

FORMULAÇÃO E ENSAIOS DE TINTAS COM BASE NA TECNOLOGIA DE
FERRUGEM PROTETORA PARA EMPREGO EM AMBIENTE ANTÁRTICO

Saint-Clair Dantas Oliveira Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D.Sc.

Prof^a. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

Prof^a. Marysilvia Ferreira, D.Sc.

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc.

Dr. Paulo Roberto Araújo Martins, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2005

SANTOS, SAINT-CLAIR DANTAS OLIVEIRA

Formulação e Ensaio de Tintas com Base na
Tecnologia de Ferrugem Protetora para Emprego
em Ambiente Antártico [Rio de Janeiro] 2005

XIII, 167 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Revestimentos orgânicos
2. Tintas
3. Ferrugem protetora
4. Medidas eletroquímicas
5. Corrosão na Antártica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

DEDICATÓRIA

Viva a Vida...

A vida é uma oportunidade, aproveita-a.

A vida é sonho, torna-o realidade.

A vida é um desafio, enfrenta-o.

A vida é um dever, cumpre-o.

A vida é um jogo, joga-o.

A vida é preciosa, cuida-a.

A vida é um mistério, desvela-o.

A vida é promessa, cumpre-a.

A vida é tristeza, supera-a.

A vida é tragédia, domina-a.

A vida é aventura, afronta-a.

A vida é felicidade, merece-a.

A vida é a VIDA, defende-a.

(Poema adaptado de Madre Teresa de Calcutá)

- A Deus, que me dá saúde e força;

- A Nossa Senhora de Aparecida que me guia em todos os caminhos;

- A vocês, pais por natureza, por opção e amor, pelo apoio incondicional, orações, afeto e dedicação, que me impulsionam e também me dão força para superar os obstáculos;

- À minha namorada Roberta, por não lhe ter dedicado à atenção merecida durante este período de intenso trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr Luiz Roberto Martins de Miranda, pela orientação científica desta extensa pesquisa e também pelos laços de profunda e verdadeira amizade e admiração formados durante o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Contra-Almirante (EN) César Pinto Corrêa, Diretor do Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro (AMRJ), pela designação, permitindo realizar esta pesquisa.

Ao Capitão-de-Mar-e-Guerra (EN) Francisco Roberto Portella Deiana, Vice-Diretor do AMRJ, pela aprovação do meu nome para a realização deste curso.

Ao Capitão-de-Mar-e-Guerra (EN) Carlos Freire Moreira, pela “intervenção cirúrgica” durante o processo de seleção, o que contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Capitão-de-Mar-e-Guerra (EN) Mário Ferreira Botelho, Gerente de Reparos de Submarinos, ao Capitão-de-Fragata (EN) Helcio Homero Ghetti Júnior, Chefe do Departamento da Produção, ao Engenheiro de Tecnologia Militar Ricardo Pires Proença, e ao Capitão-de-Corveta (EN) Guilherme Dionízio Alves, Encarregado do AMRJ-249, pelo acompanhamento de perto, durante o processo de seleção, para este curso.

Em especial, ao Capitão-de-Fragata (EN) Jordi Gracia Angelats, Chefe do Departamento Técnico do Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro, grande entusiasta da Marinha do Brasil e de Pesquisas Científicas, pelo apoio, incentivo, motivação, durante toda esta jornada, bem como pelos fortes e verdadeiros laços de amizade e confiança formados.

Ao Grupo de Trabalho Multifuncional, composto pelo Engenheiro de Tecnologia Militar Manuel Augusto Fernandes de Castro, Capitão-de-Corveta (EN) Marcos André Westphalen Palma e Capitão-Tenente (EN) Haynée Trad Souza, eficientemente liderados, pelo Capitão-de-Fragata (EN) Jordi Gracia Angelats, pela

coleta de amostras de neve e ferrugem, pela montagem da Estação de Corrosão Atmosférica na Antártica, bem como por todas as ações que permitiram o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Engenheiro de Tecnologia Militar Albano Dias Cunha, pela coleta de um dos corpos-de-prova sem revestimento, bem como pelo envio das amostras de solo da Antártica.

Ao Capitão-Tenente (EN) Álvaro Fernandes França Júnior, Encarregado do AMRJ-245, pela instalação dos corpos-de-prova necessários a realização dos ensaios no Continente Antártico.

Ao Capitão-de-Fragata (FN) Carlos Roberto Bastos de Almeida, atual Chefe da Estação Comandante Ferraz, e também ao atual Grupo Base (GB), pelo empenho na monitoração dos potenciais eletroquímicos, bem como por todo o acompanhamento fotográfico dos ensaios na Antártica.

Aos Profs. Drs. Lúcio Sathler e José Antônio Ponciano da Cunha Gomes, do Laboratório de Corrosão da UFRJ, pela disposição em esclarecer dúvidas, bem como por todos ensinamentos transmitidos, para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos técnicos Alecir e Flávio, do Laboratório de Corrosão da UFRJ, pela grande colaboração na preparação de amostras, e amizade.

Ao pesquisador Carlos André, do Núcleo de Catálise (NUCAT) pela realização/interpretação das Técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX), nas diversas amostras de ferrugem.

À Dra. Elisa Saitovtch, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e ao futuro Mestre Alexander Caytuero, pela realização/interpretação da Técnica de Espectroscopia Mössbauer nas diversas amostras de ferrugem.

Ao Dr. Delmo Santiago Vaitsman, do Laboratório de Desenvolvimento Analítico (LADA), Instituto de Química, pela realização da Cromatografia Líquida

Iônica e da Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, nas diversas amostras de neve.

Ao Sr. Diretor Francisco Ganem, da Akzo-Nobel Brasil, Tintas Internacional, Diretor da Planta de São Gonçalo (tintas industriais e marítimas), pelo apoio irrestrito ao desenvolvimento desta pesquisa, pela cessão do Laboratório PC (Protective Coatings) e pela cessão da própria Planta Industrial, bem como pelo fornecimento das matérias-primas necessárias para a fabricação das tintas envolvidas neste trabalho.

Ao Químico Chefe do Laboratório PC (Protective Coatings), consagrado formulador, Gelson José dos Santos, pelos importantes ensinamentos, no que tange à formulação de tintas, valiosíssimos, para esta pesquisa.

Ao incansável técnico de pintura Marcos Antônio (Tintas Internacional), pela dedicação, esmero e apoio extremos, nas fases de fabricação das tintas e preparação/pintura dos corpos-de-prova destinados à exposição na Antártica.

À química Vânia pela pigmentação das tintas de acabamento, usadas neste trabalho. Ao químico Douglas, técnico em química Marcos Tarram e ao técnico em química Evanildo pelos apoios diretos e indiretos durante a fase de fabricação das tintas.

Ao Pesquisador Carlos R. S. Mussoi, do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL), Chefe do Laboratório de Corrosão MA2, pelo apoio incondicional, a esta dissertação, e pela cessão das instalações/equipamentos do Laboratório de Corrosão, no que tange a diversos ensaios mecânicos/eletroquímicos e acelerados realizados.

Ao técnico em pintura Gilson Alcoforado (CEPEL), pelo esmero e grande dedicação, por ocasião da pintura dos corpos-de-prova destinados aos diversos ensaios acelerados no Brasil, bem como também pela monitoração dos equipamentos, durante o transcorrer dos ensaios.

Ao técnico em química Marcos Antônio Lodovino pelo incentivo e apoio durante toda a minha permanência no CEPEL, e também pela monitoração dos equipamentos, durante o transcorrer dos ensaios.

Ao incansável e prestativo técnico em química Marcos Martins de Sá pela inestimável ajuda, dedicação e entusiasmo, durante todo o percurso dos variados ensaios.

Ao fotógrafo profissional Sebastião Pinheiro, do Laboratório Fotográfico (CEPEL), pela confecção do álbum fotográfico contendo todos os resultados desta dissertação.

Às futuras químicas Tatiana e Ana Paula, pelo auxílio nos ensaios e pela preparação das soluções necessárias a este trabalho.

Ao renomado pesquisador Fernando Loureiro de Fragata, pelas inestimáveis orientações científicas no início, e durante a realização dos ensaios.

À pesquisadora Cristina C. Amorim, pelo apoio nos diversos ensaios realizados, em especial na Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Ao Dr. Paulo Roberto Araújo Martins, pela ajuda, incentivo e valiosas orientações científicas, desde o princípio desta pesquisa.

Ao futuro Dr. Allyson Bueno, pela ajuda e apoio dados à equipe do AMRJ, por ocasião das medidas de resistividade de solos.

Ao colega de curso e amigo, futuro Dr. Carlos Alberto Martins Ferreira, pelo apoio dado nos momentos difíceis desta tese, e também pela sólida amizade formada.

Aos futuros Drs. Daniel Monteiro, Helga Bodstein e Dayanne Menezes, colegas de Laboratório (COPPE), pela demonstração de amizade e companheirismo.

Àqueles que, por lapso de memória, não tenham sido explicitados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para o sucesso desta dissertação.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

FORMULAÇÃO E ENSAIOS DE TINTAS COM BASE NA TECNOLOGIA DE FERRUGEM PROTETORA PARA EMPREGO EM AMBIENTE ANTÁRTICO

Saint-Clair Dantas Oliveira Santos

Agosto / 2005

Orientador: Luiz Roberto Martins de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O Continente Antártico, por força de Tratados Internacionais, é regido por severas leis ambientais neste sentido, eventuais resíduos provenientes da corrosão do aço devem ser evitados.

Com o propósito de reduzir a corrosão antártica, formulou-se uma tinta epóxi à base de ferrugem. Para tanto, coletou-se ferrugens antigas, amostras do eletrólito (neve) daquele Continente. Também foram expostas, às intempéries locais, corpos-de-prova sem revestimento. Instalou-se a primeira Estação de Corrosão Atmosférica brasileira neste Continente. Para a caracterização do eletrólito, utilizaram-se as técnicas de: Cromatografia Líquida Iônica e Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente. Para a identificação da ferrugem, utilizaram-se as técnicas de Microscopia Óptica, Microscopia por Luz Polarizada, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Mössbauer (Raios- γ).

Diversos esquemas de pintura foram propostos, todos possuindo o primer epóxi à base de ferrugem, variando-se as tintas de acabamento, epóxi, poliuretano alifático, polisiloxano e comparados com o esquema alquídico usado na Estação Antártica Comandante Ferraz. Nos diversos ensaios, acelerados e não-acelerados, realizados no Brasil e no Continente Branco, todos os esquemas de pintura propostos apresentaram um desempenho superior àquele esquema usado na Estação brasileira na Antártica.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

FORMULATION AND TESTS OF PAINTS BASED ON THE TECHNOLOGY BY
PROTECTIVE RUST FOR USE IN ANTARTIC ENVIRONMENT

Saint-Clair Dantas Oliveira Santos

August / 2005

Advisor: Luiz Roberto Martins de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The Antarctic Continent, due to International Treaties, is ruled for strict Environmental Laws, in this sense, accidental waste came from corrosion of carbon steel must be avoided.

With the purpose of reduce the antartic corrosion, was made one epoxy paint based on the rust. That is, were collected old rusts, samples of electrolyte (snow), that Continent, too were exposed, in the weathering conditions, test specimens of carbon steel without coatings. Was settled the first brazilian atmospheric corrosion site in this Continent. With to aim to do the characterization of electrolyte were used the techniques: Ion Liquid Chromatography and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). To aim to do the characterization of rusts, were used the techniques: Optical Microscopy, Polarized Light Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Mössbauer Spectroscopy.

Differents paint systems were established, all owned primer based on the rust, different finish paints were used, epoxy finish, aliphatic polyurethane finish, polysiloxane finish and compared with paint system alkyd used in the Antarctic Station Comandante Ferraz. In the different tests, accelerated and not-accelerated, made in the Brazil and White Continent, respectively, all paint systems established, presented performance higher than paint systems used in the Brazilian Antarctic Station.

ÍNDICE ANALÍTICO

	PÁGINA
I CAPÍTULO - INTRODUÇÃO	1
I.1 INTRODUÇÃO	1
I.2 O BRASIL E A ANTÁRTICA	2
II CAPÍTULO - O CONTINENTE ANTÁRTICO	4
II.1 UM BREVE HISTÓRICO	4
II.2 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA	5
II.3 O TRATADO DA ANTÁRTICA	7
II.4 A ESTAÇÃO BRASILEIRA NA ANTÁRTICA	8
II.5 FAUNA E FLORA DO CONTINENTE	11
II.6 O PROTOCOLO DE MADRI	12
II.7 IMPORTÂNCIA DO PROANTAR	12
III CAPÍTULO - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
III.1 REVESTIMENTOS NÃO-METÁLICOS ORGÂNICOS	14
III.1.1 DEFINIÇÃO DE TINTAS	14
III.1.2 CONSTITUINTES DAS TINTAS	14
III.1.2.1 VEÍCULO FIXO	15
III.1.2.2 VEÍCULO VOLÁTEIS	16
III.1.2.3 PIGMENTOS	18
III.1.2.4 ADITIVOS	21
III.1.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE PELÍCULAS	22
III.1.4 MECANISMOS DE PROTEÇÃO DE PELÍCULAS DE TINTAS	24
III.2 CORROSÃO	25

III.2.1	CORROSÃO ATMOSFÉRICA	25
III.2.2	ESTAÇÕES DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA	31
III.2.3	PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS	32
III.2.4	ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO	38
III.2.5	PRODUTOS DE CORROSÃO DO FERRO	41
III.2.5.1	TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO	45
III.2.5.1.1	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	45
III.2.5.1.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	47
III.2.5.1.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	49
III.2.6	DADOS DE CAMPO CONHECIDOS	52
III.2.7	FERRUGENS PROTETORAS	57
IV	CAPÍTULO - MATERIAS E MÉTODOS	61
IV.1	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO ANTÁRTICO	61
IV.1.1	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA IÔNICA	62
IV.1.2	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE	65
IV.2	CARACTERIZAÇÃO DA FERRUGEM ANTÁRTICA	67
IV.2.1	MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO	68
IV.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	69
IV.2.3	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	71
IV.2.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	72
IV.3	CARACTERIZAÇÃO DA FERRUGEM FORMADA EM TRÊS MESES DE EXPOSIÇÃO	78
IV.3.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	78
IV.3.2	MICROSCOPIA POR LUZ POLARIZADA	79

IV.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	80
IV.3.4 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO	81
IV.3.5 CURVAS DE POLARIZAÇÃO	82
IV.3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	84
IV.3.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	85
IV.3.8 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	86
V CAPÍTULO - FORMULAÇÃO DAS TINTAS	87
VI CAPÍTULO - ENSAIOS DE CORROSÃO	87
VI.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	87
VI.1.1 ESQUEMAS DE PINTURA ADOTADOS	88
VI.1.2 IDENTIFICAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	89
VI.2 ENSAIOS NÃO-ACELERADOS DE CORROSÃO	92
VI.2.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO EM CIRCUITO ABERTO	93
VI.3 ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO	96
VI.3.1 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV) E CONDENSAÇÃO DE UMIDADE	96
VI.3.2 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO CONTÍNUA EM NÉVOA SALINA	96
VI.3.3 ENSAIO CICLO PETROBRAS MODIFICADO	97
VI.3.4 ENSAIO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl	98
VI.3.5 ENSAIO DE ADERÊNCIA	98
VI.3.6 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	100
VII CAPÍTULO - RESULTADOS E DISCUSSÕES	102
VII.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO ANTÁRTICO	102
VII.1.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA IÔNICA	102

VII.1.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE	103
VII.2 CARACTERIZAÇÃO DA FERRUGEM ANTÁRTICA	103
VII.2.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO	103
VII.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	104
VII.2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	105
VII.2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	106
VII.3 CARACTERIZAÇÃO DA FERRUGEM FORMADA EM TRÊS MESES DE EXPOSIÇÃO	106
VII.3.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO	108
VII.3.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO	108
VII.3.3 DIFRAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	109
VII.4 ENSAIOS NÃO-ACELERADOS DE CORROSÃO	111
VII.5 ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO	114
VII.5.1 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV) E CONDENSAÇÃO DE UMIDADE	114
VII.5.2 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO CONTÍNUA EM NÉVOA SALINA	117
VII.5.3 ENSAIO CICLO PETROBRAS MODIFICADO	121
VII.5.4 ENSAIO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl	126
VII.5.5 ENSAIO DE ADERÊNCIA	128
VII.5.6 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	140
VIII CAPÍTULO - CONCLUSÕES	153
IX CAPÍTULO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156
X CAPÍTULO - ANEXOS	166
X.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRESENÇA DE MAGHEMITA	166
X.2 EXPLICAÇÕES SOBRE AS FLUTUAÇÕES DE POTENCIAIS	166

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

FORMULAÇÃO E ENSAIOS DE TINTAS COM BASE NA TECNOLOGIA DE FERRUGEM PROTETORA PARA EMPREGO EM AMBIENTE ANTÁRTICO

Saint-Clair Dantas Oliveira Santos

Agosto / 2005

Orientador: Luiz Roberto Martins de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O Continente Antártico, por força de Tratados Internacionais, é regido por severas leis ambientais neste sentido, eventuais resíduos provenientes da corrosão do aço devem ser evitados.

Com o propósito de reduzir a corrosão antártica, formulou-se uma tinta epóxi à base de ferrugem. Para tanto, coletou-se ferrugens antigas, amostras do eletrólito (neve) daquele Continente. Também foram expostas, às intempéries locais, corpos-de-prova sem revestimento. Instalou-se a primeira Estação de Corrosão Atmosférica brasileira neste Continente. Para a caracterização do eletrólito, utilizaram-se as técnicas de: Cromatografia Líquida Iônica e Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente. Para a identificação da ferrugem, utilizaram-se as técnicas de Microscopia Óptica, Microscopia por Luz Polarizada, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Mössbauer (Raios- γ).

Diversos esquemas de pintura foram propostos, todos possuindo o primer epóxi à base de ferrugem, variando-se as tintas de acabamento, epóxi, poliuretano alifático, polisiloxano e comparados com o esquema alquídico usado na Estação Antártica Comandante Ferraz. Nos diversos ensaios, acelerados e não-acelerados, realizados no Brasil e no Continente Branco, todos os esquemas de pintura propostos apresentaram um desempenho superior àquele esquema usado na Estação brasileira na Antártica.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

FORMULATION AND TESTS OF PAINTS BASED ON THE TECHNOLOGY BY
PROTECTIVE RUST FOR USE IN ANTARTIC ENVIRONMENT

Saint-Clair Dantas Oliveira Santos

August / 2005

Advisor: Luiz Roberto Martins de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The Antarctic Continent, due to International Treaties, is ruled for strict Environmental Laws, in this sense, accidental waste came from corrosion of carbon steel must be avoided.

With the purpose of reduce the antartic corrosion, was made one epoxy paint based on the rust. That is, were collected old rusts, samples of electrolyte (snow), that Continent, too were exposed, in the weathering conditions, test specimens of carbon steel without coatings. Was settled the first brazilian atmospheric corrosion site in this Continent. With to aim to do the characterization of electrolyte were used the techniques: Ion Liquid Chromatography and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). To aim to do the characterization of rusts, were used the techniques: Optical Microscopy, Polarized Light Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Mössbauer Spectroscopy.

Differents paint systems were established, all owned primer based on the rust, different finish paints were used, epoxy finish, aliphatic polyurethane finish, polysiloxane finish and compared with paint system alkyd used in the Antarctic Station Comandante Ferraz. In the different tests, accelerated and not-accelerated, made in the Brazil and White Continent, respectively, all paint systems established, presented performance higher than paint systems used in the Brazilian Antarctic Station.

I CAPÍTULO - INTRODUÇÃO

I.1 INTRODUÇÃO

Define-se como corrosão a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso [1].

A ação agressiva da atmosfera constitui na forma mais reconhecida de deterioração dos metais, admitindo alguns pesquisadores, ser ela responsável por mais de 50% das perdas em corrosão, assim sendo, a corrosão atmosférica apresenta grande importância de estudo. Tal afirmação também é reforçada pelo fato de quase 80% das estruturas metálicas, segundo cálculos aproximados, estarem expostas ao intemperismo [2].

A corrosão atmosférica no Brasil só teve uma abordagem sistemática a partir da década de setenta, influenciada principalmente, pelos trabalhos sobre o custo da corrosão na economia em outros países. Tais trabalhos permitiram estimar que o custo anual da corrosão no Brasil alcançaria valores de cerca de US\$ 17 bilhões/ano tomando como base o Produto Nacional Bruto do ano de 1991. Deste valor mais de US\$ 4 bilhões poderiam ser economizados, utilizando-se de forma adequada as técnicas de proteção anticorrosiva disponíveis no mercado [3].

Dentre as técnicas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de tintas ou esquemas de pintura é uma das mais empregadas [1], consistindo na técnica de proteção anticorrosiva mais difundida [4].

A proteção por pintura tem sido exaustivamente utilizada pelo homem nas suas construções e em objetos confeccionados em aço. O sucesso de uma estrutura em aço-

carbono está intimamente ligada ao emprego de um revestimento eficaz, contribuindo para tal, o revestimento por pintura. A utilização de tintas é remota. Sabe-se que as primeiras pinturas eram usadas em utensílios domésticos e nas artes. Muito se evoluiu no fim do século passado e no início deste século quanto à formulação das tintas, notadamente a partir do desenvolvimento dos polímeros, que se constituem em toda a base das tintas modernas [5].

A espinha dorsal da presente dissertação é a formulação de tintas com base na tecnologia das “ferrugens protetoras” para emprego antártico que consiste, simplificada, na aplicação dos próprios produtos de corrosão, como pigmento, em uma tinta, a um aço-carbono, sujeito às intempéries de um determinado microclima, no caso as da Antártica.

Segundo MIRANDA *et al.* [6] a idéia principal da técnica da “ferrugem protetora” é estender ao aço-carbono comum, o princípio da autoproteção dos aços patináveis, aplicando artificialmente óxidos protetores sobre o mesmo. Ressaltando que, formular uma tinta utilizando como pigmento os oxi-hidróxidos que compõem a ferrugem que se forma sobre o aço, em determinada atmosfera, é uma maneira de se buscar um revestimento termodinamicamente mais estável, que minimize os efeitos decorrentes do surgimento de discontinuidades no filme, por meio, da redução da incidência de áreas com grandes diferenças de potencial entre o filme e o substrato.

I.2 O BRASIL E A ANTÁRTICA

Desde o verão de 1983-1984 quando foi instalada a Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), existe a preocupação com a adequada manutenção das instalações. Hoje conta-se com 64 módulos, “*containers*”, a maioria metálicos, que perfazem todo o complexo. Deste modo a preocupação com aspectos advindos do processo de corrosão é notório.

Após uma prévia identificação dos produtos de corrosão advindos das estruturas que perfazem a Estação, eles foram utilizados em uma tinta veiculada com um determinado tipo de resina. Os corpos-de-prova que foram recobertos com esta tinta, sofreram diversos tipos de ensaios preconizados em normas internacionais, além de análises eletroquímicas. Foram realizadas também, comparações com as tintas usadas atualmente em Ferraz. Os corpos-de-prova foram expostos às intempéries do Continente Antártico.

A presente dissertação de mestrado estrutura-se do seguinte modo: no capítulo II apresentam-se rápidas considerações sobre o Continente Antártico, no capítulo III a revisão bibliográfica, no capítulo IV materiais e métodos utilizados, no capítulo V a formulação das tintas, já no capítulo VI, os ensaios de corrosão acelerados e não-acelerados, no capítulo VII apresentam-se os resultados e discussões, no capítulo VIII encontram-se as conclusões, no capítulo IX as referências bibliográficas utilizadas e, finalmente, no capítulo X os anexos.

II CAPÍTULO - O CONTINENTE ANTÁRTICO

II.1 UM BREVE HISTÓRICO

A Antártica foi o último continente a ser descoberto e por consequência, o último a ser explorado, e ainda hoje é quase inabitado. Em virtude do frio excessivo na Antártica nunca houve habitantes. Trata-se de uma gigantesca reserva da humanidade, protegida e destinada apenas a estudos científicos, onde não se desenvolvem atividades comerciais, industriais, extrativas e militares.

SETZER [7] menciona que, o nome do continente deriva da palavra “arktos”, urso no idioma grego antigo, associado à constelação Ursa Maior da estrela polar do norte, que apontada para o Ártico, orientou os navegantes e viajantes por milênios. Pensadores da Grécia antiga acreditavam que, para equilibrar a região ártica do norte, deveria haver correspondência oposta no sul, e assim Aristóteles (384-322 a.C.), introduziu o conceito da Antártica, ou seja, o anti-Ártico¹.

Grandes extensões de mares congelados, condições meteorológicas péssimas, inexistência de navios e de tecnologia de navegação adequados mantiveram o continente fora do alcance dos homens até menos de 200 anos atrás. Historicamente, a latitude do Círculo Antártico, 67,5° Sul, foi alcançada somente em 1773 pelo lendário capitão inglês e grande navegador James Cook, fazendo uso da novidade do relógio de longitude para estimar a posição, porém jamais avistou o continente e estima-se que chegou a 250 Km da Antártica. O Continente Antártico foi avistado pela primeira vez em 27/01/1820 pelo explorador Thaddeus von Bellingshausen do Império Russo, logo depois, em 30/01/1820, Edward Bransfeld da marinha inglesa avistou a Península Antártica. Em fevereiro de 1821, Davies um norte-americano, caçador de focas, tornou-

¹ O termo Antártida (com a consoante “d”) para o nome do Continente também é aceito em português, sendo a opção por esta consoante utilizada em alguns países, como Argentina, Itália e França. Antártica (com “c”) é a grafia recomendada pelo Programa Antártico Brasileiro, estando em consonância com a origem do grego “arktos”, e com o significado histórico de ser o “anti-ártico”. Na forma de adjetivo, por exemplo, “expedição antártica” a grafia é sempre com “c”.

se supostamente o primeiro a desembarcar na Antártica, na parte central e oeste da Península.

Histórias fantásticas de exploração e sobrevivência com heroísmo, tragédias e realizações, marcaram o desbravamento da Antártica no início do século XX. Destacase a conquista do Polo Sul concretizada pelo norueguês Roald Amundsen em 1911.

II.2 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA

A Antártica possui cerca de 14 milhões de Km², aproximadamente o tamanho da América do Sul, ela constitui quase 10% da área continental do planeta, compreendendo todas as terras ao sul do paralelo de 60° Sul. Cerca de 98% do continente está coberto de gelo e neve durante todo o ano, com uma espessura média de 2000 metros que, em algumas regiões pode ultrapassar 4800 metros, diversos pesquisadores afirmam que, se todo este gelo sofresse o processo de fusão, o nível do mar em todo o mundo se elevaria cerca de 50 metros.

A Antártica é o quinto continente em tamanho, o seu ponto mais alto é o maciço Vinson que possui 5140 metros, o Pólo Sul fica a 2835 metros de elevação, sendo que o Pólo Sul Magnético não coincide com o Pólo Geográfico e suas coordenadas são 74°07' Sul e 104°39' Leste.

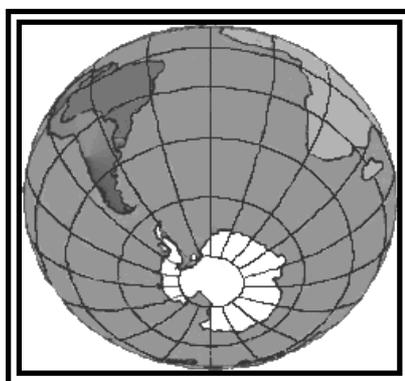


Figura 1 - Uma visão do continente Antártico no Globo Terrestre.

Cerca de 90% da água doce do planeta está na forma de gelo, e deste total 90% encontra-se na Antártica, ou seja, pouco mais de 80% de toda água doce está na Antártica, ocupando um volume de cerca de 25 milhões de Km³.

No inverno, pelo congelamento dos mares em sua volta, forma-se um cinturão de 1000 Km de largura. As temperaturas médias anuais variam de 0°C (verão) a -15°C (inverno) no litoral e de -32°C (verão) a -65°C (no inverno) no interior do continente. A menor temperatura já registrada foi de -89,2°C, na Estação Vostok (ex-URSS), em 1983, sendo também a mínima temperatura ambiente já medida na Terra. Sistemas de baixa pressão denominados de ciclones costumam afetar a região costeira e os mares antárticos, causando ventos perigosos de 100 Km/h por até alguns dias, com rajadas de 200 Km/h. A maior velocidade de vento registrada foi 327 Km/h na Estação francesa Dumont d'Urville em 1972.

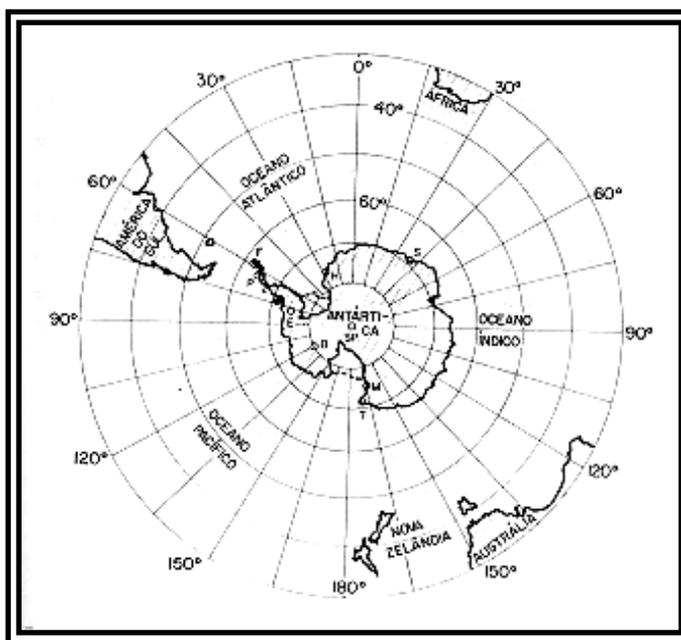


Figura 2 - O Continente Antártico de 60 a 90° Sul.

II.3 O TRATADO DA ANTÁRTICA

Após a Segunda Grande Guerra vários países reivindicavam pedidos territoriais na Antártica, alguns dos quais se sobrepunham. Uma solução internacional para o impasse de soberania na Antártica foi colocada por diversas vezes, porém teve pouco apoio. Outras propostas como estabelecer um condomínio ou colocar a Antártica sob a administração da ONU (Organização das Nações Unidas) também não obtiveram apoio. Em virtude da possibilidade de conflitos devido às questões de soberania territorial, a cooperação científica internacional foi adotada como solução. Assim sendo, a questão da soberania foi literalmente “congelada” mediante o Tratado da Antártica em 1959, fazendo da Antártica um continente dedicado à paz e à ciência [8].

O Tratado da Antártica entrou em vigor em 1961, e segundo SOUTO [8], é o único no Campo do Direito e das Relações Internacionais, cujos principais temas cobertos são:

- Artigo I: o Continente Antártico só pode ser usado para fins pacíficos. Todas as atividades militares são proibidas, mas a utilização de pessoal ou equipamento militar com a finalidade de pesquisas científicas ou outro fim pacífico pode ser feita;
- Artigo II: destaca o princípio básico do Tratado que consiste na liberdade de pesquisa científica na Antártica;
- Artigo III: a cooperação internacional na investigação científica deve ser concretizada através de intercâmbios de programas científicos, cientistas, observações científicas e resultados;
- Artigo IV: todas as reclamações territoriais foram postas “de lado” e não se permite novos pedidos ou extensão dos pedidos existentes;
- Artigo V: são vetados qualquer explosão nuclear ou depósito de lixo atômico;
- Artigo VI: todas as estações, instalações e equipamentos, navios e aeronaves podem ser inspecionados por observadores indicados por um ou mais membros do Tratado da Antártica.

O Tratado da Antártica tem como aplicação as áreas situadas ao sul do paralelo 60° Sul, e apesar de estarem congelados os pleitos territoriais na Antártica, muitas nações mantêm suas aspirações territorialistas a fim de, possivelmente serem alcançadas no futuro.

Hoje, há duas posições políticas seguidas pelas nações com interesse no Continente Antártico. São elas: a territorialista e a não-territorialista. As nações que adotaram a postura territorialista afirmam que a Antártica é passível de apropriação e de ser submetida à soberania e jurisdição nacionais. Tais nações reivindicam a anexação de seções do território às respectivas soberanias. Esta posição é defendida pela Argentina, Austrália, Chile, França, Noruega, Nova Zelândia e Reino Unido. Destaca-se que, Chile, Argentina e Reino Unido reivindicam porções territoriais que se superpõem. Os países que adotaram a postura não-territorialista não reivindicam nem aceitam qualquer reivindicação territorial, preferindo a liberdade de atuação em qualquer setor da Antártica. Esta posição é defendida pelos demais países do grupo consultivo da Antártica, dentre os quais o Brasil, Equador, Peru e Uruguai [9].

II.4 A ESTAÇÃO BRASILEIRA NA ANTÁRTICA

SOUTO [8] afirma que o interesse do Brasil pela Antártica já existe desde 1882, quando a Corveta “Parnahyba”, sob o comando do Capitão-de-Fragata Luiz Felipe Saldanha da Gama, esteve em Punta Arenas, em missão científica do então Imperial Observatório do Rio de Janeiro (hoje Observatório Nacional) para observar a passagem de Vênus pelo disco do Sol.

No dia 28 de outubro de 1898 foi içada na Antártica, pela primeira vez, a bandeira do Brasil, bandeira esta conduzida à Antártica pela Expedição Científica Belga, que por ocasião da passagem da expedição pelo Rio de Janeiro, em uma sessão solene, foi entregue ao Comandante belga Gerlache pelo Instituto Histórico e Geográfico Brasileiro [8].

O Brasil decidiu aderir ao Tratado da Antártica em 16 de maio de 1975, que consiste no único diploma legal para o Continente Antártico, sendo instrumento jurídico válido e aceito para todos os Estados-Membros que dele são parte, assinado em Washington, e do qual o Brasil passou a ser 19º Estado-Membro. Hoje, 26 países participam do Tratado da Antártica.

Com a finalidade de alcançar a condição de membro, com direito a voto o Brasil elaborou, em janeiro de 1982, o seu Programa Antártico (PROANTAR) e por conseqüência das pesquisas brasileiras realizadas no verão austral de 1982/1983, o país foi aceito como membro consultivo do Tratado da Antártica [9].

A Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF) fica situada na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Arquipélago Shetlands do Sul e marca a presença brasileira no Continente. Está montada na Península Keller na posição 62°05' Latitude Sul e 58°24' Longitude Oeste [10]. Ver a figura 3 para sua localização.

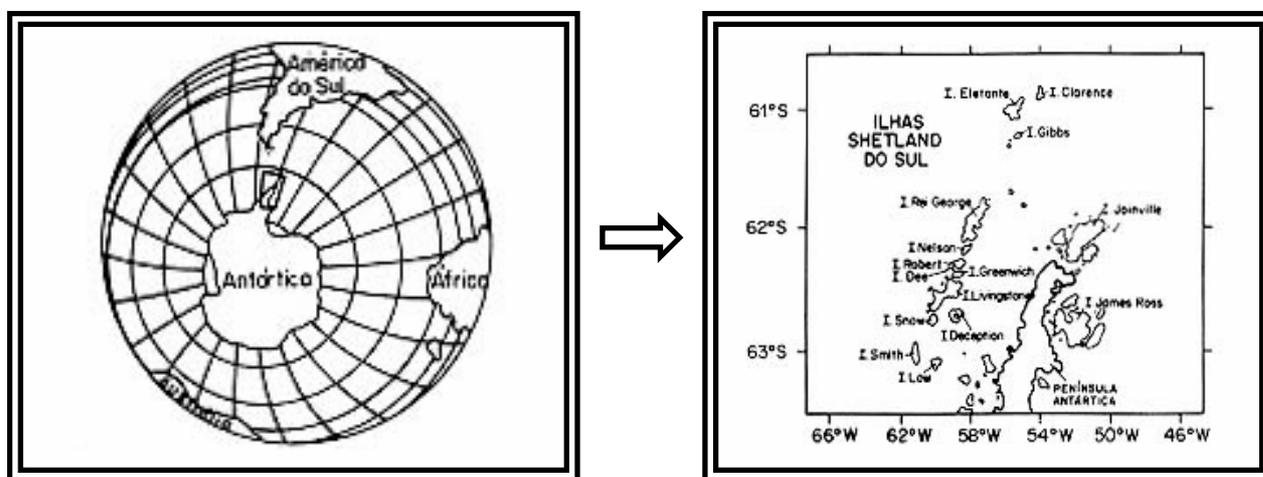


Figura 3 - Localização da Península Antártica e ilhas do arquipélago Shetlands do Sul.

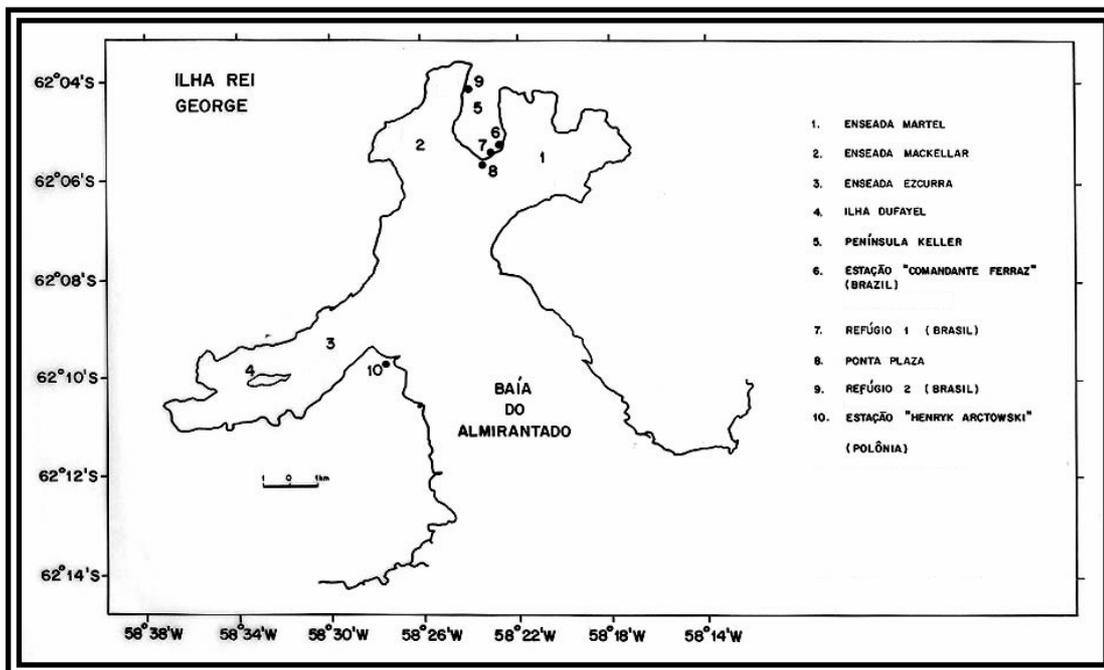


Figura 4 - Posicionamento da Estação Antártica Comandante Ferraz.

Inicialmente (1983-1984) eram apenas 8 módulos do tipo “containers” de aço corrugado de dimensões 6,0m x 2,5m x 2,5m de construção inteiramente nacional. Atualmente a EACF está estruturada com 64 módulos, sendo a maioria de aço, podendo acomodar um Grupo de Apoio de 10 militares da Marinha do Brasil, que lá permanecem por todo o ano, responsáveis pela operação da Estação, além de 24 pesquisadores no verão e 7 pesquisadores no inverno.

O complexo da EACF apresenta aproximadamente 2400m² de área construída, sendo 1350m² na sua unidade central, 150m² distribuídos em módulos próximos e 840m² referentes ao heliponto. Além de alojamentos, laboratórios, oficinas, salas de estar, enfermaria, cozinha, biblioteca, paióis, sala de comunicações, um pequeno ginásio de esportes, conta com as seguintes instalações disponíveis para a pesquisa [10]:

- Laboratórios de Biologia;
- Módulos de Ciências da Atmosfera;
- Módulo de Meteorologia;
- Módulo de Ionosfera;
- Módulo de Química;
- Módulo de Triagem;
- Lancha de pesquisa.

A energia elétrica da Estação é fornecida por motores diesel-geradores, os quais são abastecidos por dezessete tanques de óleo combustível. A água da Estação é proveniente de dois lagos de degelo existentes próximos que, mesmo no inverno consegue-se extrair água abaixo da superfície gelada.

II.5 FAUNA E FLORA DO CONTINENTE

SETZER [7] menciona que, exceto as algas (300 espécies) que se desenvolvem na neve e gelo, a flora se concentra nos 2% do continente que não são permanentemente recobertos por gelo. Quanto mais ao sul e maior a altitude, menor o número de espécies e plantas. Líquens (250 espécies) e Briófitas (130 espécies, sendo 100 de musgos) são mais comuns, fungos também são encontrados, e gramíneas ocorrem nas ilhas sub-antárticas, mais ao norte, onde somente duas plantas com flores são conhecidas.

