

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS**

SUÉLEN CREVELIM DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS DE BENZOATO E NITRITO DE
SÓDIO NA PROTEÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO 1006**

Ponta Grossa

2013

SUÉLEN CREVELIM DA SILVA

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS DE BENZOATO E NITRITO DE
SÓDIO NA PROTEÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO 1006

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais da Universidade
Estadual de Ponta Grossa, como requisito
parcial para a obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS.

Orientador: Sergio Mazurek Tebcherani
Co-orientador: Alfredo José Zara

Ponta Grossa
2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S586 Silva, Suélen Crevelim da
Avaliação da utilização de aditivos de benzoato e nitrito de sódio na proteção da corrosão do aço 1006/ Suélen Crevelim da Silva. Ponta Grossa, 2013.
64f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani.

Co-Orientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara.

1.Nitrito de sódio. 2.Benzoato de sódio. 3.Potenciostato. 4.Anticorrosivo. 5.Aço 1006. I.Tebcherani, Sergio Mazurek. II. Zara, Alfredo José. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 620.11

SUÉLEN CREVELIM DA SILVA

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS DE BENZOATO E NITRITO DE
SÓDIO NA PROTEÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO 1006

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 20 de dezembro de 2013.



Sergio Mazurek Tebcherani

Departamento de Química, UEPG/PR



Ivanir Luiz de Oliveira

Departamento de Engenharia de Produção, UTFPR/PR



Marcio Ferreira Hupalo

Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Dedico esta dissertação aos meus pais
José Silmar e Ângela, ao meu noivo Adriano
e aos meus irmãos Érika e Thômas
por me amarem e me apoiarem sempre

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer ao meu orientador Professor Sergio Tebcherani pelos ensinamentos, dedicação, incentivo e amizade. O senhor foi fundamental para meu crescimento profissional.

Ao co-orientador Professor Alfredo Zara pelo apoio e aprendizado.

Aos meus pais José Silmar e Ângela pelo amor, carinho, educação e por sempre me incentivarem a ir em frente. Obrigada por me apoiarem sempre principalmente quando eu achava que não ia conseguir.

Aos meu irmãos Érika e Thômas por compreenderem minha distância física e por me amarem sempre.

Agradeço ao meu noivo Adriano por todo amor, compreensão, apoio e incentivo todos esses anos.

Aos meus amigos do mestrado e laboratório Evaldo, Renata, Íris e Thiago pelo apoio e conversas divertidas.

As minhas amigas que sempre estão comigo mesmo distante Arianne, Juliana, Renata, Andréely e Karoline.

Aos meus colegas e amigos da AP Winner, Aldéia, Margarete, Fabiano, Maria Carolina, Vanessa, Marcelo e Rafael pela amizade e aprendizado.

A AP Winner Ind. E Com. Ltda. por me liberar em horário de trabalho para cumprir os créditos do mestrado e apoio financeiro.

E a Deus por toda minha vida e por me fortalecer sempre.

RESUMO

A corrosão em substratos metálicos é a causa de gastos na escala de milhões de dólares, todos os anos e com a proibição ou restrição do uso de substâncias como o cromo, por exemplo, buscam-se alternativas para aumentar a vida útil de aparatos metálicos. Este trabalho procurou incorporar benzoato de sódio e nitrito de sódio como aditivos inibidores de corrosão em tintas comerciais, que auxiliam no aumento da proteção contra a corrosão ambiente. Como meio para a adição foi usado um esmalte sintético da Coral[®], aplicado sobre eletrodos de trabalho feitos com aço SAE 1006 que tem teor de carbono baixo e é fácil de ser corroído. Em seguida foram realizadas medidas potenciométricas seguindo a norma ASTM G59-97(2009). Os resultados obtidos foram satisfatórios com o uso de nitrito de sódio nas concentrações de 0,05 % e 0,7 % apresentando taxas de corrosão em torno de $8,8602 \cdot 10^{-05}$ mm/a e $2,2207 \cdot 10^{-04}$ mm/a respectivamente e para o benzoato de sódio na concentração de 0,5 % com taxa de corrosão em torno de $1,3994 \cdot 10^{-4}$ mm/a, comprovando a eficiência do uso de inibidores uma vez que o aço 1006 possui taxa de corrosão em 2,1759 mm/a. Os filmes de melhor resultado também foi caracterizados por técnicas de microscopia eletrônica de varredura e o que mais se destacou também foi caracterizado por espectroscopia na região do Infravermelho.

Palavras-chave: Nitrito de sódio. Benzoato de Sódio. Potenciostato. Anticorrosivo. Aço 1006.

ABSTRACT

Every year, corrosion in metallic substrates causes waste in the order of millions of dollars, and with the prohibition or restriction in the use of substances such as chromium there is a need for alternatives to increase the life cycle of metallic apparatuses. This work incorporated sodium benzoate and sodium nitrite as corrosion inhibitor in commercial paints, which assists in the prevention against environment corrosion. Synthetic enamel paint from Coral was used as a vehicle for the addition of the inhibitors; the paints were applied on working electrodes made of SAE 1006 steel that is a low carbon and easily corroded steel. Afterwards, potentiation measurements were performed according to the ASTM standard G59-97(2009). Satisfactory results were found when sodium nitrite was use in the concentration of 0.05% and 0.7%, showing corrosions rates of $8,8602.10^{-05}$ mm/year and $2,2207.10^{-04}$ mm/year, respectively; samples containing 0.5% of sodium benzoate showed a corrosion rate of $1,3994.10^{-4}$ mm/year. These corrosion rates prove the efficiency of using corrosion inhibitors because the SAE 1006 steel presented a corrosion rate of 2,1759 mm/year. Coatings were also characterized by using scanning electron microscopy, and IR spectroscopy.

Keywords: Sodium nitrite; sodium benzoate; potentiostat; anticorrosive; SAE 1006 steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fotografia das amostras exposta em solução de poro acidificada (pH 8) em 168 h: (a) sem inibidor, (b) com RSA, (c) com Na ₂ MoO ₄ , (d) com Na ₂ WO ₄ [14].	19
Figura 2: Estrutura do sal de benzoato de sódio	25
Figura 3: Estrutura do sal de nitrito de sódio	26
Figura 4: Ilustração dos eletrodos utilizados	29
Figura 5: Potenciostato utilizado nos testes de corrosão.	29
Figura 6: Termostato utilizado neste trabalho.	30
Figura 7: Ilustração da célula eletroquímica.	31
Figura 8: Gráfico referente às E_{corr} em diferentes concentrações benzoato de sódio em determinado intervalo de tempo.	36
Figura 9 Micropolarizações nas diferentes concentrações de A comparadas com o esmalte sintético	37
Figura 10: Macropolarizações nas diferentes concentrações de A comparadas com o esmalte sintético sem aditivo.	38
Figura 11: E_{corr} nas diferentes concentrações de B comparadas com a resina C00	39
Figura 12: Micropolarizações nas diferentes concentrações de B comparadas com o esmalte sintético	40
Figura 13: Macropolarizações nas diferentes concentrações de B, quando comparadas com a resina.	41
Figura 14: Potenciais de corrosão das composições de combinações de A e de B.	43
Figura 15: Curvas das micropolarizações das composições das combinações de A e de B.	44
Figura 16: Resultados das macropolarizações das composições de combinações de A e de B	45
Figura 17: Comportamento dos potenciais de corrosão das medidas do primeiro ensaio potenciométrico das amostras em triplicata.	48
Figura 18: Comparação das medidas das Micropolarizações do primeiro ensaio potenciométrico das amostras em triplicata	49
Figura 19: Comparação das medidas das macropolarizações do primeiro ensaio potenciométrico das amostras em triplicatas	50
Figura 20: Imagem da imersão dos corpos de prova contendo solução salina.	51
Figura 21: Comportamento dos potenciais de corrosão das amostras em triplicata após 65 dias de imersão em solução salina.	51
Figura 22: Gráfico da micropolarização das amostras em triplicata após 65 dias de imersão em solução salina.	52

Figura 23: Macropolarização das amostras ao final de 65 dias de imersão em solução salina.....	53
Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para filmes protetivos contra corrosão sobre um substrato, sendo representado para as amostras: a) amostra B09, b) amostra A07, c) amostra B02, d) amostra A1+B3 e e) amostra C00.....	54
Figura 25: Descolamento do filme da superfície do substrato para os sistemas a) B09, b) A07, c) B02, d) A1+B3 e e) C00.	55
Figura 26: Espectrometria na região do IR da amostra B09.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição e porcentagem de alguns tipos de ligas de aço (%em peso)	21
Tabela 2: Porcentagem em massa de aditivo para preparação dos filmes depositados.....	27
Tabela 3: Resultado potenciométrico das amostras A e B	35
Tabela 4 Taxa de corrosão após sete dias de imersão dos corpos de prova em solução salina.....	42
Tabela 5: Taxas de corrosão das combinações de A e B	43
Tabela 6: Resultado das taxas de corrosão das medidas do primeiro ensaio potenciométrico das amostras em triplicatas.....	46
Tabela 7: Taxa de corrosão das triplicatas coletadas em diferentes tempos.	47
Tabela 8: Picos de maior intensidade observados no espectro da região do IR	57

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	4
RESUMO.....	5
Abstract.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	9
SUMÁRIO	10
1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	13
3.1 CORROSÃO	13
3.2 TINTAS	14
3.3 INIBIDORES	16
3.4 AÇO CARBONO.....	20
3.5 PESQUISAS INOVADORAS	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	25
4.2 CONFECÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO (ET).....	26
4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS.....	27
4.4 MATERIAIS PARA ENSAIO POTENCIOMÉTRICO.....	28
4.5 ENSAIO ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO	30
4.6 ENSAIOS EM TRIPLICATA DAS MELHORES AMOSTRAS	32
4.7 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POR MEV	33
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POR INFRAVERMELHO (IR).....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1 ENSAIO POTENCIOMÉTRICO	34
5.2 ENSAIO POTENCIOMÉTRICO EM TRIPLICATA DAS MELHORES AMOSTRAS	46
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POR MEV	54
6 CONCLUSÕES.....	58
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
8 REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

A corrosão de um metal é a deterioração deste material através da interação físico-química com o ambiente. A corrosão é um ataque destrutivo, eletroquímico que se inicia pela superfície, podendo resultar em alterações nas propriedades do metal.

Associados ao processo corrosivo estão às perdas e os processos de destruição. Por sua vez, as perdas podem ser econômicas e culturais e podem ser constatadas no segmento aeroespacial, no automobilístico, no naval, na construção civil, nos sistemas de telecomunicação, nas indústrias de petróleo, nas estátuas de metal, entre outros.

Portanto, as peças metálicas devem receber uma proteção, seja ela temporária como os VCI's (Inibidores Voláteis de Corrosão) ou duradoura como as pinturas, para evitar sua degradação e permitir o uso até o destino final.

