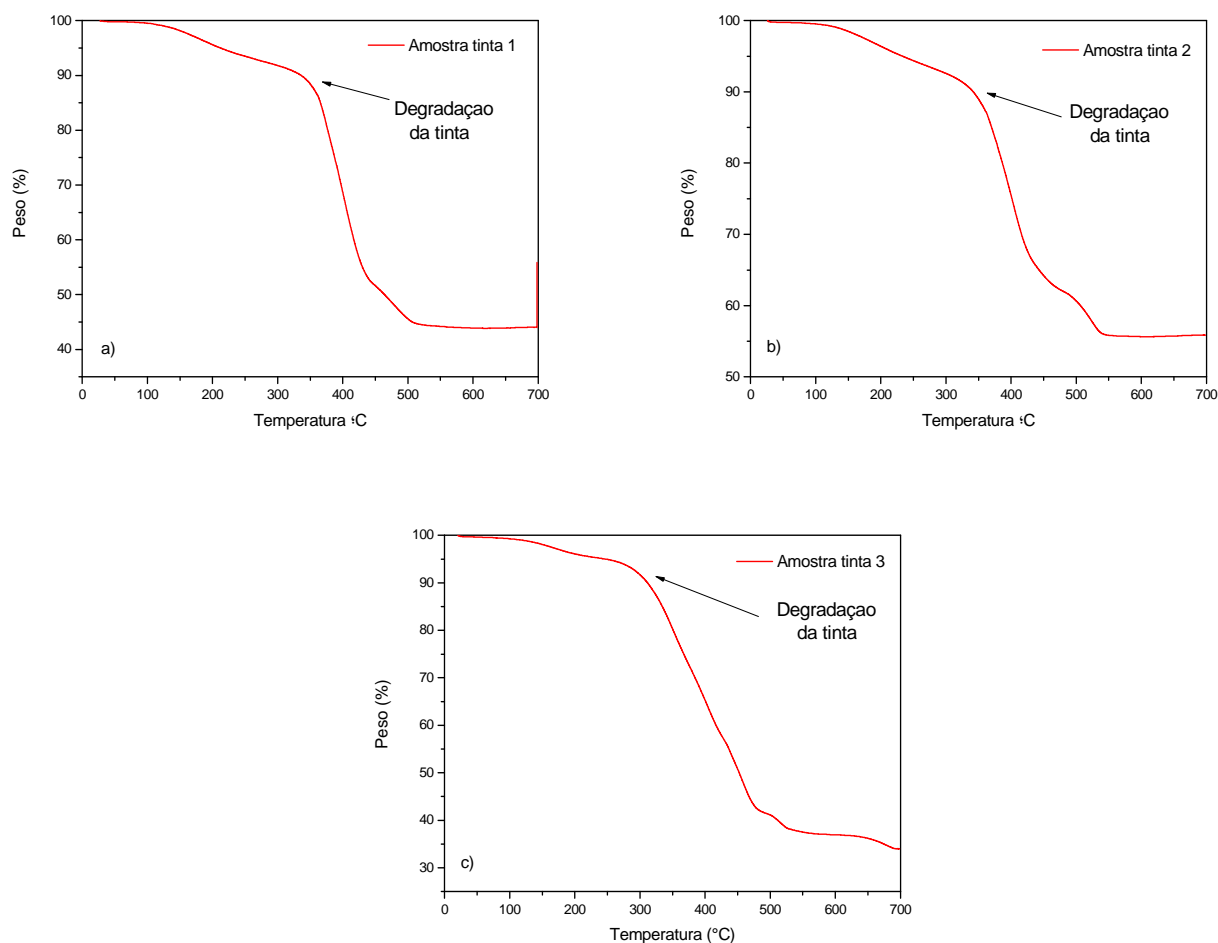
Para a primeira camada, observou-se uma discreta variação de massa na região inicial até a temperatura de 327°C , quando se inicia uma perda de massa entre $T_{\text{onset}}=350^\circ\text{C}$ e final $T_{\text{endset}}=510^\circ\text{C}$ na qual 45% da massa inicial é perdida.

Para a segunda camada, também foi observada uma discreta variação de massa na região inicial até a temperatura de 305°C , quando se inicia uma perda de massa entre $T_{\text{onset}}=327^\circ\text{C}$ e final $T_{\text{endset}}=545^\circ\text{C}$ na qual 35% da massa inicial é perdida.

Para a terceira camada, também foi observada uma discreta variação de massa na região inicial até a temperatura de 265°C , quando se inicia uma perda de massa entre $T_{\text{onset}}=265^\circ\text{C}$ e final $T_{\text{endset}}=555^\circ\text{C}$ na qual 60% da massa inicial é perdida.

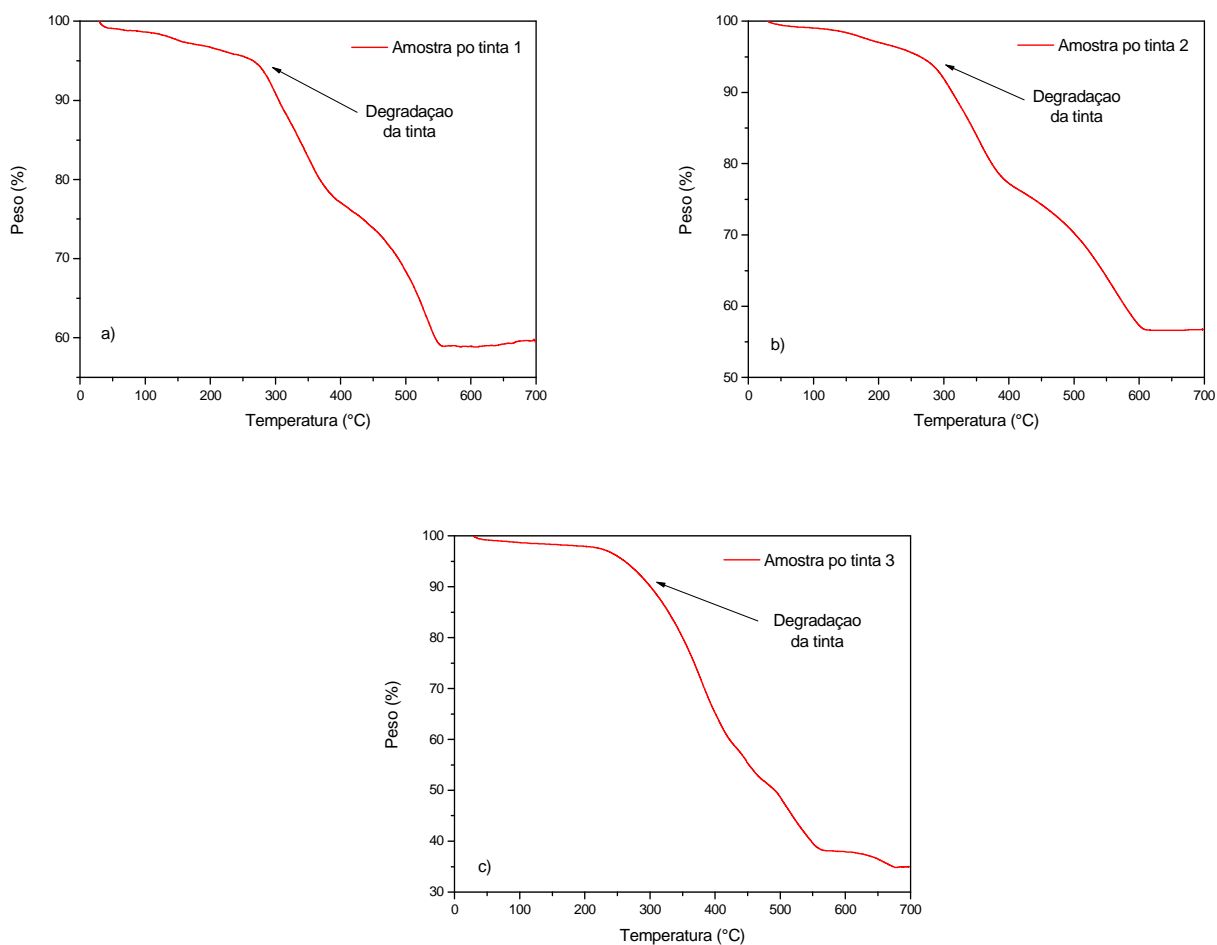
Para todas as amostras é possível verificar uma pequena perda de massa (3 – 10%) abaixo de 150°C, que pode ser associada a presença de moléculas de água adsorvidas nos materiais conforme sugerido por Amaral e colaboradores, (2001) [18]. Zhou e Lucas, (1999) mostraram que moléculas de água podem se ligar através de ponte de hidrogênio em resinas epóxi [74]. Kersting e colaboradores (2016) também observaram uma perda de 6 – 8% nessa região e observaram uma perda de 85% na faixa de 330-480 °C [75]. Uma das possibilidades da menor perda de massa das resinas epóxi nesse trabalho pode estar associada a um maior grau de reticulação ou mesmo a realização do experimento em atmosferas diferentes das empregadas nesse estudo, que foram de nitrogênio.