A vida na região depende principalmente dos oceanos. A Antártica é banhada pelos Oceanos Atlântico, Pacífico e Índico, onde a luz abundante no verão e a circulação das correntes marinhas favorecem o alto teor de nutrientes e o crescimento da alimentação primária composta de fitoplâncton e zooplâncton; estes efeitos são observados em uma área de 35 milhões de Km², denominada “convergência antártica”. Os peixes antárticos, cerca de 150 espécies, são bastante peculiares como resultado da evolução em temperaturas extremamente baixas, e alguns possuem substâncias anticongelantes no sangue [7].

No que tange às aves existem 60 espécies, como a skua, os petréis, pomba-do-cabo, pomba-antártica, biguá, etc. Porém, as aves mais famosas da Antártica são os pingüins, que podem chegar a 30Kg e 1,1m (pingüim imperador). Já em relação aos animais mamíferos, encontra-se apenas os marinhos, como por exemplo: baleias, golfinhos, focas e leões-marinhos.

II.6 O PROTOCOLO DE MADRI

Em 1991 na Espanha foi aprovado o Protocolo sobre Proteção Ambiental para o Tratado da Antártica, em virtude do seu local de assinatura ficou conhecido como Protocolo de Madri, ratificado em janeiro de 1998, assegurou por mais 50 anos a condição de área especial de conservação do planeta e de suas nações [7].

SOUTO [8] menciona que todas as atividades relacionadas à exploração de recursos minerais sem que seja de caráter científico foram proibidas por pelo menos cinquenta anos. As atividades no Continente devem ser conduzidas de maneira a limitar os impactos adversos ao meio ambiente.

II.7 IMPORTÂNCIA DO PROANTAR

O Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) possui grande importância para o Brasil, devido a inúmeros fatores, dentre os quais se destacam [9]:

- Na medida em que o Brasil faz parte do Grupo Consultivo do Tratado da Antártica participa de todos os atos internacionais referentes à Antártica;
- O Continente Antártico devido a sua localização, quase concêntrico em torno do Pólo Sul, é banhado pelos Oceanos Atlântico, Pacífico e Índico, o que define a chamada Confluência Antártica. Com respeito à navegação dos mares do Hemisfério do Sul, este ponto consiste em um aspecto estratégico;
- O interesse brasileiro pelo Continente é reforçado também por aspectos geopolíticos pois, diversos países da América do Sul, como Argentina, Chile, Uruguai, Equador, Peru e Colômbia também são signatários do Tratado da Antártica;
- Os futuros interesses econômicos em virtude das grandes riquezas minerais e marítimas da Antártica. No solo rochoso do Continente há dezenas de minerais e depósitos consideráveis de carvão, petróleo e gás. No mar, ao sul

da Confluência Antártica, 10% da área dos mares do planeta, existe boa parte dos recursos vivos destes mares;

- A importância das pesquisas científicas desenvolvidas no Continente Antártico, com praticamente tudo a ser estudado e conhecido, onde muitos fenômenos, em especial, fenômenos relacionados à meteorologia e à oceanografia que lá ocorrem, interferem diretamente sobre o Território Nacional.

Além do exposto anteriormente, SOUTO [8] menciona que pesquisas conduzidas no Continente Antártico revelam a ocorrência de mais de 176 minerais, energéticos e não-energéticos, entre eles prata, ferro, urânio, carvão, ouro e petróleo. Estudos do litoral e da plataforma continental revelam a existência de lençóis de gás natural e de petróleo em grandes quantidades (bilhões de barris).

III CAPÍTULO - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 REVESTIMENTOS NÃO-METÁLICOS ORGÂNICOS

III.1.1 DEFINIÇÃO DE TINTAS

As tintas podem ser definidas, de uma forma geral, como revestimentos de origem não-metálica sendo uma dispersão pigmentária em uma matriz aglomerante (resina), tendo na maioria das vezes, um solvente como auxiliar de diluição. Após ser aplicada sobre a superfície metálica, a resina seca e forma-se um filme, assim, dificulta-se o contato da superfície metálica com o meio, minimizando os efeitos da corrosão [11].

III.1.2 CONSTITUINTES DAS TINTAS

Os constituintes básicos de uma tinta são: veículo fixo (resina), pigmentos, solventes (veículo volátil) e aditivos. Hoje em dia, existem as tintas em pó que são dotadas de todos os constituintes excetuando-se os solventes, bem como as tintas ditas sem solventes. Destaca-se que os vernizes, sob o olhar técnico, possuem todos os constituintes de uma tinta, excetuando-se os pigmentos.

O veículo fixo ou não-volátil (resina) é o componente das tintas responsável por ligar ou aglomerar as partículas de pigmento, sendo o responsável direto pela continuidade e formação da película de tinta, e também pela maior parte das propriedades físico-químicas das mesmas [1].

Os solventes são substâncias usadas para solubilizar a resina, diminuir a viscosidade e facilitar a aplicação das tintas.

Os pigmentos são partículas sólidas, finamente divididas, insolúveis no veículo fixo, usados com a finalidade de obter proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhoria das características físicas da película. Os pigmentos diferenciam-se dos corantes, na questão da solubilidade e opacidade, pois os pigmentos são insolúveis no veículo e também conferem opacidade, fato que não ocorre com os corantes.

Os aditivos são substâncias adicionadas às tintas que possuem a finalidade de conferir determinadas características, alguns deles serão mencionados no item III.1.2.4.

III.1.2.1 VEÍCULO FIXO

O veículo fixo é normalmente constituído por um ou mais tipos de resina, sendo na sua maior parte de natureza orgânica. É o elemento que agrega as partículas formadoras de película de tinta, também é o responsável pela adesão da película em relação à superfície metálica. É o constituinte que mais caracteriza a tinta [5].

As resinas podem ser naturais ou sintéticas e são definidas como substâncias amorfas de médio ou alto peso molecular, solúveis em alguns solventes orgânicos. Na sua maior parte não são solúveis em água, e apresentam-se nos estados sólido ou líquido à temperatura ambiente.

A resina confere algumas propriedades às tintas como retenção de cor, brilho, rigidez, resistência à ação da água, produtos químicos, etc.

Segundo NUNES [5] os veículos fixos das tintas podem ser classificados em:

- Veículos não-convertíveis: são veículos que não sofrem nenhuma transformação química. A película da tinta é formada simplesmente pela evaporação do solvente. Exemplos: resinas acrílicas, vinílicas, borrachas cloradas, composições betuminosas, nitrato de celulose, estirenoacrilato, etc;

- Veículos convertíveis: são os veículos compostos por substâncias que sofrem reação química após aplicação da película de tinta. Neste caso, observam-se transformações físico-químicas na estrutura da resina, em virtude de oxidação, polimerização, etc. Exemplos: tintas a óleo, alquídicas modificadas com óleo, fenólicas modificadas com óleo, epóxis, poliuretanas, etc;
- Veículos inorgânicos: são veículos convertíveis, entretanto, são de natureza inorgânica. Exemplo: silicatos.

III.1.2.2 VEÍCULOS VOLÁTEIS

Os veículos voláteis são mais conhecidos como solventes e são utilizados numa tinta com a finalidade de modificar a sua viscosidade, de modo a se obter uma aplicação uniforme. Além de facilitar a aplicação são responsáveis pela solubilização da resina.

Atualmente, existe uma grande quantidade de solventes utilizados na indústria de tintas dentre os quais destacam-se: hidrocarbonetos alifáticos (nafta e aguarrás), hidrocarbonetos aromáticos (tolueno e xileno), ésteres (acetato de etila, acetato de butila e acetato de isopropila), álcoois (etanol, butanol e álcool isopropílico), cetonas (acetona, metiletilcetona, ciclohexanona) e os glicóis (etilglicol, butilglicol).

Os veículos voláteis, ou seja, os solventes podem ser classificados em [1]:

- Solventes verdadeiros: são aqueles que dissolvem, ou são miscíveis, em quaisquer proporções, com uma determinada resina. Exemplo: a aguarrás (solventes para óleos vegetais e resinas modificadas com óleo) e as cetonas (solventes para resinas epóxi, poliuretana e acrílica).

- Solventes auxiliares: são solventes que sozinhos não solubilizam o veículo, ou resina, entretanto, aumentam o poder de solubilização do solvente verdadeiro. Exemplo: tolueno (solvente para resinas acrílicas e vinílicas).
- Falsos solventes ou diluentes: substâncias que possuem baixo poder de solvência do veículo não-volátil, porém contribuem para diminuição da viscosidade.

Ressalta-se que os diluentes são compostos elaborados com diferentes solventes que são usados para ajustar a viscosidade de aplicação da tinta.

De uma forma geral utiliza-se uma mistura de solventes com a finalidade de obter a solvência, o tempo de secagem adequado e a perfeita formação da película.

BARBOSA [12] afirma que o formulador deverá conhecer as faixas de destilação dos solventes que irá utilizar na tinta e seu poder de solvência. Solventes leves ocasionam defeitos como “casca de laranja” e solventes pesados produzem escorrimento de tinta e aumentam o tempo de secagem.

Em virtude da inflamabilidade, e particularmente da toxicidade dos solventes orgânicos, o uso das tintas com solventes estão sendo contestadas, havendo forte tendência em substituí-las pelas solúveis em água [5].

As tintas solúveis em água ou tintas hidrossolúveis, ou ainda tintas à base de água, apresentam como vantagens o fato de não apresentarem odor, não contaminarem o meio ambiente e não oferecerem riscos à saúde dos pintores, uma vez que estes não se expõem a solventes orgânicos prejudiciais à saúde.

QUINTELA *et al.* [4] mencionam que, nos últimos anos, devido ao apelo maior pela preservação ambiental, em alguns países foram criadas leis que regulamentam o teor de compostos orgânicos voláteis o que resultaram no surgimento das “tintas ecológicas”. Limites de compostos orgânicos voláteis foram especificados, inicialmente em 340 g/l de tinta e atualmente reduzidos para valores entre 240 e 270 g/l.

FRAGATA *et al.* [13] destacam que as leis de proteção ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores têm, em nível mundial, contribuído para que as indústrias, de uma forma geral, desenvolvam e utilizem produtos de baixo índice de toxicidade. Desta forma, no campo dos revestimentos anticorrosivos por pintura, as tintas de base aquosa vêm ganhando uma importância muito grande na proteção do aço contra a corrosão atmosférica.

Atualmente os esquemas de pintura de base aquosa se constituem numa alternativa viável na linha das tintas ecológicas na proteção contra a corrosão atmosférica do aço [14].

III.1.2.3 PIGMENTOS

Os pigmentos são partículas sólidas, finamente divididas, insolúveis no veículo fixo, utilizados nas tintas com objetivo de obter: cor, opacidade, impermeabilidade, encorpar a película ou conferir propriedades mecânicas, ou ainda, proteção anticorrosiva. Uma tinta pode ser formulada com um ou mais pigmentos combinados, dependendo do que se espera da película de tinta.

Os pigmentos podem ser classificados, quanto à natureza, em orgânicos e inorgânicos [5]. Os orgânicos são usados principalmente para dar opacidade e cor (objetivo tintorial) e caracterizam-se por apresentarem alto brilho, fraca resistência química e baixa resistência à ação dos raios ultravioleta, exemplos: vermelho toluidina, amarelo hansa, verde molibdato, etc. Os inorgânicos são de menor densidade, possuem menos brilho, maior resistência química e à ação dos raios ultravioleta do sol, além do objetivo tintorial podem ser usados como carga e como anticorrosivos, exemplos: dióxido de titânio, amarelo de cromo, óxido de ferro e pigmentos metálicos.

Os pigmentos, de acordo com a finalidade, podem ser classificados em tintoriais, encorpantes e anticorrosivos. Os tintoriais são os que se destinam a fornecer opacidade e cor, exemplo: dióxido de titânio, azul da Prússia, etc. Por opacidade ou poder de

cobertura entende-se que a película formada pelo pigmento, ao ser aplicada sobre uma superfície mascare-a bem. Os pigmentos encorpantes são também chamados de cargas, reforçam a película, regulam o brilho e a consistência, aumentam o teor de sólidos nas tintas de alta espessura e substituem parte do pigmento anticorrosivo e parte da resina, obtendo-se deste modo, tintas mais baratas, exemplos: carbonatos, silicatos, sílicas e sulfatos. Os pigmentos anticorrosivos conferem propriedades anticorrosivas à película de tinta, notadamente às de fundo, e são divididos em inibidores (zarcão, cromato de zinco, fosfato de zinco) e protetores (tintas ricas em zinco).

Ressalta-se que existem os pigmentos especiais que são utilizados com objetivos específicos, como por exemplo: os impermeabilizantes, os perolados, os fluorescentes e fosforescentes e os antiincrustantes “*anti-fouling*”.

Já em relação à ação, os pigmentos são classificados em ativos e inertes. Os ativos são os que influem decisivamente na formulação são os tintoriais, os anticorrosivos e os especiais. Os inertes são os pigmentos que pouco ou nada conferem na cor, na proteção anticorrosiva e nas propriedades básicas das tintas. São constituídos pelos pigmentos reforçantes e incorpantes, ou seja, pelas denominadas cargas [5].

O teor de pigmento tem grande influência nas características finais de uma película de tinta. As tintas com baixo teor de pigmento, por conseguinte elevado teor de resinas, são mais brilhantes, ao passo que aquelas altamente pigmentadas são foscas. Outros fatores como permeabilidade, dureza, resistência à abrasão, também são afetados pela relação entre veículo e pigmento.

No que tange à formulação de tintas define-se uma relação bastante importante denominada PVC “*Pigment Volume Content*”, ou seja, concentração de pigmentos em volume e é dada pela seguinte expressão matemática:

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_r} * 100 \quad (1)$$

Onde:

PVC = concentração de pigmentos em volume (%);

V_p = volume de pigmento (cm^3);

V_r = volume da resina (cm^3).

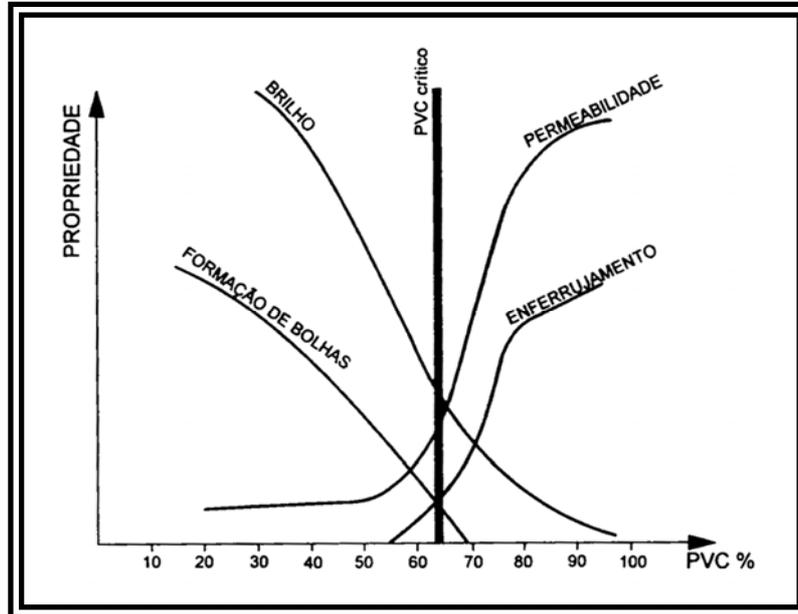


Figura 5 - Influência da concentração de pigmentos em volume nas propriedades de uma tinta [5].

Na figura 5 observa-se uma reta vertical denominada PVC crítico ou CPVC “*Critical Pigmet Volume Content*” que é definido como a maior porcentagem possível de pigmento sem haver descontinuidade na película, isto é, consiste no máximo de pigmento que o veículo pode agregar [5].

O teor de não-voláteis em volume, ou seja, sólidos por volume tem influência na espessura por demão e no rendimento da tinta, além de influenciar na propriedade de permeabilidade da tinta. O teor de sólidos por volume é dado pela expressão:

$$NVV = \left(\frac{P + V}{P + V + S} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde:

NVV = não-voláteis em volume ou sólidos em volume (%);

P = volume dos pigmentos (cm^3);

V = volume de veículo (cm³);
S = volume dos solventes (cm³).

III.1.2.4 ADITIVOS

São substâncias que possuem como finalidade melhorar certas características ou propriedades das tintas. Os aditivos conferem às películas características que sem eles seriam inexistentes [1, 5]. Dentre os mais utilizados nas indústrias de tintas podemos citar:

- Secantes: melhoram a secatividade das películas de tintas, isto é, diminui o seu tempo de secagem. São utilizados nas tintas em que o mecanismo de formação de película é por oxidação, ou seja, tintas a óleo, alquídicas e óleos-resinosas. Exemplos: chumbo, manganês, cálcio, etc.
- Plastificantes: tem como objetivo melhorar ou conferir flexibilidade adequada às películas. Os plastificantes, em geral, são óleos vegetais não-secativos. Exemplos: óleo de mamona, fosfatos e hidrocarbonetos clorados.
- Anti-sedimentantes ou tensoativos: reduzem a tendência de sedimentação, aumentando a molhabilidade do pigmento;
- Antipeles ou antinatas: evitam a formação de uma pele ou uma nata na parte superior da lata, durante a armazenagem das tintas. Possuem características antioxidantes. Exemplos: aditivos à base de cetoximas;
- Nivelantes: são constituídos de tensoativos e tem como finalidade melhorar o espalhamento e evitam o aparecimento das marcas deixadas pelas cerdas de pincéis e trinchas;
- Antiespumantes: evitam a formação de espumas na fabricação e na aplicação das tintas;
- Espessantes, geleificantes, ou tixotrópicos: conferem à tinta consistência adequada para aplicação em superfícies verticais, em tintas de alta espessura consegue-se diminuir a viscosidade, após a sua aplicação com o retorno à viscosidade original, não há escorrimento;

- Folheantes: agrupam partículas de pigmentos de baixo peso específico, proporcionando que sobrenadem e se entrelacem no filme úmido, são usados em tintas com pigmentos de alumínio lamelar.
- Antifungos: tem como função prevenir a deterioração das tintas por fungo e/ou bactérias dentro da embalagem ou da película aplicada. Exemplos: sais orgânicos de mercúrio.

III.1.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE PELÍCULAS

Por mecanismo entende-se as etapas de passagem da película úmida, conforme aplicada, para a película seca, que é seu estado final, após secagem e/ou cura [5].

A formação de uma película depende principalmente de dois fatores: a coesão entre os constituintes do revestimento e a adesão do revestimento ao substrato, estes fatores são antagônicos, assim, caso a coesão entre os constituintes seja máxima, a adesão será nula. Deste modo, para se obter uma tinta bem formulada, é necessário obter-se grande aderência, sem prejuízo da coesão molecular, resultando em películas resistentes e flexíveis [1]. As forças coesivas e adesivas podem apresentar-se como forças mecânicas e forças eletrostáticas, van der Waals, metálicas e iônicas.

Os principais mecanismos filmógenos de formação de películas são os seguintes [1, 5]:

- Evaporação do solvente: é o mecanismo presente em quase todas as tintas de uso industrial, mesmo nas tintas que apresentam outro mecanismo a evaporação do solvente contribui para a formação da película. Este mecanismo está presente nas tintas monocomponentes e apresenta como vantagem o fato de possuir uma boa aderência entre demãos e desvantagem a própria evaporação do solvente que pode introduzir bolhas, poros ou crateras na película de tinta seca, o que implica em uma diminuição da

impermeabilidade e por consequência uma redução da proteção anticorrosiva por barreira. Exemplos: tintas acrílicas, vinílicas e borracha clorada.

- Oxidação: para que tal mecanismo ocorra é necessário a presença de duplas ligações no veículo fixo da tinta. Este é o caso das resinas com óleos e derivados de óleos (linhaça, tungue, soja, coco, etc). A formação da película ocorre em virtude da evaporação dos solventes e da reação da resina com o oxigênio do ar. Exemplos: óleos secativos, alquídicas e fenólicas a óleo modificadas.
- Polimerização: é o mecanismo das principais famílias de tintas de alto desempenho e alto poder impermeabilizante. O processo acontece, geralmente, por dois modos: polimerização térmica, quando se faz necessário uma energia térmica de ativação, são tintas curáveis em estufa. Exemplos: alquídicas-melamínicas, fenólicas e epóxi-fenólicas. O segundo método consiste em polimerização por condensação. As tintas que utilizam esse mecanismo são fornecidas em dois ou mais componentes (resina e o agente de cura ou endurecedor), e logo que estes componentes são misturados dar-se-á início ao processo de polimerização. Exemplos: as tintas epoxídicas, cujo agente de cura mais usuais são as poliaminas e poliamidas, e as tintas poliuretânicas cujo agente endurecedor são os poliisocianatos.
- Coalescência: neste mecanismo as partículas de resina, geralmente de forma esféricas, são reunidas após a evaporação da água e sob a ação do agente coalescedor, formando películas coesas e, geralmente bastante plásticas. Exemplos: emulsão aquosa de acetato de polivinila (PVA) e as emulsões acrílicas.

III.1.4 MECANISMOS DE PROTEÇÃO DE PELÍCULAS DE TINTAS

São três mecanismos de proteção: barreira, inibição anódica e proteção catódica [1, 5]:

- Proteção por barreira: trata-se do mecanismo presente em quase a totalidade das tintas, tem como fundamento a colocação entre o substrato e o meio corrosivo de uma película que deve ser a mais impermeável possível, resultando um sistema substrato/meio corrosivo com alta resistência, o que implica em uma corrente de corrosão desprezível. Na prática todas as películas são parcialmente permeáveis portanto, com o passar do tempo, o eletrólito alcança o substrato e tem-se o início do processo de corrosão. Para este tipo de mecanismo a eficiência da proteção está relacionada com a espessura do revestimento e da resistência das tintas ao meio corrosivo.
- Inibição anódica: também chamada de passivação anódica, este mecanismo é observado nas tintas de fundo “*primer*”, as quais são dotadas de pigmentos com características básicas (alcalinas) ou que apresentam uma solubilidade capaz, na presença de água e oxigênio, fornecerem substâncias com propriedades inibidoras de corrosão, dando origem à formação de uma camada passiva sobre a superfície do metal, impedindo deste modo que o mesmo sofra corrosão. Exemplos de pigmentos mais comuns são: o zarcão, os cromatos de zinco e os fosfatos de zinco.
- Proteção catódica: este tipo de mecanismo é observado nas tintas com pigmentos metálicos que, possuem uma posição inferior ao ferro na série eletroquímica. As mais comuns são as tintas ricas em zinco, nas quais o alto teor de zinco metálico na película seca possibilita a continuidade elétrica entre as partículas do zinco e o aço, formando um par galvânico.

III.2 CORROSÃO

III.2.1 CORROSÃO ATMOSFÉRICA

EVANS [15] classifica a corrosão atmosférica levando-se em consideração o grau de umidade na superfície metálica em seca, úmida e molhada.

- Corrosão atmosférica seca: ocorre quando os metais estão em contato com atmosferas que tem umidade relativa abaixo da umidade relativa crítica. Neste caso, o mecanismo da corrosão é o mesmo da oxidação;
- Corrosão atmosférica úmida: ocorre quando os metais estão em contato com atmosferas com umidade relativa igual ou maior que a umidade relativa crítica. Nestas condições um filme fino e invisível de umidade se condensa sobre a superfície metálica a qual fica em contato com o eletrólito e as reações são então governadas por mecanismo eletroquímico. Neste caso, a espessura do filme formado está diretamente relacionada com o valor da umidade relativa;
- Corrosão atmosférica molhada: ocorre em atmosferas saturadas e mediante condições de chuva. O filme de eletrólito formado é visível e cobre toda a superfície do metal. Neste caso, o mecanismo eletroquímico está presente.

A umidade relativa (UR) é definida como sendo a relação entre o vapor d'água encontrado no ar e o teor máximo que pode existir no mesmo, em determinada condição de temperatura e pressão, ou então, pela relação entre a pressão parcial do vapor d'água no ar e a pressão de vapor d'água saturado, na mesma temperatura e pressão, sendo expressa em porcentagem [1].

O princípio da umidade relativa crítica foi enunciado por VERNON [17], que afirma: “a corrosão úmida não ocorre com uma taxa de corrosão alta enquanto a umidade relativa do ar não ultrapassar o valor crítico representado pelo teor de umidade de certos corpos higroscópicos presentes na superfície do metal ou formados durante o ataque”.

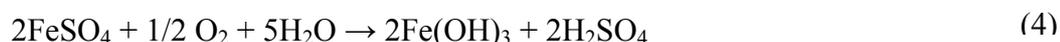
Uma das hipóteses possíveis para explicar tal princípio é que, sendo os produtos da corrosão higroscópicos, eles são capazes de absorverem a parcela de água existente na atmosfera e neste caso, o valor da umidade relativa crítica está acima do teor de umidade destes corpos higroscópicos, e assim estes corpos estão aptos a absorverem a água da atmosfera, tornando desse modo possível a continuação do processo de corrosão por um mecanismo eletroquímico semelhante ao que ocorre na corrosão úmida e na corrosão molhada [18].

A questão da higroscopia de diversos poluentes é de grande relevância, no caso especial do “spray salino” que dentre os diversos íons que possui, destacam-se os Mg^{+2} e Na^{+} . Se fosse possível a presença somente de $MgCl_2$ (composto altamente higroscópico) no “spray salino”, este seria capaz de iniciar o processo de corrosão a partir de um valor de UR extremamente baixo (32,7%), sendo inclusive um valor bastante inferior ao do próprio $NaCl$, que sozinho em um “spray salino” apresentaria uma corrosão intensa a partir de 75,1%. Estudos em laboratório mostram que o “spray salino” real, ou seja, aquele formado por inúmeros compostos, pode iniciar um processo de corrosão intenso a partir de cerca de 50% de UR [19].

SCHIKORR [20] propôs, na década de 60, um mecanismo químico para explicar a corrosão atmosférica, denominado “ciclo de regeneração do ácido sulfúrico”. Este mecanismo apresenta a seguinte possibilidade de ataque:



O sulfato ferroso formado anteriormente sofre hidrólise conforme a reação:



E o ácido sulfúrico ataca novamente o ferro:



O $FeSO_4$ e o $Fe_2(SO_4)_3$ podem nas reações de hidrólise formar sulfato básico de ferro, insolúvel, $FeOHSO_4$, segundo as reações:



Ressalta-se que, caso os íons sulfatos (SO_4^{-2}) não sejam removidos gradualmente por lixiviação, ou por retirada dos produtos da corrosão, ou ainda por formação do sulfato básico de ferro insolúvel, o processo torna-se cíclico na medida em que o ácido sulfúrico, formado nas reações de hidrólise, retorna ao mecanismo corrosivo formando uma grande quantidade de ferrugem.

Na prática, uma grande quantidade infinita de SO_2 presente na superfície do ferro produz uma quantidade finita de ácido sulfúrico e ferrugem, uma vez que parte do FeSO_4 que poderia se transformar em ferrugem e/ou se regenerar em ácido sulfúrico se converte em um produto insolúvel no meio (FeOHSO_4).

A figura 6 mostra a corrosão do ferro em função da umidade relativa da atmosfera contendo 0,01% de SO_2 durante 55 dias de exposição.

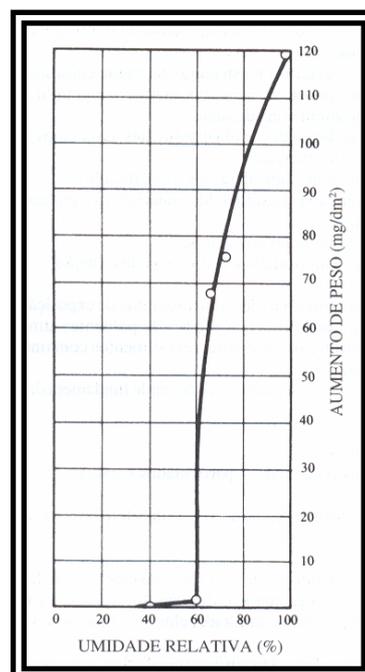


Figura 6 - Influência do dióxido de enxofre na ação corrosiva da atmosfera [1].

EVANS [19] refere-se ao mecanismo apresentado anteriormente como “ciclo de regeneração ácida” e propõe um mecanismo diferente, no qual o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou FeOOH e

o FeSO_4 , na superfície metálica, criam condições envolvendo reações anódicas e catódicas, é o denominado “ciclo eletroquímico”:

- Reação anódica:



- Reação catódica:



A reoxidação imediata da magnetita pelo oxigênio do ar faz com que a produção de uma molécula de óxido férrico mantenha continuamente o processo corrosivo.



O “ciclo eletroquímico” e o “ciclo de regeneração ácida” foram propostos pressupondo a presença de SO_2 , que geraria sulfatos solúveis e insolúveis.

Segundo MARROCOS [2] “a corrosão atmosférica pode ser definida como um processo de deterioração de metais e ligas decorrentes de reações eletroquímicas e químicas, que ocorrem na superfície dos materiais, quando expostos à atmosfera. A ação agressiva da atmosfera se constitui na forma mais reconhecida de deterioração dos metais, admitindo alguns autores ser ela responsável por mais de 50% das perdas em corrosão”.

No que tange aos estudos de corrosão as diferentes atmosferas podem ser classificadas de diversas maneiras:

- Atmosfera rural: caracteriza-se pelo seu elevado grau de umidade e pela pequena agressividade devido à ausência de contaminantes;
- Atmosfera industrial: apresenta, normalmente, quantidades apreciáveis de CO_2 , CO e SO_2 e em menores quantidades H_2S , NH_3 e NO_2 . O agente poluente mais importante desta atmosfera é o SO_2 ;

- Atmosfera marinha: caracteriza-se por apresentar quantidades apreciáveis de Cl^- ;
- Atmosfera urbana: apresenta geralmente quantidades notáveis de impurezas em forma de óxidos de carbono, por exemplo, CO e CO_2 ;
- Atmosfera urbana-industrial: característica de grandes centros populacionais, além de apresentar grandes quantidades de óxidos de carbono, possui também quantidades consideráveis de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), bem como H_2SO_4 , NaCl e outros sais em suspensão [21].

NUNES [5] classifica a atmosfera da seguinte maneira:

- Atmosfera marinha: sobre o mar e na orla marítima (até 500 metros da praia), com ventos predominantes na direção da estrutura a ser pintada;
- Atmosfera próxima à orla marinha: aquelas situadas além de 500 metros da praia e até onde os sais possam alcançar;
- Atmosfera industrial: envolve regiões com muitos gases provenientes de combustão, particularmente gases oriundos de combustíveis com alto teor de enxofre e outros processos industriais;
- Atmosfera úmida: áreas com umidade relativa média acima de 60%, com predominância de valores superiores a 75%;
- Atmosfera urbana e semi-industrial: típica das cidades onde se tem uma razoável quantidade de gases provenientes de veículos automotores e uma indústria razoavelmente desenvolvida;
- Atmosfera rural e seca: locais, normalmente no interior, onde não existem gases industriais ou sais em suspensão e a umidade relativa do ar se apresenta com valores sempre baixos.

Muitos pesquisadores como EVANS [19], MIRANDA [22], entre outros, afirmam que o íon cloreto proveniente do mar e o sulfato em suspensão no ar atmosférico são os mais comuns e importantes agentes corrosivos. A norma ISO 9223 [23] baseia-se no nível destes dois contaminantes para classificar a corrosividade de uma determinada atmosfera. Esta mesma norma utiliza também, o tempo de umectação que é definido como o espaço temporal em que a temperatura e a umidade relativa estão acima de 0°C e 80%, respectivamente.

MORCILLO *et al.* [24] mencionam que a taxa de corrosão atmosférica depende principalmente do tempo do eletrólito sobre o metal, da composição química da atmosfera (poluição do ar por gases, vapores ácidos, aerossol salino) e temperatura ambiente.

Este posicionamento também é compartilhado por vários pesquisadores [25, 26] os quais afirmam que o fenômeno da corrosão atmosférica depende do tempo de umidade sobre a superfície metálica e da forma de como esta superfície metálica responde à combinação de fatores tais como: temperatura, umidade relativa, duração e intensidade das chuvas, orvalho, radiação solar, direção e intensidade dos ventos, condição atmosférica devido ao mar (salinidade) ou atividades industriais.

A tendência inicial do ataque da superfície metálica exposta à atmosfera depende de diversos fatores dentre os quais, a umidade relativa e os contaminantes atmosféricos têm influência preponderante. A atmosfera de cada área geográfica tem uma combinação de variáveis climáticas de contaminação que definem a sua corrosividade [2].

MENDONZA e CORVO [26] consideram que o efeito total da corrosão em um determinado período de tempo é determinado pelo tempo total de umectação e pela composição da camada de água sobre a superfície metálica, bem como a duração de sua ação sobre o metal. Estes fatores, juntamente com a temperatura, determinam a taxa de corrosão, sendo que o tempo de umectação depende fortemente de parâmetros meteorológicos.

Um fator importante no processo de corrosão atmosférica consiste na intensidade e frequência das chuvas. Elas podem remover as partículas corrosivas que por ventura se encontrem na superfície do metal, o que implica em uma redução da velocidade de corrosão, em contrapartida também apresentam a capacidade de dissolver e remover qualquer produto solúvel de corrosão que poderia oferecer alguma proteção [21].

A formação de orvalho sobre a superfície metálica é importante e está atrelada às mudanças de temperatura e umidade relativa. O orvalho diferentemente da chuva não

“lava” a superfície metálica, e associando-se aos poluentes existentes na face metálica, aumenta o processo de corrosão, assim sendo, o orvalho pode ser mais agressivo que a chuva. A chuva, por sua vez, introduz uma camada de água sobre o metal adicionando também agentes corrosivos tais como H^+ e SO_4^{2-} , entretanto, ela possui um poder de “lavagem”, podendo retirar deste modo os contaminantes da superfície metálica. O resultado final dependerá da qualidade, intensidade e duração da chuva, além da natureza dos produtos da corrosão. A neblina também apresenta um comportamento semelhante ao do orvalho [26].

OH *et al.* [27] destacam que o tipo de aço e a sua composição são importantes para aumentar a vida útil de estruturas e quando o mesmo aço é exposto a diferentes condições ambientais, as características dos produtos de corrosão são diferentes em virtude dos diferentes fatores ambientais locais.

Para MANDELLI *et al.* [28] são diversos os fatores atmosféricos que influenciam no processo de corrosão de um dado material, sendo que os mais importantes relacionam-se ao clima local e à contaminação da atmosfera.

III.2.2 ESTAÇÕES DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA

Em virtude do caráter microclimático da corrosão atmosférica, em diversos locais do mundo são montadas estruturas, “*racks*”, onde são expostos diversos tipos de materiais às intempéries locais e verificados o comportamento destes materiais no que tange ao processo de deterioração. Nestes dispositivos também são testados esquemas de pintura. As Estações de Corrosão Atmosférica constituem os denominados ensaios de corrosão não-acelerados.

O conhecimento da agressividade ou corrosividade de uma atmosfera ou de um determinado ambiente é de suma importância quando se objetiva especificar materiais metálicos para projetos estruturais ou outras aplicações [28].

As amostras (corpos-de-prova) que são colocados nos “*racks*” possuem um certo ângulo em relação a horizontal. VERA *et al.* [25] estudaram os efeitos da inclinação em que as amostras de aço são submetidas durante os testes de exposição atmosférica e concluíram que: maior ângulo (em relação a horizontal), maior a drenagem de água, maior a eficiência da lavagem, menor a quantidade de poluentes, implicando em uma menor taxa de corrosão. Este ângulo afeta também a morfologia dos produtos da corrosão, porém não possui efeito sobre a composição da ferrugem.

Em experimentos com aço-carbono expostos em estações de corrosão atmosférica montadas em diversas localidades de Cuba [26], verificou-se que a atmosfera mais agressiva, isto é, a que apresentou maiores taxas de corrosão para as placas de aço-carbono foi a atmosfera marinha, seguida da industrial e por último, apresentando as menores taxas de corrosão, a atmosfera rural. Além do mencionado, também observou-se que a taxa de corrosão na região costeira é cerca de 10 vezes maior do que a taxa de corrosão na região rural. Notou-se ainda que, as taxas de corrosão em ambientes fechados, sem ventilação, são 75 vezes menores, do que a apresentada em região costeira, para o mesmo substrato.

III.2.3 PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

É consenso entre os pesquisadores que os principais poluentes da atmosfera que possuem papel decisivo no processo de corrosão são os óxidos de enxofre (SO_x) e os íons cloretos (Cl⁻).

No primeiro grupo temos o dióxido de enxofre (SO₂) e o trióxido de enxofre (SO₃) que são os mais freqüentes constituintes corrosivos das atmosferas industriais, em razão das indústrias usarem óleos combustíveis, contendo geralmente 3 a 4% de enxofre. Esses gases formam com a umidade presente no ar, respectivamente, ácido sulfuroso e ácido sulfúrico, conforme as reações principais abaixo [1]:





A “chuva ácida” é composta em maior parte por óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x), sendo a responsável pela corrosão em estruturas metálicas.

No caso das atmosferas marinhas, o poluente encontrado em maior quantidade é o NaCl que é por excelência um eletrólito forte, e dá origem a um processo corrosivo intenso sendo que o produto de corrosão do ferro vai conter cloreto de ferro (III), o qual é bastante solúvel em água e extremamente corrosivo, uma vez que se hidrolisa formando ácido clorídrico:



Pode-se encontrar também nos produtos de corrosão cloreto básico de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$) insolúvel:



Existe também a possibilidade do íon Cl^- combinar-se com o ferro II, formando o cloreto ferroso (FeCl_2), cuja hidrólise também forma ácido clorídrico (HCl).

- Reação anódica:



- Reação catódica:



Ciclo regenerativo do ácido clorídrico:

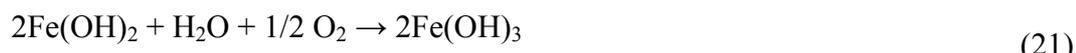




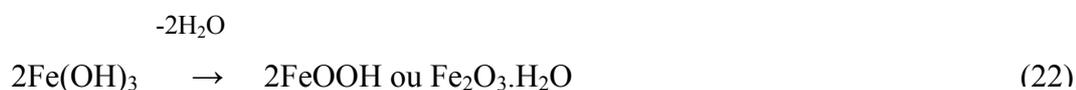
Neste caso, os íons metálicos ferrosos (Fe^{2+}) migram em direção à área catódica, enquanto os íons hidroxilas (OH^-) migram para as áreas anódicas e no transcurso deste processo ocorre o encontro destes íons numa região intermediária, formando assim moléculas de hidróxido ferroso $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$.

O hidróxido ferroso formado anteriormente, em função da quantidade de oxigênio presente no meio, sofre transformações:

- Em meio aerado: existem duas possibilidades oxidação do hidróxido ferroso e sua conversão a hidróxido férrico $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ ou a formação de um óxido férrico hidratado, após a desidratação do hidróxido férrico, conforme as reações 21 e 22:



ou



- Em meios desaerados (ou com pouca aeração), ocorre a formação de magnetita (Fe_3O_4), conforme a reação 23:



As reações acima podem ser reproduzidas com o Fe (III) obviamente com mudanças no equilíbrio das mesmas.

CORVO *et al.* [29] afirmam que os ânions cloretos e sulfatos estão sempre presentes em todas as atmosferas, variando somente as suas concentrações. Isto indica que o processo de corrosão tem a influência no mínimo de dois ânions, além de ser possível a interação destes dois ânions no processo de corrosão. Os autores mencionam

ainda que alguns testes realizados em laboratórios sugerem um mecanismo competitivo de adsorção entre estes ânions no processo de corrosão.

Destaca-se que a taxa de deposição do íon Cl^- , sobre uma determinada superfície, em geral, depende da distância da linha da costa e já a taxa de deposição de SO_2 depende da atividade humana [29]. Observa-se ainda que, as taxas de deposição dos ânions sofrem também a influência do tipo de território (montanhas, planícies, etc...), influenciando assim, em última análise, o processo de corrosão.

O aerossol marinho é formado por partículas suspensas no ar, sólidas ou líquidas, cujos tamanhos variam de 0,1 a $400\mu\text{m}$. O ar oceânico é rico em aerossol marinho resultante da evaporação da água do mar que é mecanicamente transportada pelo vento. A origem, a concentração e a distribuição vertical do aerossol sobre a superfície do mar, vêm sendo estudadas por cientistas.

A concentração do aerossol marinho na atmosfera de um determinado local depende de vários fatores, tais como a altitude, distância do mar, da topografia, direção e velocidade dos ventos predominantes, etc [29, 30].

Para MORCILLO *et al.* [30] a salinidade atmosférica é um parâmetro relacionado com a quantidade de aerossol marinho presente na atmosfera de um determinado lugar. Os íons Cl^- contidos neste aerossol dissolvem-se na camada de ferrugem, aumentando deste modo, a condutividade da camada do eletrólito presente sobre o metal, e tende a destruir qualquer filme passivador existente sobre a superfície metálica.

Em estudos conduzidos na cidade de Cuzco, Peru [24], observou-se que as taxas de corrosão em corpos-de-prova de aço eram as menores até então registradas na literatura e o motivo pelo qual isto ocorrera eram as baixas taxas de deposição do Cl^- e do SO_4^{2-} .

BODSTEIN *et al.* [31], nos estudos do comportamento de um aço em uma usina açucareira, preocuparam-se com a identificação do eletrólito principal tanto no interior quanto no exterior da usina e realizaram análises para a determinação da concentração

dos íons sulfato e cloreto nestas soluções (quadro I), que são os principais íons do ponto de vista corrosivo. As análises foram feitas por cromatografia líquida.