Existem métodos específicos para reduzir ou inibir a corrosão dos substratos metálicos em diferentes meios. Um dos recursos mais utilizados é a aplicação de revestimentos orgânicos que proporcionam uma fina barreira resistente e durável ao substrato metálico, mas a eficiência vai depender do modo de aplicação, das condições ambientais e do acréscimo de aditivos.

As chamadas películas ou revestimentos protetores são necessários para conferir resistência à oxidação dos metais menos nobres quando estão expostos ao meio ambiente ou sob a presença de umidade. Essa proteção é a forma mais genérica de proteção de um substrato metálico por meio do filme formado pela aplicação desses que muitas vezes estão na forma de tintas e vernizes. Assim, as propriedades mecânicas dos metais e das ligas metálicas permanecem inalteradas ao mesmo tempo em que ganham resistência anticorrosiva eficaz.

Desta forma este trabalho consistiu em estudar e avaliar o efeito inibidor, através de medidas potenciométricas e caracterização do filme formado dos aditivos benzoato de sódio e do nitrito de sódio incorporados em uma resina comercial da marca Coral[®], uma vez que o custo destes compostos é baixo e ambos não possuem alta toxicidade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a eficiência dos compostos nitrito de sódio (NaNO_2) e benzoato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) como aditivo inibidor de corrosão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Formular a melhor concentração a ser utilizada pelos aditivos, a partir da determinação do potencial de corrosão e da taxa de corrosão dos aditivos nitrito de sódio (NaNO_2) e benzoato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$).
- b. Estimar o tempo de proteção a partir de um controle potenciométrico semanal das amostras imersas em solução eletrolítica, através da análise da curva de polarização.
- c. Caracterizar a morfologia da película protetora via MEV.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CORROSÃO

Uma das maneiras de se definir a corrosão de um metal é entender que se trata de um processo resultante do ataque e da reação do meio ambiente sobre um material metálico, ou seja, um ataque eletroquímico destrutivo e não intencional em um metal, que começa pela superfície e que é irreversível [1], [2], [3], [4], [5].

A corrosão dos materiais metálicos pode ocorrer através da corrosão eletrolítica ou galvânica, da corrosão em outros fluidos e da corrosão seca.

A corrosão eletrolítica ou galvânica ocorre onde o ambiente corrosivo é a água com espécies dissolvidas, constituindo um líquido eletrólito e formando um processo tipicamente eletroquímico.

Já a corrosão em outros fluidos se dá através de sais e metais fundidos e a corrosão seca ou frequentemente chamada de corrosão química ocorre onde o ambiente corrosivo é um gás seco, como por exemplo: a corrosão a alta temperatura [3], [6].

Esses tipos de corrosão podem surgir de diversas formas e algumas vezes são classificadas em oito formas: uniforme, galvânica, em frestas, por pites, intergranular, por lixiviação, erosão-corrosão e corrosão sob tensão [2].

A corrosão é um problema contínuo e na maioria das vezes é difícil de ser eliminada totalmente. Portanto prevenir é a maneira mais prática e mais viável na maior parte dos casos [7], [8].

Para isso, existem métodos específicos para reduzir ou inibir a corrosão dos substratos metálicos em diferentes meios. As alternativas mais usuais estão associadas aos métodos eletroquímicos que conferem a proteção anódica e catódica, a aplicação de revestimentos orgânicos inertes, como por exemplo, as tintas, ou de revestimentos com metais mais nobres como a galvanização e a inibição da reação catódica/anódica por meio de agentes, chamados de inibidores, que reagem com os produtos da corrosão e formam camadas impermeáveis nas superfícies dos eletrodos [9], [10].

Dentre estes, um dos recursos mais utilizados é a aplicação de revestimentos orgânicos que proporcionam uma fina barreira resistente e durável ao substrato

metálico, mas a eficiência vai depender do modo de aplicação, das condições ambientais e do acréscimo de aditivos [4], [11].

As chamadas películas ou revestimentos protetores são necessárias para conferir resistência a oxidação dos metais menos nobres quando estão livres ao meio ambiente ou sob a presença de umidade. Esse método é a forma mais genérica de proteção de um substrato metálico através do filme formado pela aplicação desses que muitas vezes estão na forma de tintas e vernizes [8], [12], [13].

São inúmeras as técnicas existentes para a deposição de revestimentos nos metais tais como deposição eletroquímica, sol-gel, a base de sílica, por revestimentos poliméricos, tintas e vernizes, pulverização, entre outros [12], [13], [14], [15].

A proteção de metais ou estruturas metálicas contra a corrosão à base de tintas ou verniz em sua maioria apresenta adição de componentes que ajudam na inibição ou retardamento da corrosão. Nas estruturas metálicas, na maioria das vezes, utiliza-se aço e sua proteção contra a corrosão é conhecida pelo uso de revestimentos orgânicos. Os revestimentos orgânicos agem como uma barreira física entre o eletrólito corrosivo e o substrato metálico [4], [16], [17], [18].

Esse modo de revestimento faz uso de micro pigmentos que intensificam as suas propriedades, não só melhorando a estética, mas também a resistência à UV, resistência à corrosão e as propriedades de superfície tais como resistência à abrasão e arranhões [17], [19], [20].

A corrosão dos metais pode ocorrer mesmo com a aplicação de um revestimento, pois é o resultado da associação de alguns processos como defeitos no revestimento, penetração dos agentes corrosivos pelas imperfeições, que podem ainda causar a perda de aderência sobre o metal e iniciar um ataque corrosivo. Por isso a escolha do tipo certo de revestimento é de grande importância para proteger o metal. [21], [22], [23, 24].

3.2 TINTAS

A tinta é a denominação de uma composição líquida, que apresenta viscosidade, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que ao ser aplicado sobre uma superfície forma uma película fina sofrendo

seu processo de cura, essa película depois de seca se torna um filme fino e aderente ao substrato, e este por sua vez, tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies de onde é aplicado.

As tintas são constituídas de resina ou veículo, pigmento, solvente e aditivo.

A resina ou veículo serve para aglomerar as partículas de pigmentos. O esmalte sintético é a parte não volátil da tinta e também é ela que determina o tipo da tinta ou revestimento que está sendo usado. Existem, por exemplo, tintas acrílicas, alquídicas, epóxicas, entre outras [25].

Cada uma leva o nome do esmalte sintético básico usado em sua formulação. Atualmente as resinas utilizadas são produzidas industrialmente na indústria química e petroquímica, a partir de reações que originam polímeros que fornecem resistência e durabilidade às tintas, muito melhores que as antigas que eram produzidas através de compostos naturais. É através das reações químicas do sistema polimérico que ocorre a formação do filme de tinta podendo ter a influência de outros componentes como solventes que podem acelerar, retardar ou inibir essas reações [25].

O pigmento é um sólido finamente pulverizado que confere sua cor a um substrato, outras vezes opacidade, certas características de resistência entre outros efeitos. É insolúvel no meio, permanecendo em suspensão quando misturado em líquido durante a preparação da tinta. Geralmente são divididos em pigmentos coloridos, que conferem cor, não coloridos e anticorrosivos, que conferem proteção aos metais.

O solvente é um líquido volátil, utilizado para solubilizar ou dissolver a resina e outros materiais deixando uma mistura homogênea, geralmente possui ponto de ebulição baixo. Eles tornam a viscosidade adequada para fazer a aplicação da tinta e depois possa formar uma película de revestimento [25].

O aditivo é o componente que ao ser adicionado proporciona características especiais às tintas ou melhora suas propriedades, como maior aderência a superfície metálica. Auxilia desde a fabricação até sua aplicação. Na indústria de tintas e vernizes a variedade deste componente é grande e vai desde secantes, nivelantes, antiespumante, anticorrosivo, dentre outros [25].

3.3 INIBIDORES

É estimada uma perda anual de bilhões de dólares no mundo decorrente da corrosão do ferro e suas ligas, inspeção, manutenção e aplicação de revestimentos protetores. A proteção mais comum para se proteger o metal da corrosão atmosférica é a utilização de revestimentos, e nestes são comumente adicionados inibidores de corrosão sendo um dos seus principais constituintes e assim potencializar a proteção do substrato metálico [5], [26], [27], [28].

Para retardar as reações químicas, são adicionados inibidores nos revestimentos, que são substâncias químicas que ajudam a prevenir ou impedir o desenvolvimento de corrosão. Os inibidores atuam auxiliando a formação de uma película fina, como uma barreira ou filme na superfície do material [2], [21], [29].

A utilização de inibidores é uma das mais difundidas estratégias para restringir a corrosão, sendo tradicionalmente utilizados compostos inorgânicos tais como óxidos, cromatos e nitritos como aditivos em tintas [9], [27].

Algumas décadas atrás era comum usar metais pesados, como o cromo e compostos orgânicos voláteis, para recobrir o substrato. Entretanto, hoje essa prática é restrita ou proibida devido ao risco à saúde, ao ambiente e normas ambientais vigentes [5], [20], [21], [26], [27].

Os benzoatos, nitritos e fosfatos em meios neutros atuam como bons inibidores de corrosão, a proteção fornecida se deve a redução na taxa de corrosão que ocorre por meio da adsorção de íons/moléculas para a superfície do metal, pelo aumento ou diminuição das reações anódicas e/ou catódicas, pela diminuição da taxa de difusão por reagentes para a superfície do metal, diminuindo a resistência elétrica e pela fácil aplicação de alguns inibidores que tem como vantagem a aplicação “in situ” [7], [28], [30].

O potencial inibidor de um pigmento ou aditivo vai depender do seu anion e/ou do seu cátion. As propriedades inibidoras do anion benzoato são bastante conhecidas e há tempos vêm sendo estudadas em combinação com outros anions como os gluconatos [21], [31], [32].

A utilização de inibidores vem sendo cada vez mais estudada e pode ser observada devido à grande variedade de substâncias investigadas para essa finalidade.

Exemplo disso é o estudo que avaliou o desempenho de diferentes inibidores a base de aminas onde se percebeu o aumento da proteção anticorrosiva em substratos metálicos. As aminas testadas foram a etanolamina, o benzoato de etanolamina, a diciclohexilamina e caprilato de diclohexilamina na razão de 1 % (m/v) [12], [33]. Em geral, a presença das aminas nas superfícies dos substratos faz com que o potencial de corrosão aumente quando comparado ao substrato metálico sem a presença desses inibidores. Apenas na presença do benzoato de etanolamina ocorreu uma queda no potencial quando observado através da curva de polarização. Neste caso, aplicando-se a técnica de análise micrográfica identificou-se pites na superfície metálica [12].

Outros compostos utilizados como inibidores são os derivados de tiofenos, estes foram usados como inibidores de corrosão do aço em soluções ácidas, variando a temperatura entre 298 e 353 K, e testados em um potenciostato. O teste provou que a eficiência do efeito inibidor depende da natureza e do tipo do substituinte presente na molécula de tiofeno, tendo o composto 5-tert-butoxi-tiofeno-2-carbaldeído fenilhidrazona (TBCP) se destacado como um inibidor catódico mais eficiente entre os demais analisados, mantendo o potencial de corrosão estável após o substrato ficar exposto 30 min em solução ácida, observaram também que o efeito é pronunciado com a concentração do inibidor [30], [8].