Figura 22 - Análise termogravimétrica para as amostras de tintas armazenadas em dessecador após 1 ano de preparo: a) tinta 1 (primeira camada), b) tinta 2 (segunda camada) e c) tinta 3 (terceira camada).



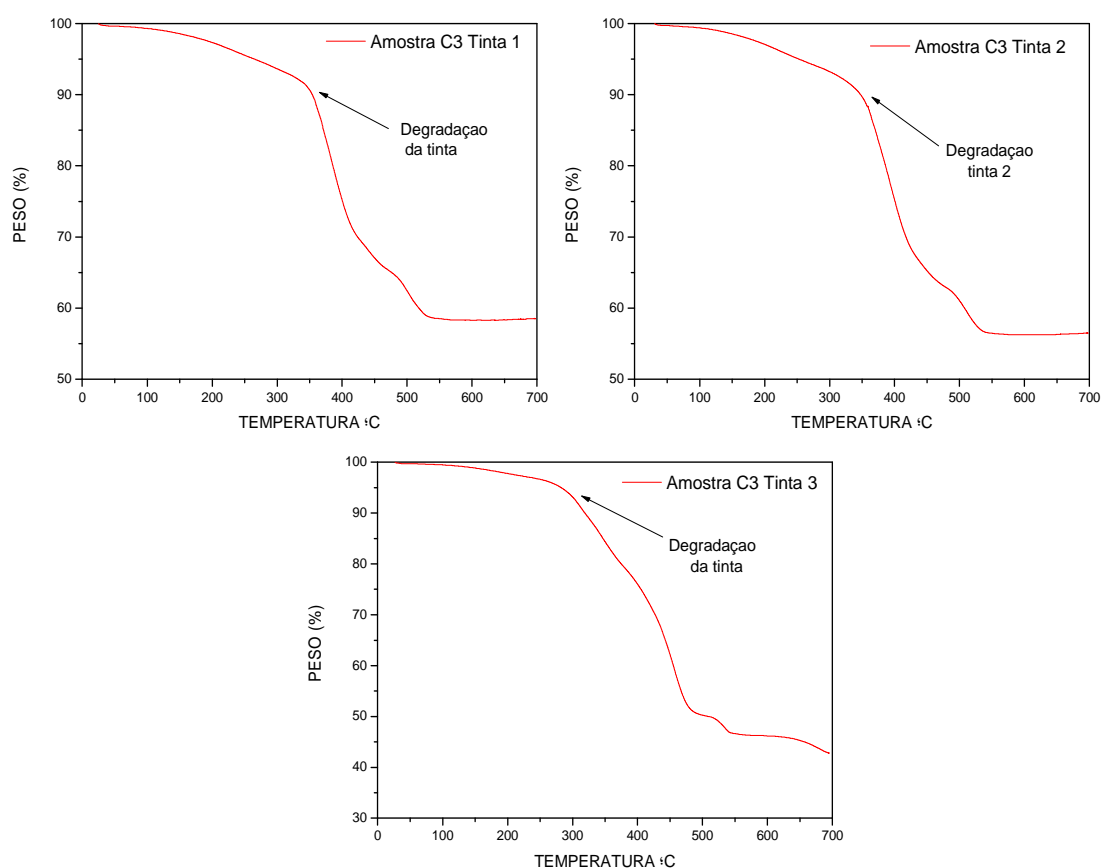
As amostras removidas da superfície metálica exposta a solução de NaCl por 1 ano, na forma de pó, também foram analisadas e as curvas de degradação térmica podem ser observadas na Figura 23. Para essas amostras também foi observada a perda de massa em dois principais estágios, no primeiro estágio de 2 a 3% de massa foi perdida e no segundo estágio cerca de 39 – 62 % de massa foi perdida. As amostras apresentaram uma temperatura de início de degradação térmica (segundo estágio) na faixa de 265°C para as três camadas e também uma temperatura final na faixa de 570C°. É importante ressaltar que a terceira camada em ambos os casos, composta de poliuretano, foi a que a apresentação a maior degradação, com perda de 60 – 62%.

Figura 23 – Análise termogravimétrica para a amostra na forma de pós removidas dos substratos de aço após 1 ano de imersão em solução salina e medidas de EIE: a) pó tinta 1 (primeira camada), b) pó tinta 2 (segunda camada) e c) pó tinta 3 (terceira camada).



As amostras que foram armazenadas em contato com a solução aquosa salina foram também analisadas por TG e as curvas podem ser observadas na Figura 24. No primeiro estágio foi observada uma perda de 3-8% e no segundo estágio, menor perda foi observada quando comparada aos dois primeiros tipos de amostra e isso pode estar associado a maior entrada de sal no interior do filme.

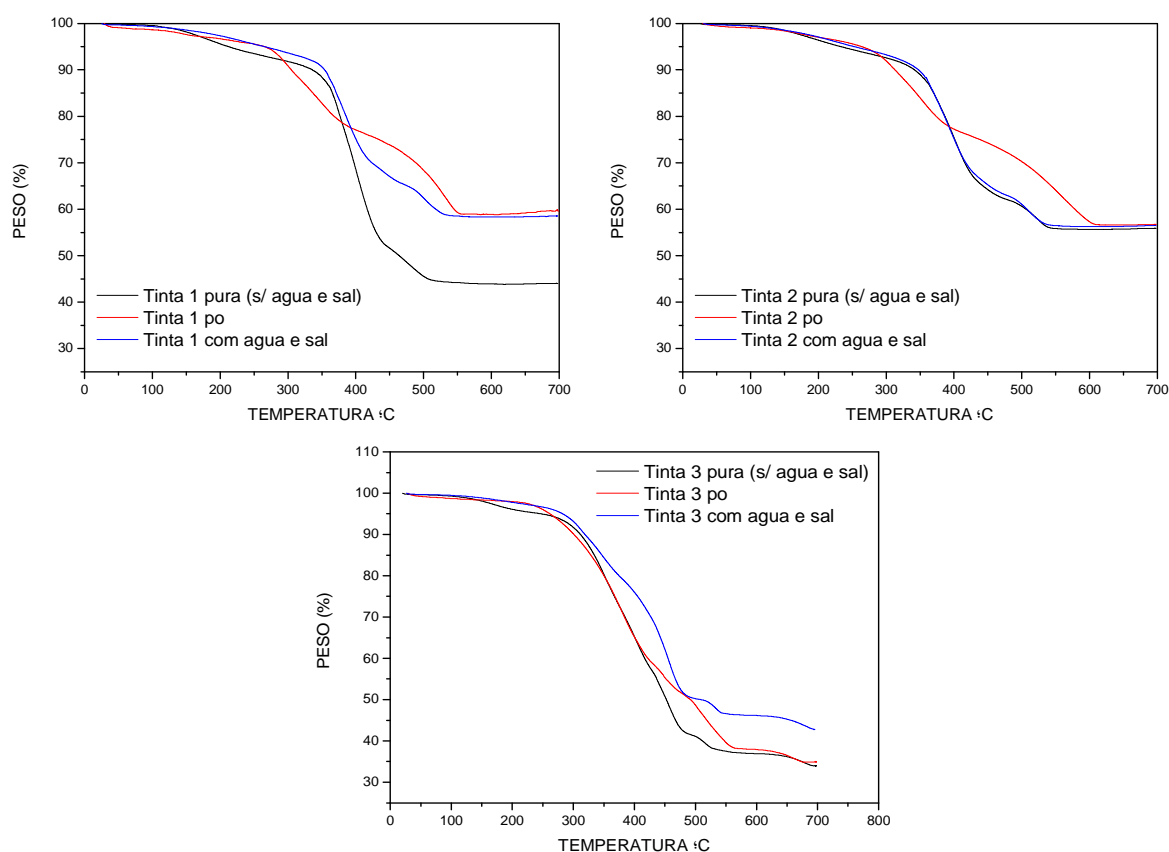
Figura 24 - Análise termogravimétrica das amostras de tintas em contato com água e sal: a) tinta 1 (primeira camada), b) tinta 2 (segunda camada) e c) tinta 3 (terceira camada).



A Fig. 25 resume e compara os gráficos obtidos anteriormente pelas análises de TGA para as três camadas de tintas nas 3 condições estudadas. Foi verificado que as curvas para as tintas que não tiveram contato com água e sal e as que tiveram apresentaram um comportamento similar, sendo que para esta última condição observou-se uma degradação térmica menor. Acredita-se que este fato deve-se a

presença de sais que de alguma forma contribuem para a diminuição da quantidade degradada.