Quadro I - Composição e pH dos eletrólitos

Eletrólito	Íon	Concentração	pH
Condensado da usina	SO ₄ ⁻²	16,8 g/l	2,0
	Cl ⁻	1,0 mg/l	
Água de chuva	SO ₄ ⁻²	37,8 mg/l	5,5
	Cl ⁻	8,4 mg/l	

Os íons cloretos movem-se através das camadas de produtos de corrosão e chegam na superfície do substrato produzindo uma notável aceleração na taxa de corrosão [29]. No processo de corrosão sugere-se um papel catalisador para os ânions de acordo com as reações 24 e 25:



Onde: Me = metal; A^{Z-} = ânion de carga z; e⁻ = elétron. Esta reação explica a aceleração no processo de corrosão produzida pelos ânions.

Em MORCILLO *et al.* [30] verifica-se que para a corrosão atmosférica, valores de salinidade menores do que 100 mg Cl⁻m⁻²d⁻¹ ocorre um leve aumento na corrosão do aço, para valores até 400 mg Cl⁻m⁻²d⁻¹ há um aumento mais intenso das taxas de corrosão, e acima deste, o aumento da corrosão com a salinidade torna-se menos intenso, assim sendo, a corrosão parece estabilizar-se com o aumento da salinidade atmosférica.

A salinidade depende não somente da velocidade do vento (*v*), mas também do número de horas (*n*) que o vento sopra em uma determinada direção, isto é, depende do

produto $v \times n$, que é conhecido como “poder do vento”. Já os ventos salinos são definidos como sendo aqueles provenientes do mar, que contribuem com o transporte de maior quantidade de aerossol marinho para a terra. Assim, a salinidade atmosférica de uma determinada área costeira depende da persistência (número de horas) dos ventos salinos com velocidades acima de uma determinada velocidade crítica [30].

Elevados níveis de salinidade são atingidos devido a tempestades, que apesar de sua curta duração de tempo (algumas horas), depositam grande quantidade de sal, maior do que aquela depositada em um mês, sob regime normal de vento do local. Ressalta-se que, o aumento linear do vento nem sempre significa aumento da salinidade, pois ela depende fortemente da direção do vento.

Em todas as atmosferas cubanas (marinha, rural, urbana-industrial) [29] nas quais foram expostas os corpos-de-prova de aço-carbono, é notável a influência do íon Cl^- , significando que este íon determina o processo de corrosão em Cuba, entretanto, nota-se também a ação de compostos com enxofre, principalmente através da interação destes últimos com o íon Cl^- . É possível a existência de um mecanismo “competitivo” de adsorção entre os íons Cl^- e compostos contendo enxofre.

MENDONZA e CORVO [26] elaboraram um modelo para prever a perda de massa para uma chapa de aço-carbono, levando em consideração a taxa de deposição dos íons cloro, a taxa de deposição dos compostos contendo enxofre, o tempo e a quantidade de chuva, e também o tempo de umectação. Tal modelo foi disponibilizado, comercialmente, através de pacotes de “*software*”.

MANSFELD e VIJAYAKUMAR [32] mencionam que, os testes de exposição atmosférica de chapas zincadas na Escandinávia e na República Theca, apontam para um efeito dominante do SO_2 e que para um período de um ano a perda de massa é uma função linear da taxa de deposição do SO_2 e ainda, a inclusão do tempo de umectação nesta relação não melhora significativamente o coeficiente de correlação.

DRAZIC e VASCIC [33] ressaltam que em experimentos com corpos-de-prova de diferentes aços expostos por longos períodos (1830 dias), na Iugoslávia, verificou-se que a melhor relação entre a perda de massa das amostras com o tempo tem uma

dependência logarítmica. Porém, para exposições de duração menor a melhor correlação da perda de massa com o tempo é uma função linear (períodos de 0,5 a 2 anos).

III.2.4 ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO

Consistem de testes desenvolvidos em laboratórios, numa escala temporal reduzida, tendo como finalidade estudar o comportamento de alguns materiais e/ou esquemas de pintura, para uma posterior correlação com o ambiente no qual o material e/ou esquemas de pintura serão utilizados em serviço. Existem inúmeros testes deste tipo envolvendo diversas variáveis como por exemplo radiação ultravioleta, umidade, temperatura, presença de contaminantes, etc.

ASSIS e COSTA [34] afirmam que o ensaio de intemperismo natural é a maneira mais confortável de avaliar revestimentos de substratos metálicos, pois o revestimento é exposto simultaneamente a todos os fatores agressivos a que estará sujeito durante o uso, por exemplo: luz solar, chuva, umidade, poluentes atmosféricos e flutuações de temperatura e umidade. Porém, a principal desvantagem quanto à utilização deste ensaio é a lenta degradação por ele produzida.

O ensaio acelerado mais antigo e mais utilizado para a simulação dos efeitos do intemperismo é o ensaio descrito na norma ASTM B-117, que foi originalmente desenvolvido entre 1910-1920 e padronizado em 1939. Este ensaio procura simular as condições encontradas em atmosferas marítimas através da névoa contínua de solução de cloreto de sódio a uma concentração de 5% (p/p) e temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. O pH da solução varia entre 6,5 e 7,2 e a umidade relativa é de 100% [34].

Apesar do ensaio especificado pela norma ASTM B-117 ter sido utilizado por várias décadas, muitos pesquisadores apontam a ausência de correlação com os resultados obtidos de ensaios de exposição natural. Ao menos três fatores não são considerados pela norma ASTM B-117, a saber: ciclos de secagem e umidificação,

espécies agressivas como sulfato e amônia, e radiações ultravioleta, sem citar o modo randômico com que estes fatores se apresentam na natureza [34].

Em sintonia com o descrito anteriormente, ALVARENGA *et al.* [35] concluíram que o teste de exposição em câmara de névoa salina não é adequado para avaliar a resistência à corrosão de materiais metálicos fosfatizados e pintados, por não apresentar mecanismo de corrosão compatível com aquele observado quando o material está em serviço.

Entretanto, a realização de testes não-acelerados de corrosão por exposição ao intemperismo natural pode demandar um tempo excessivo e comprometer toda uma estratégia de um novo produto, seja aço, tinta, ou mesmo a especificação de um sistema aço/pintura para determinada aplicação [35].

ANTUNES e COSTA [36] enfatizam que, a avaliação da eficiência de um revestimento anticorrosivo com interesse industrial, precisa ser realizada com a maior velocidade possível. Neste ponto, os ensaios acelerados de corrosão desempenham um papel estratégico, possibilitando a avaliação de um sistema de pintura em tempos curtos, quando comparados aos ensaios de intemperismo.

Avaliar antecipadamente o desempenho e o comportamento de materiais metálicos, com ou sem revestimentos, projetados para uso em exposição atmosférica, não é uma tarefa trivial, devido principalmente à complexidade e aos diferentes modos de atuação dos fatores atmosféricos [34].

Uma metodologia adequada para a avaliação da resistência à corrosão utilizando testes acelerados deve simular as condições ambientais reais nas quais o material será exposto, de modo que o mecanismo do processo corrosivo seja reproduzido o mais fielmente possível. Deste modo, a classificação de desempenho relativo entre os materiais obtida nos testes de corrosão seria equivalente, em princípio, àquela obtida em uma situação real [35].

OH *et al.* [27] possuem uma opinião contrária em relação aos ensaios acelerados de corrosão afirmando que apesar de existirem vários testes aceleradores do processo

corrosivo nos laboratórios, nenhum apresenta características satisfatórias de reprodução dos produtos de corrosão que são formados durante a exposição atmosférica.

Opinião semelhante é compartilhada por FRAGATA *et al* [37] no estudo sobre a compatibilidade entre esquemas de pintura novos aplicados sobre diferentes esquemas de pintura envelhecidos, ressaltando que, os ensaios não acelerados de envelhecimento, são os que proporcionam resultados mais realísticos de desempenho, já os ensaios acelerados de envelhecimento, apesar de importantes no processo de avaliação, principalmente por necessitarem de um tempo menor de exposição dos corpos-de-prova, podem apresentar, no caso de alguns esquemas, algumas divergências do ponto de vista qualitativo e quantitativo.

Já BODSTEIN *et al.* [31] destacam que a simulação em laboratório por ensaio acelerado (ensaio de imersão/emersão alternados - método CEBELCOR “*Centre Belge D’Étude de la Corrosion*”) é eficiente para o estudo do processo corrosivo do aço-carbono com e sem revestimentos.

ANTUNES e COSTA [38] registram que, nos estudos de exposição atmosférica dos aços-carbono e patinável, o ensaio acelerado em laboratório do tipo câmara UVCON, (que se processa mesclando momentos de radiação ultravioleta com momentos de condensação de umidade), alternando este teste com névoa salina, não consegue as transformações de fases de óxidos de ferro ocorridas naturalmente na exposição atmosférica.

Para ASSIS e COSTA [34] a classificação dos sistemas de revestimento quanto ao desempenho de proteção frente à corrosão é fortemente dependente do tipo de ensaio acelerado utilizado. A grande variação dos modos de degradação observada é atribuída diretamente aos diferentes fatores agressivos de cada ensaio acelerado aos quais os corpos-de-prova são submetidos.

III.2.5 PRODUTOS DE CORROSÃO DO FERRO

A corrosão atmosférica do aço-carbono é um processo predominantemente eletroquímico, que somente pode ocorrer na presença de um eletrólito. O primeiro produto da corrosão é o íon Fe (II) hidratado, que é posteriormente oxidado pelo oxigênio a íon Fe (III), e, então precipitado como óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos (FeOOH) [2].

Para entender o mecanismo de corrosão atmosférica do aço faz-se necessário o estudo da influência do ambiente sobre as taxas de corrosão e da formação dos produtos provenientes da corrosão [39].

ALVARENGA *et al.* [35] destacam que os produtos de corrosão têm forte influência na propagação da corrosão, pois, à medida que vão se formando, também aumentam de volume e passam a exercer uma ação mecânica, semelhante a uma cunha, sob a película seca de tinta, desprendendo-a do substrato metálico, criando dessa forma, novas frentes de corrosão.

MARROCOS [2] menciona que as cinéticas dos diferentes mecanismos de corrosão atmosférica são influenciadas particularmente pelos seguintes fatores: o tipo de metal, as propriedades da atmosfera e os produtos da corrosão formados, que caracterizam o estado do sistema metal/eletrólito/atmosfera.

OH *et al.* [27] afirmam que o mesmo aço quando exposto em condições ambientais estáveis, a variação do tempo de exposição pode influenciar a formação e o desenvolvimento dos produtos oriundos da corrosão.

A eficiência da barreira formada pelos produtos de corrosão de um metal em um dado ambiente dependerá das características e propriedades do filme produzido, isto é, da sua espessura, uniformidade, compactação, porosidade, solubilidade, fragilidade, aderência e dos produtos formados que, em última análise, influenciarão a taxa de corrosão e o mecanismo de ataque do substrato [2, 25]. Portanto, defeitos, trincas, poros e vazios são características de camadas de corrosão não protetoras [31].

ALMEIDA e MORCILLO [40] ressaltam que quando ocorre um aumento significativo da taxa de corrosão do aço com o tempo de exposição, revela-se o caráter não-protetor dos produtos de corrosão nele formados.

OH *et al.* [27] identificaram por Espectrometria de Raman realizada em corpos-de-prova expostos por 16 anos em diferentes atmosferas nos EUA, que a camada de produto de corrosão é formada por duas partes distintas: uma camada mais interna e outra mais externa, independente das diferentes condições ambientais e tipo de aço. A camada mais interna fica próxima ao substrato metálico, enquanto a mais externa permanece em contato com o meio, figura 7.

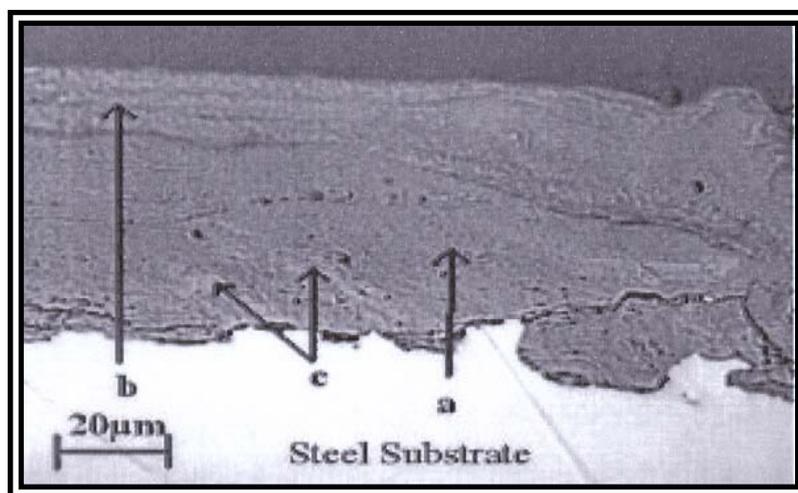


Figura 7 - Camadas de produtos de corrosão formados em um aço exposto na atmosfera rural, onde: (a) camada interna, (b) camada externa e (c) maghemite² superparamagnética inserida na camada mais interna [27].

² No item IV.2.2 faz-se comentários sobre a presença do óxido de ferro maghemita.

Tabela I - Algumas características dos principais produtos de corrosão atmosférica do aço [2].

Nome	Fórmula	Sistema Cristalino	Cor	Solubilidade em água	Densidade
Lepidocrocita	γ -FeOOH	Ortorrômbico	vermelha	Insolúvel	3,96
Goethita	α -FeOOH	Ortorrômbico	cinza avermelhado	Insolúvel	4,25
Magnetita	Fe_3O_4	Cúbico	preta	Insolúvel	5,18
Akaganeita	β -FeOOH	Tetragonal	laranja	Insolúvel	3,51
Produtos amorfos	δ -FeOOH	Hexagonal	marrom avermelhado	Insolúvel	*

* Dado não disponível

Descrição dos produtos de corrosão e suas condições de formação coligidos de trabalhos de MARROCOS [2], e sumarizados na tabela I:

- Magnetita

Óxido de ferro, de cor preta, encontrado tanto nos produtos da corrosão quanto na natureza. A sua formação é favorecida pela baixa quantidade de oxigênio sendo observada principalmente em regiões com contaminação de cloretos. Os mecanismos de formação da magnetita são:

- Oxidação moderada seguida de desidratação total em pH neutro, ocorrendo em ambiente rural ou urbano;
- Oxidação moderada seguida de desidratação total em pH ácido, ocorrendo em ambiente industrial;
- Redução da lepidocrocita por mecanismos catódicos e desidratação total em pH ácido, ocorrendo em ambiente rural, industrial, urbano ou marinho;
- União direta dos íons ferrosos com a água em pH ácido, no interior dos pites.

- Goethita

Oxi-hidróxido férrico de cor cinzenta avermelhada resultante do rearranjo cristalino da hematita hidratada. A formação da goethita é favorecida pela maior difusão de oxigênio nos produtos da corrosão. Os mecanismos de formação da goethita são:

- Redissolução da lepidocrocita e dos oxi-hidróxidos férricos amorfos;
- Oxidação moderada seguida de desidratação parcial em pH fortemente alcalino.

- Akaganeita

Oxi-hidróxido férrico de cor laranja, específico da corrosão na orla marítima, formado somente com a presença obrigatória de íons cloreto em meio de pH ácido.

- Lepidocrocita

É um óxido de ferro na forma de lâminas na cor vermelha. A formação da lepidocrocita é favorecida pelo aumento da temperatura na atmosfera. Os mecanismos de formação da lepidocrocita são:

- Oxidação moderada seguida de desidratação parcial em pH ácido dos complexos ferroso-férrico básico e complexos férricos básicos, ocorrendo em ambiente rural ou urbano;
- Oxidação moderada seguida de desidratação parcial em pH ácido ocorrendo em ambiente industrial.

- Produtos amorfos (δ -FeOOH)

Nas atmosferas rurais e urbanas, quando o pH do meio torna-se alcalino durante o processo corrosivo dos aços de baixa liga, na presença de H₂O e de íons Cu⁺⁺, o hidróxido ferroso, na fase úmida, produz os oxi-hidróxidos férricos amorfos. Estes podem redissolverem-se e reprecipitarem na forma de goethita.

ANTUNES e COSTA [38] em pesquisas de exposição de placas de aço-carbono e aços patináveis, associaram as cores vermelha, amarela e preta aos seguintes produtos da corrosão, respectivamente, a lepidocrocita, goethita e magnetita. Havendo discordância, portanto, em relação a goethita que segundo MARROCOS [2], apresenta coloração cinzenta avermelhada.

III.2.5.1 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO

A metodologia de identificação dos produtos de corrosão se baseia na utilização de técnicas analíticas para determinação de diversas características dos compostos, que indique os prováveis óxidos, hidróxidos e sais formados nas condições de exposição às intempéries. Todas as técnicas de identificação dos produtos de corrosão são complementares, cada uma fornecendo resultados que ajudam a identificar alguma característica dos compostos e comprovar os dados obtidos por outras técnicas [2].

MARROCOS [2] cita algumas técnicas que foram utilizadas para a identificação dos produtos da corrosão, no Projeto MICAT (Mapas da Iberoamérica de Corrosividade Atmosférica), as quais são mencionadas a seguir.

III.2.5.1.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha é um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre $0,7\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$.

A absorção de radiação infravermelha pela matéria causa transformações na translação, na rotação e na vibração de grupos de átomos e de moléculas. A espectropia no infravermelho é o estudo das mudanças destes parâmetros causadas pela absorção da radiação infravermelha.

Um espectro infravermelho é uma representação da absorção (ou transmissão) da radiação infravermelha pela amostra em função da frequência da radiação infravermelha incidente. Cada pico (ou banda) de absorção (ou transmissão) está associado com uma determinada transição vibracional.

Os espectros de infravermelho são normalmente complexos e apresentam um grande número de bandas. As intensidades e formas das bandas vibracionais são de considerável importância para a interpretação dos espectros. A intensidade de uma banda é diretamente proporcional à probabilidade da transição vibracional que lhe dá origem. A forma da banda relaciona-se ao ambiente químico no qual está situado o grupo atômico responsável por ela.

O espectro infravermelho pode ser interpretado como uma “impressão digital” de um composto pois, cada sólido possui um espectro característico.

Ressalta-se que sólidos microcristalinos apresentam um espectro diferente dos mesmos sólidos com cristais maiores.

Vantagens da técnica:

- A espectroscopia no infravermelho pode ser usada para a identificação de moléculas orgânicas, principalmente na identificação de grupos funcionais;
- Em sólidos inorgânicos grupos como carbonato, sulfato apresentam bandas intensas.

Desvantagens da técnica:

- Os espectros infravermelhos são complexos;
- Fazem-se necessários procedimentos específicos de preparação das amostras para análise.

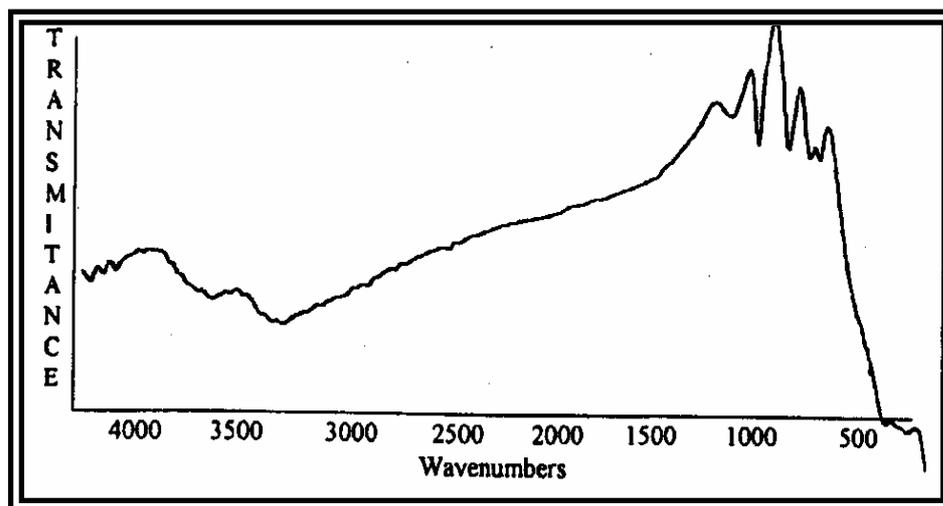


Figura 8 - Espectro no Infravermelho de um aço-carbono exposto por um ano no Panamá em atmosfera urbana [2].

MENDONZA e CORVO [26] por meio de análise por infravermelho nos produtos de corrosão do aço-carbono, em estação de corrosão atmosférica na região costeira de Cuba, observaram picos de 580cm^{-1} característico da magnetita.

Em MARROCOS [2] encontra-se que os ensaios de infravermelho identificaram uma fase amorfa ($\delta\text{-FeOOH}$) impossível de ser identificada por difração de raios-X.

III.2.5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X consiste em um fenômeno no qual um feixe de raios após incidir em um cristal, mantém-se em fase e sofre interferência construtiva.

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda situado na região entre 1nm e 10^{-6}nm . Estes raios são produzidos pela desaceleração de elétrons com alta energia e/ou por transições eletrônicas nas órbitas mais internas dos átomos. Os raios-X quando encontram a matéria, dependendo das condições, podem atravessá-la sem serem afetados ou sofrerem reflexão, refração, difração, polarização, espalhamento ou absorção.

Um espectro de difração de raios-X de um composto cristalino apresenta diversos picos que, em seu conjunto, e levando-se em conta suas alturas relativas identificam aquela forma cristalina. Na medida em que os produtos de corrosão são freqüentemente cristalinos, a difração de raios-X é muito utilizada em sua identificação.

Vantagens da técnica:

- É muito eficiente para a determinação de estruturas cristalinas;
- Possibilidade de identificar compostos quimicamente iguais, porém com formas cristalinas diferentes (por exemplo, α -FeOOH e γ -FeOOH).

Desvantagens da técnica:

- A principal consiste na incapacidade de identificar compostos amorfos ou de baixa cristalinidade como por exemplo, δ -FeOOH.

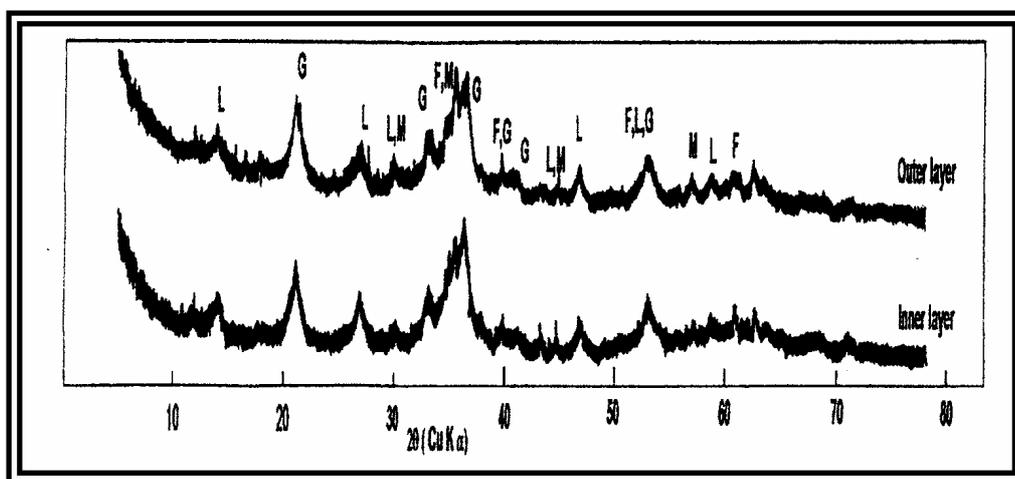


Figura 9 - Registro de difração por raios-X das camadas externas e internas dos produtos de corrosão em corpos-de-prova de aço-carbono expostos na atmosfera antártica, onde G = goethita, L = lepidocrocita, F = ferridrita e M = maghemite [39].

BODSTEIN *et al.* [31] utilizaram nos estudos do comportamento de um aço em uma usina açucareira a técnica de medidas de potencial de eletrodo em laboratório e nos testes de campo. Também fizeram uso das técnicas de difração de raios-X para a identificação dos produtos de corrosão formados e da metalografia para mostrar as características do ataque corrosivo.

ALVARENGA *et al.* [35] utilizaram um microscópio eletrônico de varredura, com dispositivo para microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia, a fim de avaliar o mecanismo de corrosão e sua propagação sob a película seca de tinta em diversos corpos-de-prova, submetidos a ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão.

Nos estudos realizados por MARROCOS [2] a magnetita Fe_3O_4 não foi identificada pela técnica de difração de raios-X em virtude de estar em concentrações inferiores ao limite de sensibilidade da aparelhagem, que pode chegar em alguns casos a 8%.

MANDELLI *et al.* [41] afirmam que nas análises feitas por difração de raios-X, as bandas que caracterizam a lepidocrocita são em $1020cm^{-1}$ (banda forte), $1150cm^{-1}$ e $740cm^{-1}$ (bandas fracas), já a goethita é caracterizada com bandas fortes ao redor de $890cm^{-1}$ e $795cm^{-1}$.

III.2.5.1.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A energia dos raios- γ emitidos por um núcleo atômico que sofre uma transição de um estado excitado para o estado fundamental é diferente da energia de transição. Mössbauer descobriu que, em determinadas condições uma fração dos raios- γ emitidos por uma fonte sólida apresenta energia idêntica à de transição. Este fenômeno ficou conhecido como efeito Mössbauer.

O efeito descrito anteriormente ocorre devido à rigidez com que o núcleo emissor está ligado ao ambiente químico no qual se encontra.

De modo simplista, o espectro de Mössbauer, é obtido com uma fonte emissora de raios- γ que contenha o núcleo a ser determinado num estado excitado e irradia-se um alvo que tenha o núcleo em estudo no estado fundamental. Determinando-se a intensidade do feixe de raios- γ que atinge um detetor situado após o alvo. Tal intensidade é registrada como uma função da velocidade relativa entre a fonte emissora e o alvo.

Destaca-se que, nem todos os núcleos apresentam o efeito Mössbauer, entre os que apresentam, os mais importantes sob o ponto de vista de corrosão são Fe, Ni e Zn.

Vantagens da técnica:

- Alta definição dos espectros;
- Possibilidade de efetuar análises quantitativas de boa precisão, inclusive de produtos amorfos.

Desvantagens da técnica:

- Complexidade do equipamento necessário;
- Restrição a análise de compostos específicos;
- Custo elevado do equipamento.

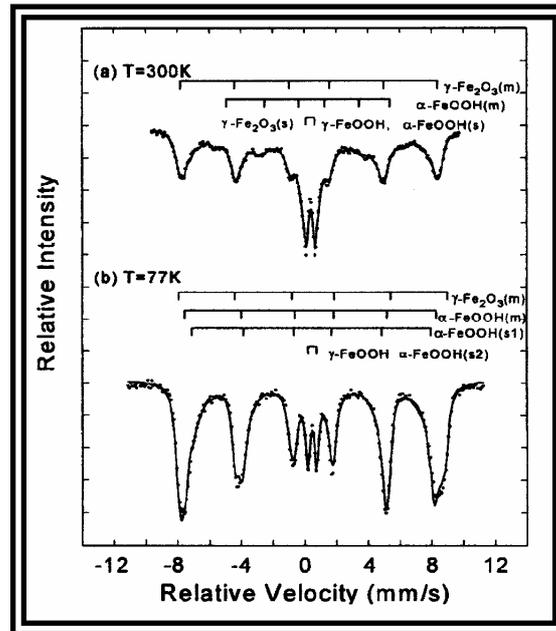


Figura 10 - Espectro Mössbauer de produtos de corrosão formados no aço-carbono exposto em atmosfera marinha (Kure Beach-EUA) [27].

OH *et al.* [27] identificaram em corpos-de-prova de aço-carbono exposto em ambiente marinho por 16 anos, os seguintes produtos de corrosão: goethita magnética α -FeOOH_(m) e goethita supermagnética α -FeOOH_(s), maghemite magnética γ -Fe₂O_{3(m)} e lepidocrocita γ -FeOOH, figura 10.

MARCO *et al.* [39] mencionam que a espectroscopia de Mössbauer tem-se mostrado uma ferramenta analítica apropriada para o estudo dos produtos de corrosão do aço, especialmente, em experimentos a baixa temperatura nos quais aparecem problemas relacionados com superparamagnetismo das partículas de dimensão menores.

Existem inúmeras outras técnicas consagradas na literatura, que utilizadas em conjunto permitem a correta identificação dos produtos de corrosão formados sobre a superfície do aço-carbono.

MANDELLI *et al.* [41], em seus estudos para a identificação dos produtos da corrosão, foram utilizadas a microscopia eletrônica de varredura, espectrofotometria de infravermelho e difração de raios-X.

ANTUNES e COSTA [38], nos estudos de exposição ao intemperismo e em ensaio acelerado do aço-carbono e aço patinável, utilizaram para a identificação dos produtos de corrosão duas técnicas distintas: espectroscopia Raman e difração de raios-X.

Utilizou-se para a identificação dos produtos de corrosão em diferentes tipos de aços expostos por 16 anos em vários tipos de atmosferas nos EUA, as técnicas de espectroscopia de Mössbauer, espectrometria Raman e a de difração por meio de raios-X [27].

III.2.6 DADOS DE CAMPO CONHECIDOS

A literatura referente a estudos de corrosão na Antártica é extremamente reduzida, conseqüentemente existem poucos dados disponíveis sobre o assunto.

MARCO *et al.* [39] após a análise da ferrugem formada em corpos-de-prova de aço-carbono expostos por um período de um ano na Antártica concluíram que o principal componente da ferrugem formada no ambiente antártico é a goethita (α -FeOOH). Nestes corpos-de-prova também foram identificados a presença de uma grande quantidade de lepidocrocita (γ -FeOOH) e pequenas quantidades de ferrihidrita e maghemite (γ -Fe₂O₃).

As estações de corrosão atmosférica antárticas instaladas em: Artigas (Base uruguaia), Marsh (Base chilena) e Jubany (Base argentina), que fazem parte do projeto MICAT (Mapas da Iberoamérica de Corrosividade Atmosférica), foram classificadas, segundo a norma ISO 9223 [23], em relação ao tempo de umectação como τ_4 , ou seja, o número de horas/ano, na qual a umidade está acima de 80% e a temperatura se encontra acima de 0°C, concomitantemente, situa-se no intervalo 2500 a 5500 horas/ano, isto é, 30 a 60% do ano [40].

Em pesquisas de exposição de corpos-de-prova na Antártica, observou-se que o produto de corrosão formado sobre o aço possui 2 camadas distintas, uma mais interior

e outra mais externa [39]. Este resultado concorda com as análises conduzidas por OH *et al.* [27] em corpos-de-prova expostos por 16 anos em diferentes atmosferas nos EUA.

O ambiente antártico é um ambiente marinho puro, uma vez que a quantidade de SO₂ presente na atmosfera é mínima (6,46 mg/m² d⁻¹) e segundo as normas ISO 9223 [23] um valor abaixo de 10 mg/m² d⁻¹ faz com que o SO₂ seja insignificante no processo de corrosão [39]. Tal afirmação está em concordância com as observações realizadas por CORVO *et al.* [29] os quais destacam que a taxa de deposição do íon Cl⁻, em geral, depende da distância da linha da costa e já a taxa de deposição de SO₂ depende da atividade humana.

MARCO *et al.* [39] identificaram como componentes do produto de corrosão em corpos-de-prova expostos na Antártica, em ordem decrescente de quantidade, a goethita, com talvez alguma fração de ferridrita, lepidocrocita e maghemite, tabela II.

Tabela II - Porcentagens relativas (%) obtidas do Espectro de Mössbauer (18 K) do produto de corrosão formado em corpos-de-prova na Antártica [39].

Composto	Exposição na Antártica (um ano de exposição)	
	Camada Interna	Camada Externa
Goethita (+ alguma fração de ferridrita)	60	64
Lepidocrocita	34	27
Maghemite	6	9

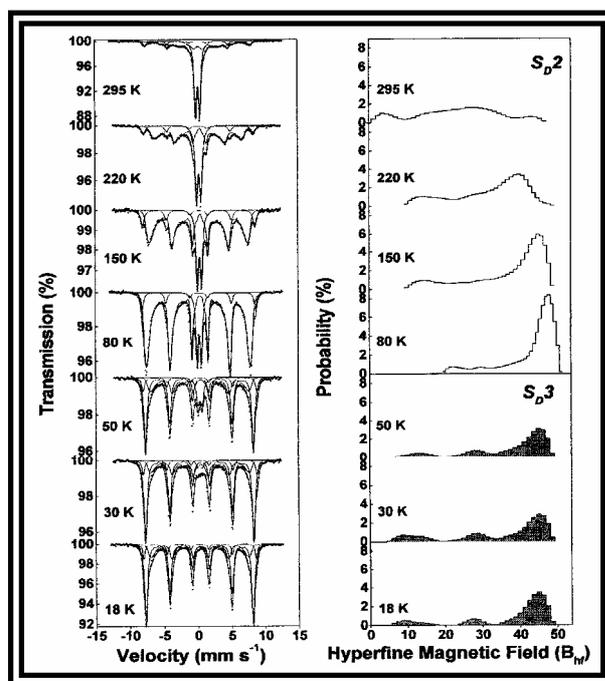


Figura 11 - Espectro Mössbauer da camada externa dos produtos de corrosão em aços expostos por um ano na atmosfera da Antártica [39].

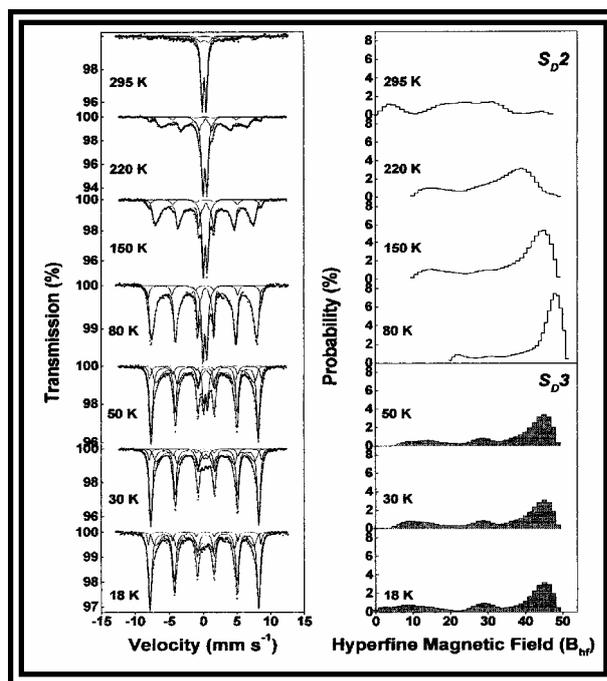


Figura 12 - Espectro Mössbauer da camada interna dos produtos de corrosão em aços expostos por um ano na atmosfera da Antártica [39].

ALMEIDA e MORCILLO [40] destacam que o óxido de ferro maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) só recentemente foi indicado como produto de corrosão atmosférica, no ciclo corrosivo do ferro. Tal óxido parece decorrer da transformação de lepidocrocita em goethita e, posteriormente, em maghemite. A maghemite é referida como uma superestrutura resultante da ordenação de lacunas numa sub-rede cristalina octahédrica.

Importante observação realizada por MARCO *et al.* [39] mostra que o produto de corrosão formado durante a exposição por três meses de chapas de aço na Antártica é diferente das chapas que foram expostas por um ano. Aquelas possuíam menos goethita e mais lepidocrocita do que estas últimas.

Posicionamento contrário é o adotado por ALMEIDA e MORCILLO [40] que mencionam em estudos efetuados por espectroscopia Mössbauer o contrário do que se observa normalmente na atmosfera, na Antártica (Base Artigas - Uruguai), ocorreu um crescimento da lepidocrocita e um decréscimo da goethita, durante o segundo ano de exposição dos corpos-de-prova de aço-carbono.

A lepidocrocita é normalmente o produto de corrosão inicial e conforme o tempo de exposição às intempéries é mais longo, ocorre a sua transformação em goethita. Além disto, a transformação de lepidocrocita para magnetita prevalece em ambientes marinhos [38].

A capacidade da ferrugem se reduzir é dependente das reações no estado sólido que, no caso de alguns oxi-hidróxidos de ferro, são relativamente rápidas e operam de modo topotático, isto é, sem re-arranjo fundamental da rede cristalina. Por consequência, as fases $\gamma\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 podem interconverter-se topotaticamente, porque elas possuem em comum um empilhamento cúbico compacto de íons oxigênio [40].

Para ANTUNES e COSTA [38] a influência do tempo de exposição das amostras não foi importante para a identificação de diferentes fases de óxidos, sugerindo que para os estágios iniciais de corrosão atmosférica (inferiores a um ano), não ocorrem transformações significativas na camada externa.

Nos trabalhos realizados no Projeto MICAT ressaltam-se que as atmosferas antárticas são especiais sob o ponto de vista de corrosão atmosférica, na medida em que, esta ocorre na maior parte do tempo sob uma camada de gelo de espessura variável [40].

As condições particulares de exposição verificadas na atmosfera antártica poderão estar na base do impedimento da reação natural de transformação da lepidocrocita em goethita, com o aumento do tempo de exposição. Também a eventual transformação da goethita em maghemite, para tempos longos de exposição, parece ser inibida [40].

Nas condições de exposição da Antártica, a presença de partículas de gelo durante longos períodos, sobre as superfícies de aço nelas expostas, reduzindo o acesso de oxigênio e o tempo de umectação, poderá reduzir a velocidade das reações de corrosão. Tal explicação poderia estar na base das velocidades de corrosão nelas medidas (menores do que se esperaria para atmosferas marinhas de idêntica contaminação por cloretos). Porém, não explicaria a intensa corrosão localizada que se observa. Esta talvez seja explicada pela existência de uma película de água sob o gelo, que pode dissolver os cloretos solúveis existentes nos produtos de corrosão do aço, deste modo, podendo levar a formação de uma solução relativamente concentrada de cloreto, responsável em última análise pela corrosão localizada [40].

VERA *et al.* [25] ratificam que os poluentes do tipo sulfato e cloretos podem aumentar a condutividade do eletrólito sobre a superfície metálica e desta forma favorecer a deterioração do metal.

Para MARCO *et al.* [39], em virtude das chapas de aço-carbono na Antártica estarem submetidas a longos períodos de tempo no qual o ciclo de “molha-seca” é parado devido à formação de gelo, a ferrugem inicialmente formada permanece (e transforma-se) em uma solução clorada deficiente de oxigênio. Esta situação é a responsável pela grande quantidade de goethita formada nas amostras.

Posicionamento diverso é o adotado por ALMEIDA e MORCILLO [40] que sugerem, para a Antártica, uma maior dificuldade de transformação de lepidocrocita em

goethita, na medida em que ocorre um impedimento relativamente longo do acesso dos agentes atmosféricos à interface dos produtos de corrosão/metall.

III.2.7 FERRUGENS PROTETORAS

Conforme exposto na introdução, formular uma tinta utilizando como pigmento os oxi-hidróxidos que compõem a ferrugem que se formam sobre o aço, em determinada atmosfera, ou seja, levando-se em consideração a questão do microclima, é uma maneira de se buscar um revestimento termodinamicamente mais estável, que minimiza os efeitos decorrentes do surgimento de descontinuidades no filme, por meio da redução da incidência de áreas com grandes diferenças de potencial entre o filme e o substrato [6].

MIRANDA *et al.* [6] afirmam que a essência das chamadas “ferrugens protetoras” consiste no emprego dos óxidos protetores como pigmento na formulação de tintas de fundo “*primers*”, sendo uma técnica que teve sua origem na pré-patinação artificial de um aço não necessariamente patinável. Na medida em que são usados tais óxidos protetores, os mesmos passam a interferir sobre os processos eletroquímicos que acontecem sobre a superfície do metal.

O princípio básico das ferrugens protetoras consiste em reduzir a diferença de potencial ($E-E_C$) existente entre o potencial de corrosão (E_C) de uma superfície enferrujada e o valor E efetivamente medido de uma superfície pintada, com a mesma ferrugem utilizada como pigmento [12].

De acordo com o 2º Princípio da Termodinâmica Eletroquímica, cuja expressão matemática é [42]:

$$(E - E_0) * i \geq 0 \tag{26}$$

onde:

E = Potencial de eletrodo;

E_0 = Potencial de equilíbrio,

qualquer diferença de potencial (sobretensão), vai implicar no aparecimento de uma corrente i . Se a diferença de potencial for positiva ($E > E_0$) a corrente será positiva, são as correntes ditas anódicas, sinalizando um processo de oxidação. Caso contrário, isto é, a diferença de potencial for negativa ($E < E_0$), a corrente será negativa, são correntes ditas catódicas, sinalizando um processo de redução.

A tecnologia das ferrugens protetoras tem como finalidade diminuir esta diferença de potencial, isto é, a sobretensão, baseando-se, no 2º Princípio da Termodinâmica Eletroquímica, reduzindo, deste modo, as correntes existentes entre uma região anódica e uma região catódica, e por consequência o processo de corrosão.