Outras composições de inibidores de corrosão são os compostos à base de tioéster.

Em se tratando de tioésteres, pesquisas apresentam resultados dos compostos de N-[(E)-1-(2-tienil)metilideno]-N-(4-[[[(Z)-1-(2-tienil)metilideno]amino}fenil]amina (PA), de N-[(Z)-1-(2-tienil)metilideno]-N-[4-(4-[[[(Z)-1-(2-tienil)metilideno]amino}benzil)fenil]amina (BPA), de N-[(Z)-1-(2-tienil)metilideno]-N-[4-(4-[[[(Z)-1-(2-tienil)metilideno]amino}fenoxi)fenil]-amina (PPA) e de N-[(E)-1-(2-tienil)metilideno]-N-{4-[[[(Z)-1-(2-tienil)metilideno]amino}fenil)-sulfonil]fenil} amina (PSPA), em concentrações que variaram de 0,01 até 1,00 mM para avaliação da eficiência como agentes inibidores [34].

As curvas de polarização catódicas mostraram que não ocorreu modificação na estabilidade do mecanismo de redução quando os inibidores são adicionados na solução agressiva, porém, a reação passa a ser controlada [34].

O mecanismo que ocorre consiste no fato de que o inibidor é primeiramente adsorvido na superfície do material metálico e em seguida impede a corrosão

apenas por bloqueio dos sítios ativos da superfície [34].

Para o caso dos tioésteres, nas curvas de polarização anódicas são percebidas inibições significativas, que representam a adsorção de uma camada protetora sobre a superfície do metal [34].

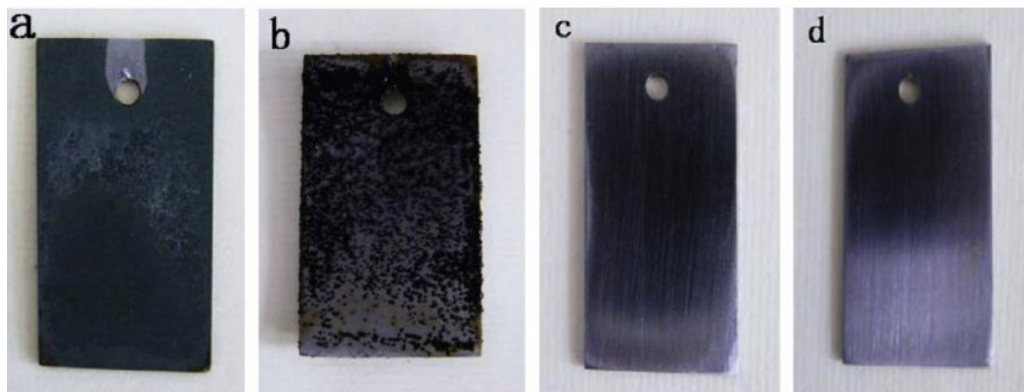
Todavia, à medida que se eleva o potencial elétrico, acontece o inverso, ou seja, ocorre a dessorção do filme protetor, pois o aumento da densidade de corrente sobre os potenciais pode resultar na dissolução do aço [34].

O uso de inibidores de corrosão no concreto para proteção das estruturas metálicas é cada vez mais comum. Um estudo avaliou o uso de tungstatos, molibdatos e ftalatos de sódio em diferentes concentrações. Os resultados foram comparados com os inibidores padrão de nitrato de sódio e RSA, um inibidor comercial [35]. Neste estudo observou-se que o uso de nitrato de sódio aumenta o potencial de corrosão, mas também notou-se que, o aumento na concentração de nitrato não ocasiona variação considerável nas curvas de potencial [35]. Por isso, pode-se concluir que não é necessária uma concentração alta deste inibidor para formar uma barreira protetora [35].

Já na presença de tungstato de sódio (NaWO_4) observou-se um aumento no potencial de corrosão, o que evidencia esta substância como agente inibidor, pois com o aumento da concentração esse efeito persiste [35].

O mesmo ocorre na presença de molibdato de sódio o que garante sua aplicabilidade como agente inibidor de corrosão. Para o estudo do aumento na concentração de molibdato verificou-se que a corrente passiva aumentou ligeiramente [35]. Diferentemente, as curvas da solução contendo ftalato de sódio não apresentaram qualquer alteração evidente, seja em pequena concentração ou com o aumento dela [35]. O mesmo resultado do ftalato de sódio foi observado para o RSA, onde o potencial de corrosão permaneceu relativamente baixo [35]. Em síntese, o estudo confirmou que o nitrato de sódio promove a passivação do aço, enquanto o tungstato de sódio e o molibdato de sódio mostram bons efeitos inibidores em concentrações baixas [35].

Figura 1: Imagens das amostras exposta em solução de poro acidificada (pH 8) em 168 h: (a) sem inibidor, (b) com RSA, (c) com Na_2MoO_4 , (d) com Na_2WO_4 [14].



Fonte: TANG, Y.; ZHANG, G.; ZUO, Y. The inhibition effects of several inhibitors on rebar in acidified concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, v.28, n.1, p.327-332, 2012.

Em uma solução acidulada de pH 8, durante o período de exposição de 168 horas, pode-se perceber que em (a) quando não existe a presença de um inibidor ocorre passivação da superfície do metal, em (b) com a presença de RSA pode-se observar que não ocorreu proteção, uma vez que a superfície da peça apresentou corrosão, em (c) na presença de Na_2MoO_4 nota-se ausência de corrosão comprovando o efeito inibidor do composto e em (d) quando há a presença de Na_2WO_4 também não se observa corrosão demonstrando que existe um filme protetor impedindo a corrosão do metal [35].

Estudos demonstraram que o nitrito de sódio em baixas concentrações adicionado ao cimento, atuou como inibidor e aumentou consideravelmente a proteção do aço das estruturas metálicas no processo de corrosão induzido por cloretos e também por carbonatação. Ainda referente a estes estudos em potenciostato, verificou-se que a taxa de corrosão é reduzida com o aumento da concentração de nitrito de sódio até 0,5 M em pH 10 [36].

Em outros casos o uso de mais de um inibidor aumenta essa proteção contra a corrosão dos materiais metálicos é o caso da mistura entre o nitrito de sódio e o benzoato de sódio. Neste trabalho, foram estudados cada inibidor separadamente comprovando a proteção anticorrosiva através de testes em potenciostato. Quando os sais foram associados, pode-se constatar um aumento da eficiência na barreira protetora contra corrosão [37].

Atualmente, utiliza-se benzoatos para formar sal básico de metais, como o

benzoato de zinco, que, adicionado a uma tinta epóxi forma uma camada protetora sobre a peça metálica que se deseja proteger, ocorrendo à formação de uma camada passivadora de zinco que está sobre a superfície [38].

Análises de potenciostato também comprovaram que o benzoato de sódio apresenta um maior potencial contra a corrosão quando comparado a outros inibidores como o ortofosfato de sódio dihidratado e nitrito de diciclohexamina. Para realizar esta análise os corpos de prova foram expostos em uma atmosfera salina industrial [38]. O efeito de inibição do benzoato de sódio foi avaliado quanto aos parâmetros do aumento da taxa de corrosão e do tempo de exposição das amostras tratadas, as quais resistiram até três meses de teste sob exposição atmosférica [38].

Por outro lado, ligas metálicas, como o aço carbono possuem excelentes propriedades mecânicas, se comparado a outras ligas, mantendo uma boa relação custo benefício por ser uma liga com custo acessível, e por isso, é a liga metálica mais utilizada para construção de estruturas e equipamentos. Esta é uma liga composta basicamente de ferro e carbono num percentual de 0,05 a 2,0 % em massa, contendo baixas concentrações de outros elementos como o manganês, o silício e o fósforo, que ajudam a aumentar o nível de resistência mecânica do aço [39], [40].

3.4 AÇO CARBONO

Como o ferro é um metal considerado ativo por oxidar facilmente, é quase sempre necessário utilizar um método de prevenção à corrosão, comumente na forma de revestimentos metálicos e não metálicos orgânicos e inorgânicos.

A exposição direta com a atmosfera ou qualquer outro meio contendo oxigênio livre, água ou umidade, produz a oxidação do aço-carbono, chamada popularmente por ferrugem. A ferrugem é mais intensa quando maior a exposição à umidade e temperatura, podendo ser acelerada pela presença de agentes poluidores como cloretos, SO_2 e SO_3 [39].

A tabela 1 apresenta a porcentagem de cada elemento encontrado em diferentes ligas aço-carbono.

Tabela 1: Composição e porcentagem de alguns tipos de ligas de aço (%em peso)

Aço compat/ DIN/SAE	C	Mn	S máx	P máx	Si	Cr máx	Mo máx	Cu máx	Ni máx	Al máx
1006	0,08 máx	0,25/0,40	0,05	0,04	0,15/0,35	0,20	0,06	0,35	0,25	0,10
1008	0,10 máx	0,30/0,50	0,05	0,04	0,15/0,35	0,20	0,06	0,35	0,25	0,10
1010	0,08/0,13	0,30/0,60	0,05	0,04	0,15/0,35	0,20	0,06	0,35	0,25	0,10
1018	0,15/0,20	0,60/0,90	0,05	0,04	0,15/0,35	0,20	0,06	0,35	0,25	0,10
1020	0,18/0,23	0,30/0,60	0,05	0,04	0,15/0,35	0,20	0,06	0,35	0,25	0,10
1035	0,32/0,38	0,60/0,90	0,05	0,04	0,15/0,35	0,20	0,06	0,35	0,25	0,10
1040	0,37/0,44	0,60/0,90	0,05	0,04	0,15/0,35	0,20	0,06	0,35	0,25	0,10
1050	0,48/0,55	0,60/0,90	0,05	0,04	0,15/0,35	0,20	0,06	0,35	0,25	0,10

Fonte: BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. New York: Springer-Verlag, 2003.

3.5 PESQUISAS INOVADORAS

Sob o ponto de vista da inovação, muitas patentes foram depositadas procurando solucionar o processo corrosivo em metais e ou suas ligas.

Exemplo disso é uma formulação para tinta anticorrosiva descrita na publicação PI-A 8203802. De acordo com tal publicação, a formulação contém predominantemente uma resina, um pigmento de cor composto de partículas de fumo de óxido manganomangânico, partículas de zinco finas e um solvente [41].

Já a publicação JP-A 11021505 apresenta um revestimento anticorrosão livre de cromo, chumbo ou outras substâncias tóxicas capaz de formar um filme sobre um substrato. De acordo com tal publicação, o revestimento contém como componentes essenciais polianilina (que é um polímero condutor), ácido fosfórico (preferencialmente ácido orto-fosfórico) e um dopante (por exemplo, ácido benzeno sulfônico). Além destes componentes essenciais, a publicação descreve a possibilidade de adição de um composto polimérico (preferencialmente uma resina epóxi ou poliéster) como componente opcional, em quantidade variando de 0,1 a 70 %, com base na massa total de sólidos [42], [43].