Figura 25 – Comparativo das análises de TGA para as 3 tintas em condições diferentes: sem água e sal; pó e com água e sal.



De uma maneira geral, a partir das análises térmicas desses filmes observou-se a estabilidade térmica dos filmes poliméricos de epóxi uma maior estabilidade térmica em torno de 300°C e uma menor estabilidade térmica para a terceira camada que foi em torno de 265 °C). Este fato pode ser explicado devido ao poliuretano ter a capacidade de absorver energia mais rapidamente do que a resina epóxi [76].

A Tabela 6 resume as informações mencionadas. Os resultados obtidos para as análises térmicas das resinas epoxídicas estão de acordo com o resultado obtido por [69] onde foi possível observar as temperaturas de início (média de 250°C) e final (média de 550°C) de degradação para estes tipos de materiais.

Tabela 6. Dados do processo de degradação térmica, obtidos através das curvas de TGA para os três tipos de amostras analisadas.

		1ª ETAPA		2ª ETAPA		RESÍDUO
		Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	(%)
Amostras sem contato com água e sal	1ª camada	150	10	350	45	45
		-				
		327		510		
	2ª camada	125	9	327	35	56
		-				
		305		545		
	3ª camada	115	3	265	60	37
		-				
		250		555		
Amostras dos pós de tintas	1ª camada	50	3	265	39	58
		-				
		250		570		
	2ª camada	50	4	265	40	56
		-				
		250		610		
	3ª camada	50	2	250	62	36
		-				
		235		555		
Amostras após contato com água e sal	1ª camada	120	8	340	35	57
		-				
		335		525		
	2ª camada	120	8	345	35	57
		-				
		340		545		
3ª camada	110	3	275	52	45	
	-					
	270		560			

5.1.5 Análise DSC para as amostras de tintas

Em estruturas típicas das resinas epóxi curadas com amina, notam-se picos de decomposição térmica (picos exotérmicos) em temperaturas relativamente elevadas (450 a 550°C) Fig. 26 que tem sido atribuído à decomposição térmica de cadeias poliméricas aprisionadas na estrutura inorgânica formada [77]. A massa residual na temperatura de 425°C a 528 °C com um pico exotérmico observado na temperatura de 480°C na curva DSC da tinta 1 (sem contato água e sal) é de cerca de 25%. Salienta-se que o processo que ocorre nessa faixa de temperatura pode ser associado à desidratação, com eliminação de água da resina epóxi [77].

Na Fig 26b, observa-se a curva DSC para a amostra de tinta 2. Comparando-se o comportamento desta curva com a tinta 1, verifica-se um deslocamento do pico exotérmico para a temperatura de 525°C o que de acordo com a literatura [77] se atribui à decomposição térmica de cadeias poliméricas aprisionadas na estrutura inorgânica formada. Isto mostra que a segunda camada de tinta possui uma maior resistência a decomposição térmica, visto que necessita de uma temperatura maior para que isso ocorra. Comparando-se com a Fig. 26c correspondente a terceira camada de tinta, pode-se observar que o pico exotérmico se encontra em uma faixa mais estreita (495 à 525) mostrando que esta camada possui uma menor resistência a degradação térmica. Os resultados gráficos obtidos estão de acordo com a literatura [78], onde observamos que quanto maior a taxa de aquecimento, maior a temperatura de reação (temperatura de pico) é necessária para finalizar o processo de cura da resina epóxi.

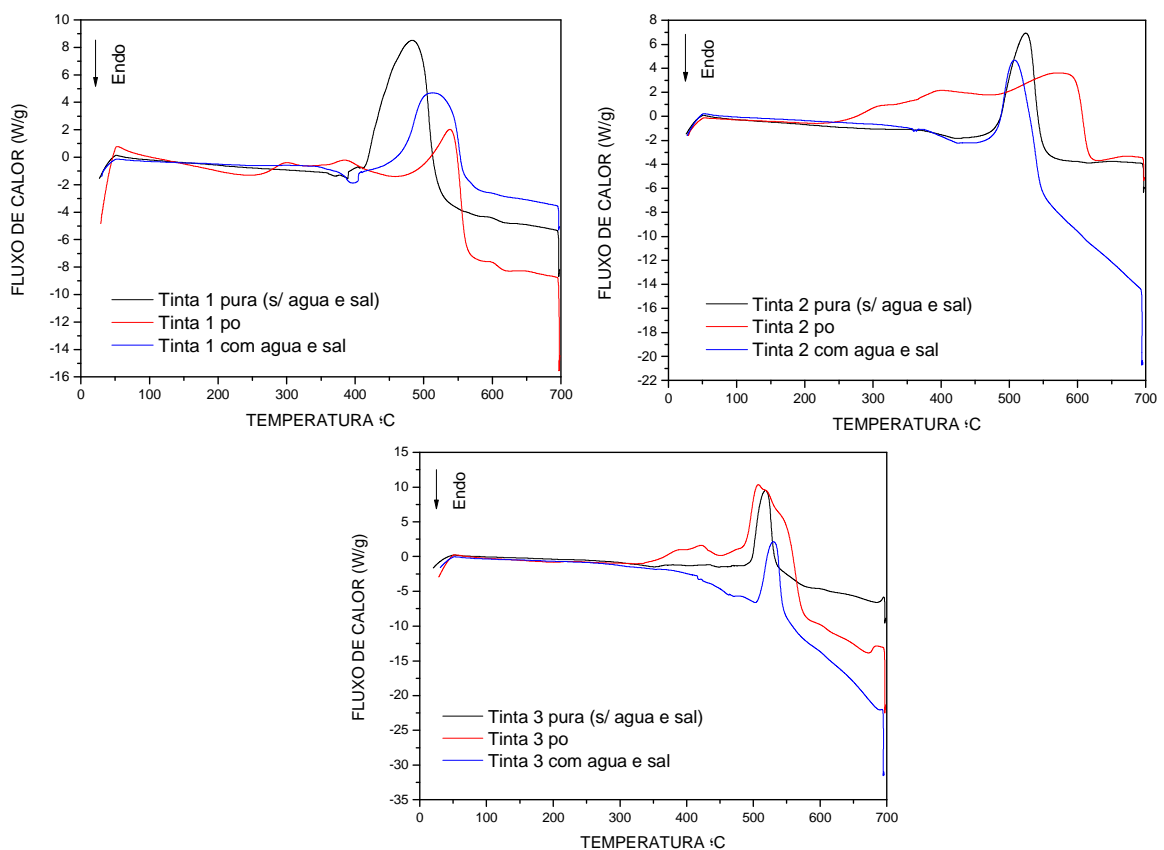
As amostras removidas da superfície metálica exposta a solução de NaCl por 1 ano, na forma de pó, também foram analisadas e as curvas de DSC podem ser observadas na Figura 26. Para as amostras analisadas na forma de pó houve maior variação das curvas e isso pode estar associado com o tipo físico da amostra, na forma de pó.

De acordo com Siegfried, W e Reinhard, H. H. N. (2005), pequenos picos exotérmicos são observados nas amostras em forma de pó Fig. 26. Isto pode ser devido à oxidação da amostra, por reação química com o oxigênio presente na atmosfera do forno ou nos próprios fragmentos de decomposição térmica da amostra. As cápsulas fechadas no ambiente da sala retêm ar em seu interior e isto significa dizer que pode ocorrer oxidação da amostra por reação com o oxigênio atmosférico residual retido em

uma cápsula hermeticamente fechada, gerando pequenos picos exotérmicos. Para as amostras que tiveram contato com água e sal verificou-se um comportamento bastante similar para a de primeira e segunda camada (Fig. 26a e b) onde observou-se a necessidade de um fluxo de calor maior para alcançar a temperatura de pico quando comparado à terceira camada (Fig. 26c).

Foi verificado também que as curvas para as tintas que não tiveram contato com água e sal e as que tiveram apresentaram um comportamento similar, sendo que para esta última condição observou-se um deslocamento da curva para faixas de temperaturas mais elevadas.

Figura 26 - Comparativo das análises de TGA para as 3 tintas em condições diferentes: s/ água e sal; pó e com água e sal.



5.1.6 Análise de EDS dos Pós de tintas

As amostras, na forma de pó, removidas da superfície metálica exposta a solução de NaCl por 1 ano foram analisadas por EDS. As análises EDS foram realizadas escolhendo-se 4 pontos distintos em cada amostra e com isso foram detectados alguns elementos químicos conforme mostram as Figuras 27 - 32.