A região anódica acima refere-se às áreas que eventualmente perderam a sua película de tinta, por diversos motivos, por exemplo, um processo de erosão, ou até mesmo uma área que não recebeu pintura, falha do pintor, falha do equipamento, etc, ou, locais onde a espessura não foi suficiente e o eletrólito já está em contato com o substrato. A região catódica é representada pelas áreas do substrato que estão com a película de tinta. Normalmente, a região catódica possui uma dimensão bem maior que a região anódica, o que implica em uma forte oxidação. A validade do princípio das “ferrugens protetoras” foi definitivamente comprovada por Teses orientadas pelo Prof. Dr. Miranda e citadas nas referências [12, 18].

MIRANDA *et al.* [6] destacam que a aplicação de um revestimento elaborado tendo como base a própria ferrugem que se formaria sobre o aço nu, em um dado ambiente, é uma forma de se adquirir uma maior estabilidade termodinâmica do sistema aço-revestimento, restringindo desta maneira, a propagação da corrosão após o seu início.

BODSTEIN *et al.* [43], em estudos de exposição atmosférica de corpos-de-prova de aço-carbono, em uma indústria açucareira, nos quais foram testadas tintas a base de cromato de zinco, à base de zarcão e à base de magnetita, observaram que, nas duas primeiras tintas o substrato apresentou formação de produtos corrosivos além da região onde foi realizado risco. Nas amostras revestidas com magnetita, com ferrugem

naturalmente formada, a região enferrujada concentra-se apenas na área riscada, sugerindo uma redução do processo corrosivo devido à estabilização desta formação.

Ressalta-se que, a realização do risco é um procedimento consagrado na literatura técnica e tem como objetivo acelerar o processo corrosivo, através desta falha forçada na camada de tinta.

MIRANDA *et al.* [6] afirmam que existem estruturas com mais de trinta anos em aço COR-TEN, possuidoras de camadas de óxidos protetores que dispensam pintura e conferem ao aço excepcional desempenho quanto à corrosão. Sendo que, quanto mais protetora a pátina, mais nobre é seu potencial, no caso dos aços patináveis não revestidos, e espera-se no caso das tintas formuladas à base de ferrugens protetoras comportamento compatível.

Nas pesquisas [6] de avaliação do desempenho quanto à corrosão de tintas formuladas à base de ferrugens protetoras, utilizaram-se três tipos de ensaios: névoa salina, imersão-emersão alternados (método CEBELCOR) e impedância eletroquímica.

MIRANDA *et al.* [6] sintetizaram em laboratório os diversos oxi-hidróxidos que compõem os produtos de corrosão, do seguinte modo:

- Goethita (α -FeOOH): obtida pela oxidação lenta e controlada de uma solução de hidróxido ferroso;
- Akaganeita (β -FeOOH): obtida pela precipitação direta de solução de FeCl₃, à temperatura controlada, através da adição de K₂CO₃;
- Magnetita (Fe₃O₄): obtida pela mistura em ausência de oxigênio, de soluções de cloretos férrico e ferroso, com adição de álcali.

Segundo MIRANDA *et al.* [6], a metodologia das ferrugens protetoras deve seguir parâmetros bem definidos, que possuem como finalidade a reprodução das condições que conduzem à obtenção dos produtos de corrosão, conforme a seguir:

- Levantamento de potenciais eletroquímicos “in situ”;
- Coleta de amostras de ferrugens formadas sobre o aço exposto no microclima;

- Identificação dos diversos oxi-hidróxidos;
- Síntese dos oxi-hidróxidos em laboratório;
- Escolha do veículo fixo (resina);
- Formulação da tinta propriamente dita;
- Preparação das superfícies estruturais de acordo com as normas técnicas de tratamento de superfície e de pintura.

IV CAPÍTULO - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo destina-se à apresentação da metodologia experimental utilizada na presente pesquisa. Tal metodologia é composta pela caracterização do eletrólito existente na Estação Antártica Comandante Ferraz, caracterização dos óxi-hidróxidos de ferro originados naquele local, formulação da tinta propriamente dita, ensaios de corrosão não-acelerados na Antártica, ensaios “*in-situ*”, e por fim ensaios acelerados conduzidos no Brasil. Com o propósito de facilitar o entendimento do leitor, também serão expostos alguns resultados inerentes ao tópico em tela.

IV.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO ANTÁRTICO

Por ocasião da XXII OPERANTAR (Operação Antártica) foram coletadas cinco amostras de neve, tendo como critério para coleta a realização em locais distintos, em dia e horários diferentes (fig. 13). Tal preocupação justifica-se pela ocorrência na Antártica de grandes mudanças de tempo em poucas horas, inclusive com fortes rajadas de vento, que poderiam carrear, dependendo da direção, mais íons cloretos e sulfatos para determinada região.

É prática comum entre os pesquisadores [31, 44] proceder a identificação do eletrólito, tanto em termos qualitativo quanto quantitativo. Com este propósito utilizaram-se as técnicas da Cromatografia Líquida Iônica, Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, além de medidas mais simples, porém importantes, como pH, e condutividade do eletrólito antártico.



Figura 13 - Um dos locais de coleta de eletrólito na Antártica. Neste caso neve próxima a estrutura que compõe um dos módulos da Estação.

IV.1.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA IÔNICA

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), “a cromatografia é uma técnica usada para a separação dos componentes de uma amostra, os quais se distribuem em duas fases, uma estacionária e a outra móvel. A fase estacionária pode ser um sólido, um líquido retido sobre um sólido ou um gel. A fase móvel pode ser líquida ou gasosa.” A cromatografia líquida é aquela em que a fase móvel é líquida [45]. Esta é dita iônica quando engloba técnicas usadas para separar e quantificar íons tanto orgânicos quanto inorgânicos.

Pode-se dizer que a cromatografia de íons é uma técnica de separação que permite a quantificação de cátions e ânions, empregando colunas com resinas trocadoras ou exclusão de íons. A detecção nesta técnica é feita geralmente por condutividade elétrica [46].

De acordo com CIENFUEGOS e VAITSMAN [45] o resultado de uma análise cromatográfica tem como objetivo a obtenção de frações separadas dos componentes da

amostra e de um gráfico denominado cromatograma (fig. 14), cuja interpretação fornece informações qualitativas e quantitativas sobre determinada amostra.

Nas cinco amostras de neve oriundas do Continente Antártico foram realizadas análises para a determinação de ânions fluoreto, cloreto, nitrato, clorito, bromato, nitrito, sulfato, fosfato e brometo. Em tais experimentos foram observadas as seguintes condições cromatográficas: DX-080 Ion Analyser DIONEX, com detecção condutimétrica e software PeakNet[®] IA v 6.13 da DIONEX para a aquisição de dados, loop com volume de amostra 10 µL, coluna analítica Ion PAC AS14 – 5 µm, eluente 4,8 Na₂CO₃ / 0,6 NaHCO₃, fluxo de eluente 0,5 mL/min, supressora AMMS III – 2 mm, regenerante 50 mN H₂SO₄, fluxo regenerante 3,5 mL/min. No que tange à condutimetria foi utilizado o condutivímetro Watercheck 1 da Chemetrics.

A separação dos picos observados nos cromatogramas (fig. 14) é função da seletividade da coluna, que depende da natureza da fase estacionária e da fase móvel. Os tempos de retenção são definidos pela quantidade relativa de fase estacionária para fase móvel, e a utilização efetiva da fase estacionária.

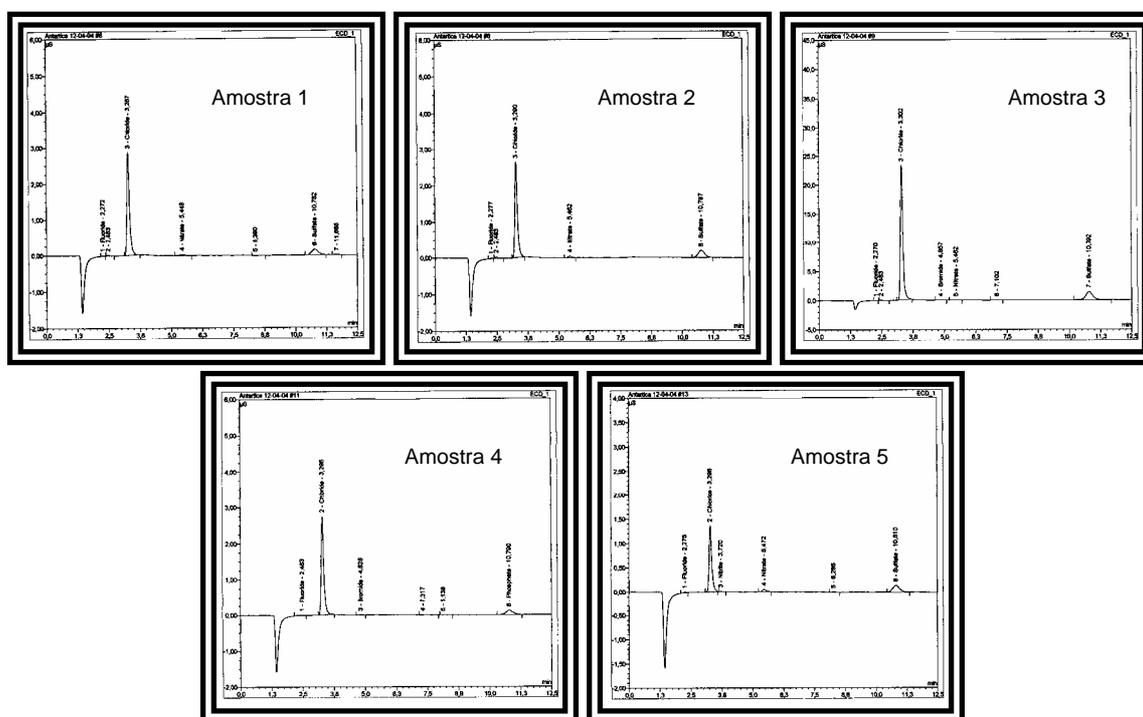


Figura 14 - Cromatogramas das cinco amostras de neve oriundas do Continente Antártico.

A separação dos picos é explicada pelos seguintes pontos [45]:

- Caminhos múltiplos: algumas moléculas eluem mais rápido que outras no interior da fase estacionária (coluna);
- Difusão molecular: ocorre quando o soluto é introduzido na fase móvel líquida, suas moléculas devido à difusão se deslocarão em todas as direções, até que a concentração se torne uniforme;
- Resistência à transferência de massa: na cromatografia líquida cada molécula de soluto interage de forma contínua com a fase estacionária por mecanismos de adsorção e desorção.

CIOLA [46] ressalta que quando os ânions da fase móvel, que são liberados após o equilíbrio termodinâmico entre esta fase e a fase estacionária (no início do processo), se unem aos cátions presentes na amostra a ser analisada e caso a condutância total destes íons for menor que a condutância da fase móvel, eles resultarão em um pico negativo, comumente chamado de pseudo-pico nos cromatogramas. Este fato é observado em todos cromatogramas apresentados. O quadro II fornece um panorama geral aniônico das amostras de neve.

Quadro II - Resultados da cromatografia de íons e condutimetria.

Amostra	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	ClO ₂ ⁻ (mg/l)	BrO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)	PO ₄ ⁻³ (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)	Condutividade (μS/cm)
1	< 0,05	0,67	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,05	0,22	< 0,05	< 0,05	4
2	< 0,05	0,54	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,05	0,36	< 0,05	< 0,05	8
3	< 0,05	12,98	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,05	3,71	< 0,05	< 0,05	74
4	< 0,05	0,61	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,05	0,15	1,06	< 0,05	6
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,05	0,19	< 0,05	< 0,05	3

A condutividade eletrolítica também chamada de condutância específica é a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica. A condução de corrente elétrica em soluções eletrolíticas difere da dos metais, nestes a corrente elétrica é composta

unicamente de elétrons livres, já nos líquidos a condução é feita por íons. As condutividades das amostras estão expressas no quadro anterior.

Com o propósito de obtermos a perfeita identificação/caracterização do eletrólito envolvido com os processos corrosivos na Antártica, procedeu-se a medições do potencial de hidrogeniônico (pH) com o equipamento Microcomputer pH Vision Cole Parmer Model 05669-20, sendo que o resultado apresentado na tabela III é a média aritmética de três medidas efetuadas.

Tabela III - pH das amostras de neve.

Nº da amostra	pH
1	6,1
2	6,1
3	6,4
4	5,8
5	6,2

IV.1.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

Com o propósito de verificar a existência de traços de elementos químicos presentes nas amostras de neve procedeu-se a uma análise química utilizando a Técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

O quadro III mostra o resultado da Espectrometria de Emissão por Plasma, realizada com o equipamento Optima 3000 Perkin Elmer, na Embrapa (Rio de Janeiro), nas amostras de neve coletadas em locais distintos na EACF, durante o mês de janeiro de 2004. Ressalta-se que foram pesquisados a existência de vinte elementos químicos em tais amostras.

Evidencia-se que a ausência de detecção não necessariamente implica na inexistência de um determinado elemento químico, na medida em que existem equipamentos que trabalham em nanotecnologia, os quais possuem um alto poder de detecção, superior ao utilizado.

Quadro III - Resultados da Espectrometria de Emissão por Plasma - ICP-OES.

Elemento químico	Amostra 1 (mg/L)	Amostra 2 (mg/L)	Amostra 3 (mg/L)	Amostra 4 (mg/L)	Amostra 5 (mg/L)
Cálcio	0,169	0,170	0,748	0,093	0,271
Magnésio	0,082	0,138	0,816	0,143	0,067
Ferro	0,007	0,015	0,013	0,004	0,010
Manganês	0,005	0,008	0,001	0,001	0,005
Zinco	0,013	0,061	0,029	0,017	0,012
Cobre	*	0,022	*	*	*
Alumínio	*	*	*	*	*
Arsênio	*	*	*	*	*
Berílio	*	*	*	*	*
Cobalto	*	*	*	*	*
Cádmio	*	*	*	*	*
Cromo	*	*	*	*	*
Molibdênio	*	*	*	*	*
Níquel	*	*	*	*	*
Fósforo	*	*	*	*	*
Chumbo	*	*	*	*	*
Antimônio	*	*	*	*	*
Selênio	*	*	*	*	*
Titânio	*	*	*	*	*
Vanádio	*	*	*	*	*

*Teor do elemento abaixo do limite de detecção da técnica utilizada.

Os elementos identificados irão naturalmente passar da neve para o solo antártico, o que consiste em uma preocupação em relação à questão ambiental.

IV.2 CARACTERIZAÇÃO DA FERRUGEM ANTÁRTICA

Oportunamente durante a XXII OPERANTAR foram coletadas sete amostras de aço-carbono oxidado (fig. 15), tendo como critério de coleta, a obtenção de estruturas com maior tempo de exposição e localizadas em pontos diversos do complexo da Estação Antártica Comandante Ferraz.



Figura 15 - Apoios constituídos de chapas de aço-carbono onde são posicionados alguns módulos.

Na identificação/caracterização dos oxi-hidróxidos originados na Estação Antártica Comandante Ferraz, utilizaram-se as seguintes técnicas: Medidas de Potencial Eletroquímico, Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia Óptica, Microscopia por Luz Polarizada, Espectroscopia Mössbauer (raios- γ) e também Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estas técnicas serão comentadas a seguir.

IV.2.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO

Em laboratório as amostras metálicas foram depositadas em recipientes contendo água destilada por um período de 1 (uma) hora. Após este procedimento foram realizadas medidas de potencial, no total de 20 (vinte) para cada peça, à temperatura ambiente, fazendo-se uso de um multímetro de alta impedância do tipo Minipa modelo ET-2070, e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), confeccionado no próprio laboratório. Os resultados das medições encontram-se no quadro IV.

Quadro IV - Medidas dos potenciais (mV), associado a análise estatística, realizadas nas amostras metálicas oxidadas na Antártica, efetuadas com eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

Parâmetro	Número da amostra						
	1	2	3	4	5	6	7
Menor potencial	-500	-462	-242	-519	-368	-1040	-421
Maior potencial	-410	-235	-86	-380	-175	-815	-264
Amplitude	90	227	156	139	193	225	157
Média	-451	-374	-175	-463	-276	-947	-357
Variância	566	4387	2137	1685	2601	3577	1538
Desvio padrão	24	66	46	41	51	60	39
Coeficiente de variação (%)	-5,3	-17,7	-26,4	-8,9	-18,5	-6,3	-11,0

um tempo de contagem de 2s em cada passo. A identificação das fases presentes foi feita por comparação com padrões de difração do “International Centre for Diffraction Data” (ICDD PDF-2 Database). Utilizando-se para processamento dos dados o programa Materials Data Inc. Jade versão 5.0.

Quadro V - Resultados dos difratogramas.

Difração de Raios-X	
Nº da amostra	Compostos de ferro identificados e arquivos dos padrões de difração
1	Hematita (PDF # 33-0664)
	Maghemita (PDF # 25-1402)
2	Maghemita (PDF # 25-1402)
	Goethita (PDF # 29-0713)
	Lepidocrocita (PDF # 08-0098)
3	Maghemita (PDF # 25-1402)
	Goethita (PDF # 29-0713)
	Lepidocrocita (PDF # 44-1415)
4	Maghemita (PDF # 25-1402)
	Lepidocrocita (PDF # 44-1415)
5	Hematita (PDF # 33-0664)
	Lepidocrocita (PDF # 44-1415)
	Goethita (PDF # 29-0713)
	Maghemita (PDF # 25-1402)
6	-
7	Maghemita (PDF # 25-1402)
	Goethita (PDF # 29-0713)
	Lepidocrocita (PDF # 44-1415)

A rigor não podemos afirmar com exatidão que o oxi-hidróxido denominado maghemita, apesar de ser o resultado desta análise, é o próprio, uma vez que é sabido que a magnetita possui pico de intensidade ($I/I_0 = 1$) na distância interplanar de 2,53 Å e já a maghemita possui seu pico de intensidade ($I/I_0 = 1$) na distância interplanar de 2,52 Å.

Os modelos de Difração de Raios-X para a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e para a magnetita (Fe_3O_4) são bastantes similares [48, 49]. Deste modo, recorreu-se a técnicas complementares para identificação da fase correta da ferrugem formada em Ferraz.

IV.2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A Fluorescência de Raios-X (FRX) consiste em uma técnica bastante difundida que permite identificar a concentração de elementos presentes em amostras de diferentes origens.

Os elementos presentes numa amostra são determinados pelo espectro secundário dos raios-X, originados na irradiação da mesma. De forma simplificada, pode-se afirmar que na Difração de Raios-X, com base na Lei de Bragg, o desconhecido é a distância entre dois planos paralelos do cristal e conhece-se o comprimento de onda da radiação incidente, já na Fluorescência de Raios-X, a distância entre dois planos do cristal é conhecida e determina-se o comprimento de onda do elemento, correspondente ao dobro do ângulo entre o plano dos raios-X incidentes e o plano do cristal [46].

O quadro VI apresenta os resultados da Fluorescência de Raios-X, realizada no equipamento Rigaku, modelo RIX 3100, sob as seguintes condições: tubo de Rh, 4 KW de potência, para a identificação de elementos entre o Ti e o U, voltagem de 50 KV e corrente de 80 mA, para elementos entre o Ca e o K, voltagem de 40 KV e corrente de 100 mA, e demais elementos voltagem de 30 KV e corrente de 130 mA.

Quadro VI - Resultado da Fluorescência de Raios-X nas sete amostras oriundas da Estação brasileira na Antártica.

Elemento químico	Amostra (% em massa)						
	1	2	3	4	5	6	7
C	2,2971	3,4133	3,8964	3,4824	2,8633	2,7480	4,8141
O	25,0027	31,6289	32,7595	35,8627	32,3513	-	33,7182
Mg	-	0,9259	0,4414	7,4870	0,3962	0,7729	0,4070
Al	-	20,6357	-	-	-	13,3741	9,4917
Si	0,2563	3,1918	0,4034	-	-	-	1,1470
S	-	-	-	0,0669	0,3320	1,0834	0,3720
Cl	0,5574	-	0,5286	-	0,9214	2,8612	0,4644
K	0,4781	0,6224	-	-	-	-	0,0827
Ca	0,1158	3,8097	0,0794	3,8749	0,1901	0,1242	0,3181
Cr	-	-	-	-	-	-	0,2721
Mn	0,3703	0,1477	0,3895	1,1233	0,5331	0,2020	0,3875
Fe	70,9223	35,6243	61,5019	48,1028	62,0712	31,5977	47,8778
Pb	-	-	-	-	-	-	0,6474
Zn	-	-	-	-	0,3414	47,2364	-

IV.2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A Espectroscopia Mössbauer envolve a emissão e absorção ressonante de raios- γ , por núcleos de diversos elementos da tabela periódica, sendo portanto uma espectroscopia nuclear. Na sua essência o processo ressonante consiste na emissão da radiação γ por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico. Assim, a Espectroscopia Mössbauer fornece informações sobre o estado de

oxidação, distribuição dos átomos e algumas propriedades relacionadas com as interações magnéticas. Deve-se ressaltar que cada espécie química origina um espectro característico sendo que o espectro de uma mistura é igual à soma dos espectros individuais. Os raios- γ emitidos pela fonte Mössbauer, incidem sobre a amostra de tal maneira que o sistema detecta somente a radiação que atravessa a amostra é o chamado método de transmissão, sendo que aquela fonte permanece em um movimento oscilatório longitudinal.

Nesta pesquisa, obtiveram-se os espectros Mössbauer das sete amostras de ferrugem coletadas em Ferraz. É digno de nota que, para uma melhor definição das fases presentes nas amostras da Antártica, além da obtenção dos referidos espectros na temperatura ambiente (300 K), realizou-se também a obtenção de tais espectros em temperaturas criogênicas (4,2 K), ou seja, $-268,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, para tanto utilizou-se hélio líquido. Os espectros estão explicitados nas figuras 17 a 23. Sendo que, o quadro VII, sumariza, os oxi-hidróxidos encontrados.

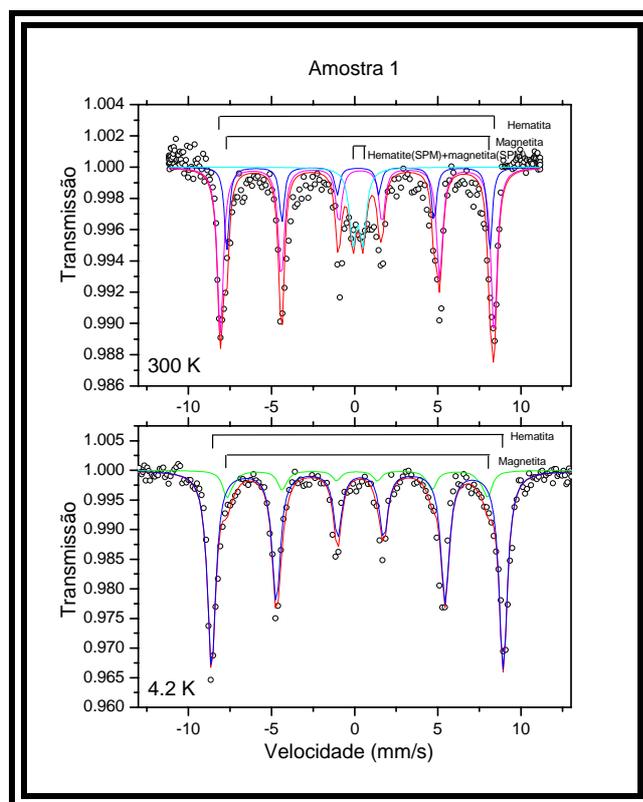


Figura 17 - Espectrogramas Mössbauer da amostra de ferrugem antártica n° 1.

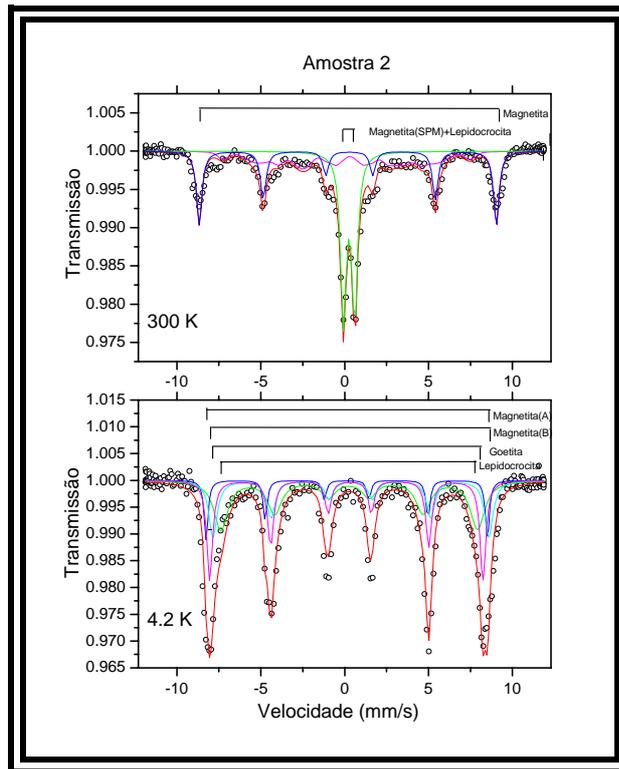


Figura 18 - Espectrogramas Mössbauer da amostra de ferrugem antártica n° 2.

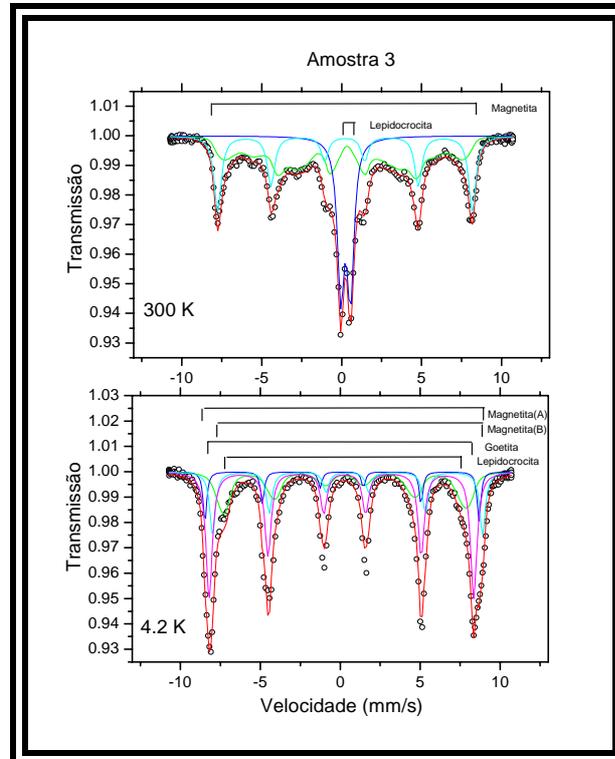


Figura 19 - Espectrogramas Mössbauer da amostra de ferrugem antártica n° 3.

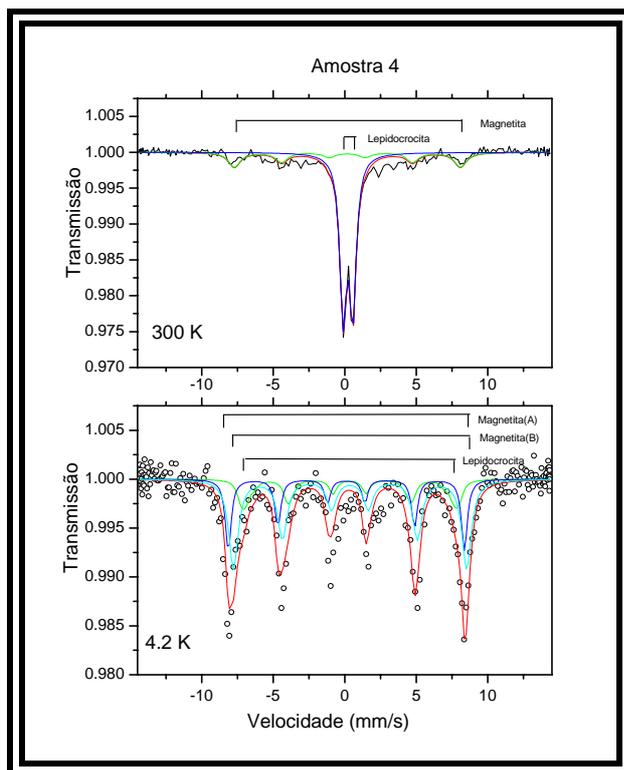


Figura 20 - Espectrogramas Mössbauer da amostra de ferrugem antártica n° 4.

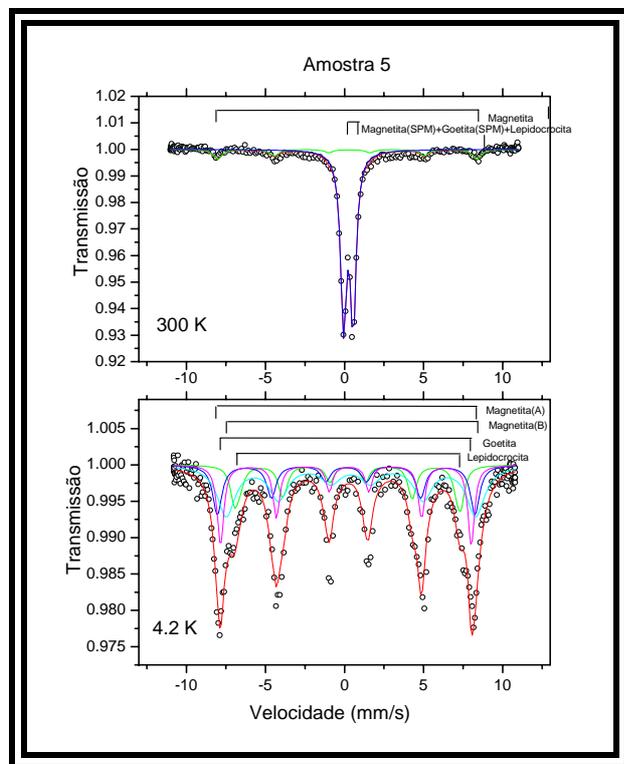


Figura 21 - Espectrogramas Mössbauer da amostra de ferrugem antártica n° 5.

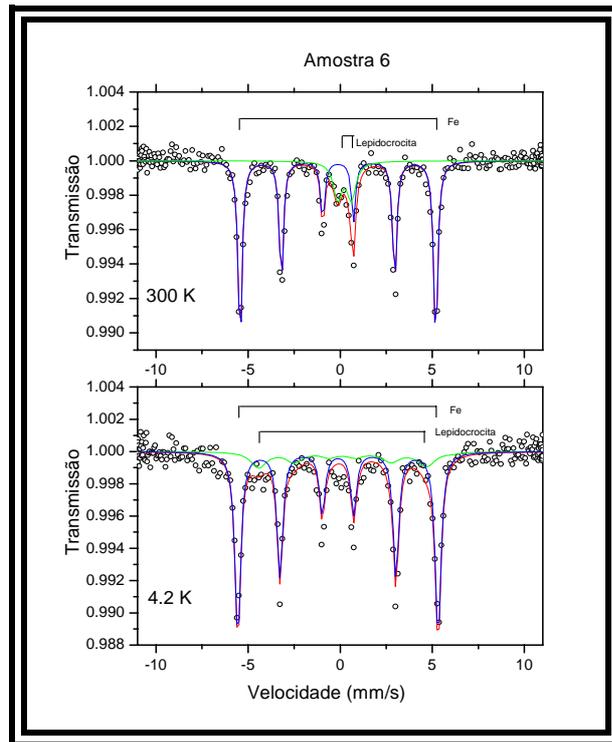


Figura 22 - Espectrogramas Mössbauer da amostra de ferrugem antártica n° 6.

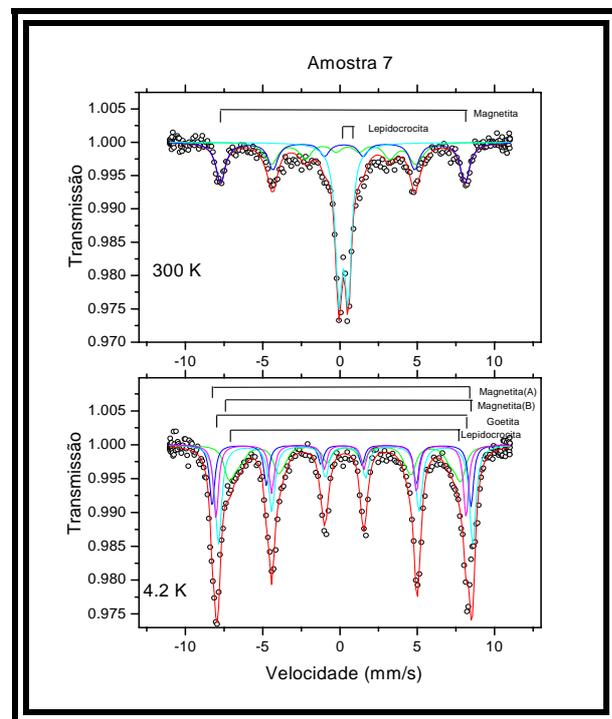


Figura 23 - Espectrogramas Mössbauer da amostra de ferrugem antártica n° 7.

Quadro VII - Síntese dos resultados dos espectrogramas.

Espectroscopia Mössbauer		
N° da amostra	Compostos de ferro identificados	
	300 K	4,2 K
1	Hematita	Hematita
	Magnetita	Magnetita
2	Lepidocrocita	Lepidocrocita
	Magnetita	Magnetita
	-	Goethita
3	Lepidocrocita	Lepidocrocita
	Magnetita	Magnetita
	-	Goethita
4	Lepidocrocita	Lepidocrocita
	Magnetita	Magnetita
5	Lepidocrocita	Lepidocrocita
	Magnetita	Magnetita
	Goethita	Goethita
6	Fe- α	Fe- α
	Lepidocrocita	Lepidocrocita
7	Lepidocrocita	Lepidocrocita
	Magnetita	Magnetita
	-	Goethita

IV.3 CARACTERIZAÇÃO DA FERRUGEM FORMADA EM TRÊS MESES DE EXPOSIÇÃO

A maior parte dos “containers” que constituem a Estação Antártica Comandante Ferraz é confeccionada com o denominado “aço naval”, cuja especificação técnica é o aço ASTM A-131 grau A [50], com composição química exposta na tabela IV. Com a finalidade de identificar/caracterizar as fases dos oxi-hidróxidos formados especificamente neste tipo de aço, foram expostos, durante 90 dias, corpos-de-prova sem revestimento, de dimensão 100 x 150 mm possuindo 3 mm de espessura.

Nesta etapa da pesquisa fez-se uso das seguintes técnicas: Microscopia Óptica, Microscopia por Luz Polarizada, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Medidas de Potencial Eletroquímico, Curvas de Polarização, Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Mössbauer (raios- γ) e Fluorescência de Raios-X (FRX).

Tabela IV - Composição química do aço A-131 grau A [50].

Aço	Composição Química (%)			
	Carbono (máximo)	Manganês (máximo)	Fósforo (máximo)	Enxofre (máximo)
ASTM A-131 Grau A	0,23	0,575	0,035	0,04

IV.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Foi retirado do corpo-de-prova exposto por 90 dias, amostras que consistiam em peças com área de cerca de 100 mm², as quais sofreram processo de embutimento com baquelite; neste procedimento foi utilizada a embutidora Tempopress 2 Struers, da Panambra Industrial e Técnica S.A., na força de 20 KN durante 10 minutos, posteriormente a este processo a seção transversal destas amostras sofreram polimento até o grau de diamante (pasta 1 μ m).

Na análise por Microscopia Óptica utilizou-se o microscópio óptico Olympus BX 60 M, com câmara acoplada CCD-IRIS da SONY e para a digitalização de imagens usou-se o programa Snappy 4.0.

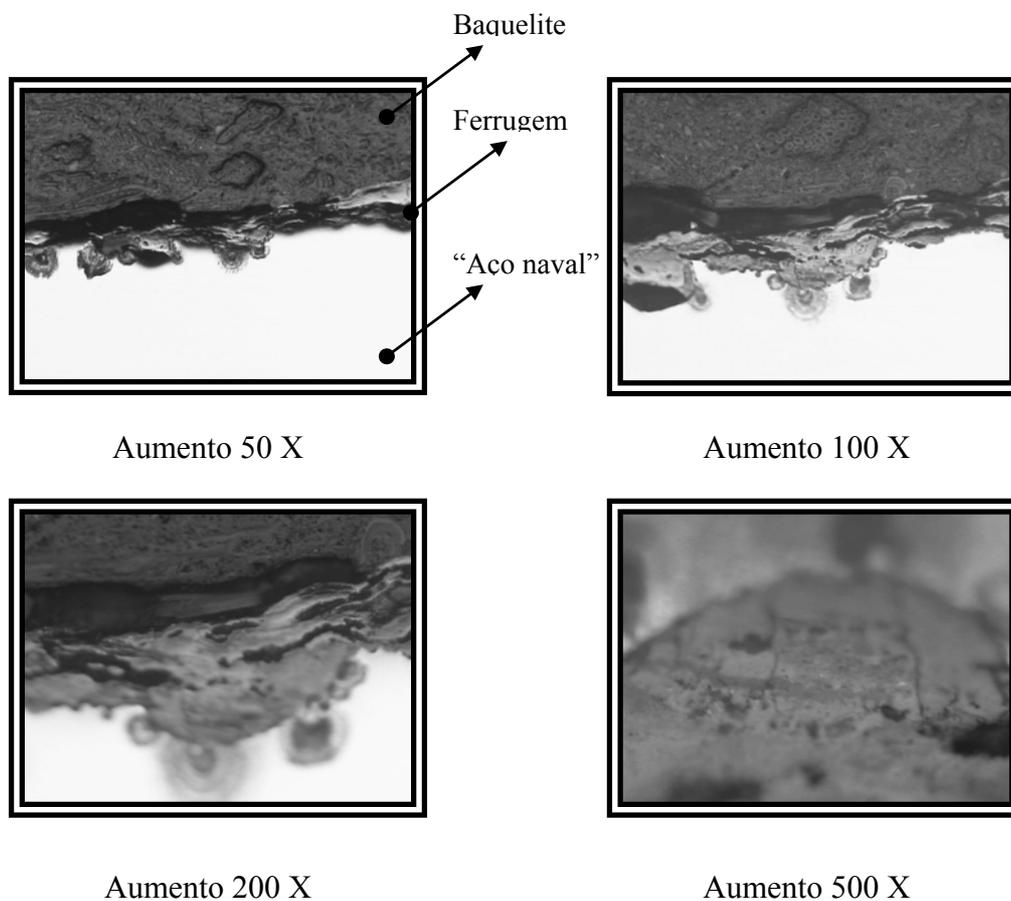


Figura 24 - Micrografias, em microscópio óptico, da seção transversal do aço ASTM A-131 grau A, exposto por 90 dias na Antártica. A parte clara representa o “aço naval”.

IV.3.2 MICROSCOPIA POR LUZ POLARIZADA

A realização deste ensaio tem como objetivo principal, a identificação dos oxidróxidos formados em Ferraz, no que tange principalmente, às características de cor. Nesta técnica contou-se com o equipamento Leika Mikroskopie & System GmbH-Weltzer, com programa digitalizador de imagens Snappy 4.0. A figura 25 evidencia uma das micrografias obtidas por Luz Polarizada.

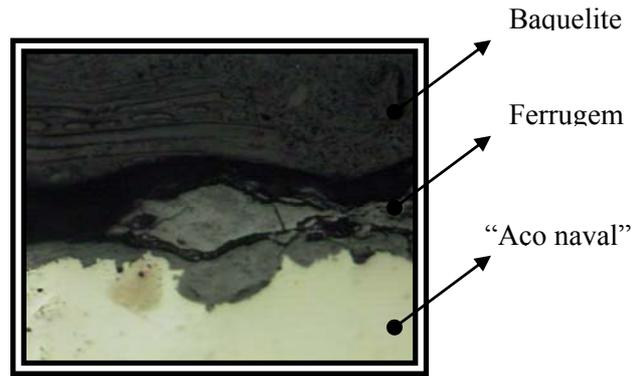


Figura 25 - Micrografia, em luz polarizada, com aumento de 200 X, da seção transversal do aço ASTM A-131 grau A, exposto por 90 dias na Antártica. A parte clara representa o “aço naval”.

IV.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Com o propósito de caracterizar, em termos morfológicos, os produtos de corrosão foram submetidos a análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), nas seguintes condições técnicas: equipamento DSM 940 A ZEISS, Germany, sob voltagem de 20000 KV, com corrente média de 72 μ A, vácuo de 10^{-6} hPa. Foram feitas análises na face exposta do aço ASTM A-131 grau A, bem como análise na sua seção transversal, as figura 26 e 27, ilustram algumas micrografias obtidas com esta técnica.