O depósito WO-A1 2010062002 descreve uma composição para revestimento condutor de eletricidade e que possui resistência à corrosão. De acordo com a publicação, o revestimento é constituído de uma ou mais resinas base selecionadas do grupo consistindo de uma resina poliéster, uma resina epóxi, uma resina poliuretânica, uma resina acrílica, uma resina poliolefínica, uma resina à base de

flúor, uma resina à base de policarbonato e uma resina fenólica. Ainda de acordo com WO-A1 2010062002, além de uma ou mais resina base citadas o revestimento também possui em sua composição um agente de cura à base de melamina, negro de fumo ou nanotubos de carbono ou mistura destes dois, pó metálico e argila orgânica. O pó metálico utilizado é um ou mais metais selecionados do grupo que consiste de Al, Cu, Ni, Zn, Fe₂P, Fe, Mn, Co, Ti e Sn. A argila orgânica é selecionada entre caulim, serpentina, mica, vermiculita, esmectite, filossilicatos ou combinação entre eles [44].

A invenção descrita na EP-A1 0821040 apresenta uma dispersão para revestimento aquosa utilizada como uma tinta anticorrosiva. A dispersão de revestimento aquosa contém partículas condutoras de eletricidade e estas partículas são constituídas por um ligante primário, um polímero condutor e um estabilizante não-iônico. A dispersão é ainda caracterizada pela presença de 50 a 99% da massa total de sólidos de um ligante secundário constituído por partículas não condutoras de eletricidade constituída por partículas condutoras de eletricidade em um ligante primário, por um polímero condutor e um estabilizante não iônico. Ainda de acordo com a publicação EP-A1 0821040, o polímero utilizado como ligante primário pode ser escolhido entre o grupo que contém resinas alquílicas, resinas poliéster, resinas amino, resinas poliuretânicas, resinas epóxi, resinas acrílicas, borrachas cíclicas (como por exemplo, o poliisopreno), borracha natural, resinas de silicone, cloreto de polivinila, polivinil esters (como por exemplo, acetato de polivinila), poliolefinas e resinas de hidrocarbonetos. As unidades monômeras do polímero condutor presente nas partículas condutoras da dispersão de acordo com tal publicação são escolhidas do grupo consistindo de pirrol, tiofeno, carbazol, furano, benzeno, anilina, acetileno e derivados destes monômeros. Ainda, para o uso da dispersão como tinta anticorrosiva, podem ser adicionados enchimentos e/ou antioxidantes, como por exemplo, talco, sulfato de bário, carbonato de cálcio, fibras, pigmentos como titânio branco e pigmentos coloridos como óxido de ferro e SiO₂, caulim, wollastonita e vidro [45].

A publicação WO-A1 0188047 apresenta uma composição de pintura curável de dois componentes para tinta anticorrosiva, que compreende um componente base que contém uma resina curável e um componente de endurecimento que contém uma polianilina não condutora e um agente de cura líquido capaz de promover a cura da resina e é capaz de dissolver a polianilina não condutora; este

agente de cura compreende um composto de amina orgânico com pelo menos duas funções amina primárias ligadas entre si por uma cadeia de hidrocarboneto e que pode ser interrompida por um heteroátomo. De acordo com a WO-A1 0188047, o agente de endurecimento contém um metal elementar ou um sal metálico dissolvido ou disperso no agente de cura. O metal elementar é selecionado do grupo consistindo de zinco, manganês, ferro, cobre, níquel, titânio, cromo e vanádio e o sal metálico é selecionado do grupo consistindo de halogenetos de zinco, cromato de zinco, fosfato de zinco e halogeneto de lítio [46].

A patente WO-A2 02051949 relata uma composição de revestimento curável, formada por dois componentes, para ser aplicada em substratos metálicos, especialmente ferro e aço. De acordo com tal publicação, esta composição pode ser utilizada para o reparo automotivo e uma película curada desta composição de revestimento sobre um substrato de aço apresenta um tempo de 480 horas no teste de pulverização de sal conforme a norma ASTM B117 [47].

Um sistema de pintura anticorrosão é descrito na US-B2 6 756 123; esse sistema anticorrosão consiste de uma camada de tinta base e uma camada de tinta de cobertura. A camada de tinta base é constituída de polianilina, uma matriz de resina, aditivos e um solvente; a camada de tinta de cobertura é constituída por uma matriz de resina, um pigmento colorido, aditivos e um solvente.

A utilização de ácidos fosfóricos ou ácidos amino fosfóricos e/ou seus sais de zircônio, bismuto e cálcio e sais dos mesmos com certas aminas, em conjunto com um ligante orgânico formador de película, como um a composição inibidora de corrosão é descrita na publicação PI-A 9700920 [48].

A publicação EP-B1 0623159 descreve uma tinta anticorrosiva que inclui um ou mais ligantes poliméricos dispersos em um meio líquido. A tinta anticorrosiva descrita nessa publicação é caracterizada pela presença de 2 a 20 % em peso da pintura seca de copolímeros ou homopolímeros conjugados. De acordo com tal publicação, a polianilina é utilizada como copolímero ou homopolímero conjugado, o ligante polimérico é selecionado do grupo que consiste de resinas alquídicas, vinílicas, epóxis, fluorepóxis, poliésteres insaturados, fenólicas e poliuretânicas [49].

A PI-A 0507517-3 descreve uma composição de revestimento anti-corrosão de partes metálicas (especialmente substrato metálico de aço ou aço revestido com zinco) baseada em uma dispersão aquosa que contém um titanato e/ou zirconato orgânico, um metal particulado ou uma mistura de metal particulado (especialmente

zinco, alumínio e suas ligas e suas ligas misturadas com magnésio, estanho ou Galfan), um aglutinante baseado em silano. A composição descrita nessa publicação pode ainda conter um agente de reforço com propriedades anti-corrosão à base de ítrio, zircônio, lantânio, cério ou praseodímio, os quais são adicionados na forma de óxidos ou sais destes metais. Ainda de acordo com tal publicação, a composição pode conter um pigmento inibidor de corrosão [50].

Desta forma pode ser demonstrado que composições com a finalidade de protetores anticorrosivos destinada ao recobrimento de ligas metálicas, em especial aços e ligas ferrosas apresentam propriedades não tão satisfatórias e restrições de seu uso em determinadas aplicações.

Muitas dessas composições utilizadas como anticorrosivos possuem, como agentes inibidores de corrosão, a presença de elementos químicos de elevada toxicidade, tais como cromo, chumbo. Ainda, outras composições possuem, como agentes inibidores de corrosão, a presença de componentes de elevado custo, como por exemplo, óxidos de terras raras e outros compostos baseados em terras raras.

Do ponto de vista econômico, os prejuízos causados atingem custos extremamente altos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento; isto sem falar dos acidentes e perdas de vidas humanas provocadas por contaminações, poluição e falta de segurança dos equipamentos. Estima-se que uma parcela superior a 30 % do aço produzido no mundo seja usada para reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão [51].

Apesar de existirem muitos estudos referentes à proteção contra corrosão, e também, de existirem muitas patentes depositadas procurando solucionar esse problema, ainda está longe de se atingir uma forma ideal para neutralizar este efeito as ligas metálicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

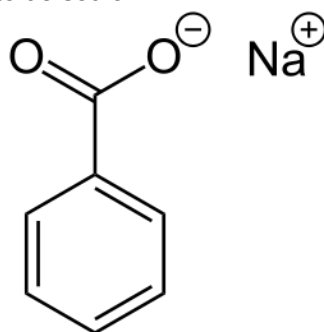
Uma das técnicas mais usadas para determinar o potencial de corrosão (E_{corr}) é o potenciostato, uma vez que ele determina a taxa de corrosão do material em relação a um eletrodo de referência, podendo obter uma curva anódica ou catódica com a variação do potencial, sendo a temperatura e o tempo constante.

O potencial eletroquímico é obtido para o metal quando se faz uma medida direta em relação a um eletrodo de referência, pois quando um metal sofre corrosão em uma solução eletrolítica ele assume seu potencial característico [52]. Segundo a ASTM G59-97 (2009) o E_{corr} é obtido após o metal ficar imerso em solução por 3300 segundos. Essa medida é extremamente necessária, uma vez que tendo o E_{corr} definido é possível determinar a resistência de corrosão (R_p), as inclinações de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c) e então através de cálculos determinar a taxa de corrosão obtida pelo metal.

Neste estudo foram utilizados os seguintes aditivos aniônicos: nitrito de sódio (NaNO_2) e benzoato de sódio ($\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$) em concentrações compreendidas entre 0,01 % a até 1,00 % em massa.

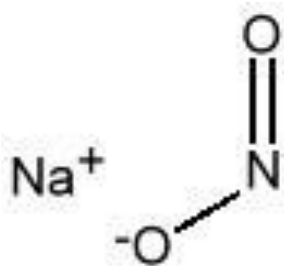
As fórmulas estruturais desses compostos estão representadas nas figuras 2 e 3.

Figura 2: Estrutura do sal de benzoato de sódio



Fonte: a autora.

Figura 3: Estrutura do sal de nitrito de sódio



Fonte: a autora

As concentrações dos aditivos que variaram de 0,01 % a até 1,00 % em massa foram preparadas utilizando um meio dispersante composto de um esmalte sintético comercial comum sem coloração da marca Coral® Coralit tradicional alto brilho.

As misturas de esmalte sintético comercial com os sais em estudo amostras foram preparadas em tubos de 100 mL em sistema aerossol, utilizando gás DME - Dimetil Éter (Ultragás) como propelente e aguarrás comercial da Coral® como solvente para o esmalte.

Para testar o potencial de proteção contra corrosão, dos filmes formados pelas amostras, foram preparados eletrodos de trabalho para testes potenciométricos.

4.2 CONFECÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO (ET)

O aço utilizado para testes foi o aço SAE 1006 devido a facilidade de corrosão pela umidade do ambiente e além de outros agentes.

As chapas metálicas de aço SAE 1006 foram adquiridas da metalúrgica Graboski de Ponta Grossa- PR, a partir deste foram confeccionados pequenas chapas para introduzi-las nos eletrodos de trabalho, o qual foi submetido a oxidação e corrosão durante o ensaio eletroquímico.

Para os ensaios potenciométricos foram necessários três eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho. O eletrodo foi confeccionado a partir do corte de pequenas chapas de 0,5 cm X 0,5 cm. No lado oposto a superfície de teste, um fio de cobre para contato elétrico foi soldado utilizando fio de solda de chumbo-estanho. Em seguida, este corpo de prova foi embutido em resina epóxi bicomponente de

cura a frio da Loctite[®], tomando cuidado para que somente a superfície de teste ficasse exposta à solução durante o ensaio.