Observou-se na primeira camada de tinta uma grande quantidade do elemento silício (Si) e em menor quantidade o sódio (Na). Para o primeiro elemento pode-se justificar a presença do mesmo devido ao método de remoção dos pós de tintas (foi utilizada uma espátula de vidro) o que ocasionou na contaminação da amostra. Para o segundo elemento (Na), pode-se concluir que houve migração desse elemento devido ao contato por um longo período de tempo com a solução NaCl. O mesmo pode ser observado para as amostras de tinta 2 e 3, uma vez que foi verificada a presença de sódio, e além deste também verificou-se a presença de cloretos.

Figura 27 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 1: a) e c) ponto 1 e b) e d) ponto 2.

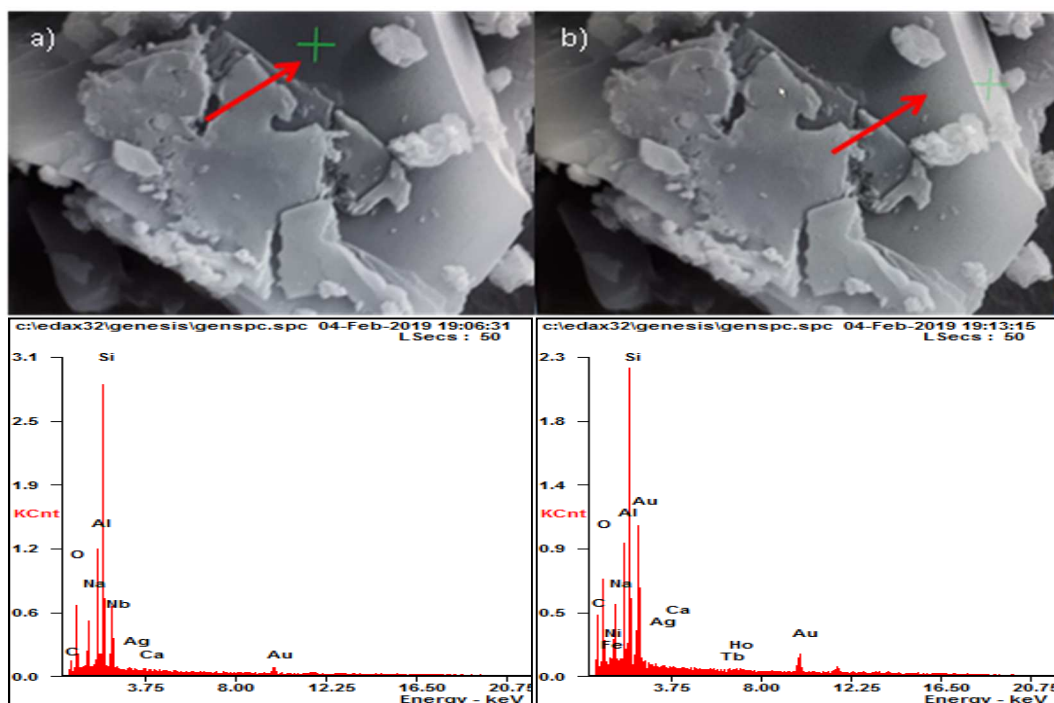


Figura 28 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 1: a) e c) ponto 3 e b) e d) ponto 4.

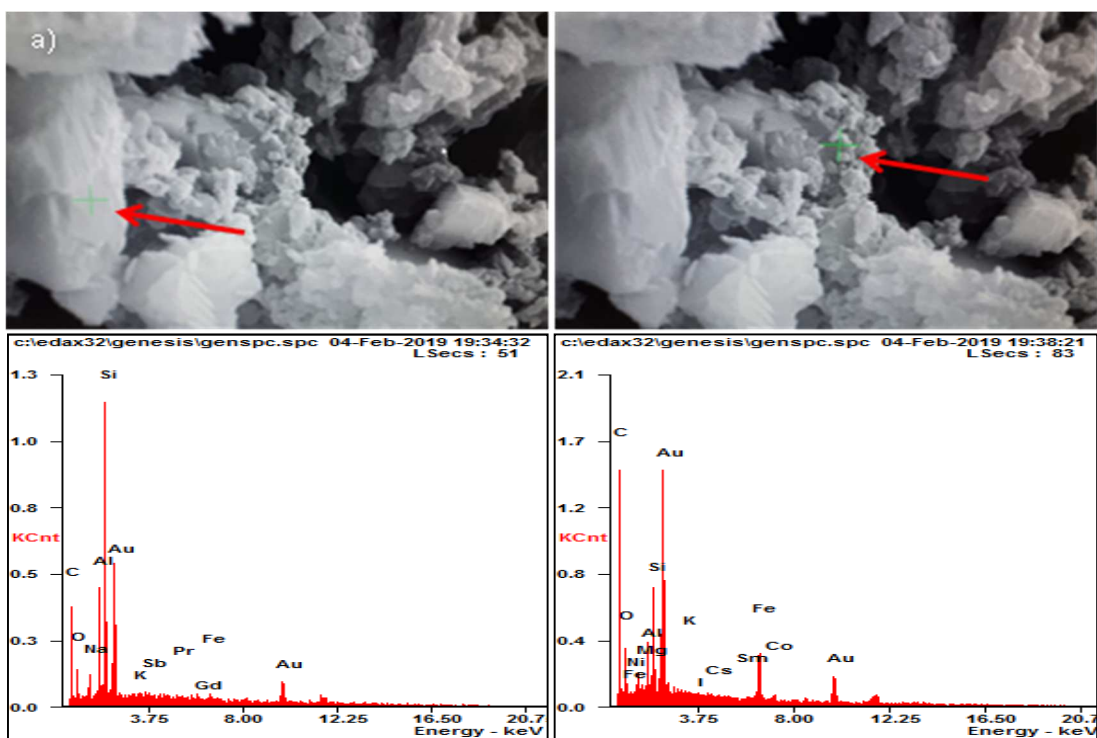


Figura 29 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 2: a) e c) ponto 1 e b) e d) ponto 2.

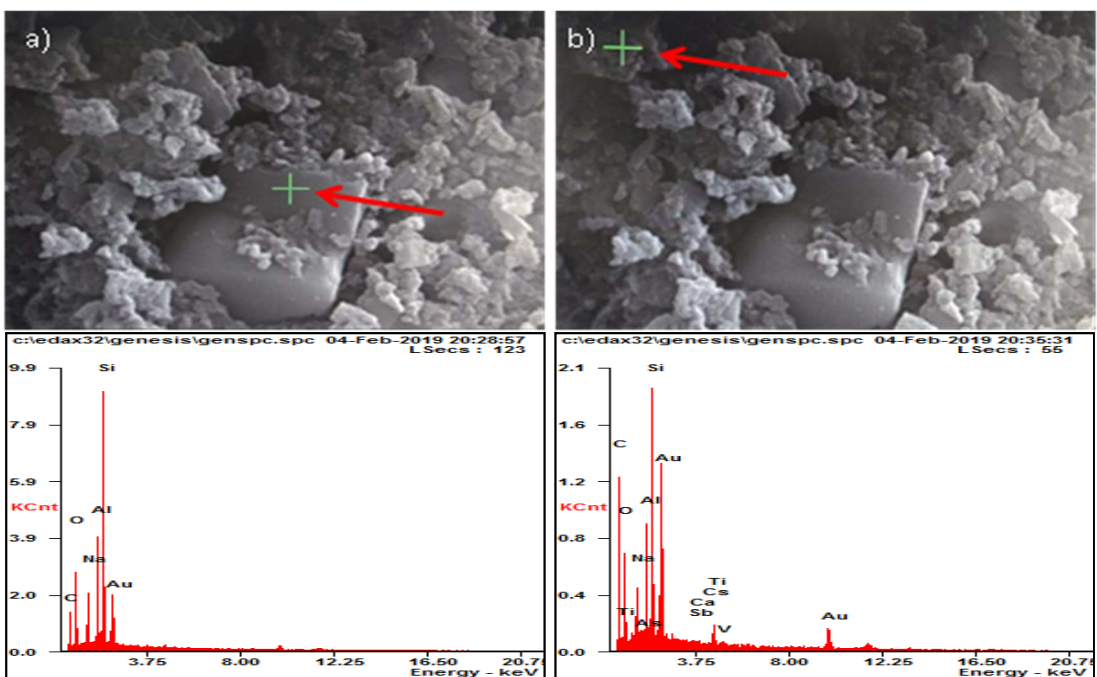


Figura 30 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 2: a) e c) ponto 3 e b) e d) ponto 4.