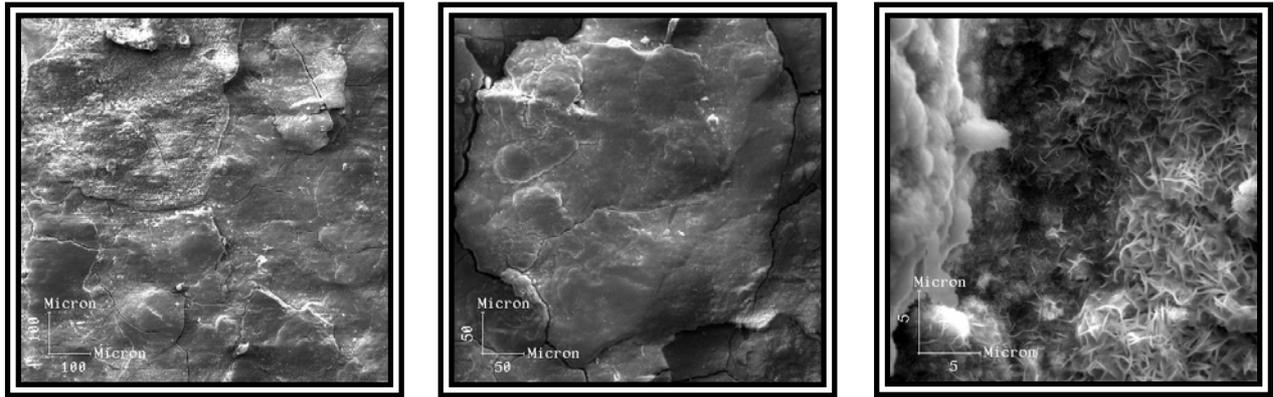


Figura 26 - Micrografia, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com aumento de 100 X, 300 X e 3000 X, da esquerda para direita, respectivamente, do aço ASTM A-131 grau A, exposto por 90 dias na Antártica.

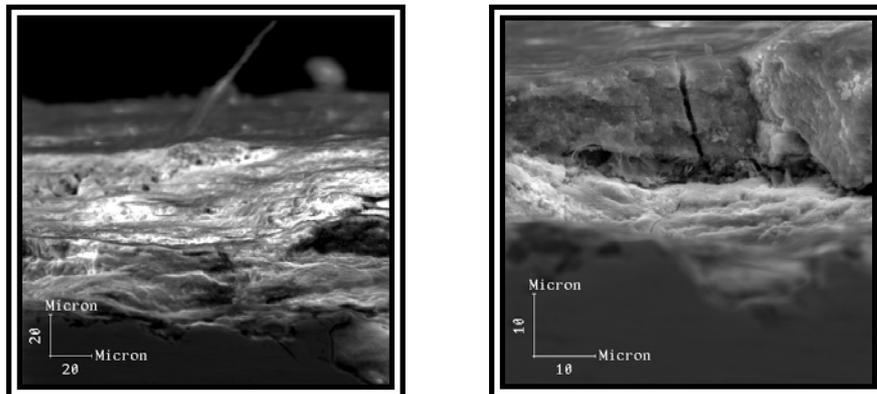


Figura 27 - Micrografia, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com aumento de 500 X, e 1500 X, da esquerda para direita, respectivamente, da seção transversal, do aço ASTM A-131 grau A, exposto por 90 dias na Antártica.

IV.3.4 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO

Verificou-se o potencial de corrosão, em circuito aberto, da amostra de aço sem revestimento, que permaneceu por 90 dias exposta em Ferraz. Para tanto, como eletrólito, elegeu-se, o mais agressivo, de todas as amostras trazidas na OPERANTAR XXII, no presente caso, a amostra de nº 3, quadro II, item IV.1.1.

A amostra permaneceu por 24 horas, em baixa temperatura, a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, posteriormente, foram efetuadas 10 medidas a temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, com a presença de gelo distribuído em uma camada de 6 mm sobre a amostra, realizou-se, também, 10 medidas a temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, a tabela V registra as médias aritméticas das medidas citadas anteriormente. Para este ensaio fez-se uso do multímetro de alta impedância Minipa ET-2070, e como eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS).

Tabela V – Médias aritméticas de potencial eletroquímico em circuito aberto realizada em condições laboratoriais, do aço ASTM A-131 grau A, exposto por 90 dias no Continente Antártico.

Potencial (mV - ECS)	Temperatura
-241,1	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (com gelo sobre a amostra)
-290,1	$10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sem gelo sobre a amostra)

IV.3.5 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A fim de verificar o comportamento do “aço naval” frente ao eletrólito, neve antártica, procedeu-se, em condições laboratoriais, ao levantamento de curvas anódicas e catódicas, na presença e ausência de oxigênio. Para este ensaio usou-se a célula clássica de corrosão a três eletrodos, eletrodo de calomelano saturado (referência), eletrodo de platina (contra-eletrodo) e como eletrodo de trabalho o aço dos “containers” que constituem a estrutura da Estação, este último, sofreu processo de solda (para conexão de um fio elétrico), posteriormente foi embutido, em resina epóxi, e polido com pasta de diamante a $1\mu\text{m}$. Antes da imersão no eletrólito, o eletrodo de trabalho, foi imerso em solução de HCl 15 % (p/p) por 3 segundos, e posteriormente colocado em água destilada corrente.

Para a efetivação do ensaio usou-se o potenciostato Mod PG-05 Omnimetria. As curvas de polarização foram levantadas a temperatura ambiente, figura 28.

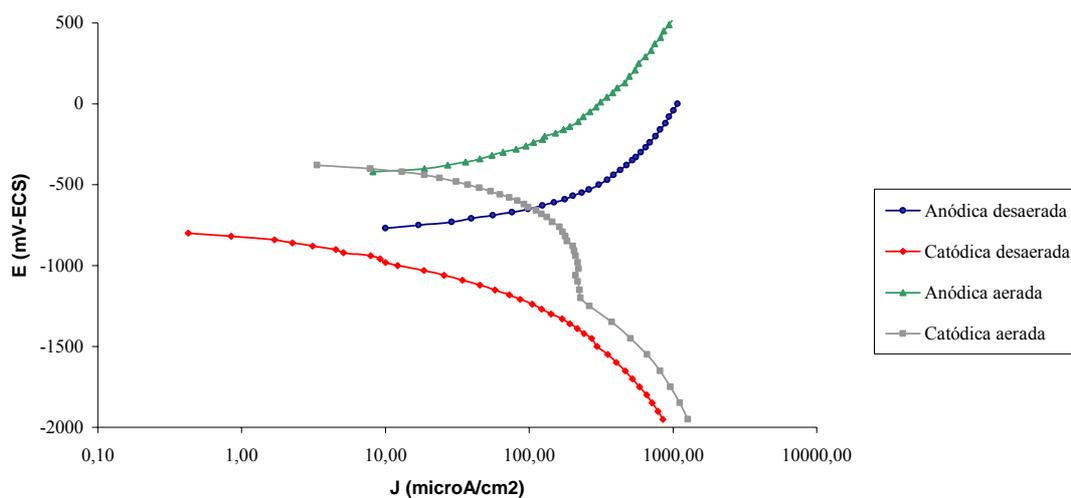


Figura 28 - Curvas de Polarização do sistema aço ASTM A-131 grau A / neve descongelada, amostra n° 3, (quadro II).

O quadro VIII explicita os potenciais de corrosão observados nas diferentes condições de ensaio.

Quadro VIII - Potenciais de corrosão do sistema aço ASTM A-131 grau A/ neve descongelada, amostra n° 3, (quadro II), naturalmente aerado, e desaerado.

Polarização	Potencial (mV) - ECS	
	Condições do eletrólito	
	Desaerado	Aerado
Anódica	-790	-440
Catódica	-786	-373

IV.3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Realizou-se também Difração de Raios-X, na amostra exposta por 90 dias em Ferraz (figura 29), sendo que as condições técnicas de análise são as mesmas expostas no item. IV.2.2.

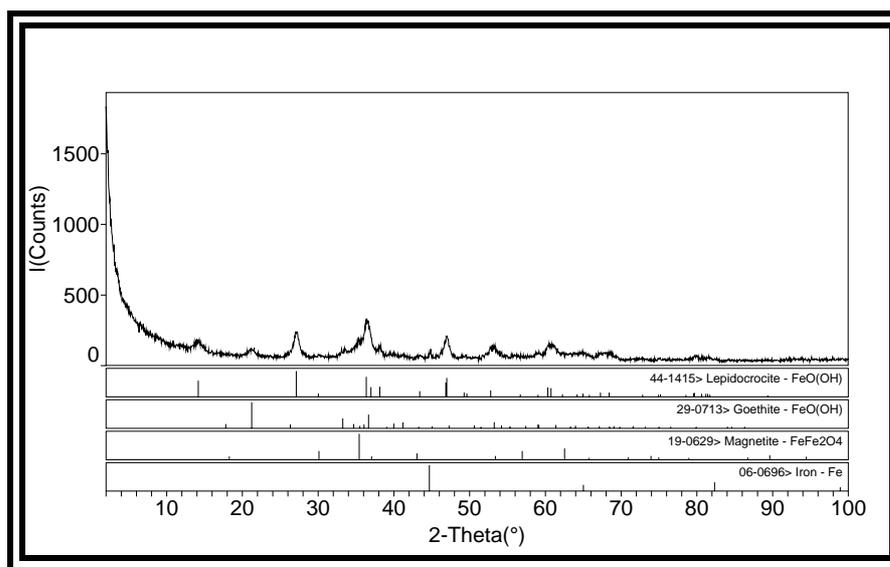


Figura 29 - Difratoograma do “aço naval” exposto, sem revestimento, por 90 dias na Estação brasileira na Antártica.

O quadro IX sintetiza os compostos encontrados na presente difração. No difratograma também aparece traços do elemento Fe.

Quadro IX - Resultado da Difração de Raios-X, no aço ASTM A-131 grau A, exposto por 90 dias na Antártica.

Difração de Raios-X	
Amostra	Compostos de ferro identificados e arquivos dos padrões de difração
Aço ASTM A-131 grau A	Lepidocrocita (PDF # 44-1415)
	Goethita (PDF # 29-0713)
	Magnetita (PDF # 19-0629)

IV.3.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Realizou-se também a análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), na amostra exposta por 90 dias em Ferraz, quadro X, com um diferencial, esta análise foi realizada nas duas faces do aço, ditas: face exposta (superior), e face não exposta (inferior), sendo que as condições técnicas de análise são as mesmas evidenciadas no item IV.2.3.

Quadro X - Resultado da Fluorescência de Raios-X (FRX) na amostra exposta por 90 dias no Continente Antártico.

Elemento químico	Amostra exposta por 90 dias na Antártica (% em massa)	
	Parte inferior	Parte superior
C	3,0422	3,9092
O	30,5552	31,2067
Na	0,6001	0,3475
Mg	0,3601	0,2369
Al	0,1312	0,1208
Si	0,2252	0,3106
P	0,0061	0,0112
S	0,4083	0,3740
Cl	1,7614	0,8103
K	0,0390	0,0126
Ca	0,1184	0,0916
Mn	0,3009	0,2959
Fe	62,4518	62,2728

IV.3.8 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Realizaram-se também análises por Mössbauer, na amostra exposta por 90 dias em Ferraz (fig. 30), sendo que as condições técnicas de análise são as mesmas expostas no item. IV.2.4.

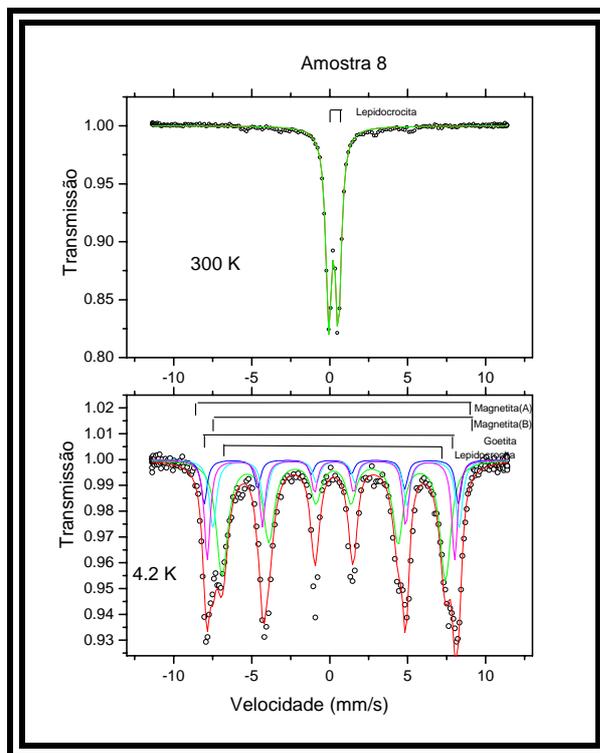


Figura 30 - Espectrogramas Mössbauer da amostra de ferrugem antártica nº 8.

O quadro XI sumariza os oxi-hidróxidos encontrados.

Quadro XI - Síntese dos resultados do espectrograma.

Espectroscopia Mössbauer		
Amostra exposta por 90 dias na Antártica	Compostos de ferro identificados	
	300 K	4,2 K
	Lepidocrocita	Lepidocrocita
	-	Magnetita
	-	Goethita

V CAPÍTULO - FORMULAÇÃO DAS TINTAS

A primeira camada de óxido de ferro formada sobre o substrato é a magnetita, Fe_3O_4 . Com efeito, diversos pesquisadores [6, 12, 51] afirmam que a principal fase da ferrugem em um aço exposto em ambiente marítimo é a magnetita. Ademais, o caráter magnético das ferrugens recolhidas na Antártica corroborou tal afirmativa. Assim sendo, formulou-se tintas à base de resina epóxi, tendo como pigmento a ferrugem naquela fase estável. Para os cálculos de formulação seguiu-se o modelo proposto por BARBOSA [12]. A presença de lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) são obviamente, resultante dos processos normais de oxidação.

Além disso, por se tratar da Antártica acrescentou-se à formulação, um acelerador de cura denominado fenalkamina. Recentemente GNECCO [52], nos estudos com tintas tolerantes afirma que, a fenalkamina produto obtido do líquido da casca da castanha de caju, em inglês “cashew nutshell liquid - CNSL”, combina longo “pot life” com cura rápida mesmo em baixa temperatura e tolerância à umidade, permitindo a aplicação em superfície úmida (não molhada), conferindo também boa resistência química especialmente à água, ácidos e álcalis, ressaltando ainda que, as tintas com fenalkamina toleram um tratamento do aço menos nobre.

VI CAPÍTULO - ENSAIOS DE CORROSÃO

VI.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Os corpos-de-prova foram confeccionados em aço ASTM A-131 Grau A “aço naval” [50], cuja composição química se encontra na tabela IV, item IV.3. Todas as chapas de aço que foram utilizadas para a confecção dos corpos-de-prova possuíam grau A de oxidação, ou seja, possuíam carepa de laminação intacta, com pouca ou nenhuma corrosão, conforme o padrão da norma SIS 055900 [53].

Os corpos-de-prova sofreram um processo de jateamento abrasivo, com o propósito de obter um grau de limpeza Sa3 (metal branco) [53]. O abrasivo utilizado no processo de jateamento foi a gralha angular nº 16-G 25 da Brasibras, obtendo-se um perfil médio de rugosidade de 60 µm, em conformidade com a norma Petrobras N-9 (rev. E) [54].

VI.1.1 ESQUEMAS DE PINTURA ADOTADOS

Nesta pesquisa foram adotados cinco esquemas de pintura distintos, sendo que um deles, o esquema de pintura D, é utilizado, atualmente, na pintura de cerca de 90% das estruturas metálicas que perfazem a Estação Antártica Comandante Ferraz. O quadro XII ilustra os esquemas de pintura estudados.

Quadro XII - Esquemas de pintura estudados.

Esquemas de Pintura	Descrição (tinta de fundo / tinta de acabamento)	Espessura da tinta de fundo (µm)	Espessura da tinta de acabamento (µm)	Espessura total (µm)	Cor da proteção das bordas
A	Primer epóxi FP*/ Epóxi acabamento	250	150	400	Branca
B	Primer epóxi FP / Poliuretano alifático	250	150	400	Vermelha
C	Primer epóxi FP / Polissiloxano	250	150	400	Azul
D	Primer alquídico comum / Alquídico	30	60 (2 x 30)**	90	Verde
E	Primer epóxi FP	400	-	400	Preta

*FP: Ferrugem Protetora; ** Indicativo de duas demãos.

Todos os corpos-de-prova destinados à exposição atmosférica na Antártica, bem como os destinados aos diversos ensaios laboratoriais, receberam um revestimento adicional nas bordas (proteção das bordas), em cores diversas, com o propósito de evitar o aparecimento de falhas prematuras nestas regiões, que são extremamente críticas. Para os sistemas A, B, C, e E, utilizou-se tintas epoxídicas de alta espessura; para o sistema D, utilizou-se propositadamente, a mesma tinta de acabamento uma vez que, intencionou-se também verificar o seu poder de “*stripe coats*”, isto é, a demão de reforço em áreas sujeitas a corrosão prematura.

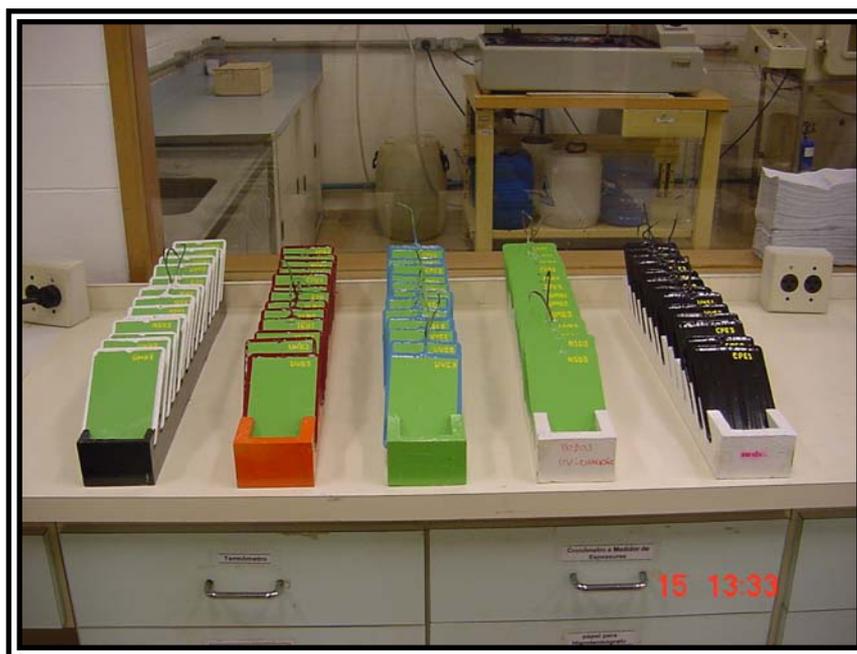


Figura 31 - Corpos-de-prova pintados com os diversos esquemas de pintura propostos.

VI.1.2 IDENTIFICAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

No que se refere ao sistema de identificação dos corpos-de-prova, foram considerados os seguintes aspectos:

- Letra do esquema de pintura (A, B, C, D, e E);

- O número após a letra significa: 1 e 2 para corpos-de-prova com incisão, 3 para corpos-de-prova sem incisão;
- O número após a letra significa, ainda: 1 corpo-de-prova colocado a 0° (zero) grau, 2 a 45° (quarenta e cinco) graus, 3 a 90° (noventa) graus no “*rack*” da Estação de Corrosão Atmosférica da Antártica;
- Corpos-de-prova testemunho: inscrição “branco”.

De acordo com o tipo de ensaio as seguintes abreviações, também foram implementadas:

- AN: Exposição natural na Antártica;
- UV: Ensaio de exposição à radiação ultravioleta e condensação de umidade;
- NS: Ensaio de exposição contínua em névoa salina;
- CP: Ensaio ciclo Petrobras modificado;
- IAS: Ensaio de imersão em solução de NaCl;
- ET: Ensaio de aderência.

Desta forma, exemplificando, um corpo-de-prova com a inscrição NSA2, significa que foi destinado ao ensaio de exposição contínua em névoa salina, sendo pintado com o esquema de pintura A, e apresenta incisão.

Esta codificação alfa-numérica fora posta na superfície “não-exposta” dos corpos-de-prova, usando tinta do tipo epóxi em cor contrastante, no caso, amarelo segurança, (notação Munsell 5 Y 8/12) com a tinta de acabamento, verde segurança, (notação Munsell 10 GY 6/6) para os esquemas A, B, C, e E. Para o esquema de pintura D, também foi adotado o mesmo procedimento, diferenciando-se apenas, na tinta usada na inscrição que também era alquídica.

Elaborou-se um plano de montagem dos corpos-de-prova nos “*racks*” identificando-os pela linha e coluna (forma matricial). Deste modo, temos uma tripla redundância no item identificação para o ensaio de exposição natural na Antártica.

A incisão aplicada aos corpos-de-prova possuía um comprimento médio de 70 mm, e fora posta em um ângulo de 45°, na segunda metade do corpo-de-prova, ou seja,

na sua parte inferior (fig. 32), com uma espessura média de 0,3 mm, e com o propósito de uniformização, fez-se uso de um apropriado gabarito.



Figura 32 - Aspecto da incisão em um corpo-de-prova, pintado com o esquema de pintura denominado B.

Em relação à medida de espessura seca do filme de tinta, como a grande maioria dos equipamentos destinados a esta finalidade, possuem como princípio básico de medição a indução magnética, não foram realizadas estas medidas convencionais. Uma vez que, o pigmento utilizado na tinta primária é sabidamente magnético, e interfere de sobremaneira nas referidas medições. Para contornar este problema, recorreram-se as medidas físicas por meio de rugosímetro, da Elcometer Instruments LTD Manchester-England (divisão 0,002 mm) realizadas em diversas placas de vidro (teoricamente com rugosidade zero), e para cada espessura desejada de cada filme, anotou-se, então, o número de “passes” necessários, para aquela desejada espessura (fig. 33).

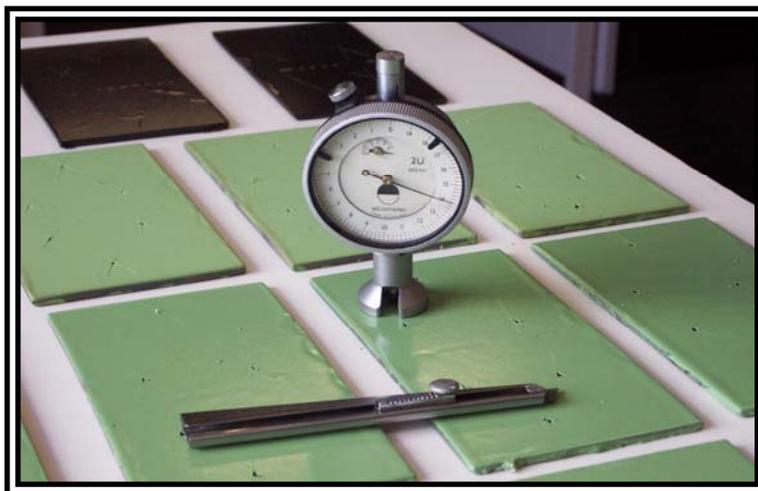


Figura 33 - Medidas de espessura da película seca em placas de vidro.

Diversos ensaios, não-acelerados e acelerados de corrosão, foram realizados no Continente Antártico e no Brasil, com o intuito de verificar o desempenho dos diferentes esquemas de pintura propostos. Nos itens seguintes passaremos a explicitar cada um deles.

VI.2 ENSAIOS NÃO-ACELERADOS DE CORROSÃO

Com o propósito de verificar o comportamento dos diversos esquemas de pintura instalou-se no Continente Antártico uma Estação de Corrosão Atmosférica, sendo a primeira do Brasil, naquele Continente. A Estação é composta por “*racks*”, nos quais foram expostos corpos-de-prova em diferentes ângulos (0, 45 e 90 graus). O objetivo desta variação angular é verificar possíveis diferenças nas taxas de corrosão. Nesta Estação, além da exposição dos corpos-de-prova com os esquemas de pintura propostos, também foram expostos às intempéries locais, corpos-de-prova sem pintura, sendo que todos foram dotados de fios metálicos soldados convenientemente, a fim de que possam ser acompanhados os potenciais eletroquímicos “*in situ*” (fig. 34).



Figura 34 - Estação de Corrosão Atmosférica instalada na Estação brasileira na Antártica.

VI.2.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO EM CIRCUITO ABERTO

Conforme mencionado anteriormente, procedeu-se o acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico dos corpos-de-prova sem revestimento de pintura, e também daqueles pintados com os diversos esquemas de pintura aqui propostos. As figuras 35 a 38 mostram a variação temporal dos potenciais eletroquímicos de acordo com o ângulo de exposição. É importante ressaltar que as medidas em campo foram condicionadas pelas condições de tempo reinantes, ou seja, temperaturas baixas, presença de neve, e eventualmente fortes rajadas de vento, e em virtudes de problemas operacionais, este ensaio foi iniciado no 119° dia de exposição. Entretanto, para os corpos-de-prova expostos a 90 graus, as medidas de potenciais eletroquímicos apresentaram-se estáveis, em todos, somente a partir do 151° dia de exposição. Para a realização das medidas utilizou-se o multímetro Tektronic Mod DM 254 TRUE RMS MULTIMETER.

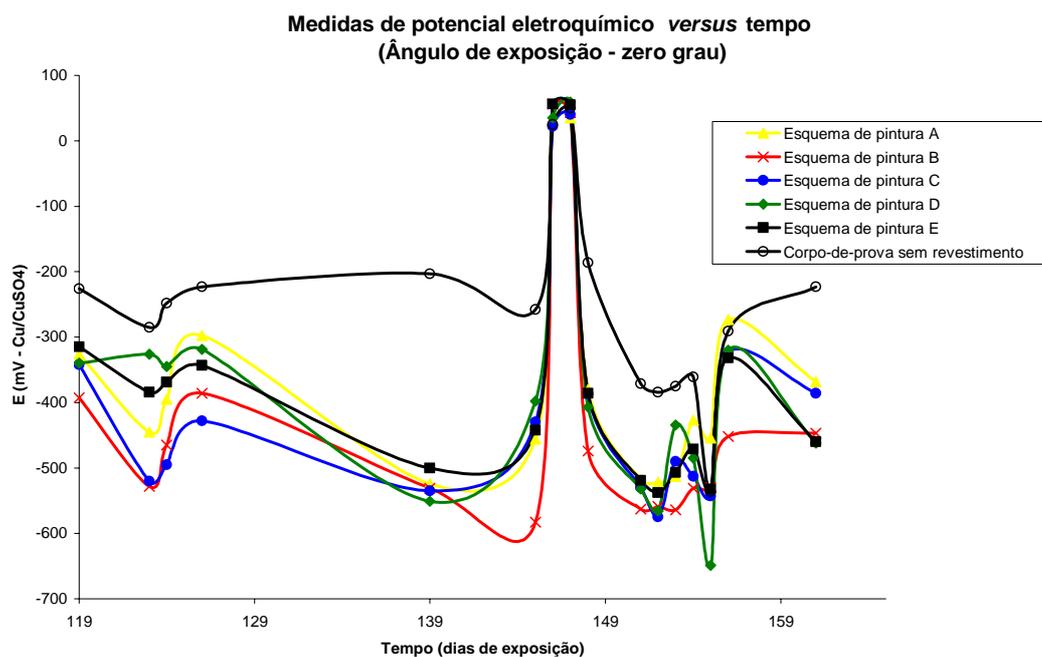


Figura 35 - Acompanhamento temporal do potencial eletroquímico para corpos-de-prova pintados com os diversos esquemas de pintura, expostos a 0°.

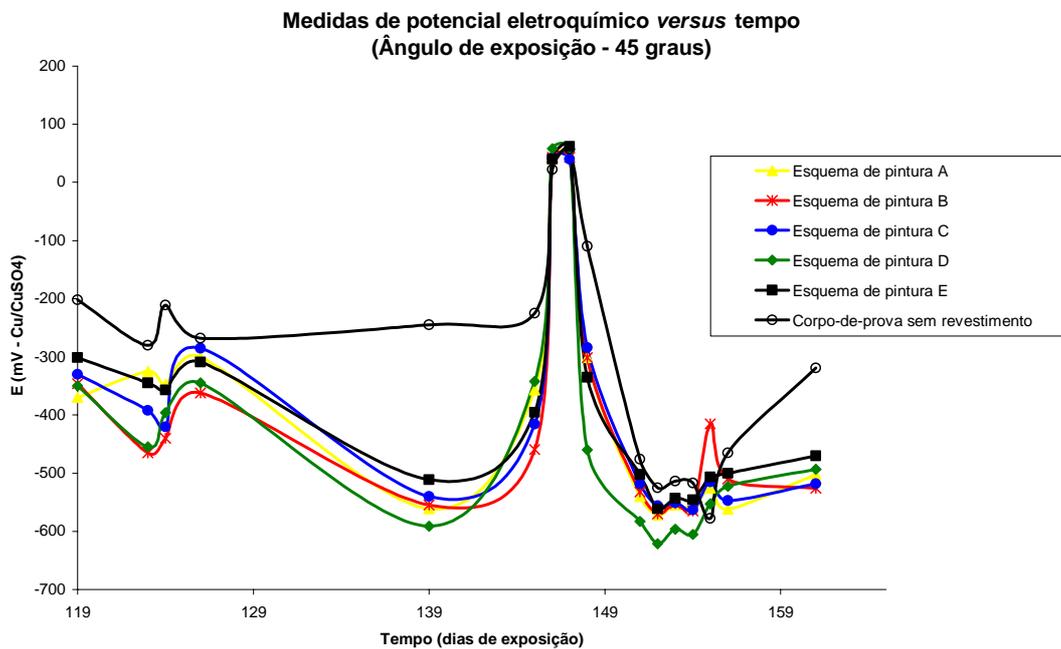


Figura 36 - Acompanhamento temporal do potencial eletroquímico para corpos-de-prova pintados com os diversos esquemas de pintura, expostos a 45°.

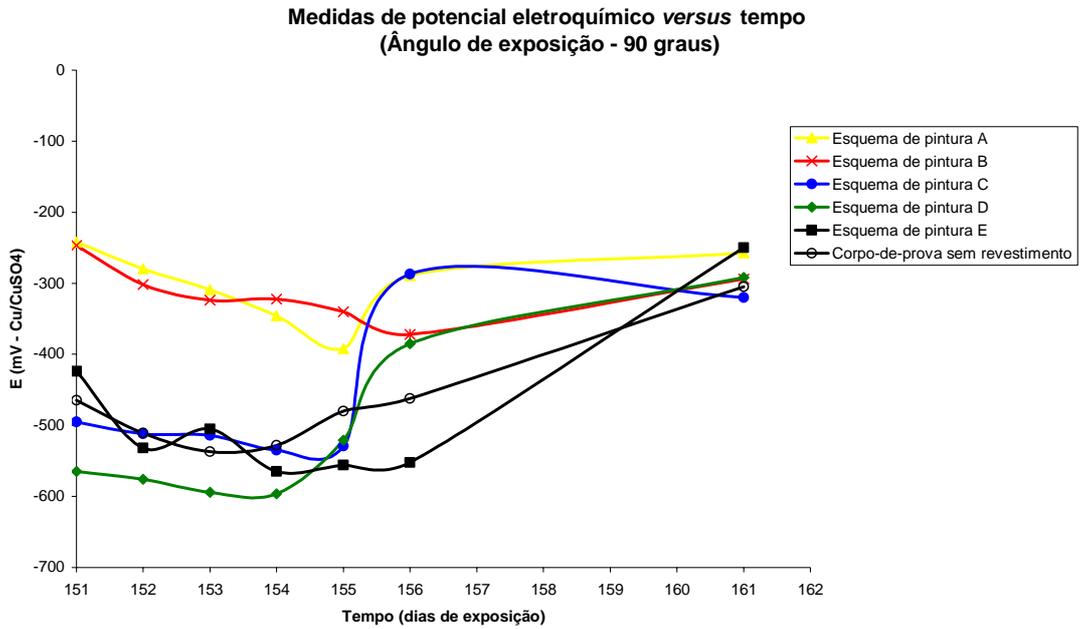


Figura 37 - Acompanhamento temporal do potencial eletroquímico para corpos-de-prova pintados com os diversos esquemas de pintura, expostos a 90°.

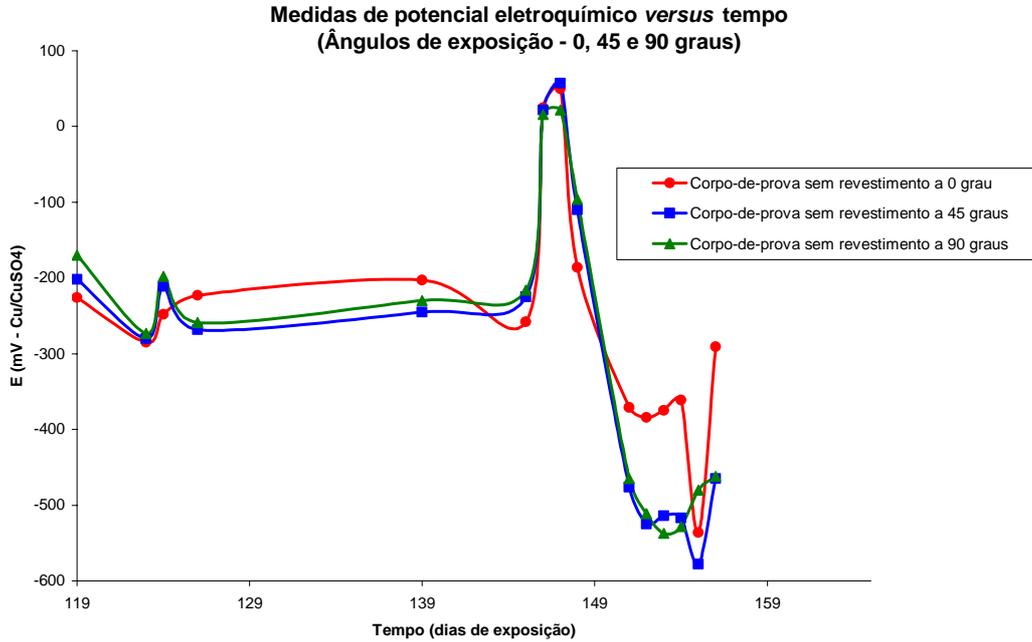


Figura 38 - Acompanhamento temporal do potencial eletroquímico para corpos-de-prova sem revestimento expostos a 0, 45 e 90°.

VI.3 ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO

VI.3.1 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV) E CONDENSAÇÃO DE UMIDADE

Todos os esquemas de pintura foram representados por três corpos-de-prova, sendo que dois possuíam incisão. Este ensaio foi norteado pela norma ASTM G 53 [55]. Utilizou-se o ciclo de 8 (oito) horas de radiação UV-B a 60 °C e 4 (quatro) horas de condensação de umidade a 50 °C. O ensaio total teve uma duração de 1000 (mil) horas, e para tal fez-se uso do equipamento UVCON QUV Ultra-Violet/Condensation Weathering Device (fig. 39).



Figura 39 - Equipamento utilizado para o ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV) e condensação de umidade.

VI.3.2 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO CONTÍNUA EM NÉVOA SALINA

Todos os esquemas de pintura foram representados por 3 (três) corpos-de-prova sendo, que dois possuíam incisão. Este ensaio foi norteado pela norma ASTM B 117

[56], utilizando-se solução de NaCl a 5%, à temperatura de 35 °C. O ensaio total teve uma duração de 1000 (mil) horas, e para tal, utilizou-se a câmara de névoa salina modelo USC-MP-03/2202 da BASS Equipamentos Ltda (fig. 40).



Figura 40 - Equipamento utilizado para o ensaio de exposição contínua em névoa salina.

VI.3.3 ENSAIO CICLO PETROBRAS MODIFICADO

O ciclo Petrobras é parte dos testes que compõem a proposta da norma ISO 20340. Este teste consiste em um ensaio ciclado, com a seguinte composição: 72 horas de exposição contínua em névoa salina, exposição ao frio a -10 °C por 24 horas, e, por último, 72 horas em exposição à radiação ultravioleta (UV-A) a 60 °C por 4 horas e condensação de umidade a 50 °C por 4 horas.

Nesta pesquisa, modificou-se o ciclo acima, com a finalidade de ser um pouco mais rigoroso. A modificação proposta deixou o ensaio ciclado com a seguinte composição: 144 horas em exposição à radiação ultravioleta/condensação de umidade, sendo utilizado o ciclo de 8 horas de exposição à radiação (UV-B) a 60 °C e

condensação a 50 °C por 4 horas, a seguir, 144 horas de exposição contínua em névoa salina, e, por último, exposição ao frio a -15 °C, por 48 horas seguidas.

Nas duas primeiras etapas deste ensaio, os equipamentos são os mesmos descritos nos itens VI.3.1 e VI.3.2, já para a terceira etapa, utilizou-se um freezer da Metalfrio Double Action, com temperatura sendo monitorada continuamente. Este ensaio ciclado teve a duração total de 1000 (mil) horas.

Como pode ser observado, as circunstâncias experimentais empregadas no presente estudo são de caráter ainda mais agressivo do que o ensaio ciclo Petrobras tradicional.

VI.3.4 ENSAIO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl

Verificou-se o comportamento dos esquemas de pintura na presença contínua da água salgada. Neste ensaio utilizou-se um dispositivo que consiste basicamente de um recipiente, dotado de uma resistência imersa e de um agitador elétrico, necessário para homogeneizar a solução de 3,5% em NaCl, o ensaio teve a duração de 700 (setecentas) horas.

VI.3.5 ENSAIO DE ADERÊNCIA

O ensaio de aderência “*pull-off test for adhesion*”, foi realizado seguindo as orientações contidas na norma ISO 4624 [57]. Para os esquemas A, B, C, e E, foi utilizado equipamento da Elcometer (Pat n. 117 9149 U.S. 3527093), já para o esquema D, foi utilizado equipamento do mesmo fabricante, porém com escala de fundo inferior ao primeiro, pois as forças envolvidas neste último esquema são bem inferiores, àquelas observadas nos esquemas A, B, C, e E.

Inicialmente foram realizados ensaios de aderência, em duplicata, em corpos-de-prova não submetidos aos diversos ensaios (corpos-de-prova brancos), os valores assim obtidos, são ditos valores iniciais (fig. 41). Posteriormente ao término de cada ensaio, foi verificado, novamente, o comportamento, no que tange à aderência, de todos os esquemas de pintura, também em duplicata.



Figura 41 - Corpos-de-prova com os esquemas de pintura A, B, C, D e E, já com os carretéis destinados ao ensaio de aderência.

No ensaio em pauta a interpretação do resultado não deve ser somente a tensão necessária para causar aquele determinado dano; deverá ser levado em consideração também, a natureza da falha de aderência, quadro XIII.

Quadro XIII - Descrição das falhas no ensaio de aderência.

Natureza da falha	Descrição da falha
A	Falha coesiva do substrato (aço ASTM A - 131 grau A)
A/B	Falha adesiva entre o substrato e a primeira camada de tinta
B	Falha coesiva da primeira camada de tinta
B/C	Falha adesiva entre a primeira camada de tinta e a camada de acabamento
C	Falha coesiva da camada de tinta de acabamento
-Y	Falha adesiva entre a camada de tinta de acabamento e o adesivo
Y	Falha coesiva do adesivo
Y/Z	Falha adesiva entre o adesivo e o “dolly” (carretel)

VI.3.6 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é muito utilizada por diversos pesquisadores com o propósito de avaliação do desempenho das películas de tintas sobre substratos metálicos [6, 58, 59, 60, 61], sendo sua fundamentação teórica bastante explorada em vários trabalhos técnicos [62, 63], portanto não sendo reproduzida aqui, a sua demonstração.

Para a realização do ensaio utilizou-se uma célula eletroquímica clássica dotada de três eletrodos, a saber: dois eletrodos de grafite e um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado), acoplada a um aparelho Solartron 1250 Frequency Response

Analyser e um potenciostato/galvanostato modelo 273 A da Princeton Applied, ligados a um microcomputador dotado dos softwares: Zplot versão 2.6 b e Zview versão 2.6 b.

O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl a 3,5%, pH 6,0, com uma frequência inicial de 65535Hz e frequência final de 50 mHz, com 10 pontos/década, com 63 pontos medidos no intervalo (fig. 42).

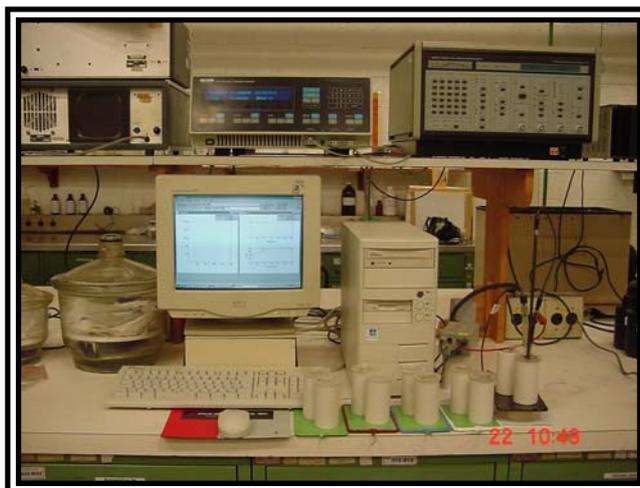


Figura 42 - Bancada do ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

VII RESULTADOS E DISCUSSÕES

VII.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO ANTÁRTICO

VII.1.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA IÔNICA

É sabido que, os principais íons que participam da cinética do processo de corrosão são os íons Cl^- e SO_4^{-2} [1, 30], inclusive pressupõe-se um processo de sinergia entre eles [29]. Assim, concentrou-se a atenção naqueles íons e conforme o quadro II do item IV.1.1, as amostras coletadas no perímetro da Estação Antártica Comandante Ferraz apresentaram características aniônicas bastantes diferentes entre si, por exemplo, a amostra de nº 5 apresentou um teor de Cl^- inferior a 0,05 mg/l e teor de SO_4^{-2} de 0,19 mg/l com uma condutividade de 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, na outra extremidade temos a amostra de nº 3 com um teor Cl^- 12,98 mg/l e teor de SO_4^{-2} de 3,71 mg/l, com uma condutividade de 74 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo esta última, portanto, o eletrólito mais agressivo em termos de corrosão.