Antes do ensaio eletroquímico a superfície metálica exposta foi lixada com uma lixa d'água de granulometria 600.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

Para testar os dois inibidores escolhidos foi utilizado como veículo um esmalte sintético comercial para metais da marca Coral[®] Coralit tradicional alto brilho, sem nenhum aditivo. O esmalte sintético foi preparado como indicado na lata dissolvendo com diluente aguarrás da mesma marca, em seguida fez-se a adição dos inibidores selecionados variando a concentração de 0,01 % até 1,0 %, como representado na tabela 2.

Tabela 2: Porcentagem em massa de aditivo para preparação dos filmes depositados

Aditivo A	Porcentagem	Aditivo B	Porcentagem
A01	0,01%	B01	0,01%
A02	0,05%	B02	0,05%
A03	0,1%	B03	0,1%
A04	0,2%	B04	0,2%
A05	0,3%	B05	0,3%
A06	0,4%	B06	0,4%
A07	0,5%	B07	0,5%
A08	0,6%	B08	0,6%
A09	0,7%	B09	0,7%
A10	0,8%	B10	0,8%
A11	0,9%	B11	0,9%
A12	1,0%	B12	1,0%
C00	Verniz	C00	Verniz

Fonte: a autora.

Essas soluções foram envasadas em tubos de 100 mL com gás DME, para garantir que a solução contendo esmalte sintético não tivesse contato com o ar ambiente e não secasse, podendo utilizar a mesma solução durante todos os testes.

Os filmes contendo solução de benzoato de sódio e nitrito de sódio foram depositados por pulverização a uma distância de 30 cm, com aplicação de duas demãos, com intervalos para secagem de 1 hora entre cada demão. A secagem dos filmes ocorreu em atmosfera livre de umidade, em um dessecador durante 48 horas. Após a secagem os corpos de provas foram submetidos a ensaios de potenciometria. Para isso foi utilizado um potenciostato AUTOLAB, Modelo PGSTAT30.

Através do ensaio eletroquímico de corrosão foram realizados novos testes das melhores composições e testes das combinações dos dois aditivos com as concentrações que apresentaram os melhores resultados, para avaliar o efeito do inibidor.

4.4 MATERIAIS PARA ENSAIO POTENCIOMÉTRICO

Para o ensaio eletroquímico de corrosão foi utilizado solução de NaCl 3,5 %, com pH da solução de aproximadamente 7,5, por ser uma solução neutra.

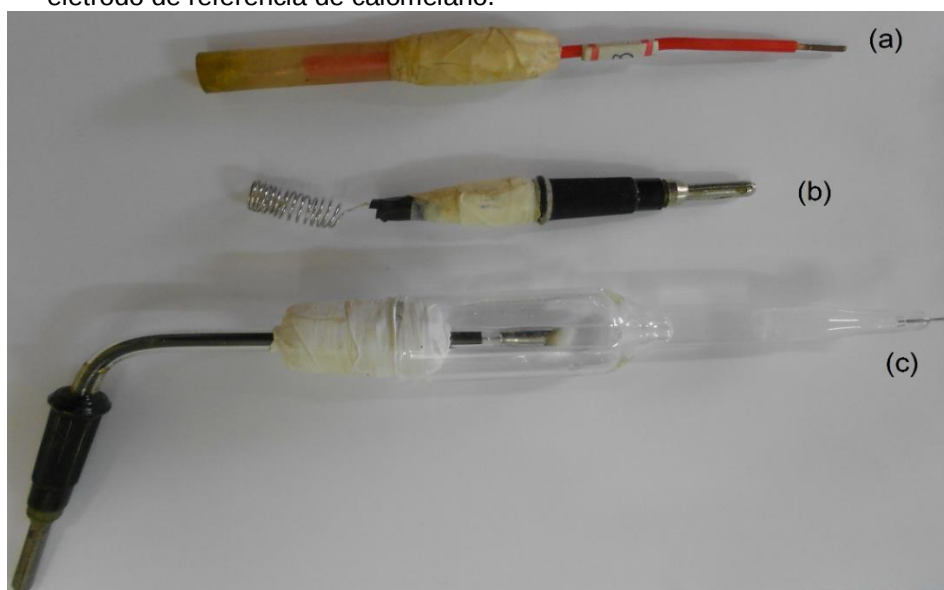
O eletrodo de referência foi um eletrodo de calomelano saturado (ECS).

A função do eletrodo de referência (ER) de calomelano é fornecer um potencial elétrico fixo e definido em qualquer sistema, por ele passa o fluxo de elétrons oriundos das polarizações do eletrodo de trabalho, sendo este de um material eletricamente mais nobre, portanto seu potencial é mais catódico que outros metais, incluindo o potencial dos aços.

A figura 4 ilustra os três eletrodos utilizados nos testes de potenciostato para quantificar os parâmetros de corrosão dos corpos de prova estudados.

Na figura 4, o eletrodo (a) é eletrodo de trabalho constituído do aço 1006, o eletrodo (b) é o contra eletrodo feito de platina e o terceiro eletrodo (c) é o eletrodo de referência de calomelano.

Figura 4: Ilustração dos eletrodos utilizados, (a) eletrodo de trabalho; (b) eletrodo de platina; (c) eletrodo de referência de calomelano.



Fonte: a autora.

O teste de potenciometria foi realizado com um equipamento adequado para a verificação de taxas de corrosão, obtenção dos potenciais elétricos, resistência de polarização, entre outros parâmetros. O equipamento utilizado foi o potenciostato PGSTAT 30 da marca AUTOLAB®. A figura 5 ilustra o equipamento usado que pertence ao Laboratório de Caracterização Eletroquímica da Universidade Estadual de Ponta Grossa- Campus Uvaranas.

Figura 5: Potenciostato utilizado nos testes de corrosão.



Fonte: a autora.

Para controlar a temperatura dos ensaios foi utilizado um termostato, ou seja, um banho térmico da marca Brookfield®, modelo TC-501. O fluido que passa pela cela eletroquímica nestes ensaios é água destilada, como é utilizado para aquecimento ou resfriamento recomenda-se o seu uso de 5 °C até 85 °C assim evita-se o congelamento ou evaporação acentuada da água. Para ensaios que necessitem de temperaturas abaixo de 0°C recomenda-se o uso de alcoóis e para temperaturas acima de 90°C recomenda-se o uso de glicerina ou alguns tipos de óleos. A figura 6, ilustra o termostato que foi utilizado neste trabalho.

Figura 6: Termostato utilizado neste trabalho.



Fonte: A autora.

4.5 ENSAIO ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO

O ensaio eletroquímico de corrosão feito no potenciostato seguiu a norma ASTM G 59-97 para determinação da taxa de corrosão. Para tal procedimento utilizou-se uma célula eletroquímica que é formada por um eletrodo de referência de calomelano saturado (ER), um contra-eletrodo de platina (CE), um eletrodo de trabalho (ET), que neste estudo é composto pelo aço SAE 1006 e os aditivos a serem testados e a solução eletrolítica de NaCl 3,5 %, na temperatura constante de 25 °C [53].

Para a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}), os três eletrodos já descritos foram encaixados na célula e ficaram submersos na solução, formando assim a chamada célula eletroquímica que está representada na figura 7.

Em seguida foi feito a varredura e obteve-se um gráfico de potencial por tempo, o tempo do ensaio foi de 55 minutos (3300 s), conforme a norma ASTM G 59-97(2009).

Figura 7: Ilustração da célula eletroquímica.



Fonte: A autora.

Com os potenciais de corrosão definidos, foi estabelecida a variação do potencial com uma variação constante de ± 10 mV, onde, segundo a norma ASTM G59-97 esse potencial é aplicado por uma fonte externa (potenciostato) e a variação do potencial em relação ao eletrodo de referência (eletrodo de calomelano) é registrada graficamente [52]. Na micropolarização a mesma norma recomenda a utilização de uma variação entre ± 10 e ± 20 mV em torno do E_{corr} , por isso foi aplicado esse valor para a variação.

Logo após obter o gráfico do potencial vs o tempo, sem mexer na célula eletroquímica, foi feito a micropolarização.

Semelhante à micropolarização, na macropolarização é aplicada uma variação em torno do E_{corr} , mas neste caso uma variação entre ± 100 e ± 150 mV. O gráfico gerado do potencial aplicado, em Volts, versus o log da corrente elétrica

obtido na macropolarização fornece informações das reações catódicas e anódicas que ocorrem na superfície do filme estudado através das inclinações de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c), fornecidas em V/década. Com os dados das inclinações de Tafel é possível calcular a corrente de corrosão (i_{corr}) conforme a equação 1 a seguir.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot R_p \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

onde R_p é a resistência a polarização (Ω) medida pelo inverso do coeficiente angular da reta formada na micropolarização. Então é possível calcular a taxa de corrosão (X), que é a perda dimensional do material, relacionando essas medidas de polarização, conforme a equação 2.

$$X = \frac{PA \cdot i_{corr} \cdot t}{n \cdot d \cdot F} \quad (2)$$

sendo PA o peso atômico aproximado do ferro utilizado (56 g/mol), n o número de elétrons participantes na reação, d a densidade do metal, F a constante de Faraday que vale 96.487 C/mol e t o tempo em segundos correspondentes a um ano (3300 s) [36], [53].

A varredura aplicada foi de 1 mV/s, tanto na micropolarização quanto na macropolarização.

4.6 ENSAIOS EM TRIPLICATA DAS MELHORES AMOSTRAS

Para realização dos testes os eletrodos preparados anteriormente foram lixados com uma lixa d'água 600 e posto em uma estufa a 100 °C por 2 min para que toda a água da superfície fosse removida e, em seguida, foi aplicada uma camada das composições selecionadas e, após uma hora foi aplicada a segunda camada. Depois de prontos os eletrodos ficaram por 48 horas secando em um dessecador.

Após o tempo de secagem iniciou-se o teste potenciométrico contendo a mesma concentração de solução de NaCl 3,5 % a 25 °C para cada eletrodo, seguindo a norma ASTM G 59-97(2009) [53].

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POR MEV

Após os ensaios de potenciometria, os filmes que apresentaram interesse científico, foram caracterizados morfologicamente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX 550 realizado na seção transversal da amostra para observação da interação do filme com o substrato e também da estimativa da espessura do filme.

Os filmes foram aplicados em lamínulas de vidro, deixadas secar e levadas para deposição de ouro tornando a superfície condutora. Foram cortados pequenos pedaços das lamínulas para a análise de microscopia.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POR INFRAVERMELHO (IR)

Em seguida, escolhida a melhor amostra (B09) por ter apresentado um melhor comportamento ao longo do tempo de exposição em solução salina, realizou-se ensaios por técnica de espectroscopia no infravermelho. Para isso, outro eletrodo foi confeccionado utilizando uma barra de aço SAE 1006 que foi cortada em pedaço de aproximadamente 20 mm utilizando-se também um fio de cobre como condutor.