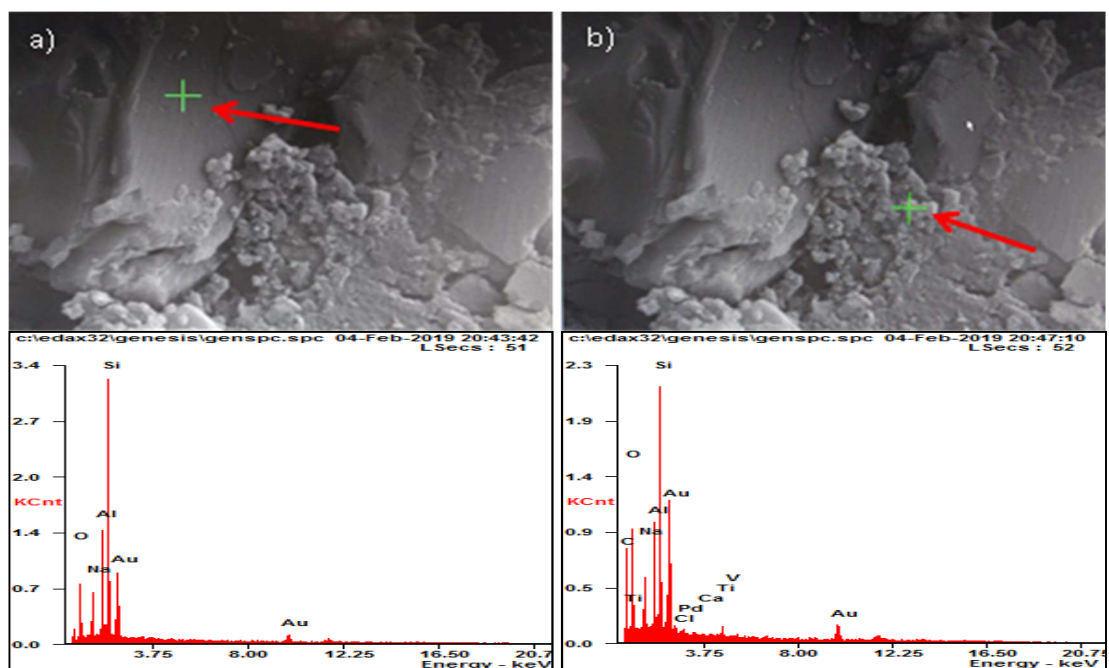


Figura 31 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 3: a) e c) ponto 1 e b) e d) ponto 2.

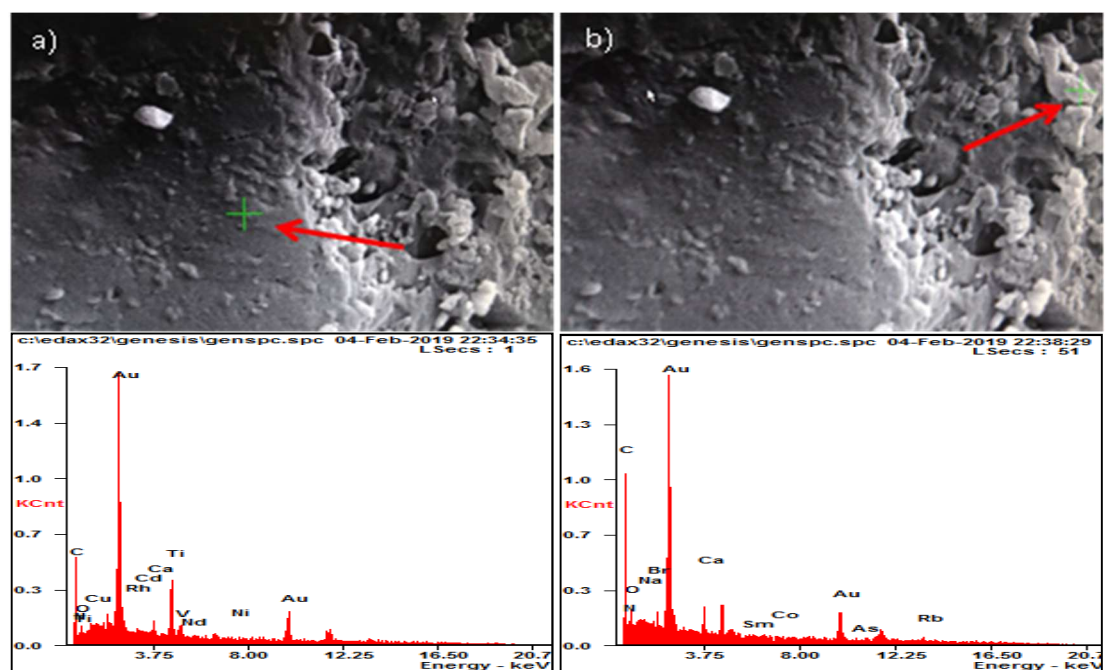
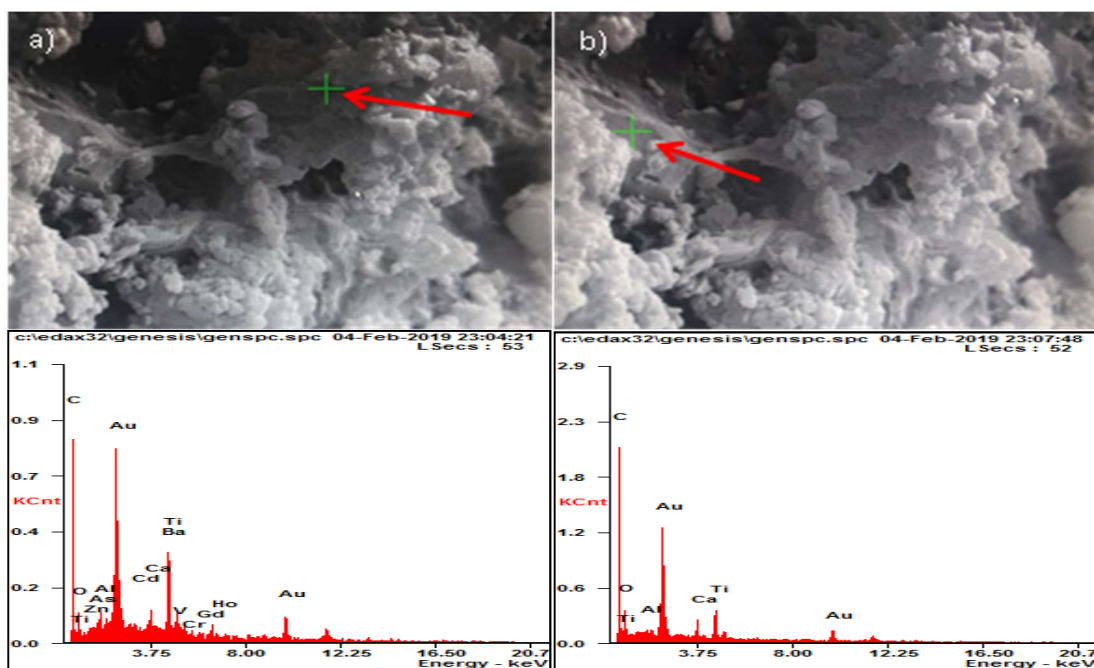


Figura 32 - Micrografias do MEV e EDS para a tinta 3: a) e c) ponto 3 e b) e d) ponto 4.



5.1.7 Caracterização eletroquímica do aço ABS-AH36

5.1.7.1 Potencial em Circuito Aberto (OCP)

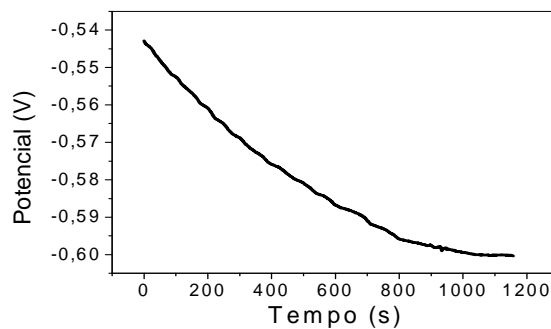
Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma interface condutor metálico-condutor iônico, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial em circuito aberto (OCP). Na interface, além dos processos de transferência de carga, ocorrem fenômenos de superfície, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes no mesmo. A uma temperatura constante, o (OCP) depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da natureza e composição do eletrólito [79].

Souza et al (2009), estudou o processo de corrosão do aço AISI 304 através do potencial em circuito aberto. Foram aplicados inibidores de corrosão estudados por [80] e concluiu-se que quanto maior a concentração destes inibidores em solução maior o

seu efeito inibidor anódico sobre a liga metálica estudada visto que o seu potencial de corrosão tende a aumentar.

A Figura 33 mostra o comportamento obtido para o potencial em função do tempo através das medidas de potenciais em circuito aberto da amostra de aço carbono ABS-AH36 em solução de NaCl 3,5%. De uma maneira geral o comportamento apresentado, ou seja, diminuição do potencial com o tempo indica que o metal está sendo corroído. Essa diminuição de potencial está associada com a corrosão do material com a passagem dos íons da rede cristalina pra solução e esses íons quando passam pra solução deixam cargas negativas no eletrodo e quanto maior essa carga negativa menor será o potencial.