É possível que esta diferença no teor do íon Cl^- ocorra em virtude da distância dos locais de coleta à linha da costa como observado nas pesquisas de CORVO *et al.* [29].

Já em relação ao teor de SO_4^{-2} , salvo em raríssimas exceções como nas pesquisas realizadas por ALVAREZ *et al.* [64] em um vulcão da Costa Rica, na qual a presença do enxofre ocorre devido às próprias atividades vulcânicas, diversos autores atribuem a presença do enxofre às atividades humanas [1, 29]. Deste modo, acredita-se que a presença do SO_4^{-2} seja proveniente da descarga de gases dos motores diesel, que são os responsáveis pela calefação da Estação, sendo que sua concentração varia também com a distância do local de coleta à tubulação de descarga de gases.

No que se refere ao potencial de hidrogeniônico (pH), como exposto na tabela III, do item IV.1.1, as amostras investigadas não apresentaram grande variação, com um

valor médio de pH de 6,1, o que é levemente ácido, favorecendo, a existência de processos corrosivos.

VII.1.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

Como relatado no item IV.1.2, nesta dissertação, pesquisou-se a existência de 20 elementos químicos, nas amostras de neve, quadro III, porém existem equipamentos que operam em nanotecnologia, os quais possuem um poder de detecção maior, podendo, então, registrar traços de elementos que aqui não foram possíveis serem identificados.

Com a técnica em pauta, identificou-se a presença de manganês e ferro que são elementos que perfazem o aço ASTM A-131 Grau A (tabela IV). O cálcio elemento típico de regiões costeiras, o cobre utilizado em algumas ligas (tubulações) e também o zinco, utilizado nos processos de galvanização, em diversas estruturas da Estação, também foram detectados. As diferenças de concentração são atribuídas a diversidade dos locais de coleta.

Os elementos identificados constituem uma preocupação ambiental, pois por gravidade, irão passar para o solo, e, por conseguinte contaminá-lo.

VII.2 CARACTERIZAÇÃO DA FERRUGEM ANTÁRTICA

VII.2.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO

Conforme o item IV.2.1, foram coletadas em Ferraz 7 (sete) amostras de ferrugem, nas quais em condições laboratoriais, executou-se 20 (vinte) medidas de potencial eletroquímico, quadro IV. Excetuando-se a amostra de nº 6, que apresentou

um potencial médio de $-947 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$, todas as demais apresentaram potenciais da ordem de $-360 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$, o que implica dizer que estas estão no domínio de corrosão, segundo o diagrama de Pourbaix (fig. 43), tendo como premissa um eletrólito com pH de 6,1.

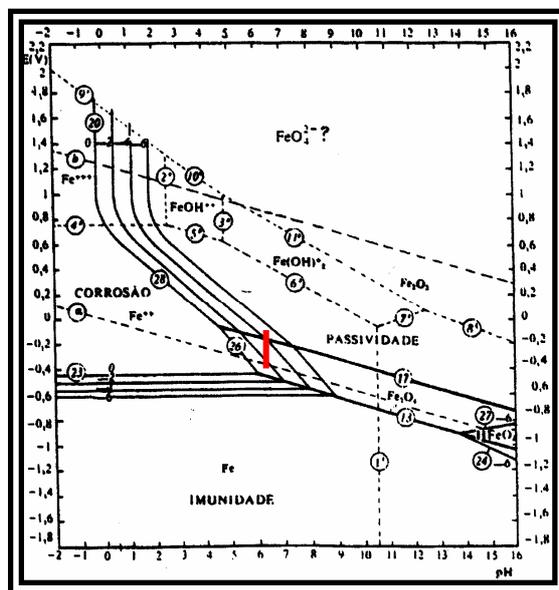


Figura 43 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O a 25°C. Em destaque a região onde se encontra a maioria dos potenciais das amostras de ferrugem originadas na Antártica [42].

VII.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras de ferrugem coletadas em Ferraz, ditas “antigas”, sofreram análise por Difração de Raios-X (DRX), e como está explicitado no quadro V, item IV.2.2, excetuando a amostra de nº 6, a qual apresentou compostos envolvendo o elemento zinco, o que justificaria o potencial diferente em relação as demais amostras, todas as amostras apresentaram a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) foi identificada nas amostras de nº 2, 3, 4, 5 e 7. A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) foi identificada nas amostras de nº 2, 3, 5 e 7.

A presença de hematita (Fe_2O_3), que não é típica de ambiente marinho, nas amostras de nº 1 e 5, é atribuída a resíduos de tintas primárias contendo óxido de ferro, que são utilizadas normalmente em Ferraz.

Foram também identificados outros compostos, como por exemplo: quartzo (SiO_2) nas amostras de nº 2 e 4, calcita (CaCO_3) nas amostras de nº 4 e 5.

É digno de nota que, por Difração de Raios-X (DRX), não é possível diferenciar os difratogramas que mostram as raias da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), daqueles que expõe as raias da magnetita (Fe_3O_4), pois ambos são bastante similares [48, 49]. Vide anexo X.1.

VII.2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

De acordo com o quadro VI, do item IV.2.3, pode-se inferir que as amostras de nº 1, 3, 5, 6 e 7 apresentam o elemento cloro, aliás, como era esperado, uma vez que a Estação brasileira situa-se a poucos metros da linha da costa; já as amostras de nº 5 e 6, apresentaram o elemento zinco, é possível que estas amostras, pertençam a uma estrutura galvanizada, na Antártica usa-se muito estruturas deste tipo, a amostra de nº 7, apresenta o elemento químico chumbo, cuja presença pode ser devida à estruturas pintadas com zarcão (Pb_3O_4).

Neste sentido, é válido registrar que FRAGATA *et al.* [13] destacam que no caso de tintas de fundo com resina alquídica longa em óleo de linhaça o pigmento zarcão (Pb_3O_4), que é pernicioso à saúde, pode ser substituído por pigmentos atóxicos (fosfato de zinco e/ou óxido de ferro micáceo) sem prejuízo às propriedades anticorrosivas dos esquemas de pintura.

A preocupação ambiental é notória, pois os elementos explicitados no quadro VI irão, eventualmente, para o solo antártico e, por conseguinte, contaminá-lo.

VII.2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A técnica de Espectroscopia Mössbauer permitiu ratificar os resultados obtidos por Difração de Raios-X (DRX). A análise da amostra de nº 1 revelou a presença de hematita, como dito anteriormente (item VII.2.2), este composto de ferro não é típico das regiões costeiras e atribui-se a sua detecção a utilização de tintas primárias à base de óxido de ferro, que são usados atualmente nos esquemas alquídicos que perfazem a pintura dos “containers” da Estação Antártica Comandante Ferraz.

A lepidocrocita (γ -FeOOH) foi identificada nas amostras de nº 2, 3, 4, 5, 6 e 7, tanto na temperatura ambiente (300 K), quanto na temperatura criogênica (4,2 K). A análise da presença de goethita (α -FeOOH) sugere que nem sempre pode ser identificada por Mössbauer em temperatura ambiente, assim somente a amostra de nº 5, foi possível identificá-la a 300 K. A goethita foi identificada nas amostras de nº 2, 5 e 7 a 4,2 K, conseguida após a redução da vibração atômica deste composto.

A amostra de nº 6 apresentou o Fe (α) o qual é originário da operação de raspagem da peça para coleta da amostra. Como descrito no item VII.2.2 a amostra de nº 6 é formada por compostos contendo o elemento Zn, ou seja, trata-se de uma peça originalmente galvanizada e apresentou como único oxi-hidróxido a lepidocrocita. Este é o primeiro tipo de ferrugem a se formar durante o processo de oxidação de peças metálicas em Ferraz.

VII.3 CARACTERIZAÇÃO DA FERRUGEM FORMADA EM TRÊS MESES DE EXPOSIÇÃO

Em um primeiro momento fez-se uso de técnicas laboratoriais de imagens, sendo que, a primeira delas, a Microscopia Óptica item IV.3.1, evidenciou que a ferrugem formada em Ferraz apresenta uma dupla camada de oxi-hidróxidos, uma mais interna, ou seja, em contato com o substrato metálico e outra mais externa que permanece em

contato com o meio, as micrografias com aumento de 50 X, 100 X e 200 X, figura 24, ilustram bem este fato. A micrografia com aumento de 500 X, evidencia que, a camada mais externa é detentora de microfaturas, portanto sendo um sinal que esta camada não apresentaria características de uma “pátina protetora”.

A segunda técnica laboratorial de imagem consistiu na Microscopia por Luz Polarizada item IV.3.2, que ratificou, o observado por Microscopia Óptica, isto é, a camada externa é quebradiça, além de apresentar pontos pretos, que foram atribuídos à presença de magnetita (Fe_3O_4) (fig. 25).

A terceira técnica laboratorial de imagem foi a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), tendo como objetivo principal, caracterizar em termos morfológicos, os produtos de corrosão formados em Ferraz em um “aço naval” exposto por 90 dias.

As micrografias por MEV, sob os aumentos de 100 X e 300 X (fig. 26), ratificam as análises feitas tanto por Microscopia Óptica, quanto por Microscopia por Luz Polarizada, pois por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ficou evidente, que a primeira camada de corrosão é quebradiça, apresentando microfaturas, não sendo portanto, definitivamente, uma camada com características “protetoras”.

A micrografia por MEV, com aumento de 3000 X, propiciou a observação de estruturas semelhantes a “flocos de algodão”. Estas estruturas foram atribuídas à presença de goethita [49]. Também nesta micrografia foi possível a observação de estruturas semelhantes a um “arranjo de folhas pontiagudas”, também associadas à presença de goethita, porém em uma fase inicial de “amadurecimento”.

Ainda por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em uma análise da seção transversal do aço ASTM A-131 Grau A, foi possível ratificar os resultados obtidos pelas técnicas de Microscopia Óptica e Microscopia por Luz Polarizada, com a micrografia obtida por MEV, sob o aumento de 500 X (fig. 27), ficaram nítidas as duas camadas de corrosão que se formaram em Ferraz, durante os noventa dias de exposição.

Nas micrografias obtidas com esta técnica, também da seção transversal, foi possível não só verificar a interface de separação das duas camadas de oxi-hidróxidos,

bem como observar que a primeira camada de corrosão apresenta fraturas, micrografia sob aumento de 1500 X, como relatado, anteriormente, por outras técnicas laboratoriais de imagem (fig. 27).

VII.3.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO

Com a intenção de termos uma estimativa dos potenciais que acontecem “*in situ*”, procedeu-se a diversas medidas de potencial eletroquímico a circuito aberto, na amostra de “aço naval”, que permaneceu exposta por 90 dias, na Estação Brasileira no Continente Antártico.

A temperatura do gelo no Continente Antártico não é uniforme. Nas regiões mais interioranas a temperatura situa-se próximo a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, chegando às vezes a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, já na região de Ferraz a temperatura média do gelo é de $-0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ [65]. Deste modo, efetuou-se diversas medidas de potencial à temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, e obtivemos um potencial médio de $-241,1\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado, já a temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, observou-se um potencial menos nobre, cerca de $-290,1\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, tabela V, item IV.3.4. Evidenciou-se deste modo, que a cinética envolvida no processo de corrosão, é dependente da temperatura, e isto indica que quanto maior a temperatura do meio, menos nobres são os potenciais.

VII.3.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Foram levantadas curvas anódicas e catódicas, aeradas e des aeradas do sistema aço ASTM A-131 Grau A e neve antártica. A escolha deste eletrólito baseou-se nos teores dos íons Cl^- e SO_4^{2-} , que foram os maiores dentre todas as amostras coletadas em Ferraz, amostra n° 3, quadro II, item IV.1.1.

Conforme a figura 28, item IV.3.5, o “aço naval” não apresentou domínio de passivação, tanto no meio aerado quanto no meio desaerado. Em outras palavras, o

levantamento das curvas de polarização indica sempre uma dissolução ativa no meio estudado. As curvas obtidas apresentaram uma razoável dispersão com relação ao potencial de corrosão, cujos valores estão expostos no quadro VIII.

Nas curvas catódicas aeradas e desaeradas registraram-se valores de corrente elevados, esta corrente catódica é devida às reações de redução do oxigênio para o meio aerado e do hidrogênio para o meio desaerado.

A desaeração do eletrólito foi conseguida por meio do uso de nitrogênio puro, o que permitiu a observação da queda do potencial de corrosão de 350 a 413 mV_(ECS) em relação ao meio aerado.

Os potenciais de corrosão obtidos nos ensaios de polarização em meio aerado, conforme o quadro VIII, apresentam valores acima do potencial de equilíbrio H/H⁺ (-619,7 mV_(ECS)), o que implica dizer, que a reação de redução do hidrogênio não é termodinamicamente possível. Isto é, nesses meios, o “aço naval” pode sofrer processo de corrosão tendo como reação catódica apenas a reação de redução do oxigênio.

O potencial de corrosão em meio desaerado apresentou um valor de potencial abaixo do potencial de equilíbrio H/H⁺, o que garante deste modo, uma condição termodinamicamente espontânea para as reações de redução do hidrogênio.

VII.3.3 DIFRAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Do mesmo modo que, realizou-se a técnica de Difração de Raios-X (DRX), nas ferrugens ditas “antigas”, utilizou-se também, esta técnica na ferrugem encontrada no aço exposto por 90 dias em Ferraz.

Diferentemente do proposto por MARCO *et al.* [39], os quais afirmam que, o principal produto de corrosão formado na Antártica é a goethita (α -FeOOH), os resultados das técnicas aqui utilizadas sugerem que, o principal produto de corrosão

formado na Antártica seria a lepidocrocita (γ -FeOOH), uma vez que em todos os difratogramas, figuras 16 e 29, a mesma apresenta uma maior quantidade de picos, e também com maior intensidade, relativamente a goethita (α -FeOOH).

A análise do difratograma (fig. 29) sugere levando-se em consideração as intensidades dos picos, nos diversos ângulos, que a seqüência de formação dos oxidróxidos observados na Estação brasileira na Antártica, seria: lepidocrocita (γ -FeOOH), posteriormente esta transformaria em goethita (α -FeOOH) que por sua vez, com o passar do tempo de exposição, se transformaria em magnetita (Fe_3O_4), quadro IX, item IV.3.6.

Por Espectroscopia Mössbauer foi possível ratificar os resultados coletados por Difração de Raios-X, pois os espectrogramas (fig. 30), também indicam a presença de lepidocrocita (γ -FeOOH), goethita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4).

Com o propósito de verificar, a existência ou não do efeito “sheltering³” [66, 67], e também a deposição de material particulado, não na forma de composto e sim na forma de elemento químico, realizou-se a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), na face exposta (superior) e na face não-exposta (inferior), item IV.3.7, na amostra retirada do corpo-de-prova, exposto por 90 dias em Ferraz.

A análise do quadro X sugere que o efeito “sheltering”, também ocorre na Antártica, onde possivelmente em decorrência das chuvas, as quais possuem um efeito “lavador”, removem os elementos químicos que porventura existam na superfície do metal, conseqüentemente, diminuindo a velocidade de corrosão. Por outro lado, elas podem também dissolver e remover qualquer produto de corrosão que poderia vir a oferecer alguma proteção. Por exemplo, na parte inferior temos uma quantidade do elemento químico sódio (Na) 72% superior à encontrada na face exposta da mesma amostra. O elemento químico cloro (Cl) foi encontrado na face não-exposta em uma quantidade 117%, superior à face exposta. De fato, visualmente a face inferior deste corpo-de-prova possuía um aspecto levemente mais corroído do que a face exposta, ou seja, a sua face superior.

³ Expressão proveniente do verbo inglês “to shelter”, que significa abrigar, esconder.

VII.4 ENSAIOS NÃO-ACELERADOS DE CORROSÃO

Como explicitado no item VI.2, o objetivo principal de expor os corpos-de-prova em diferentes ângulos (0, 45 e 90 graus) é identificar possíveis diferenças na taxa de corrosão.

A figura 35 do item VI.2.1 ilustra o acompanhamento temporal do potencial eletroquímico de corrosão para os corpos-de-prova expostos sob o ângulo de 0 (zero) grau, todos os corpos-de-prova pintados foram dotados de incisão, conforme item VI.1.2. Pôde-se verificar que, para esta situação o valor médio inicial, 119º dia de exposição, do potencial eletroquímico, neste ensaio, situou-se na faixa de $-393 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$ a $-315 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$, sendo que o corpo-de-prova sem revestimento apresentou um potencial eletroquímico de corrosão inicial de $-226 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$. Portanto, a diferença de potencial eletroquímico de corrosão entre eles situa-se no intervalo de $89 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$ a $167 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$.

Os valores finais, 161º dia de exposição, de potencial eletroquímico de corrosão, para os corpos-de-prova pintados e entalhados expostos sob o ângulo de 0 (zero) grau, situaram-se na faixa de $-462 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$ a $-368 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$, sendo que o corpo-de-prova sem revestimento apresentou um potencial eletroquímico de corrosão final de $-223 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$. Portanto, a diferença de potencial eletroquímico de corrosão entre eles, situa-se no intervalo de $145 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$ a $239 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$.

Verificou-se que, no Continente Antártico, o corpo-de-prova sem revestimento apresentou um valor médio de potencial eletroquímico de corrosão mais nobre (mais positivo), do que os corpos-de-prova pintados e entalhados, expostos sob o ângulo de 0 (zero) grau, para o espaço temporal deste ensaio.

A figura 36 do item VI.2.1, ilustra o acompanhamento temporal do potencial eletroquímico de corrosão para os corpos-de-prova expostos sob o ângulo de 45 graus, todos os corpos-de-prova pintados foram dotados de incisão, conforme item VI.1.2. Pôde-se verificar que, para esta situação o valor médio inicial, 119º dia de exposição, do potencial eletroquímico, neste ensaio, situou-se na faixa de $-370 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$ a

-301 mV_(Cu/CuSO4), sendo que o corpo-de-prova sem revestimento apresentou um potencial eletroquímico de corrosão inicial de -202 mV_(Cu/CuSO4). Portanto, a diferença de potencial eletroquímico de corrosão entre eles, situa-se no intervalo de 99 mV_(Cu/CuSO4) a 168 mV_(Cu/CuSO4).

Os valores finais, 161º dia de exposição, de potencial eletroquímico de corrosão, para os corpos-de-prova pintados e entalhados expostos sob o ângulo de 45 graus, situaram-se na faixa de -526 mV_(Cu/CuSO4) a -470 mV_(Cu/CuSO4), sendo que o corpo-de-prova sem revestimento apresentou um potencial eletroquímico de corrosão final de -319 mV_(Cu/CuSO4). Portanto, a diferença de potencial eletroquímico de corrosão entre eles, situa-se no intervalo de 151 mV_(Cu/CuSO4) a 207 mV_(Cu/CuSO4).

Observou-se que, no Continente Branco, o corpo-de-prova sem revestimento apresentou um valor médio de potencial eletroquímico de corrosão mais nobre (mais positivo), do que os corpos-de-prova pintados e entalhados, expostos sob o ângulo de 45 graus, para o espaço temporal deste ensaio.

É importante ressaltar que, os potenciais eletroquímicos mais nobres registrados no 146º e 147º dias de exposição, figuras 35 e 36, não podem ser atribuídos a baixa temperatura reinante durante as medições, -2,6 e -10,2 °C, respectivamente, e tão pouco à alta umidade relativa, 93,8 e 94,3%, respectivamente, na medida em que potenciais não nobres, nestes ensaios, foram registrados em condições climáticas semelhantes.

A figura 37 do item VI.2.1, ilustra o acompanhamento temporal do potencial eletroquímico de corrosão para os corpos-de-prova expostos sob o ângulo de 90 graus, todos os corpos-de-prova pintados não possuíam incisão, conforme item VI.1.2. Pôde-se verificar que, para esta situação o valor médio inicial, 151º dia de exposição, do potencial eletroquímico de corrosão, neste ensaio, situou-se na faixa de -565 mV_(Cu/CuSO4) a -242 mV_(Cu/CuSO4), sendo que o corpo-de-prova sem revestimento apresentou um potencial eletroquímico de corrosão inicial de -465 mV_(Cu/CuSO4). Portanto, a diferença de potencial eletroquímico de corrosão entre eles situa-se em um intervalo bem maior que as situações expostas anteriormente, -223 mV_(Cu/CuSO4) a 100 mV_(Cu/CuSO4).

Os valores finais, 161º dia de exposição, de potencial eletroquímico de corrosão, para os corpos-de-prova pintados e sem entalhe expostos sob o ângulo de 90 graus, situaram-se na faixa de $-320 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$ a $-250 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$, sendo que o corpo-de-prova sem revestimento apresentou um potencial eletroquímico de corrosão final de $-305 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$. Portanto, a diferença de potencial eletroquímico de corrosão entre eles situa-se no intervalo de $-55 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$ a $15 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$.

Diferentemente das situações anteriores verificou-se que, no Continente Antártico, o corpo-de-prova sem revestimento não apresentou um valor médio de potencial eletroquímico de corrosão mais nobre (mais positivo), do que os corpos-de-prova dotados dos diversos esquemas de pintura, expostos sob o ângulo de 90 graus, para o espaço temporal deste ensaio.

A figura 38 do item VI.2.1, ilustra o acompanhamento temporal do potencial eletroquímico de corrosão para os corpos-de-prova sem revestimento expostos sob os ângulos de 0, 45 e 90 graus. Nesta figura pode-se observar que, o potencial eletroquímico de corrosão inicial, 119º dia de exposição, foi de -226 , -202 e $-170 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$, respectivamente para 0, 45 e 90 graus. Já os potenciais eletroquímicos de corrosão finais, 161º dia de exposição, foram de -223 , -319 e $-305 \text{ mV}_{(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)}$.

Destaca-se, novamente que, os potenciais eletroquímicos mais nobres registrados no 146º e 147º dias de exposição, figura 38, não podem ser atribuídos a baixa temperatura reinante durante as medições, $-2,6$ e $-10,2 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, e tão pouco a alta umidade relativa, $93,8$ e $94,3\%$, respectivamente, na medida em que potenciais não nobres, nestes ensaios, foram registrados em condições climáticas semelhantes.

Por meio da análise das curvas de acompanhamento temporal do potencial eletroquímico expostas nas figuras 35 a 38, item VI.2.1, é possível inferir que, não houve espaço temporal suficiente para obtermos potenciais eletroquímicos de corrosão estáveis, anexo X.2.

VII.5 ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO

Após o término dos ensaios acelerados de corrosão, todos os corpos-de-prova pintados com os diferentes esquemas de pintura quadro XII, item VI.1.1, foram analisados em diferentes aspectos, com o propósito de se verificar a resistência dos esquemas propostos, no que se refere à proteção anticorrosiva.

Os aspectos mencionados anteriormente foram: grau de empolamento, “*blistering*”, norteado pela norma ISO 4628/2 [68], grau de corrosão norteado pela norma ISO 4628/3 [69], grau de fendimento, também conhecido como fissuração, “*cracking*”, norteado pela norma ISO 4628/4 [70], grau de descascamento, “*flaking*”, norteado pela norma ISO 4628/5 [71] e grau de gizamento, “*chalking*”, norteado pela norma ASTM D 659 [72].

Do mesmo modo também foram avaliados a degradação na incisão [74], bem como o avanço de corrosão na incisão [75], nos corpos-de-prova que a possuíam.

VII.5.1 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV) E CONDENSAÇÃO DE UMIDADE

O ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV) e condensação de umidade, como dito anteriormente, no item VI.3.1, foi realizado em ciclos de 8 (oito) horas de radiação UV-B a 60 °C e 4 (quatro) horas de condensação de umidade a 50 °C, sendo que o ensaio teve a duração 1000 (mil) horas.

No aspecto empolamento, todos os corpos-de-prova receberam valor 0 (zero) o que corresponde à ausência de bolhas, no aspecto corrosão todos os corpos-de-prova receberam grau Ri0, o que corresponde à ausência de corrosão, no aspecto fendimento todos os corpos-de-prova receberam o valor 0 (zero), o que corresponde à ausência deste tipo de falha na pintura. Já em relação ao aspecto de gizamento, os esquemas B e

C, foram avaliados com grau 10, ou seja, sem a ocorrência deste defeito na película de tinta, porém os demais esquemas, ou seja, A, D e E, foram avaliados com grau 8, neste aspecto. Todos os esquemas de pintura, neste ensaio, não apresentaram degradação ou avanço na incisão.

O gizamento, em inglês “*chalking*”, simplifadamente, ocorre devido ação da radiação ultravioleta, a qual está presente no espectro solar, sobre a resina da tinta, no processo, ocorrem reações fotoquímicas que são as responsáveis pela liberação dos pigmentos da tinta [76].

FRAGATA [77] afirma que para esquemas de pintura epóxi / epóxi (tinta de fundo / tinta de acabamento), ou seja, os esquemas A e E, as restrições são somente estéticas, uma vez que as tintas epoxídicas são sensíveis aos raios ultravioletas e por este motivo apresentam gizamento, perda de brilho e cor, após curto espaço de tempo de exposição ao intemperismo natural, todavia este fato não afeta as suas propriedades anticorrosivas.

Já os sistemas de pintura que tenham como tinta de acabamento o poliuretano alifático, esquema B, além de apresentarem excelentes propriedades anticorrosivas, apresentam boa retenção de cor e brilho quando expostos aos raios ultravioleta.

O esquema C, ou seja, tinta primária à base de ferrugem, tendo como acabamento a tinta polisiloxano, recentemente comercializada apresentou um desempenho em relação à retenção de cor e brilho, superior aos esquemas de pintura que possuem tintas de acabamento à base de poliuretano alifático [78].

O esquema D, utilizado atualmente em Ferraz, apresentou também gizamento, inclusive com o mesmo grau dos esquemas A e E. O quadro XIV sumariza os resultados obtidos no ensaio em tela.

Quadro XIV - Resumo do desempenho dos esquemas de pintura no ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de umidade - 1000 horas.

Exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de umidade - 1000 horas							
Esquema de pintura	Propriedades						
	Empolamento	Corrosão	Fendimento	Descascamento	Gizamento	Degradação na incisão	Avanço na incisão
A	0	Ri0	0	0	8	0	0
B	0	Ri0	0	0	10	0	0
C	0	Ri0	0	0	10	0	0
D	0	Ri0	0	0	8	0	0
E	0	Ri0	0	0	8	0	0

As figuras 44 e 45 fornecem o aspecto visual do desempenho dos corpos-de-prova dotados dos diferentes esquemas de pintura, sem e com incisão, respectivamente, para o ensaio em pauta.



Figura 44 - Aspecto dos corpos-de-prova sem incisão, pintados com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, após 1000 horas em ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de umidade.



Figura 45 - Aspecto dos corpos-de-prova com incisão, pintados com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, após 1000 horas em ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de umidade.

VII.5.2 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO CONTÍNUA EM NÉVOA SALINA

Conforme descrito no item VI.3.2, este ensaio foi norteado pela norma ASTM B 117 [56], utilizando-se solução de NaCl à 5%, à temperatura de 35°C, tendo uma duração total de 1000 (mil) horas.

No aspecto empolamento, os corpos-de-prova com incisão do esquema de pintura A apresentaram bolhas com densidade 3, e tamanho 5, já o corpo-de-prova sem incisão também do esquema de pintura A, receberam grau 0 (zero) neste tópico, ou seja, sem a presença de bolhas após o término do ensaio.

No esquema de pintura D, atualmente utilizado na Estação brasileira na Antártica, os corpos-de-prova com incisão apresentaram bolhas com densidade 5 e tamanho 3, o outro corpo-de-prova pintado com este esquema de pintura, também apresentou empolamento com densidade 5 e tamanho 2. Os corpos-de-prova com e sem

incisão dos esquemas de pintura B, C e E, receberam grau 0 (zero) de empolamento, ou seja, não apresentaram bolhas até o final do ensaio.

Em relação ao aspecto de corrosão, todos os corpos-de-prova com e sem incisão dotados dos esquemas de pintura A, B, C e E foram classificados como sendo Ri0, ou seja, não apresentaram áreas corroídas, em relação ao esquema de pintura D, utilizado atualmente na Antártica, apresentaram todos os corpos-de-prova (com e sem incisão) com uma área corroída superior a 50% da superfície pintada, deste modo, não foi possível classificá-los segundo a norma ISO 4628/3 [69].

Em relação aos aspectos de fendimento “*cracking*” e descascamento “*flaking*” todos os corpos-de-prova com e sem incisão com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, não apresentaram estes tipos de falhas.

Em relação à degradação na incisão, os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura A, B, C e E, que a possuíam, não apresentaram degradação, já os corpos-de-prova com incisão pintados com o esquema de pintura D, apresentaram bolhas com densidade 4 e tamanho 2, na região da mesma.

Em relação ao avanço na incisão os corpos-de-prova com esquema de pintura A registraram um avanço de 1,1 mm, os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura B, registraram um valor de 0,5 mm e notou-se também, nos dois corpos-de-prova com incisão, “leves” pontos de corrosão vermelha sob o revestimento, com espalhamento uniforme não contínuo, com dimensões variando de 1 a 2 mm. Já os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura C, registraram um valor de 0,7 mm, sendo que, um dos corpos-de-prova apresentou comportamento similar, aos corpos-de-prova que perfazem o sistema B, porém aqueles apresentaram leves pontos de corrosão vermelha, com diâmetros bem inferiores, cerca de 1 mm. Como mencionado anteriormente, os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura D apresentaram corrosão superior a 50% da área (corrosão generalizada), portanto não foi possível quantificar o avanço na incisão. Finalmente, os corpos-de-prova do esquema de pintura E apresentaram um avanço de 0,9 mm.

A presença do empolamento “bolhas” nos esquemas de pintura A e D é atribuída à existência de umidade após o lixamento da camada de “*primer*”, para posterior recebimento da camada de acabamento.

Do exposto, pode-se inferir que o esquema de pintura D apresentou um péssimo desempenho neste ensaio, em virtude do seu elevado grau de corrosão, inclusive não podendo ser classificado pela norma ISO 4628/3 [69], decorridas as 1000 horas de ensaio.

Analisando os diferentes avanços na incisão pode-se inferir que a tinta de acabamento (poliuretano alifático) usado no esquema de pintura B, em relação aos esquemas de pintura A, C e E, influenciou positivamente este aspecto, pois apresentou o menor avanço na incisão.

Todavia, deve-se ressaltar que, os avanços na incisão (esquemas de pintura A, B, C, e E) estão muito próximos e não podem ser utilizados como único critério técnico de desempate entre os esquemas.

Em outras palavras, por ocasião da especificação de um esquema de pintura, o desempenho à corrosão na região da incisão não é o único fator a ser considerado, as condições de trabalho dos equipamentos e das estruturas devem ser consideradas. Assim, se estes sofrerão desgaste por abrasão, se estarão sujeitos a choques mecânicos ou se possuirão regiões que permitam a estagnação de água, os esquemas com tinta de fundo epóxi são recomendáveis aos alquídicos [79]. Na Antártica, o problema de abrasão é uma realidade, pois os ventos são fortes, normalmente superiores a 100 km/h, carreando neve, o que provoca sérios danos às películas de tintas. O quadro XV sumariza os resultados obtidos no ensaio em pauta.

Quadro XV - Resumo do desempenho dos esquemas de pintura no ensaio de exposição contínua em névoa salina - 1000 horas.

Ensaio de exposição contínua em névoa salina - 1000 horas						
Esquema de pintura	Propriedades					
	Empolamento	Corrosão	Fendimento	Descascamento	Degradação na incisão	Avanço na incisão (mm)
A	3(S5)	Ri0	0	0	0	1,1
B	0	Ri0	0	0	0	0,5
C	0	Ri0	0	0	0	0,7
D	5(S3)	-	0	0	4(S2)	-
E	0	Ri0	0	0	0	0,9

As figuras 46 e 47 fornecem o aspecto visual do desempenho dos corpos-de-prova dotados dos diferentes esquemas de pintura, sem e com incisão, respectivamente, para o ensaio em tela.



Figura 46 - Aspecto dos corpos-de-prova sem incisão, pintados com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, após 1000 horas em ensaio de exposição contínua em névoa salina.



Figura 47 - Aspecto dos corpos-de-prova com incisão, pintados com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, após 1000 horas em ensaio de exposição contínua em névoa salina.

VII.5.3 ENSAIO CICLO PETROBRAS MODIFICADO

Como previamente relatado o ensaio proposto nesta pesquisa é uma modificação do ciclo Petrobras e conforme o item VI.3.3, a modificação realizada deixou o ensaio ciclado com a seguinte composição: 144 horas em exposição a radiação ultravioleta/condensação de umidade, sendo utilizado o ciclo de 8 horas de exposição à radiação (UV-B) a 60 °C e condensação a 50 °C por 4 horas, a seguir, 144 horas de exposição contínua em névoa salina e por último exposição ao frio a -15 °C, por 48 horas seguidas.

No aspecto empolamento todos os corpos-de-prova com e sem incisão dos esquemas de pintura A, B, C, e E receberam grau 0 (zero), ou seja, não apresentaram bolhas, já o esquema de pintura D, apresentou um dos corpos-de-prova dotado de incisão, bolhas de densidade 2 e tamanho 2, o outro corpo-de-prova também com incisão, apresentou bolhas com densidade 5 e tamanho 3, sendo que, o corpo-de-prova sem incisão apresentou bolhas com densidade 3 e tamanho 2.

No aspecto corrosão todos os corpos-de-prova com e sem incisão dos esquemas de pintura A, B, C, e E receberam grau Ri0, ou seja, não apresentaram corrosão. Já um dos corpos-de-prova pintado com o esquema de pintura D apresentou bolhas de densidade 2 e tamanho 2, e recebeu o grau Ri4. O mesmo grau recebeu o corpo-de-prova sem incisão, na medida em que apresentaram uma área de 8% da superfície corroída, o terceiro corpo-de-prova (com incisão) apresentou uma área corroída superior a 50% da superfície pintada, deste modo, não foi possível classificá-lo segundo a norma ISO 4628/3 [69].

Em relação aos aspectos de fendimento “*cracking*” e descascamento “*flaking*”, todos os corpos-de-prova, com e sem incisão, com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, não apresentaram estes tipos de falhas.

Em relação ao aspecto de gizamento, foram obtidos os mesmos resultados do ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de umidade, isto é, os esquemas B e C, foram avaliados com grau 10, ou seja, sem a ocorrência deste defeito na película de tinta, porém os demais esquemas, (A, D e E), foram avaliados com grau 8, neste aspecto.

Em relação à degradação na incisão, os corpos-de-prova pintados com os esquemas de pintura A e E, receberam grau 0 (zero), ou seja, não apresentaram bolhas, os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura B, apresentaram bolhas com densidade 4 e tamanho 2. Os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura C, apresentaram resultados distintos, porém próximos, o primeiro com bolhas de densidade 2 e tamanho 3, e o outro com bolhas de densidade 2 e tamanho 2. Os corpos-de-prova pintados com esquema de pintura D, apresentaram resultados bem diferentes, um apresentou bolhas de densidade 5 e tamanho 2, enquanto no outro corpo-de-prova dotado de incisão, não foi possível avaliar este aspecto em virtude do elevado grau de deterioração.

Em relação ao avanço na incisão, os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura A apresentaram resultados bastante diferentes, o primeiro corpo-de-prova apresentou um avanço de 3,6 mm, enquanto o segundo apresentou um avanço de 0,8 mm, os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura B, apresentaram um

avanço de 1,7 mm. Os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura C apresentaram um avanço de 1,6 mm. Os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura D apresentaram um avanço de 1,3 mm, e finalmente o avanço nos corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura E apresentaram um valor de 2,5 mm.

O empolamento observado nos corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura A é atribuído a existência de umidade, após o lixamento da camada de “*primer*”, para posterior recebimento da camada de acabamento.

Do ensaio em pautas, pode-se inferir que os corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura D, usado atualmente na Antártica, apresentaram um péssimo desempenho neste ensaio, em virtude do seu elevado grau de corrosão, inclusive um deles não pôde ser classificado pela norma ISO 4628/3 [69], pois apresentava uma área corroída superior a 50%, após as 1000 horas de ensaio.

A modificação proposta no ciclo Petrobras modificado, com exceção do aspecto do empolamento “*blistering*”, reproduziu os mesmos resultados nos esquemas de pintura A, B, C, D, e E, obtidos pelo ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de umidade. Em outras palavras, este ensaio sozinho, para pesquisas com mesmo propósito, poderá ser suprimido, o que implicará em um custo menor de ensaios.

Pode-se inferir que, não houve diferença técnica, que permita um desempate, no aspecto de degradação na incisão, entre os esquemas de pintura B e C.

O avanço na incisão menor observado nos corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura D, não é uma surpresa, pois as propriedades físico-químicas das resinas epoxídicas são, em geral, bastante rígidas, fato que não ocorre com as alquídicas [75].

O aspecto do avanço na incisão registrado no esquema de pintura E ser maior que o observado, nos esquemas de pintura B e C, é atribuído a relação PVC/CPVC da tinta primária, que está em torno de 58%.

Neste momento, vale a pena ressaltar que os sistemas usando tintas poliuretânicas alifáticas têm apresentado bons resultados, quando expostos às intempéries, como, por exemplo, na manutenção de trens na Alemanha, nos quais os esquemas de pintura encontram-se inalterados por mais de quatro anos; tais resultados bem sucedidos, credenciaram os sistemas poliuretânicos a serem especificados pela “*Deutsche Bundesbahn*”, companhia ferroviária alemã, famosa por seus rigorosos critérios de avaliação. O Ministério dos Transportes da Inglaterra também utiliza tintas poliuretânicas na recuperação de suas pontes metálicas [80].

Outro bom desempenho foi constatado em Sines, Portugal, região marinha, esquemas de pintura à base de resina epóxi com tintas de alto teor de sólidos, apresentaram excelentes características de barreira. Esquemas de pintura (“*primer*” /acabamento) do tipo epóxi/epóxi e epóxi/poliuretano alifático, após 42 meses de exposição natural, apresentavam somente uma ligeira delaminação, pequeno e pouco empolamento, a partir das incisões nos corpos-de-prova [81]. O quadro XVI sumariza os resultados obtidos no ensaio.

Quadro XVI - Resumo do desempenho dos esquemas de pintura no ensaio ciclo Petrobras modificado - 1000 horas.

Ciclo Petrobras modificado - 1000 horas							
Esquema de pintura	Propriedades						
	Empolamento	Corrosão	Fendimento	Descascamento	Gizamento	Degradação na incisão	Avanço na incisão
A	0	Ri0	0	0	8	0	3,6
B	0	Ri0	0	0	10	4(S2)	1,7
C	0	Ri0	0	0	10	2(S3)	1,6
D	2(S2)	Ri4	0	0	8	5(S2)	1,3
E	0	Ri0	0	0	8	0	2,5

As figuras 48 e 49 fornecem o aspecto visual do desempenho dos corpos-de-prova dotados dos diferentes esquemas de pintura, sem e com incisão, respectivamente, para o ensaio ciclo Petrobras modificado.



Figura 48 - Aspecto dos corpos-de-prova sem incisão, pintados com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, após 1000 horas no ensaio ciclo Petrobras modificado.



Figura 49 - Aspecto dos corpos-de-prova com incisão, pintados com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, após 1000 horas no ensaio ciclo Petrobras modificado.

VII.5.4 ENSAIO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl

Como relatado no item VI.3.4, a realização deste ensaio teve o propósito de conhecer o comportamento dos esquemas de pintura em presença do eletrólito que consistia numa solução de 3,5% em NaCl. O ensaio teve a duração de 700 (setecentas) horas. Correlacionando com o aspecto prático, é a tentativa de simular o contato da neve com os diferentes esquemas de pintura, obviamente à temperatura é mais elevada, com o intuito de acelerar as reações do processo de corrosão.

No aspecto empolamento os esquemas de pintura A e D apresentaram bolhas com o mesmo tamanho 3, diferenciando somente na densidade que foi classificada como sendo 2 no primeiro esquema de pintura e 5 no esquema de pintura D.

Em relação ao aspecto de corrosão os esquemas de pintura A, B, C e E, foram classificados como Ri0, ou seja, não apresentaram corrosão. Já o esquema de pintura D, utilizado atualmente na Estação Antártica Comandante Ferraz, foi classificado como Ri5, pois apresentou uma área enferrujada que representa de 40 a 50% da superfície analisada.

Em relação ao aspecto fendimento “*cracking*”, todos os esquemas de pintura receberam grau 0 (zero), ou seja, ausência de fendimentos.