A amostra foi aplicada no eletrodo de trabalho e, em seguida, submeteu-se à polarização através do potenciostato. O filme foi retirado cuidadosamente do substrato para realização da medida de espectroscopia na região do IR. Para efeito de comparação de resultados de ensaio espectroscópicos na região do IR, outro eletrodo foi preparado com o filme em estudo, porém, não sofreu polarização.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os aditivos usados nesse trabalho a tempos vem sendo estudados como inibidores de corrosão, mas suas aplicações são bastante diferentes, por exemplo o nitrito de sódio foi adicionado ao cimento e após ensaios mostrou-se eficiente como inibidor, o mesmo ocorre para o benzoato que está sendo aplicado em vários meios até mesmo em tintas epóxi, porém o estudo que fez essa aplicação utilizou benzoato de zinco para que este formasse uma camada passivadora [35], [38].

Uma das técnicas mais utilizadas para determinar o potencial ou a taxa de corrosão de um metal e suas ligas metálicas é o ensaio potenciométrico. O aço SAE 1006 foi submetido a ensaios potenciométrico para investigar os efeitos de corrosão sobre ele, os resultados obtidos na superfície dessa liga metálica sem proteção foram comparados a liga metálica somente com o esmalte sintético e também com os aditivos aniônicos nitrito de sódio e benzoato de sódio como protetivos.

Para aderência dos aditivos, que são encontrados na forma de sais, realizou-se a dispersão destes em esmalte sintético nas concentrações compreendidas entre 0,01 % a até 1,00 % em massa.

5.1 ENSAIO POTENCIOMÉTRICO

Desta forma, os primeiros testes potenciométricos realizados foram com as amostras denominadas em **A** para as que continham Benzoato de sódio e **B** para as de Nitrito de sódio e denominada de **C** a amostra contendo apenas o esmalte sintético.

A tabela 3 é referente aos resultados da taxa de corrosão.

De acordo com os resultados obtidos na tabela 3 em relação às amostras A, as mais baixas concentrações de benzoato de sódio apresentaram menores taxas de corrosão do que as amostras que continham maior concentração deste sal, na faixa de incorporação de aditivo adotado neste trabalho.

Ainda na mesma tabela 3, as amostras denominadas de B, com o protetivo de nitrito de sódio, não apresentaram coerência em função da variação de sal aditivo, porém, as melhores taxas de corrosão estão associadas às menores concentrações de nitrito de sódio.

Tabela 3: Resultado potenciométrico das amostras **A** e **B**

Amostra	Concentração de benzoato de sódio (%)	Taxa de corrosão (mm/a)	Amostra	Concentração de nitrito de sódio (%)	Taxa de corrosão (mm/a)
Aço 1006	0	2,1759E+00	Aço 1006	0	2,1759E+00
C00	0	2,1693E-04	C00	0	2,1693E-04
A01	0,01	5,9049E-04	B01	0,01	1,0548E-02
A02	0,05	1,9592E+00	B02	0,05	4,3689E-05
A03	0,1	1,0180E-01	B03	0,1	8,5807E-05
A04	0,2	5,7722E-05	B04	0,2	9,8705E-05
A05	0,3	2,3022E-04	B05	0,3	1,0047E-04
A06	0,4	1,2550E-03	B06	0,4	2,8126E-01
A07	0,5	7,5552E-05	B07	0,5	1,6456E-04
A08	0,6	1,8698E-04	B08	0,6	1,3445E-04
A09	0,7	1,7220E-04	B09	0,7	1,0954E-04
A10	0,8	2,4561E-04	B10	0,8	7,0215E-05
A11	0,9	1,7482E-04	B11	0,9	1,0894E-04
A12	1,0	5,4689E-04	B12	1,0	1,6774E-04

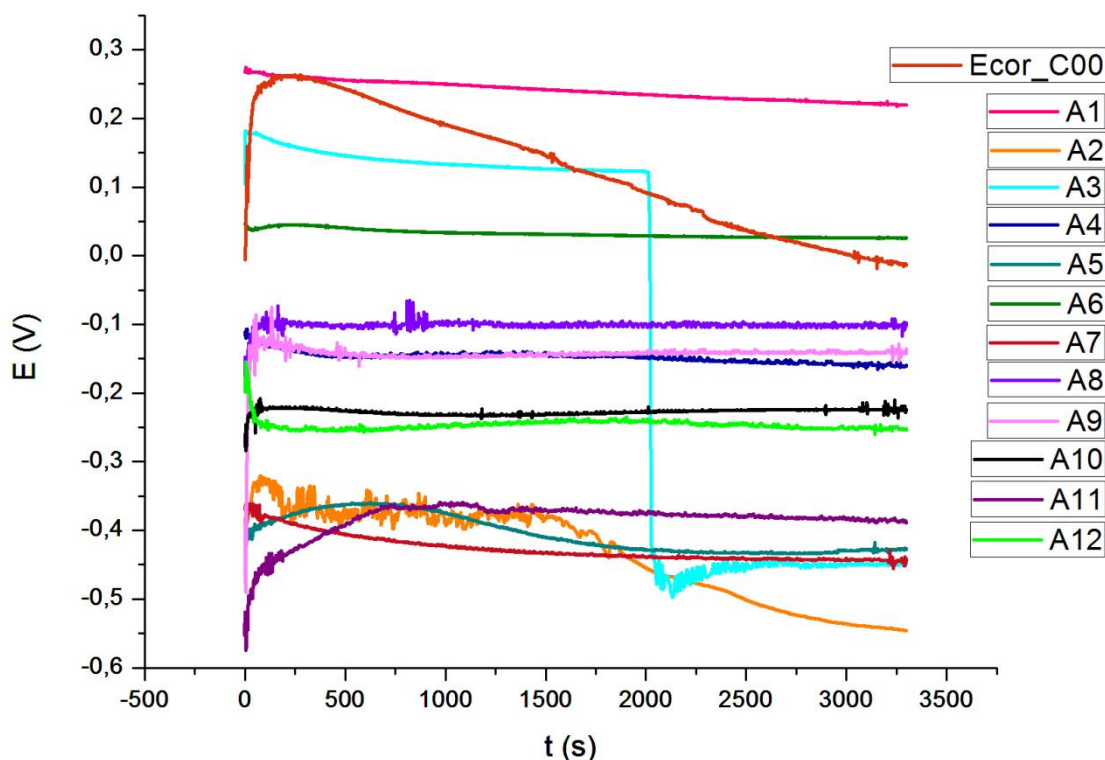
Fonte: a autora.

Estes testes preliminares e, em relação ao metal sem proteção foi possível verificar uma taxa de corrosão muito alta, quando comparado aos metais protegidos, que comprova a eficiência dos sais selecionados contra o processo corrosivo.

Com referência às amostras que continham apenas o esmalte sintético (sem aditivos) observou-se a partir dos resultados da taxa de corrosão dos corpos de prova a eficiência na proteção até mesmo em relação a algumas concentrações de aditivos.

Os resultados de E_{corr} , que seguiram a norma ASTM G59-97(2009) com duração de ensaio de 3300s a uma temperatura de 25 °C, nas diferentes concentrações de benzoato de sódio estão representados na figura 8, em função o tempo de exposição.

Figura 8: Gráfico referente às E_{corr} em diferentes concentrações benzoato de sódio em determinado intervalo de tempo.



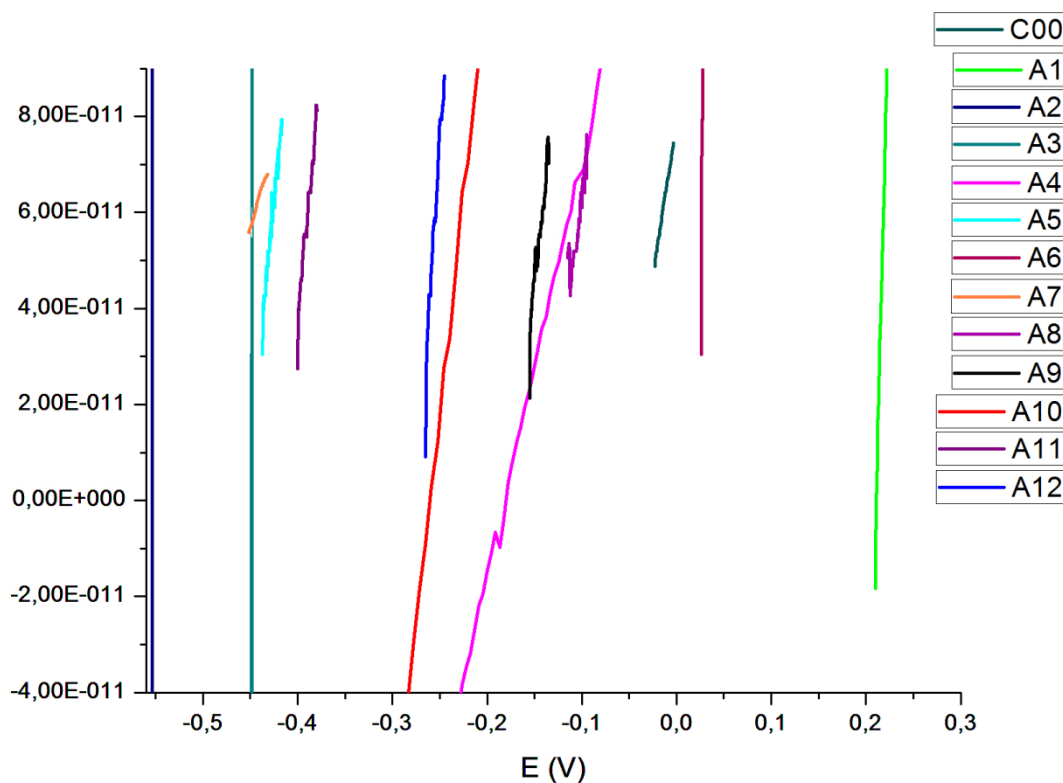
Fonte: a autora.

Na figura 8, percebe-se a diferença na curva do potencial das amostras que contém aditivo em relação aos corpos de prova que contém apenas esmalte sintético.

O metal protegido apenas com esmalte sintético, apresentou E_{corr} mais alto que outros sistemas que continham aditivos anticorrosivos, porém, em função do tempo de ensaio percebeu-se a ruptura do filme, uma vez que sua curva apresentou um deslocamento acentuado perdendo o equilíbrio. Ainda com referência à figura 8 pode-se observar que amostras que continham benzoato de sódio apresentaram resultados de E_{corr} mais lineares, sem que houvesse a ruptura da parede do filme, e que, a presença do sal torna a película do esmalte sintético mais eficiente na proteção da corrosão. A amostra A03 que apresentou um intenso deslocamento no E_{corr} e teve seu filme rompido possivelmente devido à forma de aplicação das amostras. Após a determinação dos potenciais de corrosão, determinou-se a variação do potencial.