Figura 33 - Potenciais de circuito aberto da amostra de aço carbono ABS-AH36 em solução de NaCl 3,5%.



5.1.7.2 Curva de polarização cíclica

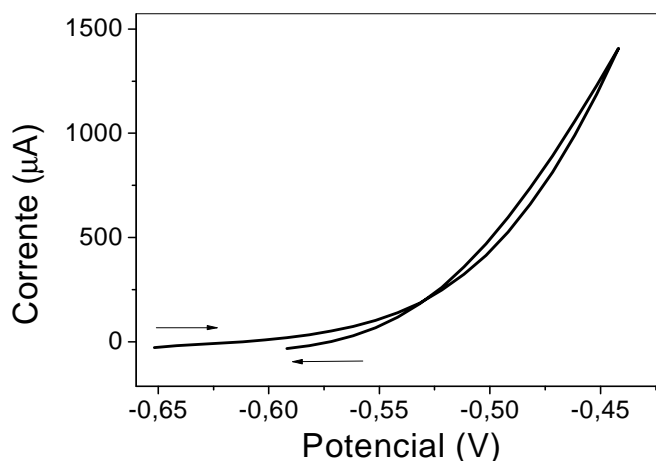
Conforme Vieira, L. A. N. (2000), em uma curva de polarização tem-se que, ao aplicarmos uma variação de potencial $\Delta = E_2 - E_1$ em um sistema eletroquímico, isso implica em uma variação de corrente de I_1 para I_2 . Este tipo de técnica desloca muito o sistema do seu estado original.

Filho, R. M. A. F e Silva, G. J. M (2017) realizaram ensaios de corrosão em meio de NaCl 0,6% a uma taxa de varredura de 1mV/s no aço carbono AISI 1030 e como resultado obtiveram curvas de monitoramento de potencial de circuito aberto e curvas de polarização cíclica. Para este material era esperado que o mesmo não possuísse uma boa resistência à corrosão sob as condições submetidas no ensaio. No caso desse material, não houve uma região onde o valor da corrente tenha se estabilizado, e conseqüentemente, não houve a ocorrência de um potencial específico onde a corrente apresentou um aumento significativo. Portanto não houve valores definidos para a

corrente de passivação (i_p) e para o potencial médio de quebra da passivação (E_{bd}). Observou-se que houve um aumento gradativo da corrente na faixa de varredura de potenciais anódicos. O potencial médio de repassivação (E_{rp}) pode ser considerado como o potencial correspondente ao menor valor de corrente obtido na direção reversa de varredura, portanto o valor aproximado do E_{rp} médio foi de -620 mV.

Na Figura 34 está apresentada a curva de polarização cíclica do aço ABS-AH36 sem revestimento. De maneira geral pode-se associar o comportamento apresentado nessa figura como um típico caso de corrosão generalizada previsível para o aço carbono, conforme mencionado por Filho, R. M. A. F e Silva, G. J. M (2017) sem a ocorrência de passivação visto que não foram observados o surgimento de pites. A partir do potencial de circuito aberto quando acelera-se a reação de corrosão, tem-se como consequência um aumento da corrente indicando que este metal não forma filme passivo e apresenta corrosão generalizada

Figura 34 - Curvas de polarização da amostra de aço carbono ABS-AH36 em solução de NaCl 3,5%.

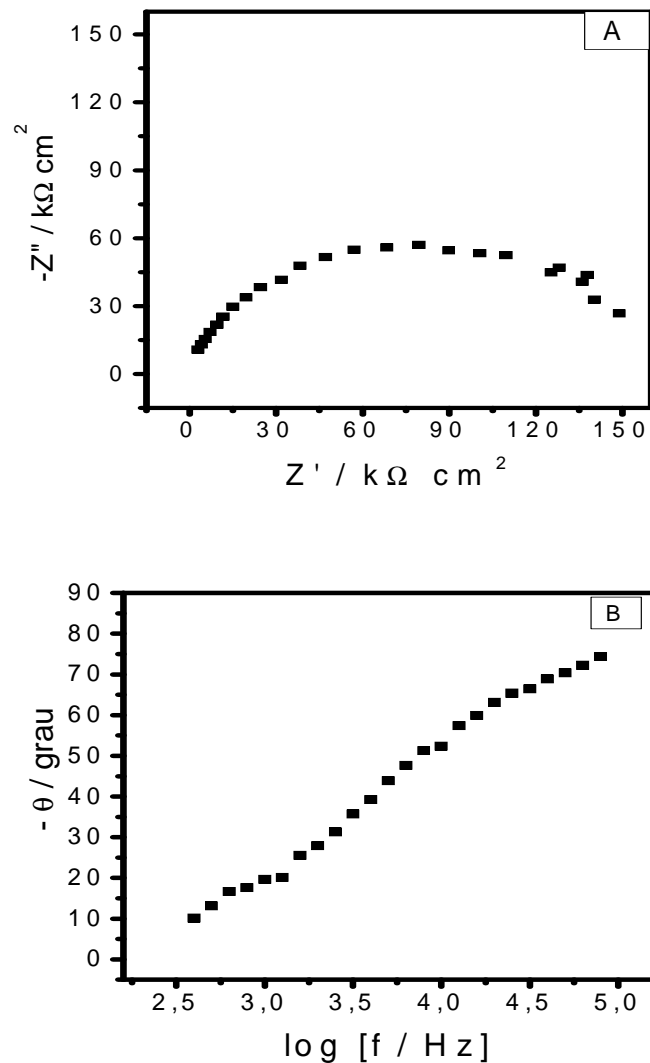


5.1.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica para amostra com uma camada de pintura

Na Fig. 35A é mostrado o diagrama de plano complexo e na Fig. 35B o de $-\theta$ vs. $\log f$ (B) da amostra com uma camada de pintura depois de 5 meses imersa em solução contendo 3,5% m/m de NaCl. No diagrama de plano complexo observa-se um arco

capacitivo-resistivo associado com a resposta elétrica de uma camada de pintura sobre o substrato metálico com valores Z' real acima de $150 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Este valor mostra que apenas uma camada já garante a proteção do substrato contra corrosão [77]. Quando se analisa o diagrama de $-\theta$ vs. $\log f$ (B), observa-se, a altas frequências, a resposta capacitiva do filme orgânico e à medida que se diminui a frequência, a resposta do elemento resistivo associado com a resistência à transferência de carga.

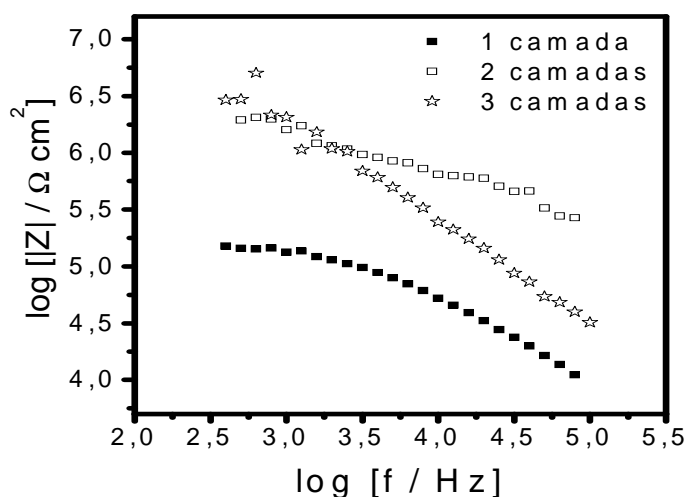
Figura 35 – A) Diagrama de plano complexo da amostra com uma camada de pintura e B) Diagrama de $-\theta$ vs. $\log f$ (B) da amostra com uma camada de pintura.



Na Fig. 36 e 37 são mostrados nos diagramas de $\log |Z|$ vs. $\log f$ o efeito da resistência a corrosão com a aplicação de mais camadas de tintas para 5 meses e 11 meses de imersão respectivamente. Podem ser observados na Fig 36 valores de \log

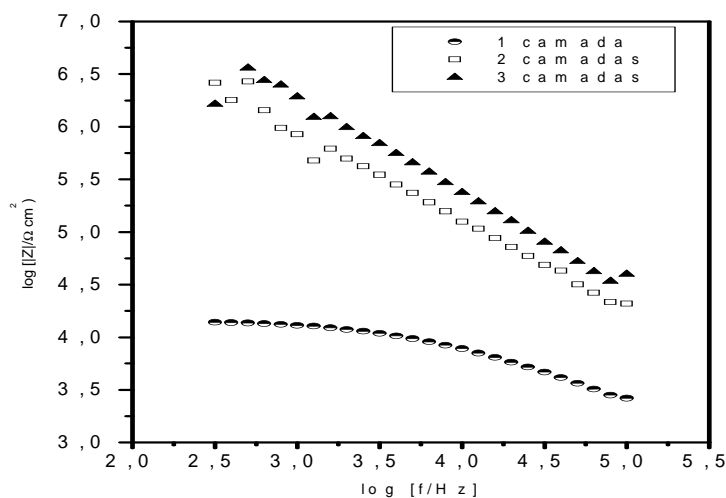
$|Z|$ nas baixas frequências maiores para a amostra com três camadas seguida pela com duas camadas e uma camada mostrando que as adições de mais camadas de tintas aumentam ainda mais a resistência à corrosão.