Em relação ao aspecto descascamento “*flaking*”, os esquemas de pintura A, B, C, e E, não apresentaram este tipo de defeito. Já o esquema de pintura D apresentou um descascamento grau 5, em virtude da área defeituosa ser superior a 15%, com dimensões do descascamento de até 10 mm (dimensão 3), sendo que o descascamento foi na camada de acabamento (fig. 50). É importante ressaltar que o verso deste corpo-de-prova apresentou um grau de descascamento superior a 15%, portanto extrapolou os critérios da norma ISO 4628/5 [71]. Além disto, todo o sistema de pintura se soltou, expondo em diversos pontos o substrato metálico (fig. 51).



Figura 50 - Aspecto dos corpos-de-prova pintados com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, após 700 horas no ensaio de imersão em solução de NaCl a 3,5%.



Figura 51 - Aspecto dos corpos-de-prova, pintados com esquemas de pintura A, B, C, D, e E, após 700 horas no ensaio de imersão em solução de NaCl a 3,5%.

Novamente, o empolamento observado nos corpos-de-prova pintados com o esquema de pintura A e D é atribuído à existência de umidade, após o lixamento da camada de “*primer*”, para posterior recebimento da camada de acabamento.

Pelo exposto, o esquema de pintura D destacou-se, negativamente, no ensaio realizado, e não houve diferença técnica entre os esquemas de pintura B, C, e E. O quadro XVII sumariza os resultados obtidos no ensaio em pauta.

Quadro XVII - Resumo do desempenho dos esquemas de pintura no ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% - 700 horas.

Ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% a 40°C - 700 horas				
Esquema de pintura	Propriedades			
	Empolamento	Corrosão	Fendimento	Descascamento
A	2(S3)	Ri0	0	0
B	0	Ri0	0	0
C	0	Ri0	0	0
D	5(S3)	Ri5	0	5(S3)a
E	0	Ri0	0	0

VII.5.5 ENSAIO DE ADERÊNCIA

Conforme mencionado no item VI.3.5, o ensaio de aderência “*pull-off test for adhesion*” foi realizado seguindo as orientações contidas na norma ISO 4624 [57].

Foram realizados ensaios de aderência, em duplicata, em corpos-de-prova não submetidos aos diversos ensaios, corpos-de-prova “brancos”, os valores assim obtidos, são ditos valores iniciais. Posteriormente, ao término de cada ensaio acelerado, foram verificados, novamente, os valores das tensões (adesão/coesão) envolvidos nos esquemas de pintura A, B, C, D e E, bem como o tipo de falha, quadro XIII, item VI.3.5, e valor percentual da área de ocorrência.

Deste modo, observaram-se as seguintes condições iniciais:

- O esquema de pintura A apresentou um valor de 8 MPa, observando-se uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel;

- O esquema de pintura B apresentou um valor de 5 MPa, observando-se, distribuídas, em área: 50% em uma falha coesiva na tinta de acabamento poliuretânica alifática e 50% em uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel;
- O esquema de pintura C apresentou um valor de 6 MPa, observando-se, distribuídas, em área: 5% em uma falha coesiva na tinta primária à base de ferrugem e 95% em uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel;
- O esquema de pintura D apresentou um valor de 3 MPa, observando-se, uma falha adesiva entre o substrato metálico e o “*primer*” alquídico, notando-se também, resíduo da tinta de fundo aderida ao substrato metálico;
- O esquema de pintura E apresentou um valor de 6 MPa, observando-se, distribuídas, em área: 20% em uma falha coesiva do adesivo e 80% em uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel.

Para o ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV) e condensação de umidade, foram observados os seguintes valores de tensão/tipos de falha:

- O esquema de pintura A, ao final do ensaio, apresentou um valor de 6 MPa, distribuídas, em área: 10% em uma falha adesiva entre o substrato metálico e a tinta primária à base de ferrugem, 25% em uma falha adesiva entre a tinta primária à base de ferrugem e a camada de tinta epóxi de acabamento e, finalmente, 65% em uma falha adesiva entre a camada de tinta epóxi de acabamento e o adesivo;
- O esquema de pintura B, ao final do ensaio, apresentou um valor de 9 MPa, distribuídas, em área: 40% em uma falha coesiva na tinta de acabamento poliuretânica alifática e 60% em uma falha adesiva entre a camada de tinta de acabamento poliuretânica alifática e o adesivo;
- O esquema de pintura C, ao final do ensaio, apresentou um valor de 6 MPa, o valor apresentado foi o mesmo das condições iniciais, distribuídas, em área: 40% em uma falha adesiva entre a tinta primária à base de ferrugem e a tinta de acabamento à base de polisiloxano, e finalmente, 60% em uma falha adesiva entre e camada de tinta de acabamento à base de polisiloxano e o adesivo;

- O esquema de pintura D, ao final do ensaio, apresentou um valor de 5 MPa, distribuídas, em área: 60% em uma falha adesiva entre o substrato metálico e “*primer*” alquídico, 30% em uma falha coesiva no “*primer*” alquídico, e finalmente, 10 % em uma falha coesiva na película de acabamento alquídica;
- O esquema de pintura E, ao final do ensaio, apresentou um valor de 7 MPa, distribuídas, em área: 15% em uma falha adesiva entre o substrato metálico e a tinta à base de ferrugem, 40% em uma falha adesiva entre a camada de tinta à base de ferrugem e o adesivo, e finalmente, 45% em uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel.

O quadro XVIII sumariza os resultados obtidos após o transcurso do ensaio acelerado.

Quadro XVIII - Desempenho dos esquemas de pintura no ensaio de aderência após 1000 horas no ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV) e condensação de umidade.

Esquema de pintura	Ensaio de aderência			
	UVCON - 1000 horas			
	Valores Iniciais		Valores Finais	
	MPa	Natureza da falha	MPa	Natureza da falha
A	8	Y/Z	6	10% A/B 25% B/C 65% -/Y
B	5	50% C 50% Y/Z	9	40% C 60% -/Y
C	6	5% B 95% Y/Z	6	40% B/C 60% -/Y
D	3	A/B	5	60% A/B 30% B 10% C
E	6	20% Y 80% Y/Z	7	15% A/B 40% -/Y 45% Y/Z

Para o ensaio de exposição contínua em névoa salina, foram observados os seguintes valores de tensão/tipos de falha:

- O esquema de pintura A, ao final do ensaio, apresentou um valor de 4 MPa, distribuídas, em área: 95% em uma falha adesiva entre o substrato metálico e a tinta primária à base de ferrugem e 5% em uma falha adesiva entre a camada de tinta de acabamento à base de epóxi e o adesivo;
- O esquema de pintura B, ao final do ensaio, apresentou um valor de 10 MPa, distribuídas, em área: 50% em uma falha coesiva na tinta de acabamento

poliuretânica alifática e 50% em uma falha adesiva entre a camada de tinta de acabamento poliuretânica alifática e o adesivo;

- O esquema de pintura C, ao final do ensaio, apresentou um valor de 9 MPa, distribuídos, em área: 25% em uma falha coesiva na tinta primária à base de ferrugem, 25% em uma falha adesiva entre a camada de tinta de acabamento à base de polisiloxano e 50% em uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel;
- No esquema de pintura D, utilizado atualmente na Estação Antártica Comandante Ferraz, não foi possível a realização do ensaio, devido ao estágio de degradação do esquema de pintura, apresentado ao final de 1000 horas de exposição contínua em névoa salina;
- O esquema de pintura E, ao final do ensaio, apresentou um valor de 6 MPa, em uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel.

O quadro XIX sumariza os resultados obtidos após o transcurso do ensaio acelerado.

Quadro XIX - Desempenho dos esquemas de pintura no ensaio de aderência, após 1000 horas no ensaio de exposição contínua em névoa salina.

Esquema de pintura	Ensaio de aderência			
	Exposição contínua em névoa salina - 1000 horas			
	Valores Iniciais		Valores Finais	
	MPa	Natureza da falha	MPa	Natureza da falha
A	8	Y/Z	4	95% A/B 5% -/Y
B	5	50% C 50% Y/Z	10	50% C 50% -/Y
C	6	5% B 95% Y/Z	9	25% B 25% -/Y 50% Y/Z
D	3	A/B	-	-
E	6	20% Y 80% Y/Z	6	Y/Z

Para o ensaio ciclo Petrobras modificado, foram observados os seguintes valores de tensão/tipos de falha:

- O esquema de pintura A, ao final do ensaio, apresentou um valor de 5 MPa, distribuídas, em área: 30% em uma falha adesiva entre a tinta primária à base de ferrugem e a camada de tinta epóxi de acabamento, 50% em uma falha adesiva entre a camada de tinta epóxi de acabamento e o adesivo, e finalmente, 20% em uma falha coesiva do adesivo;
- O esquema de pintura B, ao final do ensaio, apresentou um valor de 8 MPa, distribuídas, em área: 50% em uma falha coesiva na tinta de acabamento poliuretânica alifática e 50% em uma falha adesiva entre a camada de tinta de acabamento poliuretânica alifática e o adesivo;

- O esquema de pintura C, ao final do ensaio, apresentou um valor de 8 MPa, distribuídas, em área: 25% em uma falha coesiva na tinta de acabamento à base de polisiloxano, 25% em uma falha adesiva entre a camada de tinta à base de polisiloxano, e finalmente, 50% em uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel;
- No esquema de pintura D, utilizado atualmente na Estação Antártica Comandante Ferraz, não foi possível a realização do ensaio, devido ao avançado estágio de degradação do esquema de pintura, apresentado ao final do transcurso de 1000 horas no ciclo petrobras modificado;
- O esquema de pintura E, ao final do ensaio, apresentou um valor de 7 MPa, distribuídas, em área: 25% em uma falha adesiva entre o substrato metálico e a tinta à base de ferrugem, 25% em uma falha coesiva na camada de tinta à base de ferrugem, e finalmente, 50% em uma falha adesiva entre a camada de tinta à base de ferrugem e o adesivo.

O quadro XX sumariza os resultados obtidos após o transcurso do ensaio acelerado.

Quadro XX - Desempenho dos esquemas de pintura no ensaio de aderência, após 1000 horas no ciclo Petrobras modificado.

Esquema de pintura	Ensaio de aderência			
	Ciclo Petrobras mod. - 1000 horas			
	Valores Iniciais		Valores Finais	
	MPa	Natureza da falha	MPa	Natureza da falha
A	8	Y/Z	5	30% B/C 50% -/Y 20% Y
B	5	50% C 50% Y/Z	8	50% C 50% -/Y
C	6	5% B 95% Y/Z	8	25% C 25% -/Y 50% Y/Z
D	3	A/B	-	-
E	6	20% Y 80% Y/Z	7	25% A/B 25% B 50% -/Y

Para o ensaio de imersão em solução de NaCl a 40 °C, foram observados os seguintes valores de tensão/tipos de falha:

- O esquema de pintura A, ao final do ensaio, apresentou um valor de 3 MPa, com uma falha adesiva entre o substrato metálico e a tinta primária à base de ferrugem;
- O esquema de pintura B, ao final do ensaio, apresentou um valor de 8 MPa, distribuídas, em área: 25% em uma falha coesiva na tinta de acabamento poliuretânica alifática e 75% em uma falha adesiva entre a camada de tinta de acabamento poliuretânica alifática e o adesivo;

- O esquema de pintura C, ao final do ensaio, apresentou um valor de 7 MPa, distribuídas, em área: 15% em uma falha adesiva entre a tinta primária à base de ferrugem e a tinta de acabamento à base de polisiloxano, 75% em uma falha adesiva entre a camada de tinta de acabamento à base de polisiloxano e o adesivo, e finalmente, 10% em uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel;
- No esquema de pintura D, utilizado atualmente na Estação Antártica Comandante Ferraz, não foi possível a realização do ensaio, devido ao avançado estágio de degradação do esquema de pintura, apresentado ao final do transcurso de 700 horas no ensaio de imersão em solução de NaCl a 40 °C;
- O esquema de pintura E, ao final do ensaio, apresentou um valor de 4 MPa, distribuídas, em área: 50% em uma falha adesiva entre o substrato metálico e a tinta à base de ferrugem, 40% em uma falha adesiva entre a camada de tinta à base de ferrugem e o adesivo, e finalmente, 10% em uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel.

O quadro XXI sumariza os resultados obtidos após o transcurso do ensaio acelerado.

Quadro XXI - Desempenho dos esquemas de pintura no ensaio de aderência, após 700 horas no ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% a 40 °C.

Esquema de pintura	Ensaio de aderência			
	Teste de imersão em solução de NaCl 3,5% a 40 °C - 700 horas			
	Valores Iniciais		Valores Finais	
	MPa	Natureza da falha	MPa	Natureza da falha
A	8	Y/Z	3	A/B
B	5	50% C 50% Y/Z	8	25% C 75% -/Y
C	6	5% B 95% Y/Z	7	15% B/C 75% -/Y 10% Y/Z
D	3	A/B	-	-
E	6	20% Y 80% Y/Z	4	50% A/B 40% -/Y 10% Y/Z

Analisando-se os resultados expostos pode-se inferir que, no ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV) e condensação de umidade, o esquema de pintura A, foi o único que apresentou valor menor na tensão, sendo que, a natureza da falha revelada, evoluiu “negativamente”, mostrando 10%, em área, uma falha adesiva entre o substrato metálico e a tinta primária à base de ferrugem. Os esquemas de pintura B, D, e E apresentaram valores maiores na tensão aplicada, sendo que o esquema de pintura B, ou seja, epóxi à base de ferrugem/poliuretano alifático, houve uma falha mais “positiva”, do que as próprias falhas iniciais (quadro XVIII). O esquema de pintura C apresentou a mesma tensão em relação às condições iniciais, sendo que os tipos de falhas evoluíram “negativamente”. Atribui-se o fato dos valores das tensões serem mais altas, às temperaturas deste ensaio serem bem elevadas 60 °C, durante a radiação ultravioleta, e 50 °C durante os ciclo de umidade.

No que tange ao ensaio de exposição contínua em névoa salina, o esquema de pintura A apresentou valor menor na tensão, quando comparado ao ensaio de aderência inicial, sendo que, a natureza da falha revelada, evoluiu “negativamente”, mostrando 95%, em área, uma falha adesiva entre o substrato metálico e a tinta primária à base de ferrugem. Os esquemas de pintura B e C apresentaram tensões bem mais altas, quando comparados com as condições iniciais, respectivamente, 10 e 9 MPa, sendo que o tipo de falha apresentado pelo sistema B, evoluiu “positivamente”, mesmo tendo o valor da tensão envolvida aumentada em 100% (quadro XIX). O esquema de pintura D, utilizado atualmente em Ferraz, não foi agraciado pelo ensaio de aderência, após o ensaio acelerado em pautas, devido ao seu elevado grau de deterioração. O esquema de pintura E manteve o mesmo valor de tensão, 6 MPa, quando comparado ao ensaio de aderência inicial, porém, o tipo de falha evoluiu “positivamente”, no presente caso, uma falha adesiva entre o adesivo e o carretel.

No que tange, ao ensaio do ciclo Petrobras modificado, o esquema de pintura A apresentou menor tensão, quando comparado ao ensaio de aderência inicial, sendo que, a natureza da falha revelada, evoluiu “negativamente”. Os esquemas de pintura B, C e E apresentaram tensões mais altas, sendo que o tipo de falha apresentado pelo sistema B, manteve-se praticamente inalterado, mesmo tendo a tensão envolvida aumentada em 60% (quadro XX). O esquema de pintura D, utilizado atualmente em Ferraz, não foi agraciado pelo ensaio de aderência, após o ensaio acelerado em pautas, devido ao seu elevado grau de deterioração.

No que tange ao ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% a 40 °C, o esquema de pintura A apresentou um valor menor na tensão, quando comparado ao ensaio de aderência inicial, sendo que, a natureza da falha revelada, evoluiu “negativamente”. Os esquemas de pintura B e C apresentaram tensões mais altas, sendo que o tipo de falha apresentado pelo sistema B, evoluiu “positivamente”, mesmo tendo o valor da tensão envolvida aumentada em 60% (quadro XXI). O esquema de pintura D, utilizado atualmente em Ferraz, não foi agraciado pelo ensaio de aderência, após o ensaio acelerado em pautas, devido ao seu elevado grau de deterioração. O esquema de pintura E apresentou um valor de tensão menor, 4 MPa, quando comparado ao ensaio de aderência inicial, e também o tipo de falha revelada evoluiu “negativamente”.

O esquema de pintura A, isto é, epóxi à base de ferrugem/acabamento epóxi, apresentou valores de tensão menores, para todos os ensaios de aderência, realizados após o transcurso dos diversos ensaios acelerados. O esquema de pintura B, ou seja, epóxi à base de ferrugem/acabamento poliuretano alifático apresentou valores de tensão maiores, para todos os ensaios de aderência, realizados após o transcurso dos diversos ensaios acelerados, sendo que a natureza da falha, ou permaneceu constante ou evoluiu “positivamente”. O esquema de pintura C, ou seja, epóxi à base de ferrugem/acabamento polisiloxano, apresentou valores de tensão iguais ou maiores, nos ensaios de aderência, realizados após o transcurso dos diversos ensaios acelerados, sendo que, a natureza da falha, ou permaneceu constante ou evoluiu “negativamente”.

O esquema de pintura D, ou seja, tinta primária alquídica/acabamento alquídico, aplicado atualmente na Antártica, dos 4 ensaios acelerados só foi possível análise no ensaio de exposição à radiação ultravioleta e condensação de umidade, no qual houve aumento do valor da tensão envolvida, sendo que a natureza da falha revelada evoluiu “positivamente”, já nos ensaios de exposição contínua em névoa salina, ciclo Petrobras modificado e imersão em solução de NaCl 3,5% a 40 °C, não houve possibilidade de realização do ensaio, devido ao estágio de degradação deste esquema de pintura. O esquema de pintura E, ou seja, epóxi à base de ferrugem, apresentou valores de tensão menores, iguais ou maiores, nos ensaios de aderência realizados após o transcurso dos diversos ensaios acelerados, sendo que, a natureza da falha, ou permaneceu constante ou evoluiu “negativamente”.

Assim, os resultados do ensaio de aderência sugerem que, há uma interação da tinta à base de ferrugem com a tinta de acabamento de modo que, dependendo da natureza desta última teremos resultados piores ou melhores.

VII.5.6 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Neste ensaio, simplificada, aplica-se um potencial alternado com diferentes valores de frequência, sendo conhecido como Impedância Eletroquímica ou Impedância AC, também sido proposto o nome de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica [63]. O eletrólito, solução de NaCl a 3,5%, permaneceu em contato com os corpos-de-prova pintados com os esquema de pintura A, B, C, D e E, realizando-se medições no 1°, 7°, 14°, 28°, e 42° dia após o início do ensaio.

Analisando-se o diagrama de Bode, na representação do módulo da impedância $|Z|$ versus frequência (na escala logarítmica), figura 52, no primeiro dia de ensaio, os esquemas de pintura A (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento epóxi), B (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento poliuretano alifático), C (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento polisiloxano), apresentaram elevadíssimas resistências das películas de tintas à passagem do eletrólito (R_t). Este componente refletiu diretamente nos módulos das impedâncias $|Z|$, em baixas frequências, isto é, resistências superiores a 10^{10} Ohm.cm², sendo que os ângulos de fase são, respectivamente, 50°, 75° e 20° para os três esquemas. Para o esquema de pintura D (“*primer*” alquídico/acabamento alquídico) temos um módulo de impedância $|Z|$ superior a 10^8 Ohm.cm², e um ângulo de fase inferior a 5°. Para o esquema de pintura E (epóxi à base de ferrugem) temos um módulo de impedância $|Z|$, também superior a 10^8 Ohm.cm², e um ângulo de fase em torno de 20°.

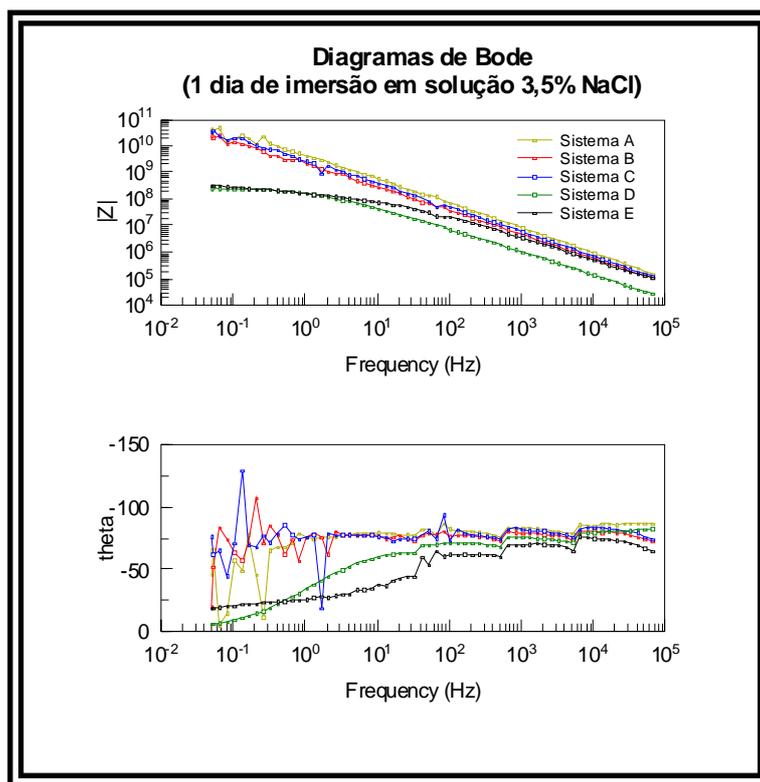


Figura 52 - Representações dos diagramas de Bode para 1 dia de imersão, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E.

No que tange ao diagrama de Argand ou Cole-Cole, mais conhecido como diagrama de Nyquist (fig. 53), para os esquemas de pintura A, B e C, temos retas, ou seja, arcos com raios infinitos, nas altas frequências. Para o sistema de pintura E, também temos um arco com raio infinito “menor”, em outras palavras, temos os esquemas de pintura A, B, C, e E com comportamentos puramente resistivos. Já em relação ao esquema de pintura D, utilizado atualmente na Antártica, temos nitidamente, um comportamento RC (resistivo-capacitivo), isto é, a ocorrência de um arco capacitivo, na frequência de 1Hz indicando, que nessas primeiras 24 horas já ocorre a permeação do eletrólito pelo filme da tinta, para este esquema de pintura é possível estimar uma resistência de transferência em torno de $2,8 \times 10^8 \text{ Ohm.cm}^2$.

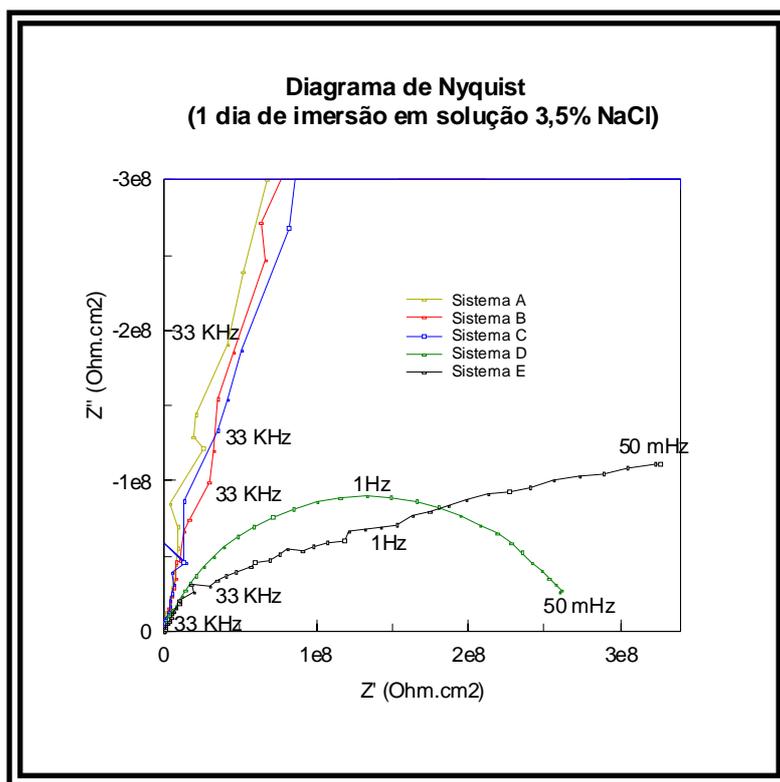


Figura 53 - Diagrama de Nyquist para 1 dia de imersão, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E.

Baseando-se no diagrama de Bode, na representação do módulo da impedância $|Z|$ versus frequência (na escala logarítmica), figura 54, no 7º dia de ensaio, os esquemas de pintura A, B, C, continuam apresentando elevadíssimas resistências das películas de tintas à passagem do eletrólito (R_t), o que refletiu diretamente nos módulos das impedâncias $|Z|$, em baixas frequências, isto é, as resistências se mantiveram superiores a 10^{10} Ohm.cm², sendo que os ângulos de fase são, respectivamente, 27°, 60° e 75° para os três esquemas. Para o esquema de pintura D (“primer” alquídico/acabamento alquídico) temos um módulo de impedância $|Z|$ superior a 10^8 Ohm.cm², e um ângulo de fase inferior a 7°. Para o esquema de pintura E temos um módulo de impedância $|Z|$, também superior a 10^8 Ohm.cm², e um ângulo de fase em torno de 15°.

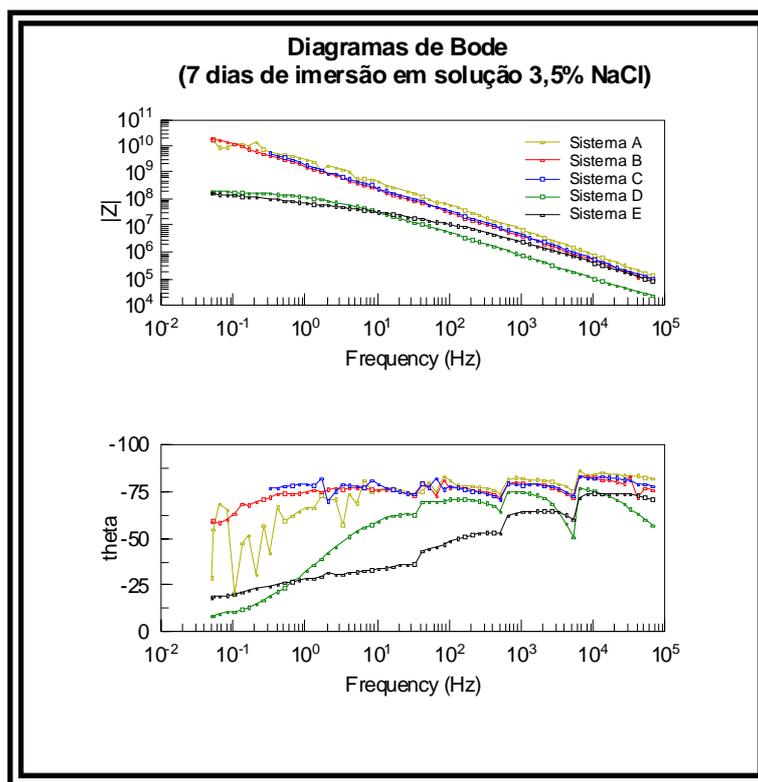


Figura 54 - Representações para os diagramas de Bode para 7 dias de imersão, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E.

De acordo com o diagrama de Nyquist (fig. 55), para os esquemas de pintura A, B e C, no 7º dia de ensaio, temos, ainda, retas, ou seja, arcos com raios infinitos, nas altas frequências. Para o esquema de pintura E, também temos uma reta, com uma inclinação menor em relação ao eixo da parte real, quando comparada com os esquemas A, B e C, em outras palavras, temos os esquemas de pinturas com comportamentos puramente resistivos. Já em relação ao esquema de pintura D, utilizado atualmente na Antártica, há a continuação de um comportamento RC (resistivo-capacitivo), isto é, a ocorrência de um arco capacitivo, nas baixas frequências indicando, que nessas primeiras 168 horas continua o processo de permeação do eletrólito pelo filme da tinta, para este esquema de pintura é possível estimar uma resistência de transferência inferior a $2,5 \times 10^8 \text{ Ohm.cm}^2$, o que sugere uma contínua permeação do eletrólito na interface substrato metálico/tinta.

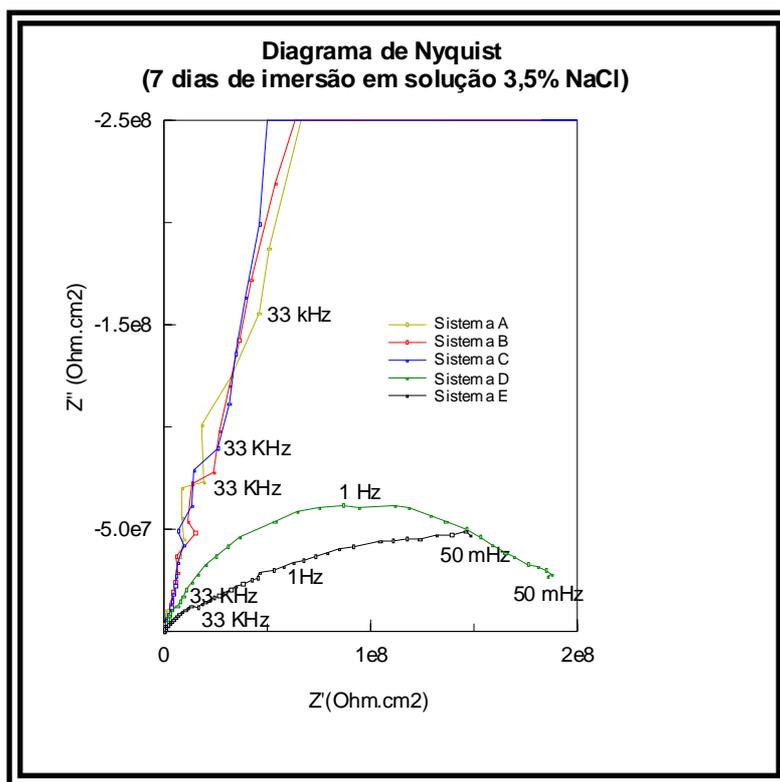


Figura 55 - Diagrama de Nyquist para 7 dias de imersão, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E.

Observando-se o diagrama de Bode, na representação do módulo da impedância $|Z|$ versus frequência (na escala logarítmica), figura 56, ao longo do 14º dia de ensaio, os esquemas de pintura A, B e C, continuam apresentando elevadíssimas resistências das películas de tintas à passagem do eletrólito (R_t). Em baixas frequências, as resistências se mantiveram superiores a 10^{10} Ohm.cm², sendo que os ângulos de fase são, respectivamente, 40°, 60° e 50° para os três esquemas. Para o esquema de pintura D (“*primer*” alquídico/acabamento alquídico) temos um módulo de impedância $|Z|$ superior a 10^8 Ohm.cm², e um ângulo de fase em cerca de 15°. Para o esquema de pintura E temos um módulo de impedância $|Z|$, também superior a 10^8 Ohm.cm², e um ângulo de fase em torno de 18°.

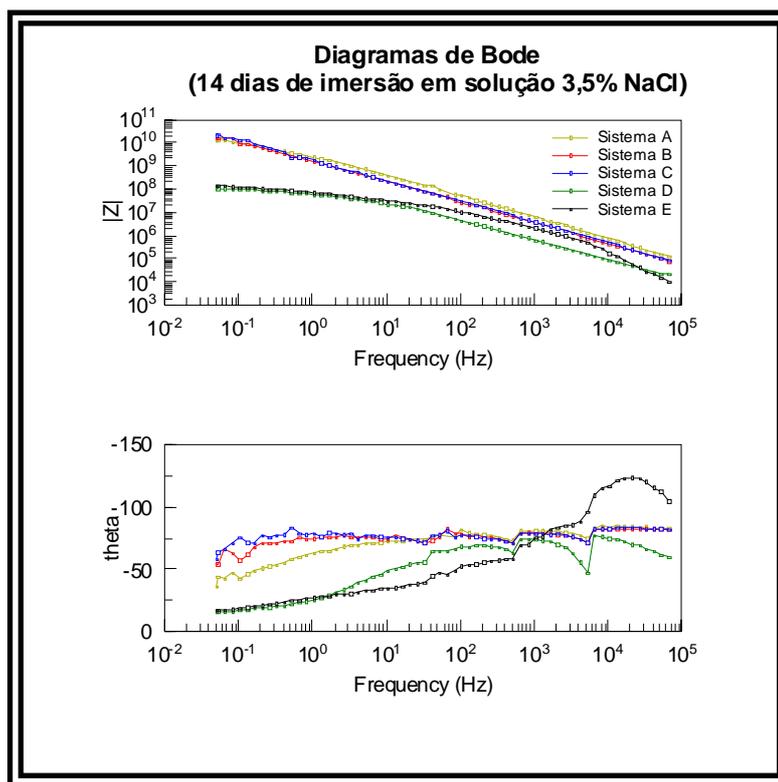


Figura 56 - Representações para os diagramas de Bode para 14 dias de imersão, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E.

Analisando-se o diagrama de Nyquist (fig. 57), para os esquemas de pintura A, B e C, no 14º dia de ensaio, temos, ainda, retas, ou seja, arcos com raios infinitos, nas altas frequências. Para o esquema de pintura E, também temos uma reta, com uma inclinação menor, porém constante, em relação ao eixo da parte real, quando comparada com os esquemas A, B e C, em outras palavras, temos os esquemas de pintura com comportamentos “puramente” resistivos. Já em relação ao esquema de pintura D, utilizado atualmente na Antártica, há a continuação de um comportamento RC (resistivo-capacitivo), isto é, a ocorrência de um arco capacitivo, agora nas altas frequências, sinalizando que, decorridas as 336 horas do ensaio, o processo de permeação do eletrólito pelo filme da tinta está maior, para este esquema de pintura é possível estimar uma resistência de transferência em cerca de $7,5 \times 10^7 \text{ Ohm.cm}^2$, o que além de sugerir a contínua permeação do eletrólito na interface substrato metálico/tinta, indica também que, a formação da camada de óxidos na superfície do substrato não é protetora. É interessante ressaltar que, nas frequências inferiores a 1 Hz, a curva que representa o esquema de pintura D, apresenta uma leve mudança de inclinação.

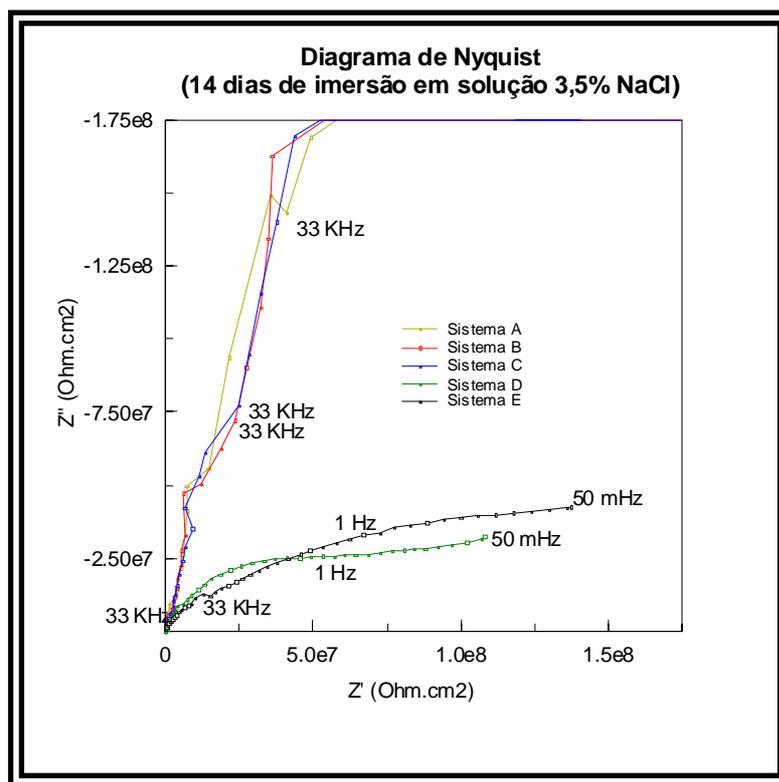


Figura 57 - Diagrama de Nyquist para 14 dias de imersão, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E.

Observando-se o diagrama de Bode, figura 58, no 28° dia de ensaio, os esquemas de pintura A, B e C, continuam apresentando elevadíssimas resistências das películas de tintas à passagem do eletrólito (R_t), porém os módulos das impedâncias $|Z|$, em baixas frequências, são um pouco diferentes, para o esquema de pintura A, temos um valor ligeiramente inferior a 10^{10} Ohm.cm², já para os esquemas B e C os valores são ligeiramente superiores a 10^{10} Ohm.cm², sendo que os ângulos de fase são, respectivamente, 40°, 68° e 70° para os três esquemas. Para o esquema de pintura D (“*primer*” alquídico/acabamento alquídico) temos um módulo de impedância $|Z|$ ligeiramente inferior a 10^6 Ohm.cm², e um ângulo de fase em cerca de 15°. Para o esquema de pintura E temos um módulo de impedância $|Z|$, em cerca de 10^8 Ohm.cm², e um ângulo de fase em torno de 18°.

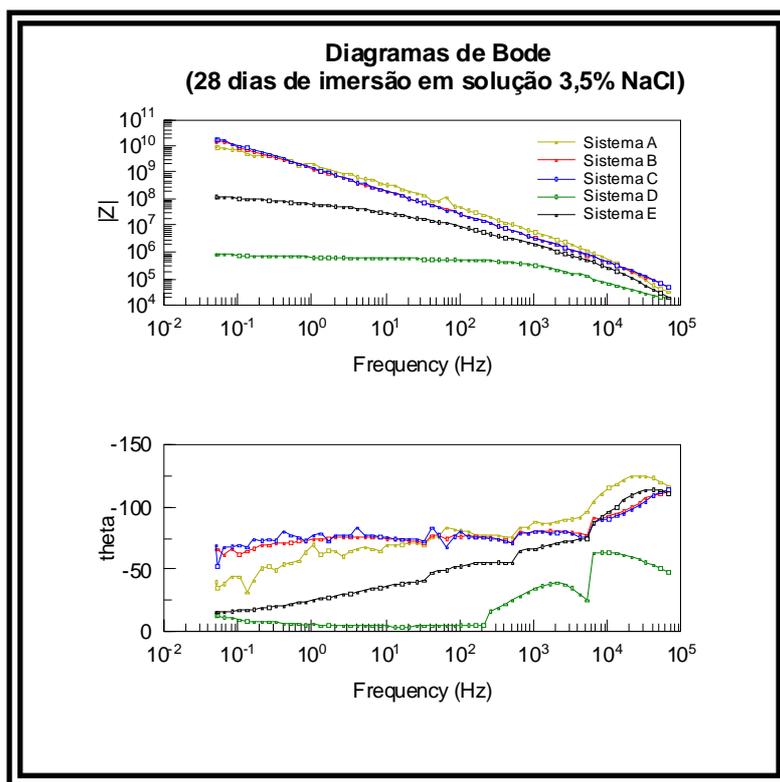


Figura 58 - Representações para os diagramas de Bode para 28 dias de imersão, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E.

Analisando-se o diagrama de Nyquist (figs. 59 e 60), para os esquemas de pintura A, B e C, no 28º dia de ensaio, temos, ainda, retas, ou seja, arcos com raios infinitos, nas frequências altas. Para o esquema de pintura E, também temos uma reta, com uma inclinação menor, em relação ao eixo da parte real, quando comparada com os esquemas A, B e C. Podendo-se afirmar que estes esquemas de pintura continuam apresentando comportamentos puramente resistivos. Já em relação ao esquema de pintura D, utilizado atualmente na Antártica, há a continuação de um comportamento RC (resistivo-capacitivo), na frequência de 825 Hz, isto é, a ocorrência de um arco capacitivo concluído, apresentando uma resistência de transferência em cerca de $5,0 \times 10^5 \text{ Ohm.cm}^2$. A partir da frequência de 207 Hz, há a ocorrência de um trecho linear em ângulo de 45° com o eixo da parte real, indicando uma difusão linear semi-infinita, que na literatura recebe o nome de impedância de Warburg [63], e está relacionado a transporte de massa por difusão. O modelo elétrico consiste em uma combinação em série de um pseudo-capacitor e um pseudo-resistor, na medida em que ambos dependem da frequência.