As figuras 9 e 10 representam a comparação das micros e das macros polarizações, respectivamente, dos corpos de prova A em relação a amostra do corpo de prova contendo somente o esmalte sintético.

Figura 9 Micropolarizações nas diferentes concentrações de A comparadas com o esmalte sintético



Fonte: a autora

A figura 9 ilustra os resultados da micropolarização, realizada com variação de ± 10 mV em torno do E_{corr} e velocidade de varredura de 1 mV/s.

É possível observar que a amostra A07 apresenta a menor variação da corrente elétrica para o potencial aplicado, se comportando melhor que a amostra C00. Sob este ponto de vista, outra amostra que mostrou comportamento semelhante foi a A08, que possui 0,1 % em massa a mais de aditivo que a A07, comprovando mais uma vez que a variação na concentração dos aditivos não é o fator mais determinante para os resultados apresentados.

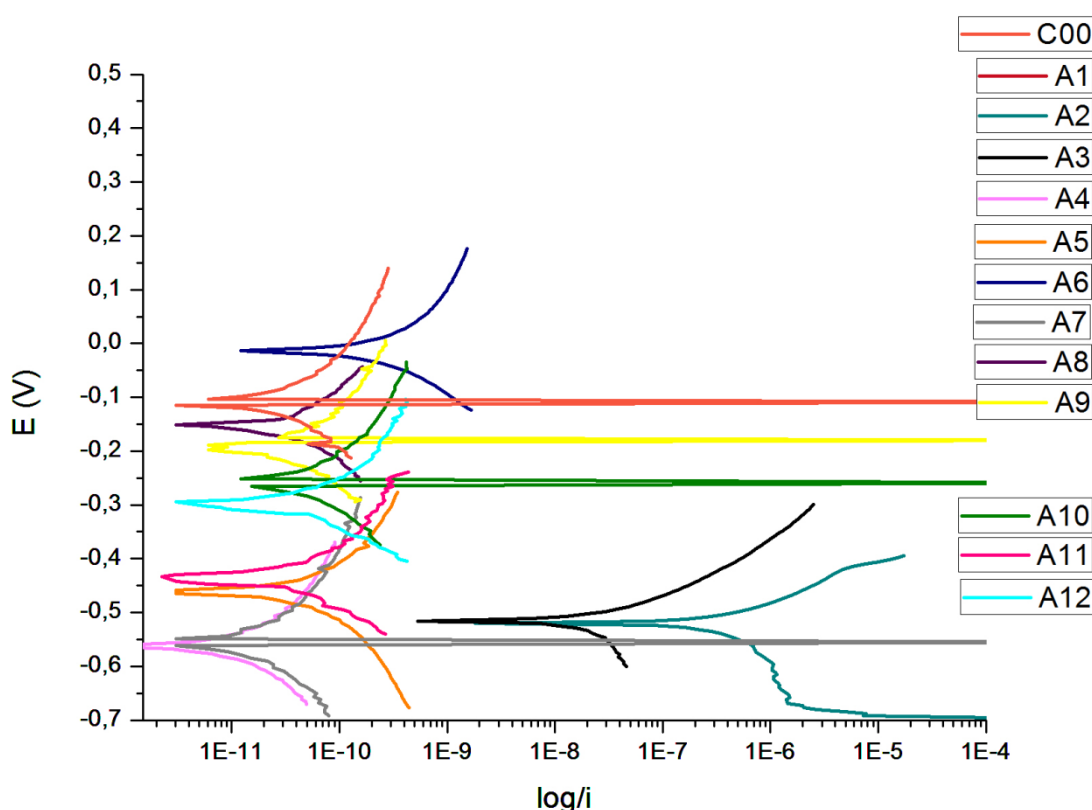
Se a maior inclinação das retas significa uma menor resistência à polarização (R_p), pode-se dizer que a amostra A07 é mais eficiente na proteção do substrato metálico, uma vez que sua inclinação é maior que as demais retas.

Possivelmente este resultado deve ter ocorrido pela reação do filme com a solução eletrolítica, gerando a proteção antes que esta chegasse a atacar o substrato.

Para a determinação da macropolarização foi aplicada uma tensão compreendida entre ± 100 e ± 150 mV.

Os resultados estão representados na figura 10. Comparando-se os filmes contendo o aditivo de benzoato de sódio com o filme que só apresentava o esmalte sintético.

Figura 10: Macropolarizações nas diferentes concentrações de A comparadas com o esmalte sintético sem aditivo.



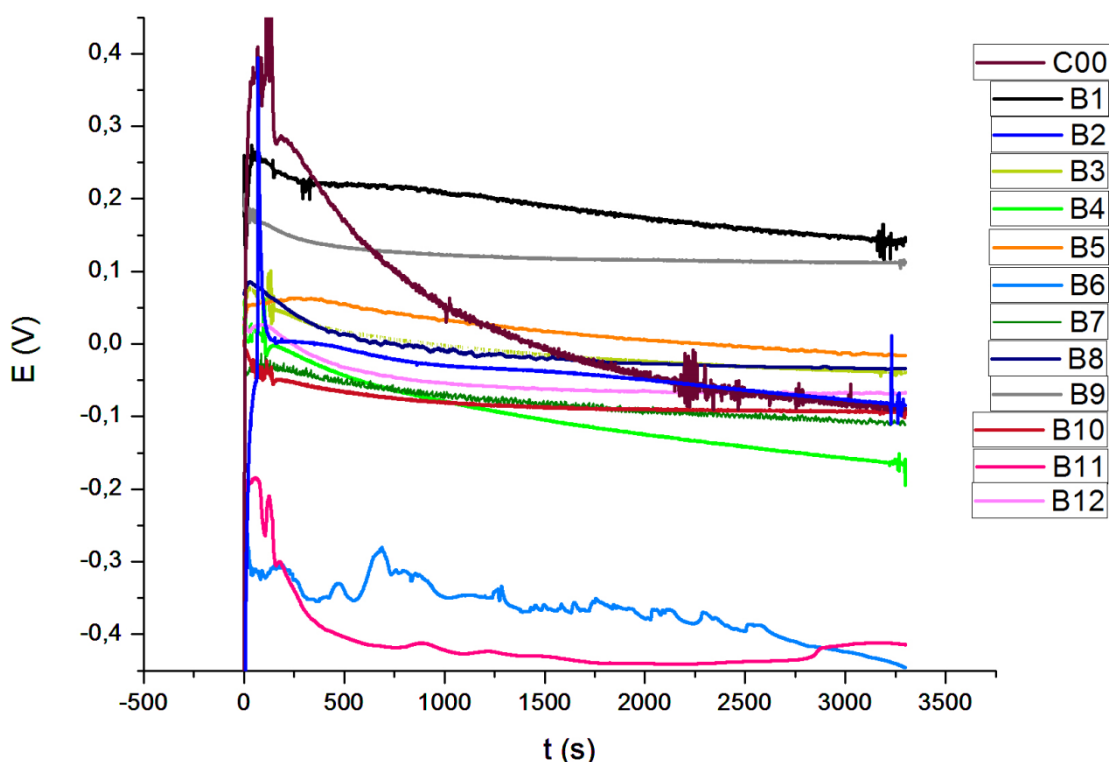
Fonte: a autora.

Conforme observa-se na figura 10, as curvas das macropolarizações dos sistemas A02 e A03 tiveram um deslocamento maior com aumento da corrente elétrica, mostrando que com estas concentrações de aditivos a proteção é tão eficaz, quando comparado aos demais sistemas que se obtiveram curvas com fases estáveis do filme conferindo maior proteção ao metal.

Os mesmos ensaios de caracterização foram realizados para os sistemas que continham o nitrito de sódio, aqui denominados de amostras B. Desta forma, também foi possível determinar o potencial de corrosão dos sistemas. Na figura 11,

observa-se que a amostra C00, que possui apenas esmalte sintético, tem um potencial elevado no início, mas, com o tempo de ensaio, a proteção perde força devido a permeabilidade da solução, onde as moléculas de água consegue penetrar e fazer ligações com as moléculas da resina usada como base.

Figura 11: E_{corr} nas diferentes concentrações de B comparadas com a resina C00.



Fonte: a autora.

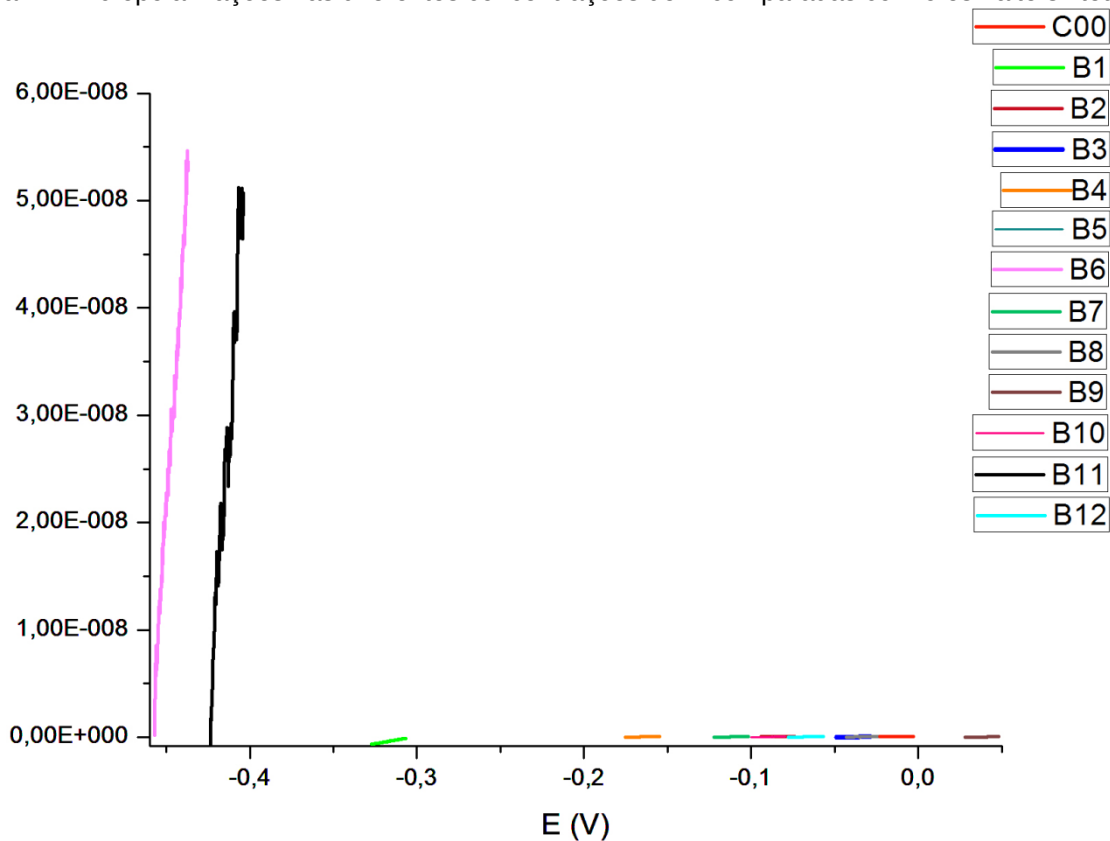
Na figura 11, verifica-se que em relação ao filme que continha somente resina, foi possível comprovar que o uso dos aditivos retardou a permeabilidade, resultando em maior tempo de proteção ao substrato metálico.