Figura 36 - Diagrama de $\log |Z|$ vs. $\log f$ para as amostras com 1, 2 e 3 camadas de pinturas e 5 meses de imersão.



Observa-se na Fig 37 o mesmo comportamento visto para as mostras que ficaram imersas durante 5 meses, entretanto, neste caso com o aumento do tempo de imersão para 11 meses verifica-se uma diminuição da resistência a corrosão de aproximadamente 21,3% (com uma camada); 12,93% (com duas camadas) e 2,5% (com três camadas) para uma frequência de 3,5 HZ quando comparado com as amostras imersas durante 5 meses. Custódio, V. J. (2006) estudou por meio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica a resistência à corrosão do aço carbono submetido previamente ao jateamento, seguido de pintura primer A (tinta acrílica a base de água) em meio de NaCl 1%. Verificou-se que após 24h e 48h de imersão, houve uma diminuição das propriedades protetoras do revestimento ao longo do tempo de imersão, provocada pela entrada do eletrólito, através das imperfeições do revestimento chegando até a superfície metálica e diminuindo sua resistência a corrosão.

Figura 37 - Diagrama de $\log |Z|$ vs. $\log f$ para as amostras com 1, 2 e 3 camadas de pinturas e 11 meses de imersão.



No diagrama da Fig. 37 foi verificado que todas as amostras com 1 camada tiveram uma redução de proteção contra corrosão muito mais significativa do que as amostras contendo 2 e 3 camadas ao longo do tempo. Isto comprova a eficácia da aplicação de mais camadas de tintas para proteção contra corrosão principalmente quando estes materiais forem submetidos a condições severas de corrosão tais como em ambiente marítimo.

6 CONCLUSÕES

A técnica de espectroscopia FTIR mostrou-se uma técnica eficiente para acompanhar o processo de cura de uma resina epóxi onde foi possível identificar bandas características de componentes deste polímero. Observou-se a mudança de intensidade de algumas bandas como, por exemplo, a banda correlata ao grupo funcional NCO, do isocianato, na região de 2260 cm^{-1} tende a diminuir com a cura, contudo as bandas uretanas na região entre 1730 e 1450 cm^{-1} , proveniente dos estiramentos C=O e N-H, tende a aumentar a intensidade.

As decomposições térmicas analisadas pelas curvas de TGA ocorreram basicamente em uma única etapa, porém foi possível observar pequenas variações nas temperaturas inicial e final das curvas de degradação entre os diferentes tipos de amostras de tintas. Observou-se também com essas análises uma variação dos resíduos gerados entre os filmes de tintas e que para a última camada esta quantidade de resíduo foi bem menor (cerca de 37,6%) o que demonstra que esta possui uma resistência térmica menor.

As análises DSC para os diferentes tipos de amostras de tintas mostraram picos exotérmicos bem definidos que são atribuídos à decomposição térmica das cadeias poliméricas aprisionadas na estrutura inorgânica formada.

As análises EDS permitiram identificar alguns elementos químicos tais como cloretos e sódio presentes nas amostras após contato com água e sal. Isso nos permite afirmar que de alguma forma o substrato foi atacado pelos íons da solução aquosa.

Os ensaios de caracterização eletroquímica para o aço carbono serviram para comprovar que este material quando está submetido a um meio severo (em solução de NaCl 3,5%) apresenta processo corrosivo sem a ocorrência de passivação. Por isso este tipo de material deve ser revestido de forma que a sua vida útil seja prolongada.

Por fim, foram realizados ensaios de impedância eletroquímica onde inicialmente já pode ser comprovado que apenas uma camada de tinta sobre o metal configura uma resistência à corrosão (valores de Z real acima de $150\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$). A partir daí, foram analisados estes comportamentos para todos os materiais (uma, duas e três camadas de tintas) em um período de 5 e 11 meses. O que se conclui é que com o aumento de números de camadas o material torna-se mais resistente e que com o aumento do tempo de imersão para 11 meses verificou uma diminuição da resistência à corrosão

de aproximadamente 22,1% (com uma camada); 12,93% (com duas camadas) e 3,12% (com três camadas) para uma frequência de 2,5 Hz quando comparado com as amostras imersas durante 5 meses.

As técnicas de EIE e potencial de circuito aberto se mostraram adequadas e com resultados coerentes na avaliação do desempenho das películas de tintas aplicadas sobre o metal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Silva, G., “Análise da evolução da indústria naval”, p. 75.
- [2] Davis, J. R., *Corrosion - understanding the basics*. Ohio: ASM International Materials Park, 2000.
- [3] Gentil, V., *Corrosão*, 3ª ed. Rio de Janeiro: JC, 2011.
- [4] Gauto, A. M. e Rosa, R. G., *Química Industrial*. Bookman, 2012.
- [5] Wicks, A. D. e Wicks, W. G. Jr., *Organic Coatings - Science and Technology*, 3º ed. United States of America: Wiley - Interscience.
- [6] Cruz, A. J. Os pigmentos naturais utilizados em pintura. p. 19, [s.d.].
- [7] Samohyl, P. R. W. “Aplicação e implantação do controle estatístico de processo em pintura industrial.”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- [8] Corrêa, M. B. B., “Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora.”, Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [9] *Associação brasileira de normas técnicas. NBR 15156 – Pintura industrial – ABNT*. 2004.
- [10] Odian, G., *Principles of polymerization.*, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [11] Silva, G. P. L. M., “Definição de práticas operacionais padrão em polímeros para fins de importação.”, *Dissertação*, p. 129, maio 2017.
- [12] Canevarolo, V. S., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.*, 3ª ed. Artiber, 2010.
- [13] Groover, P. M., *Introduction to Manufacturing Processes*. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [14] Rocha, J. R., Koshun, I., e Silva, A. M., “Revestimentos de alta camada obtidos com a modificação de resinas epóxi novolaca pela reação com organo-siloxano e catálise ácida”, *Quím. Nova*, out. 2016.
- [15] H. Gu *et al.*, “An overview of multifunctional epoxy nanocomposites”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, nº 25, p. 5890–5906, 2016.
- [16] Ellis. B, *Chemistry and technology of epoxy resins*. UK: BRYAN ELLIS - Department of Engineering Materials University of Sheffield, 2015.
- [17] Rodrigues, A. R. M., “Estudo da reação de cura da resina epóxi (araldit F) com anidrido ftálico e trietilamina como iniciador.”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1991.
- [18] Amaral, P. T., Barra, O. M. G., Barcia, L. F., e Soares, G. B., “Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica”, *Polímeros Ciênc. E Tecnol.* P149-157, vol. 11, nº 3, p. 9, 2001.
- [19] Bagheri, R., Williams, A. M., e Pearson, A. R., “Use of surface modified recycled rubber particles for toughening of epoxy polymers”, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, nº 2, p. 245–251, 1997.
- [20] Delpech, C. M. e Coutinho, B. M. F., “Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície.”, p. 8, Março, 99.
- [21] Anghinetti, B. C. I., “Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias.”, p. 65, jan. 2012.
- [22] Owen, M. J, *Surface and Interfacial Properties in Physical Properties of Polymers Handbook*. Woodbury, NY: American Institute of Physics, 1996.
- [23] Smith, R. E., “Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development”, nº 22, p. 67, 1983.