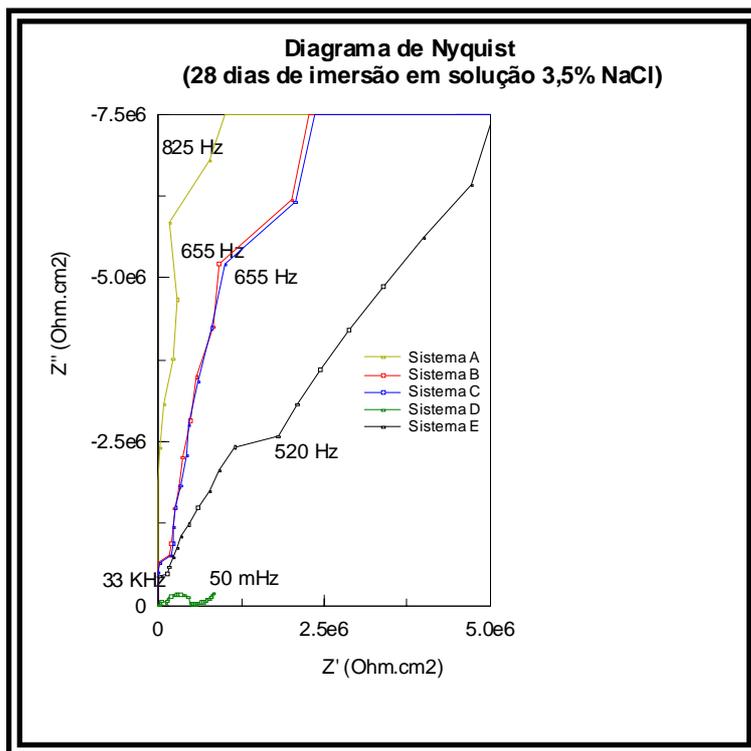


Figura 59 - Diagrama de Nyquist para 28 dias de imersão dos esquemas de pintura A, B, C, D e E, explicitando a enorme diferença de desempenho.

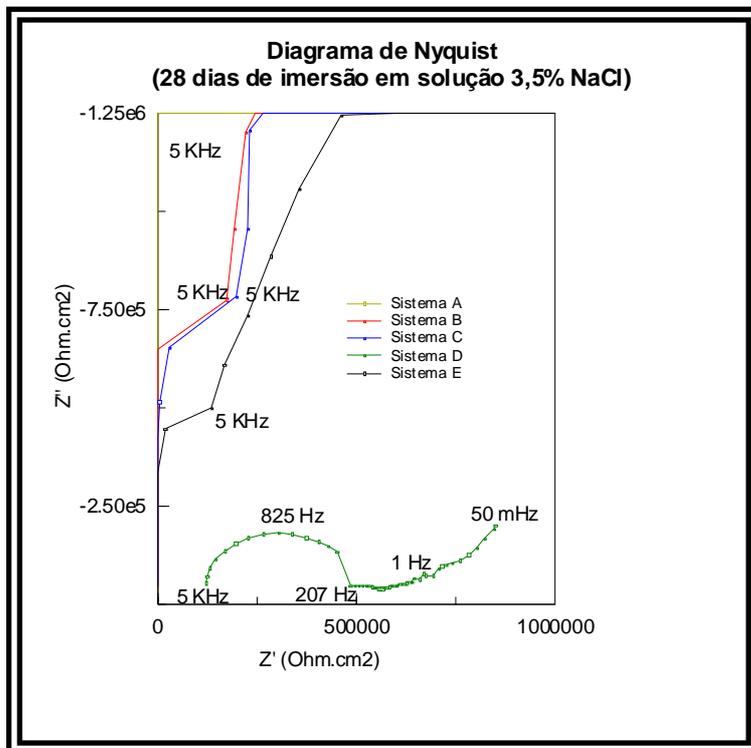


Figura 60 - Diagrama de Nyquist para 28 dias de imersão dos esquemas de pintura A, B, C, D e E. Detalhe da figura 59.

Analisando-se o diagrama de Bode, na representação do módulo da impedância $|Z|$ versus frequência (na escala logarítmica), figura 61, ao longo do 42º dia, isto é, após decorridos 1000 horas de ensaio, os esquemas de pintura A, B, C, continuam apresentando elevadíssimas resistências das películas de tintas à passagem do eletrólito (R_t), porém os módulos das impedâncias $|Z|$, em baixas frequências, são um pouco diferentes, para o esquema de pintura A, temos um valor ligeiramente inferior a 10^{10} Ohm.cm², já para os esquemas B e C os valores são ligeiramente superiores a 10^{10} Ohm.cm², sendo que os ângulos de fase são, respectivamente, 40°, 58° e 60° para os três esquemas. Para o esquema de pintura D (“*primer*” alquídico/acabamento alquídico) temos um módulo de impedância $|Z|$ ligeiramente inferior a 10^5 Ohm.cm², e um ângulo de fase em cerca de 7°. Para o esquema de pintura E temos um módulo de impedância $|Z|$, em cerca de 10^8 Ohm.cm², e um ângulo de fase em torno de 15°.

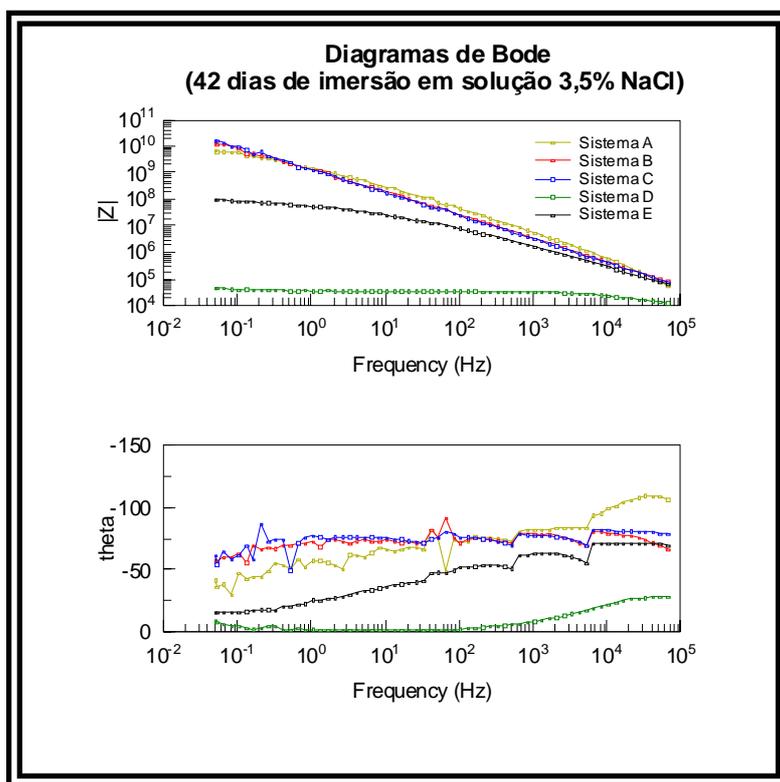


Figura 61 - Representações para os diagramas de Bode para 42 dias de imersão, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E.

Analisando-se o diagrama de Nyquist (figs. 62 e 63), para os esquemas de pintura A, B e C, no 42º dia de ensaio, temos, ainda, retas, ou seja, arcos com raios infinitos, nas frequências altas. Para o esquema de pintura E também temos uma reta,

com uma inclinação menor, a qual se manteve constante em relação ao eixo da parte real, quando comparada com os esquemas A, B e C. Podendo-se afirmar que, estes esquemas de pintura mantiveram comportamentos “puramente” resistivos. Já em relação ao esquema de pintura D, utilizado atualmente na Antártica, há a continuação de um comportamento RC (resistivo-capacitivo), na frequência de 8 KHz, isto é, a ocorrência de um arco capacitivo concluído em alta frequência, apresentando uma resistência de transferência em cerca de $3,8 \times 10^4 \text{ Ohm.cm}^2$. A partir da frequência de 26 Hz, há a ocorrência de um trecho linear em ângulo de 45° com o eixo da parte real, indicando uma difusão linear semi-infinita.

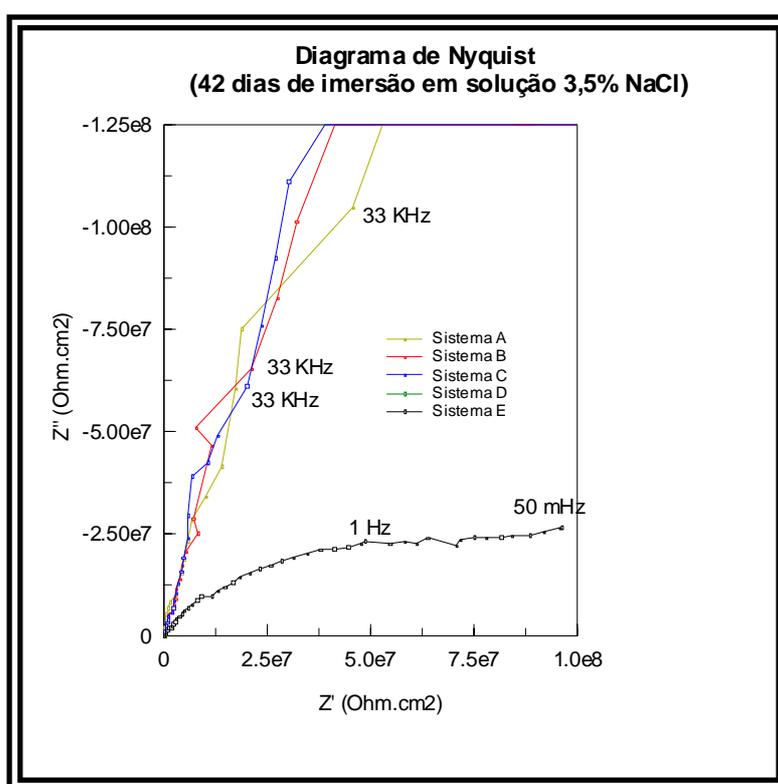


Figura 62 - Diagrama de Nyquist para 42 dias de imersão, cerca de 1000 horas, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E. O esquema de pintura D aparece no gráfico como sendo um ponto na origem, pois tem baixo efeito protetor.

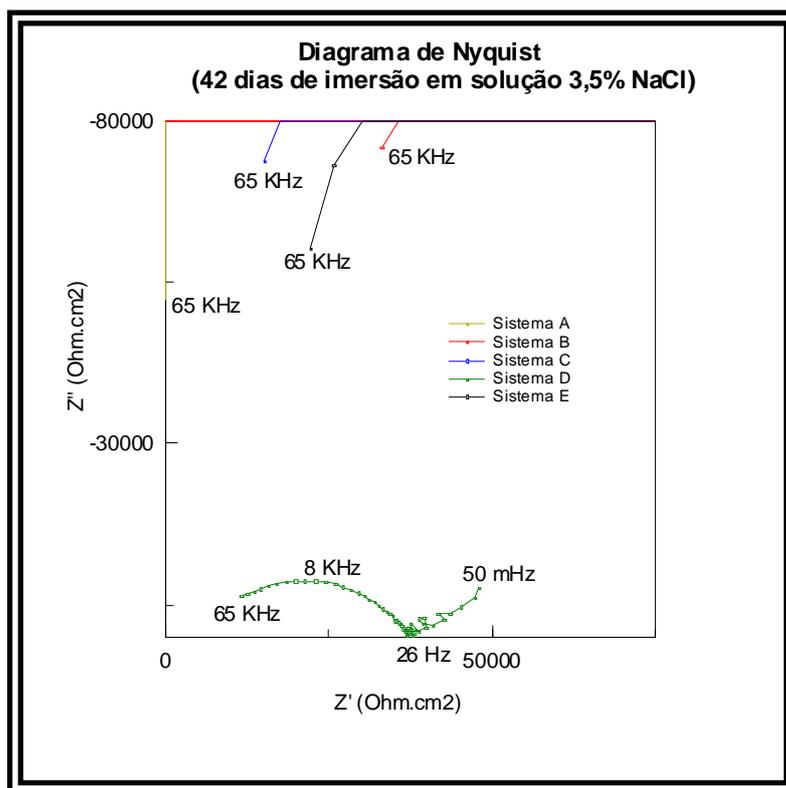


Figura 63 - Detalhe do diagrama de Nyquist para 42 dias de imersão, cerca de 1000 horas, em solução 3,5% NaCl, dos esquemas de pintura A, B, C, D e E.

Analisando-se todos os diagramas de Bode, na representação do módulo da impedância $|Z|$ versus frequência (na escala logarítmica), observa-se que os esquemas de pintura A, B, C, e E mantiveram praticamente os mesmos módulos das impedâncias $|Z|$, em baixas frequências, durante o transcorrer das 1000 horas de ensaio, ou seja, para os esquemas de pintura A, B e C, 10^{10} Ohm.cm², e para o esquema de pintura E, o valor de 10^8 Ohm.cm². O mesmo não ocorreu com o esquema de pintura D, utilizado atualmente no Continente Antártico, cujos valores foram 10^8 Ohm.cm², até o 14º dia de ensaio, no 28º dia de ensaio o módulo da impedância $|Z|$ foi de 10^6 Ohm.cm², já no 42º, após 1000 horas de ensaio, este mesmo módulo caiu para 10^5 Ohm.cm². Em outras palavras, a diferença do esquema de pintura D, ao final do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, nos módulos de impedância $|Z|$, em baixa frequência, em relação aos esquemas de pintura A, B e C foi de 5 ordens de grandeza inferior. Em relação ao esquema de pintura E foi de 3 ordens de grandeza.

Nos diagramas de Bode na representação do ângulo de fase (theta) *versus* frequência (na escala logarítmica), observa-se que existem valores diferentes, para os esquemas de pintura A, B e C, mesmo apresentando módulos das impedâncias $|Z|$ iguais, sugerindo assim que, há uma interação entre o “*primer*” à base de ferrugem e a tinta de acabamento.

Destaca-se que, ao término do ensaio as células eletroquímicas com os esquemas de pintura A, B, C, e E, apresentaram eletrólito incolor, bem como as superfícies pintadas totalmente íntegras. Porém, o mesmo não aconteceu com o eletrólito da célula eletroquímica com o esquema de pintura D, utilizada atualmente em Ferraz, na qual no 28° dia já era possível observar pontos de corrosão vermelha. Ao final, no 42° dia de ensaio, o eletrólito apresentava coloração amarelada, indicando um forte processo corrosivo, e a superfície pintada apresentava bolhas de pequenas dimensões.

VIII CONCLUSÕES

Com base dos resultados obtidos no transcorrer desta pesquisa é possível concluir que:

- Por Cromatografia Líquida Iônica é possível inferir que o eletrólito, ou seja, a neve, no perímetro da Estação Antártica Comandante Ferraz apresenta panorama aniônico não uniforme, o que implica em diferentes graus de corrosividade;
- Os ensaios de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente permitiram verificar a existência de diversos elementos químicos no eletrólito antártico;
- Por Microscopia Óptica, Microscopia por Luz Polarizada e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é possível afirmar que os oxi-hidróxidos originados na Estação Antártica brasileira são dispostos em duas camadas;
- Com os resultados da Difração de Raios-X (DRX) e da Espectroscopia Mössbauer (Raios- γ) é possível afirmar que, os oxi-hidróxidos originados em Ferraz são: lepidocrocita (γ -FeOOH), goethita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4), com esta seqüência de formação, ao menos para os corpos-de-prova expostos as intempéries por período de 90 dias;
- Com a Espectroscopia Mössbauer (Raios- γ) na temperatura ambiente não foi possível uma perfeita identificação dos oxi-hidróxidos originados em Ferraz, sendo necessária a utilização de temperaturas criogênicas (4,2 K);
- Por Fluorescência de Raios-X (FRX) é possível afirmar que na região da Estação Antártica Comandante Ferraz o efeito “sheltering” também ocorre;

- A modificação realizada no ciclo Petrobras reproduziu, em termos de gizamento, os mesmos resultados do ensaio de exposição à radiação ultravioleta e condensação de umidade, para o mesmo tempo de ensaio;
- No que tange aos ensaios acelerados de corrosão aqui utilizados, ou seja, exposição à radiação ultravioleta e condensação de umidade, exposição contínua em névoa salina, ambos com 1000 horas de duração, e imersão em solução de NaCl a 40 °C por 700 horas, em relação ao ensaio composto pela modificação do ensaio ciclo Petrobras com 1000 horas, foram menos agressivos;
- No que tange aos resultados dos diversos ensaios acelerados os esquemas de pintura aqui propostos, ou seja, esquema de pintura A (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento epóxi), esquema de pintura B (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento poliuretano alifático), esquema de pintura C (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento polisiloxano) e esquema de pintura E (somente “*primer*” epóxi à base de ferrugem) foram superiores em todos os ensaios, em relação ao esquema de pintura D (“*primer*” alquídico/acabamento alquídico), utilizado atualmente na Estação Antártica Comandante Ferraz;
- Com o ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi possível constatar a superioridade em performance dos esquemas de pintura aqui propostos, ou seja, esquema de pintura A (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento epóxi), esquema de pintura B (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento poliuretano alifático), esquema de pintura C (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento polisiloxano) e esquema de pintura E (somente “*primer*” epóxi à base de ferrugem), em relação ao esquema de pintura D (“*primer*” alquídico/acabamento alquídico), utilizado atualmente na Estação Antártica Comandante Ferraz;
- Devido a duração do ensaio e os esquemas de pintura propostos serem ditos de alta performance, por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) não foi possível elaborar um “*ranking*” entre os esquemas de pintura A (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento epóxi), esquema de pintura B (“*primer*” epóxi à

base de ferrugem/acabamento poliuretano alifático) e o esquema de pintura C (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento polisiloxano);

- Os ensaios de aderência, realizados após o transcurso dos diversos ensaios acelerados, permitiram afirmar que, os esquemas de pintura aqui propostos, ou seja, esquema de pintura A (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento epóxi), esquema de pintura B (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento poliuretano alifático), esquema de pintura C (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento polisiloxano) e esquema de pintura E (somente “*primer*” epóxi à base de ferrugem) foram superiores em valores de força/natureza das falhas envolvidas, em relação ao esquema de pintura D (“*primer*” alquídico/acabamento alquídico), utilizado atualmente na Estação Antártica Comandante Ferraz;
- Os ensaios de aderência, realizados após o transcurso dos diversos ensaios acelerados, permitiram inferir que, o esquema de pintura B (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento poliuretano alifático) manteve praticamente constante os valores de força/natureza das falhas envolvidas;
- Instalou-se a primeira estação brasileira de corrosão no Continente Antártico;
- Em decorrência do pequeno espaço temporal usado para o acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico de corrosão em circuito aberto, não foi possível tanto diferenciar as taxas de corrosão, em função do ângulo de exposição, quanto estabelecer um “*ranking*” entre os esquemas de pintura A (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento epóxi), esquema de pintura B (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento poliuretano alifático), esquema de pintura C (“*primer*” epóxi à base de ferrugem/acabamento polisiloxano), esquema de pintura D (“*primer*” alquídico/acabamento alquídico), utilizado atualmente na Estação Antártica Comandante Ferraz e o esquema de pintura E (somente “*primer*” epóxi à base de ferrugem).

IX CAPÍTULO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GENTIL, V., *Corrosão*, 4 ed. Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.

[2] MARROCOS, M., “Informações sobre a Natureza dos Produtos de Corrosão atmosférica”. In: *Corrosion y Proteccion de Metales en las Atmosferas de Iberoamerica, Parte I – Mapas de Iberoamerica de Corrosividad Atmosferica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED)*, Gráficas Salué, S. A., pp. 309-334, 1998.

[3] MARROCOS, M., “Seccion A - El Proyecto de Investigacion, Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosferica (MICAT) -”. In: *Corrosion y Proteccion de Metales en las Atmosferas de Iberoamerica, Parte I – Mapas de Iberoamerica de Corrosividad Atmosferica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED)*, Gráficas Salué, S. A., pp. 67-75, 1998.

[4] QUINTELA, J. P., REIS, C. A., GARRIDO, S. A., “Um Novo Cenário para Pintura de FPSO’s”. In: *6ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão*, Salvador, Ago. 2002.

[5] NUNES, L. P., LOBO, A. C. O., *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*, 2. ed. Rio de Janeiro, Interciência Ltda, 1998.

[6] MIRANDA, L. R. M., NOGUEIRA, R. P., DIAZ, S. I. L., et al., “Avaliação do Desempenho Quanto à Corrosão de Tintas Formuladas à Base de Ferrugens Protetoras”. In: *16º Congresso Brasileiro de Corrosão*, pp. 468-479, Rio de Janeiro, Set. 1991.

[7] SETZER, A., *Antártica - Principais Aspectos do Continente Gelado*, CEPTEC-INPE, Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2003.

[8] SOUTO, E. N., 1999, *O Brasil e a Antártida, aspectos ambientais, científico-tecnológico e de cooperação internacional*, Monografia, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Contagem, MG, Brasil.

[9] *Conheça a Antártica*, Núcleo Antártico da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Rio Grande do Sul, RS, 2004.

[10] SECIRM - Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar, Marinha do Brasil, 2004.

[11] GIANARDONI, A. N. C., GNECO, C., DINIZ, F. D., et al., “Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia”, *Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI)*, 2 ed., v. 2, 1995.

[12] BARBOSA, V. F. F., *Aspectos Eletroquímicos de Sistemas de Pinturas Formulados à Base de Ferrugens Protetoras*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.

[13] FRAGATA, F. L., ALMEIDA, E. M., MORCILLO, M. “Tintas de Base Aquosa x Tintas a Base de Solventes Orgânicos – Desempenho à Corrosão dos Esquemas de Pintura”. In: *6ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão*, Salvador, Ago. 2002.

[14] COLONESE, R. “Pintura Externa no Tanque 417 na REDUC, com Tinta a Base D’ Água”. In: *7ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, Florianópolis, Set. 2003.

[15] EVANS, U. R., *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, 1960.

[16] EVANS, U. R., TAYLOR, C. A. J., “Mechanism of atmospheric rusting”, *Corrosion Science* v.12, pp. 227-246, 1972.

[17] VERNON, H. M. J., *Trans Faraday Soc.* 23, 113-204 (1927). Citado em [16].

[18] NASCIMENTO, L. C. A., *Estudo Eletroquímico da Influência de SO₂, Cl₂, e da água pura sobre o Aço ao Carbono Revestido por uma Camada de Fe₃O₄ Obtida por Eletroforese*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1986.

[19] EVANS, U. R., “Atmospheric Corrosion”. In: Arnold, E. (publishers), *The Corrosion and Oxidation of Metals Second Supplementary Volume*, 1 ed., chapter XIII, London, Great Britain, 1976.

[20] SCHIKORR, G., *WERK KORR*, 14, 69 (1963).

[21] SANTANDRÉA, R., *Análise da Corrosão em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e com Teores Variáveis de Molibdênio*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

[22] MIRANDA, L. R. M., *Les Aspects Électrochimiques de la Corrosion Atmosphérique des Aciers Patinables*, Centre Belge D’Étude de la Corrosion - CEBELCOR, Bruxelles, octobre, 1974.

[23] ISO 9223: “Corrosion of Metals and Alloys- Corrosivity of Atmospheres – Classification”, Genève, 1992.

[24] MORCILLO, M., FLORES, S., SALAS, G., et al., “An Extremely Low Corrosion Rate of Steel in the Atmosphere of Cuzco (Peru)”, *Corrosion Science* v. 27A, n. 13, pp. 1959-1962, 1993.

[25] VERA, R., ROSALES, B. M., TAPIA, C., “Effect of the Exposure Angle in the Corrosion Rate of Plain Carbon Steel in a Marine Atmospheric”, *Corrosion Science* v. 45, pp. 321-337, 2003.

[26] MENDONZA, A. R., CORVO, F., “Outdoor and Indoor Atmospheric Corrosion of Carbon Steel”, *Corrosion Science* v. 41, pp. 75-86, 1999.

[27] OH, SEI J., COOK, D.C., TOWNSEND, H.E., “Atmospheric Corrosion of Different Steels in Marine, Rural, and Industrial Environments”, *Corrosion Science* v. 41, pp. 1687-1702, 1999.

[28] MANDELLI, R. R., MANDELLI, R. I., BIRIEL, E. J., et al., “Estudos Iniciais para a Caracterização de Três Estações de Corrosão Atmosférica”. In: 6^a *COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22° CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão*, Salvador, Ago. 2002.

[29] CORVO, F., BETANCOURT, N., MENDONZA, A., “The Influence of Airborne Salinity on the Atmospheric Corrosion of Steel”, *Corrosion Science* v. 37, n. 12, pp. 1889-1901, 1995.

[30] MORCILLO, M., CHICO, B., MARIACA, L., et al., “Salinity in Marine Atmospheric Corrosion: its Dependence on the Wind Regime Existing in the Site”, *Corrosion Science* v. 42, pp. 91-104, 2000.

[31] BODSTEIN, H.S.M., MIRANDA, L. R. M., METLAKHOV, A., et al., “Avaliação “In Situ” e em Laboratório de Corrosão Atmosférica de um Aço-Carbono Revestido com Tintas”. In: 6^a *COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22° CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão*, Salvador, Ago. 2002.

[32] MANSFELD, F., VIJAYAKUMAR, R., “Atmospheric Corrosion Behavior in Southern California”, *Corrosion Science* v. 28, n. 9, pp. 939-946, 1988.

[33] DRAZIC, D. M., VASCIC, V., “The Correlation Between Accelerated Laboratory Corrosion Tests and Atmospheric Corrosion Station Tests on Steels”, *Corrosion Science* v. 29, n. 10, pp. 1197-2004, 1989.

[34] ASSIS, S. L., COSTA, I. “Estudo Comparativo de Ensaio Acelerados para Simulação da Corrosão Atmosférica”. In: 7^a *COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, Florianópolis, Set. 2003.

[35] ALVARENGA, E. A., CARNEIRO, R. A., LOPES, P., PARANHOS, R. M. V., et al., “Mecanismo do Processo Corrosivo em Aços com Revestimentos Metálico e por Pintura Submetidos a Testes de Corrosão”. In: *7ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, Florianópolis, Set. 2003.

[36] ANTUNES, R. A., COSTA, I. “Avaliação de um Sistema de Pintura de Poliuretano por Meio de Ensaio Acelerados de Corrosão e Ensaio de Intemperismo”. In: *7ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, Florianópolis, Set. 2003.

[37] FRAGATA, F. L., AMORIM, C. C., SALAI, R. P. “Pintura de Manutenção - Estudo sobre a Compatibilidade entre Esquemas de Pintura”. In: *7ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, Florianópolis, Set. 2003.

[38] ANTUNES, R. A., COSTA, I. “Caracterização de Produtos de Corrosão de Aço-Carbono e Aço Patinável Submetidos a Ensaio Acelerado de Corrosão e Ensaio de Intemperismo”. In: *6ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão*, Salvador, Ago. 2002.

[39] MARCO, J. F., GRACIA, M., GANCEDO, J. R., et al., “Characterization of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel After Exposure to the Open Atmosphere in the Antarctic and Easter Island”, *Corrosion Science* v. 42, pp. 753-771, 2000.

[40] ALMEIDA, M. E. M., MORCILLO, M. “Seccion B – Contribuciones del Proyecto MICAT al Estudio de la Corrosion Atmosferica. 6 – Corrosion Atmosferica de Metales Desnudos, una Vision Global e Integradora de los Resultados Obtenidos en el Proyecto MICAT”. In: *Corrosion y Proteccion de Metales en las Atmosferas de Iberoamerica, Parte I – Mapas de Iberoamerica de Corrosividad Atmosferica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED)*, Gráficas Salué, S. A., pp. 473-518, 1998.

[41] MANDELLI, R. R., SLOMP, N. B., BIRRIEL, E. J., et al., “Caracterização dos Produtos de Corrosão do Aço Comum e do Cobre Formados em Atmosferas

Urbanas”. In: 7ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Florianópolis, Set. 2003.

[42] POURBAIX, M., *Lições de Corrosão Eletroquímica*, 3 ed., CEBELCOR - Centro Belga de Estudo da Corrosão, Bruxelas, Bélgica, 1988.

[43] BODSTEIN, H.S.M., MIRANDA, L. R. M., METLAKHOV, A. N., et al., “Ensaio de Corrosão Atmosférica em Usina de Cana-de-Açúcar da Região Norte-Fluminense”. In: 7ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Florianópolis, Set. 2003.

[44] PINTO, J. A. Q., SOUZA, J. G., ARAI, T., “Corrosão em Sistemas de Escapamento de Veículos Automotores”. In: 14º Seminário Nacional de Corrosão, Associação Brasileira de Corrosão – ABRACO, pp. 399-411, São Paulo, Maio 1987.

[45] CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D., *Análise Instrumental*, 1 ed., Rio de Janeiro, Interciência, 2000.

[46] CIOLA, R., *Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho HPLC*, 1 ed., São Paulo, Edgard Blucher, 1998.

[47] NICOLLI, F. C., *Método para Análise em Campo de Produtos de Corrosão Atmosférica por Difração de Raios-X*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[48] LEIDHESER JR., H., MUSIC, S., “The Atmospheric Corrosion of Iron as Studied by Mössbauer Spectroscopy”, *Corrosion Science* v. 22, pp. 1089-1096, 1982.

[49] ANTUNES, R. A., COSTA, I., “Exposição Atmosférica versus Ensaio Acelerado de Corrosão: Um Estudo Comparativo entre Produtos de Corrosão Formados sobre Aço-Carbono”. In: 5to. Congresso de Corrosión de la Nace Región Latinoamérica, 8vo. Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protection – LATINCORR, pp. 741-746, Chile, Oct. 2003.

[50] ASTM A 131 / A 131M – 94: “Standard Specification for Structural Steel for Ship”, 1994.

[51] COSTA, A. K. S., *Avaliação “In Situ” e em Laboratório de um “Primer” de Ferrugem Protetora sob a Película de Tinta “Antifouling”*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998.

[52] GNECOO, C., “Tintas Tolerantes”. In: *24° CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão*, Conferência Plenária, Rio de Janeiro, Jun. 2004.

[53] SIS 055900, “Pictorial Surface Preparation Standards for Painting Steel Surfaces”, 1967.

[54] Norma PETROBRAS N-9, “Tratamento de Superfícies de Aço com Jato Abrasivo e Hidrojateamento”, Revisão E, Jan. 2004.

[55] ASTM G53-96, “Standard Practice for Operating Light-and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials”, 1996.

[56] ASTM B117-97, “Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus”, 1997.

[57] ISO 4624, “Paints and Varnishes – Pull-off Test for Adhesion”, 1978.

[58] VERA, R., RAMIREZ, D., RIVERO, G., et al., “Evaluación de Pinturas Epoxicas Autoimprimantes Empleadas en Obras Vivas Navales”. In: *5to. Congreso de Corrosión de la Nace Región Latinoamérica*, 8vo. *Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protection – LATINCORR*, pp. 313-319, Chile, Oct. 2003.

[59] QUINTELA, J. P., MATTOS, O. R., MARGARIT, I. C. P., “Seleção de Esquemas de Pintura Submetidos à Proteção Catódica por Meio de Impedância Eletroquímica”. In: *17° Congresso Brasileiro de Corrosão*, *Associação Brasileira de Corrosão – ABRACO*, v. II, pp. 794-805, Rio de Janeiro, Out. 1993.

[60] MARGARIT, I. C. P., MATTOS, O., R., “Correlação entre Ensaios de Permeabilidade e Medidas de Impedância Eletroquímica”. In: *14º Seminário Nacional de Corrosão – SENACOR, Associação Brasileira de Corrosão – ABRACO*, v. I, pp. 290-297, São Paulo, Maio 1987.

[61] RÚVOLO-FILHO, C. V. D'ALKAINE, NETO, H.J., “Comportamento de Filmes Aplicados de Epóxi-Amina através da Técnica de Impedância Eletroquímica”. In: *3º Congresso Ibero - Americano de Corrosão e Proteção, Congresso Brasileiro de Corrosão*, v. III, pp. 1388-1397, Rio de Janeiro, Junho 1989.

[62] MARTINS, P. R. A., *Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos Orgânicos Contendo Polímero Condutor e Ferrugens Protetoras, em Atmosferas Urbano e Rural*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

[63] WOLYNEC, S., “Técnicas Eletroquímicas em Corrosão”. In: Universidade de São Paulo, SP (ed.), *Técnicas de Impedância Eletroquímica*, 1 ed., capítulo 6, São Paulo, Brasil, EDUSP, 2003.

[64] ALVAREZ, J.F., PRIDYBAILO, G., CALDERÓN, K., et al., “Estudio de Corrosión Atmosférica del Cobre en el Volcan Poás en Condiciones *Indoor* y *Outdoor*”. In: *5to. Congreso de Corrosión de la Nace Región Latinoamérica, 8vo. Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protection – LATINCORR*, pp. 834-839, Chile, Oct. 2003.

[65] SIMÕES, C. J., “O gelo também é nosso”. Revista: Ciência e Tecnologia no Brasil, FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, n. 109, pp. 12-17, Mar 2005.

[66] CHANDLER, K. A., “Stainless Steel for Decorative Uses in Architecture”; *Stainless Steels; The Iron and Steel Institute – ISI Publication 117*; Proceedings of the Conference on “Stainless Steels for The Fabricator and User”, Birmingham,, from 10-12, september 1968; Printed in London; 1969; pp. 127-133. Citado em [21].

[67] TOCHIHARA, M., et al. “Atmospheric Corrosion Behaviour of Stainless Steels for Buildings and Its Estimation Method”; Kawasaki Steel Giho, Special Issue on Stainless Steel; Vol.30, N.2 ; Japan; 1998; pp. 41-46. Citado em [21].

[68] ISO 4628, “Paints and Varnishes – Evaluation of Degradation of Paint Coatings – Designation of Intensity, Quantity and Size of Common Types of Defect – Part 2: Designation of Degree of Blistering”, ISO, Geneve, 1982.

[69] ISO 4628, “Paints and Varnishes – Evaluation of Degradation of Paint Coatings – Designation of Intensity, Quantity and Size of Common Types of Defect – Part 3: Designation of Degree of Rusting”, ISO, Geneve, 1982.

[70] ISO 4628, “Paints and Varnishes – Evaluation of Degradation of Paint Coatings – Designation of Intensity, Quantity and Size of Common Types of Defect – Part 4: Designation of Degree of Cracking”, ISO, Geneve, 1982.

[71] ISO 4628, “Paints and Varnishes – Evaluation of Degradation of Paint Coatings – Designation of Intensity, Quantity and Size of Common Types of Defect – Part 5: Designation of Degree of Flaking”, ISO, Geneve, 1982.

[72] ASTM D 659, “Evaluation Degree of Chalking of Exterior Paints”, Philadelphia, USA, 1979.

[73] FLORES, S., “Normas para la Evaluación de Recubrimientos”, *In: Corrosion y Protección de Metales en las Atmosferas de Iberoamerica, Parte II – Protección Anticorrosiva de Metales en las Atmosferas de Iberoamérica (Rede Temática Patina, XV.D/CYTED)*, Gráficas Salué, S. A., pp. 707-742, 2002.

[74] FRAGATA, F. L., “Informações para Avaliação dos corpos-de-prova do Grupo I e Preenchimento das Planilhas de Inspeção”. Documento PATINA G1-5, 1996. Citado em [73].

[75] FRAGATA, F., ALMEIDA, E., CORVO, F., et al., “Desempenho Anticorrosivo de Esquemas de Pintura Convencionais Aplicados em Aço-Carbono e em

Aço Galvanizado”. In: *Corrosion y Proteccion de Metales en las Atmosferas de Iberoamerica, Parte II – Protección Anticorrosiva de Metales en las Atmosferas de Iberoamérica (Rede Temática Patina, XV.D/CYTED)*, Gráficas Salué, S. A., pp. 343-410, 2002.

[76] FRAGATA, F., “Falhas e Defeitos em Revestimentos por Pintura”. In: *Corrosion y Proteccion de Metales en las Atmosferas de Iberoamerica, Parte II – Protección Anticorrosiva de Metales en las Atmosferas de Iberoamérica (Rede Temática Patina, XV.D/CYTED)*, Gráficas Salué, S. A., pp. 635-706, 2002.

[77] FRAGATA, F. L., “Falhas Prematuras em Sistemas de Pintura à Base de Borracha Clorada”. In: *14º Seminário Nacional de Corrosão – SENACOR, Associação Brasileira de Corrosão – ABRACO*, v. I, pp. 261-275, São Paulo, Maio 1987.

[78] ANDREWS, A. F., “Polysiloxane Topcoats - Product Choice for Optimum Performance”. International Protective Coatings, Akzo Nobel, England.

[79] FRAGATA, F. L., ALMEIDA, E., HERRERA, F., et al., “Comportamento Anticorrosivo de Esquemas de Pintura Convencionais, Aplicados em Aço-Carbono e em Aço Galvanizado – Estudos no Âmbito da Rede Patina”. In: *5ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, São Paulo, Ago. 2001.

[80] HASSESIAN, A., “Proteção Anticorrosiva com Sistemas Poliuretânicos”. In: *3º Congresso Internacional de Tintas, ABRAFATI – Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas*, v. II, pp. 954 - 967, São Paulo, Set. 1993.

[81] ALMEIDA, E., CORVO, F., FRAGATA, F., et al., “Estudo Experimental de Novas Tecnologias de Pintura para Proteção de Superfícies de Aço e Aço Zincado Expostas em Atmosferas da Iberoamérica”. In: *Corrosion y Proteccion de Metales en las Atmosferas de Iberoamerica, Parte II – Protección Anticorrosiva de Metales en las Atmosferas de Iberoamérica (Rede Temática Patina, XV.D/CYTED)*, Gráficas Salué, S. A., pp. 411-440, 2002.

X CAPÍTULO - ANEXOS

X.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRESENÇA DE MAGHEMITA

Em algumas publicações citadas ao longo da presente pesquisa, referiu-se à presença de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como um dos possíveis produtos de corrosão existentes na Antártica.

Trabalhos datados da década de 70, em especial a compilação realizada por J. Van Muylder (Rapports Techniques CEBELCOR, RT 223 - CEBELCOR, março de 1975), demonstrou a existência de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ notadamente em amostras testadas em autoclave a 300 °C, em águas desaeradas, e com espessura da ordem do nanometro.

Entendeu-se nesta pesquisa que a citada presença de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pode ser atribuída a dois fatores: a) restos de meteoritos, ocasionalmente recolhidos juntos aos produtos de corrosão, ou b) compilação excessivamente acurada por modernos bancos de dados acoplados aos aparelhos de difração de raios-X, que se confundem com as linhas espectrais da magnetita (Fe_3O_4), em particular com a raia principal desta última, da ordem de 2,53 Å, com a raia principal da maghemita, 2,52 Å.

X.1 EXPLICAÇÕES SOBRE AS FLUTUAÇÕES DE POTENCIAIS

No caso de atmosferas isentas de SO_2 , isto é, atmosferas rurais a formação de ferrugem é errática até à formação de uma camada consolidada que, a partir de um período de “incubação”, apresentará potenciais estáveis. A figura 64, coligida dos trabalhos de MIRANDA [22], explica tal aleatoriedade.

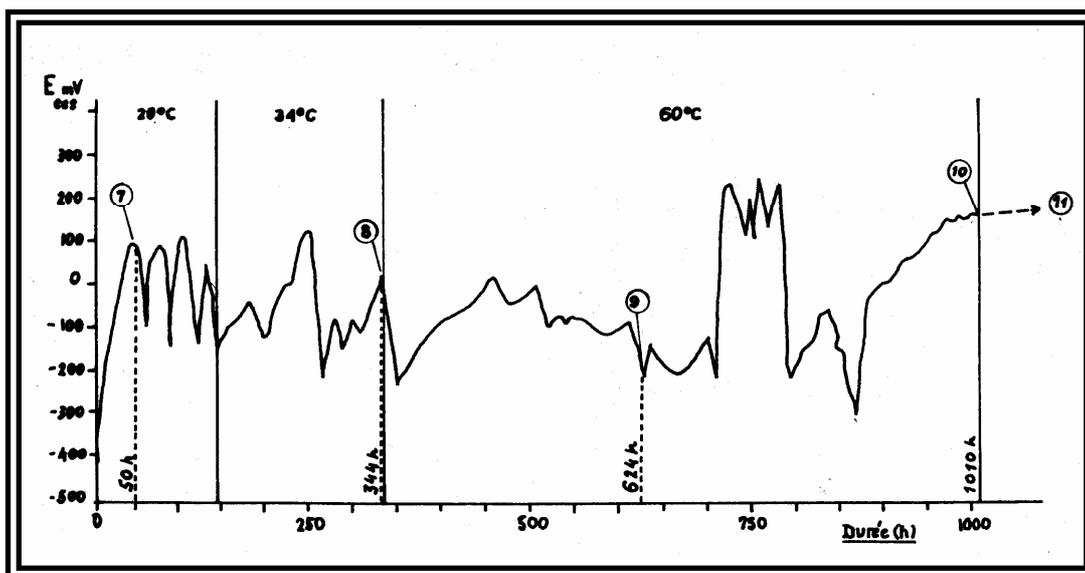


Figura 64 - Evolução temporal do potencial eletroquímico de um aço sem revestimento, em ensaio de imersão-emersão [22].

Como pode ser observado, nesta figura, na qual se representou a evolução temporal dos potenciais eletroquímicos de um aço sem revestimento, em água destilada, os potenciais somente se mostraram estáveis, a partir de 1010 horas de imersão-emersão. Neste ensaio foi estudado um lote de 11 amostras de aço-carbono e 1 amostra de aço inoxidável. A razão deste último é de se certificar da medida eletroquímica, posto que o potencial do inoxidável em água destilada é constante e da ordem $+200 \text{ mV}_{(ECS)}$; caso a aparelhagem apresentasse falhas, o potencial do inoxidável acompanharia também o regime “aleatório”. Não foi acaso, o que indica que tal aleatoriedade dos potenciais é apenas devido à própria formação e comportamento da interface, tanto pintada quanto do aço sem revestimento.