- [24] Schoff, C. K., "Journal Coating Technology", 1999.
- [25] Hahn, F. J., "Journal Paint Technology", 1971.
- [26] Ponte, A. H., "Fundamentos da corrosão." Universidade Federal do Paraná - Setor de tecnologia., 2003.
- [27] Okumura, T. T. C., *Engenharia de Soldagem e Aplicações*. Rio de Janeiro - RJ.: LTC Editora S.A, 1982.
- [28] A. C. N. Ribeiro, "Avaliação da soldagem do aço naval AH36 microligado soldado pelo processo arco submerso com um e dois arames.", text, Universidade de São Paulo, 2015.
- [29] Tsay, L. W. e Chern T, T. S., "Microstructures and fatigue crack growth of EH36 TMCP steel weldments.", *International Journal of Fatigue*, p. 864, fev-1990.
- [30] Telles, S. C. P., *Tubulações Industriais: Materiais, Projetos, Montagem.*, 10º ed. LTC, 2001.
- [31] Mattoso, A. C., "Metais, Revista de ensino de ciências", nº 23, nov-1989.
- [32] Luz, A. P.; Ribeiro, S.; Pandolfelli, V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. p. 11, 2008.
- [33] Amaral, S. R., "Análise de segurança de dutos com defeitos de corrosão.", *Dissertação*, p. 92, 2011.
- [34] Pannoni, D. F., "Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio.", vol. 2, nº 4ª ed., p. 79, 2007.
- [35] Frankel, S. G., "Pitting Corrosion of Metals", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, nº 6, p. 2186, 1998.
- [36] *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 1994.
- [37] Smialowska, S. Z., "Pitting Corrosion of Metals", *NACE*, nº TX, 1986.
- [38] Horvath, J. Uhlig, H. H., "Critical Potentials for Pitting Corrosion of Ni, Cr-Ni, Cr-Fe, and Related Stainless Steels", *J. Electrochem. Soc.*, 1968.
- [39] Giraldo, S. A. C., "Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização.", Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [40] Delplancke, J. L., Berger, S., Lefèbvre, X., Maetens, D., Pourbaix, A., e Heymans, N., "Filiform corrosion: interactions between electrochemistry and mechanical properties of the paints", *Prog. Org. Coat.*, vol. 43, nº 1-3, p. 64-74, nov. 2001.
- [41] Osório, R. R. W, "Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão", *Tese Doutorado*, p. 223, 2004.
- [42] Freeman, E. C. e Paul, W., "Infrared vibrational spectra of rf-sputtered hydrogenated amorphous silicon", *Phys. Rev. B*, vol. 18, nº 8, p. 4288-4300, 1978.
- [43] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.*, 5ª ed. Rio de Janeiro, 1994.
- [44] Siegfried, W. e Reinhard, H. H. N., "Pharmaceutical applications of Mid-IR and Raman spectroscopy", *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 57, nº 8, p. 1144-1170, 2005.
- [45] Ruschel, C. F. C., Huang, T. C., Samios, D., e Ferrão, F. M., "Exploratory analysis applied to attenuated total reflectance fourier transform infrared (ATR-FTIR) of biodiesel/diesel blends.", *Quím. Nova*, 2014.
- [46] Shaw, A. R. e Mantsch, H. H., "Infrared Spectroscopy in Clinical and Diagnostic Analysis", in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, American Cancer Society, 2006.
- [47] Canevarolo Jr, V. S., *Técnicas De Caracterização De Polímeros*, 1ª ed. Artliber, 2004.

- [48] Nassu, T. R. Estudo do Comportamento Térmico de Óleos e Gorduras por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Dissertação de mestrado, Campinas: UNICAMP, 1994.
- [49] Abreu, M. W. Estudo da Temperatura de Transição Vítreia (T_g) em Vidros Orgânicos: Mel, Corante Caramelo e Frutose. Tese de Doutorado, Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, 2008.
- [50] Akcelrud, L., *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*, 1ª ed. São Paulo: Manole, 2006.
- [51] Bernal, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 849–855, set. 2002.
- [52] Seyler, J. R., *Assignment of the Glass Transition*. STP 1249, 1994.
- [53] Dedavid, A. B., Gomes, I. C., e Machado, G., *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras*. Porto Alegre: EdPUCRS, 2007.
- [54] Wolyneć, S., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EdUSP, 2003.
- [55] Valeriano, L. DE C., “Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32520”. Dissertação de Mestrado, p. 82, Itajubá 2012.
- [56] Sedriks, A. J., “Plenary Lecture—1986: Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels”, *Corrosion*, vol. 42, nº 7, p. 376–389, jul. 1986.
- [57] Stichel, W., “Corrosion tests and standards: Application and interpretation. Hrsg. R. Baboian, 764 Seiten, ASTM, Philadelphia, USA, 1995, Pries £ 85.–, ISBN 0-8031-2058-3. In Europa erhältlich bei: American Technical Publishers Ltd, 27–29 Knowl Piece, Wilbury Way, Hitchin, Herts, SG4 OSX, England”, *Mater. Corros.*, vol. 47, nº 8, p. 461–461, 1996.
- [58] Magnabosco, R., “Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205).”, Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais., São Paulo, 2001.
- [59] Rammelt, U. e Reinhard, G., “Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 21, nº 2, p. 205–226, 1992.
- [60] Leidheiser, Jr. H., “Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal - organic coating interface.”, p. 79–104, 1979.
- [61] Bacon, C. R., Smith, J. J., e Rugg, M. F., “Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals”, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, nº 1, p. 161–167, 1948.
- [62] Brasher, M. D. e Kingsbury, H. A., “Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake”, *J. Appl. Chem.*, vol. 4, nº 2, p. 62–72, 1954.
- [63] Brasher, M. D. e Nurse, J. T., “Electrical measurements of immersed paint coatings on metal. II. Effect of osmotic pressure and ionic concentration of solution on paint breakdown”, *J. Appl. Chem.*, vol. 9, nº 2, p. 96–106, 1959.
- [64] Haynes, GS. e Baboian, R., *Laboratory Corrosion Tests and Standards*, 17º ed. PA: ASTM International, 1985.

- [65] Kendig, M. e Scully, J., “Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals”, *Corrosion*, vol. 46, nº 1, p. 22–29, 1990.
- [66] Oliveira, F. M., “Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas.”, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [67] *ISO 8501-1 - Preparation of Steel Substrates Before Application of Paints and Related Products - Visual Assessment of Surface Cleanliness - Part 1: Rust Grades and Preparation Grades of Uncoated Steel Substrates and of Steel Substrates After Overall Removal of Previous Coatings.* .
- [68] Washington, D. C., *Epoxy Resins*, vol. 92. American Chemical Society, 1970.
- [69] Song, Y., Li, L., e Zheng, Q., “Influence of Epichlorohydrin Modification on Structure and Properties of Wheat Gliadin Films”, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, nº 6, p. 2295–2301, mar. 2009.
- [70] Yoshida, S., “Quantitative evaluation of an epoxy resin dispersion by infrared spectroscopy”, *Polymer Journal*, 2014.
- [71] Ahmad, I. U. R., “Fourier Transform Infrared Spectroscopy of ‘Bisphenol A’”, *Journal of Spectroscopy*, p. 5, jan-2016.
- [72] Zimmer, B., Nies, C., Schmitt, C., Paulo, C., e Possart, W., “Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. Part II: moist conditions”, *Polymer*, vol. 149, p. 238–252, 2018.
- [73] Macedo, S. B. e Protzek, R. G., “Análise da degradação térmica por FTIR do poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado como isolante térmico.”, p. 56, 2013.
- [74] Zhou, J. e Lucas, P. J., “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy”, *Polymer*, vol. 40, nº 20, p. 5505–5512, set. 1999.
- [75] D. F. Kersting, H. Wiebeck, e F. J. Esper, “Emprego de técnicas de análise térmica e FTIR na avaliação de resinas epóxi curadas através de irradiação de micro-ondas.”, p. 8, 2016.
- [76] Herrera, M., Matuscheck, G., e Kettrup, A., “Polymer degradations and stability.”, *Materialstoday - connecting the materials community*, p. 203–404, 2002.
- [77] Ivanković, M., Brnardić, I., Ivanković, H., Huskić, M., e Gajović, A., “Preparation and properties of organic–inorganic hybrids based on poly(methyl methacrylate) and sol–gel polymerized 3-glycidyoxypropyltrimethoxysilane”, *Polymer*, vol. 50, nº 12, p. 2544–2550, jun. 2009.
- [78] Ernesto, A. P. S. M. M e Filho, R., “Análise cinética de cura de resinas epoxídicas com endurecedora a base de anidrido por calorimetria exploratória diferencial.” Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, out-2009.
- [79] A. R. Souza, D. P. Mota, S. R. de Paula, S. M. L. Agostinho, e M. M. P. Silva, “Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica”, *32ª Reunião Anu. Soc. Bras. Quím.*, p. 1.
- [80] Cardoso, P. S., “Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão.”, *Quim Nova*, vol. 28, nº 5, p. 5, 2005.
- [81] Vieria, L. A. N., “Estudo da resistência à corrosão da tinta em pó epóxi como revestimento interno de latas de alumínio em meio ácido contendo cloreto.”, Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

- [82] Filho, R. M. A. F e Silva, G. J. M, “Estudo comparativo de resistência à corrosão entre ligas metálicas ferrosas e não ferrosas.”, in *Anais do Congresso Anual da ABM*, Rio de Janeiro, 2017, p. 722–730.
- [83] Custódio, V. J., “Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base d’água.”, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo, 2006.