Já as amostras B01 e B09, verificou-se um E_{corr} mais elevado que as demais amostras e, dentre essas duas, a amostra B09 foi a que apresentou uma maior linearidade, indicando que este sistema resulta em maior equilíbrio na superfície do filme protegendo por tempo mais prolongado o substrato metálico.

Definido os potenciais eletrônicos, fez-se as variações conforme a norma ASTM G59-97, onde para a micropolarização foi usado ± 10 mV de variação em torno do potencial e para a macropolarização foi usado ± 150 mV de variação. Os

resultados foram obtidos graficamente, e estes estão representados nas figuras 12 e 13.

Figura 12: Micropolarizações nas diferentes concentrações de B comparadas com o esmalte sintético

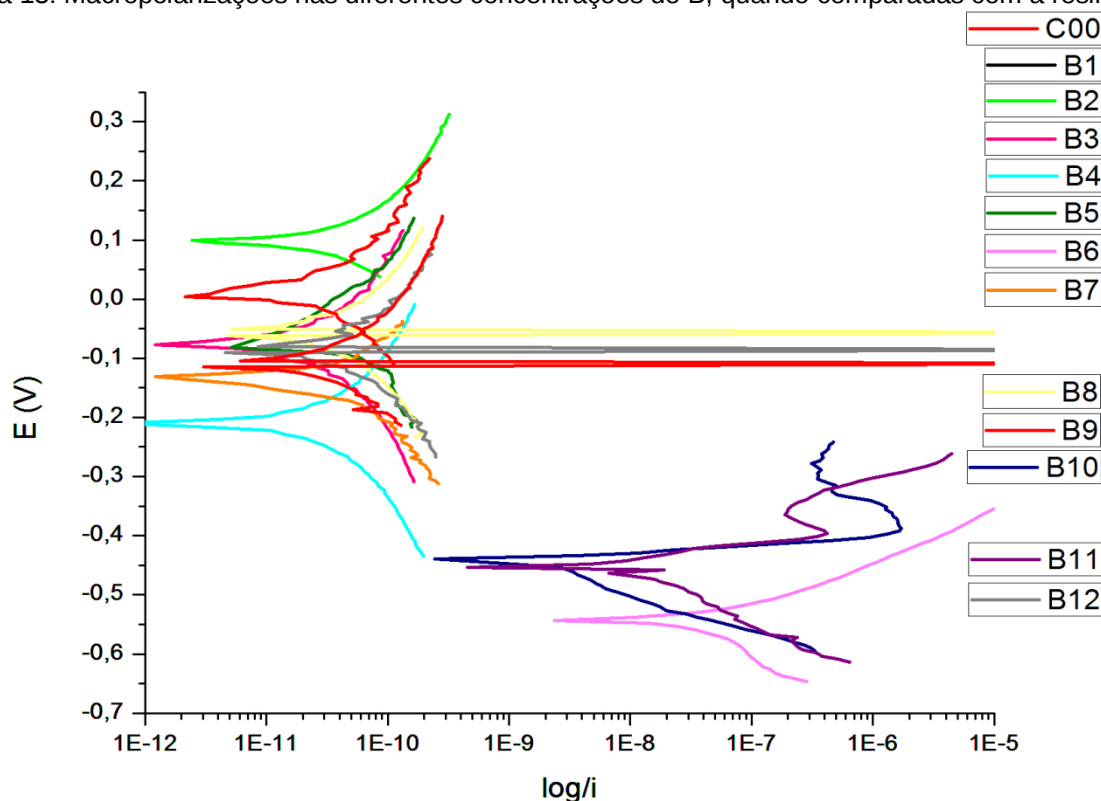


Fonte: a autora.

Pode-se observar na figura 12, que as maiores variações de corrente elétrica ocorreram nas amostras B10 e B11, e que as demais apresentaram maiores variações nos potenciais de corrosão, se destacam a amostra B09 que permaneceu com um E_{corr} mais positivo, consequentemente uma maior eficiência como protetor anticorrosivo.

A seguir, estão representadas na figura 13 as curvas de macropolarizações a partir do potencial aplicado, em Volts, versus o log da corrente.

Figura 13: Macropolarizações nas diferentes concentrações de B, quando comparadas com a resina.



Fonte: a autora.

Nas curvas de macropolarizações observadas na figura 13, as amostras B06, B10 e B11 apresentaram valores mais altos, demonstrando que as reações catódicas e anódicas que ocorrem na superfície do filme ocorreram mais intensamente e que o equilíbrio demora mais para ser atingido.

A amostra B09 mais uma vez demonstrou seu equilíbrio ao ter uma corrente aplicada, pois, apresentou equilíbrio no potencial de corrosão, atingido em 0,0 V e log da corrente na casa de 10^{-12} indicando um baixo potencial de corrosão, o que faz com que sua proteção seja eficaz.

Após determinação da taxa de corrosão e análise dos resultados alguns dos melhores valores encontrados foram separados, e deixados em solução salina por sete dias e refeito a medida potenciométrica.

A tabela 4 relaciona os valores de taxa de corrosão obtidos após sete dias de imersão dos corpos de prova em solução salina.

Tabela 4 Taxa de corrosão após sete dias de imersão dos corpos de prova em solução salina.

AMOSTRA	Concentração de aditivo (%)	TAXA DE CORROSÃO (mm/a)	TAXA DE CORROSÃO 7dias(mm/a)
C00	0	2,1693E-04	2,0880E-04
A04	0,2	3,0335E-04	4,5487E-04
A07	0,5	5,3838E-03	2,6248E-03
B04	0,2	6,8969E-03	1,4111E-01
B09	0,7	2,8252E-04	2,4509E-04

Fonte: a autora.

Comparando-se as taxas de corrosão dos sistemas em estudo com e sem o banho de sete dias dos corpos de prova em solução salina, verifica-se na tabela 4 que a taxa de corrosão do B04 foi a que mais reduziu o resultado do ensaio. O sistema A04 apresentou uma pequena elevação no resultado, enquanto que, B09 e A07 e o substrato que continha somente o esmalte sintético (C00) apresentaram um pequeno decréscimo na taxa de corrosão, indicando que a proteção permanecia.

Das amostras selecionadas, o sistema que continha o benzoato de sódio não sofreu tanta alteração aos resultados de taxa de corrosão quando os corpos de prova ficaram imersos em solução salina quanto as amostras que continham nitrito de sódio.

A partir destes resultados, fez-se nova seleção de concentrações procurando combinar as melhores concentrações de benzoato e nitrito de sódio em composição na resina para avaliar a eficiência dos dois aditivos na mesma composição. As concentrações dos dois sais de sódio não ultrapassaram o limite de 1 % de aditivo na solução, exceto na amostra A07+B10 usada para comparar se ocorre alguma mudança ultrapassando o limite de 1 %.

As taxas de corrosão para estas combinações são apresentadas na tabela 5.

Das combinações nas concentrações de aditivos as composições que apresentaram melhor resultado para testes de taxa de corrosão foram as A01+B03 e A02+B02 (tabela 5).

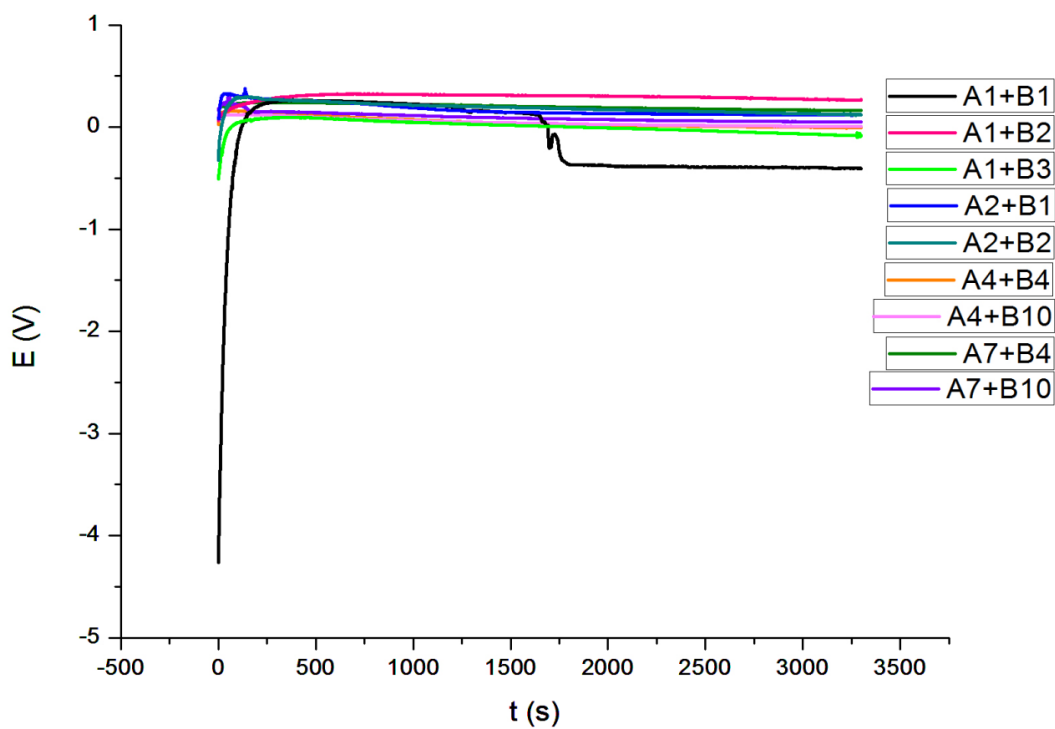
Tabela 5: Taxas de corrosão das combinações de A e B

AMOSTRAS	Concentração de aditivos (%)	TAXA DE CORROSÃO (mm/a)
Aço 1006	0	2,1759E+00
C00	0	2,1693E-04
A01+B01	0,01+0,01	9,1202E-04
A01+B03	0,01+0,1	5,1215E-05
A02+B02	0,05+0,05	7,8015E-05
A02+B01	0,05+0,01	1,0091E-04
A01+B02	0,01+0,05	1,3122E-04
A04+B04	0,2+0,2	4,7096E-04
A04+B10	0,2+0,8	3,8766E-04
A07+B04	0,5+0,2	6,4189E-04
A07+B10	0,5+0,8	3,3895E-04

Fonte: a autora

A figura 14 apresenta as diferentes curvas do potencial de corrosão e das micros e macros polarizações para as combinações de concentração da tabela 5.

Figura 14: Potenciais de corrosão das composições de combinações de A e B



Fonte: a autora.

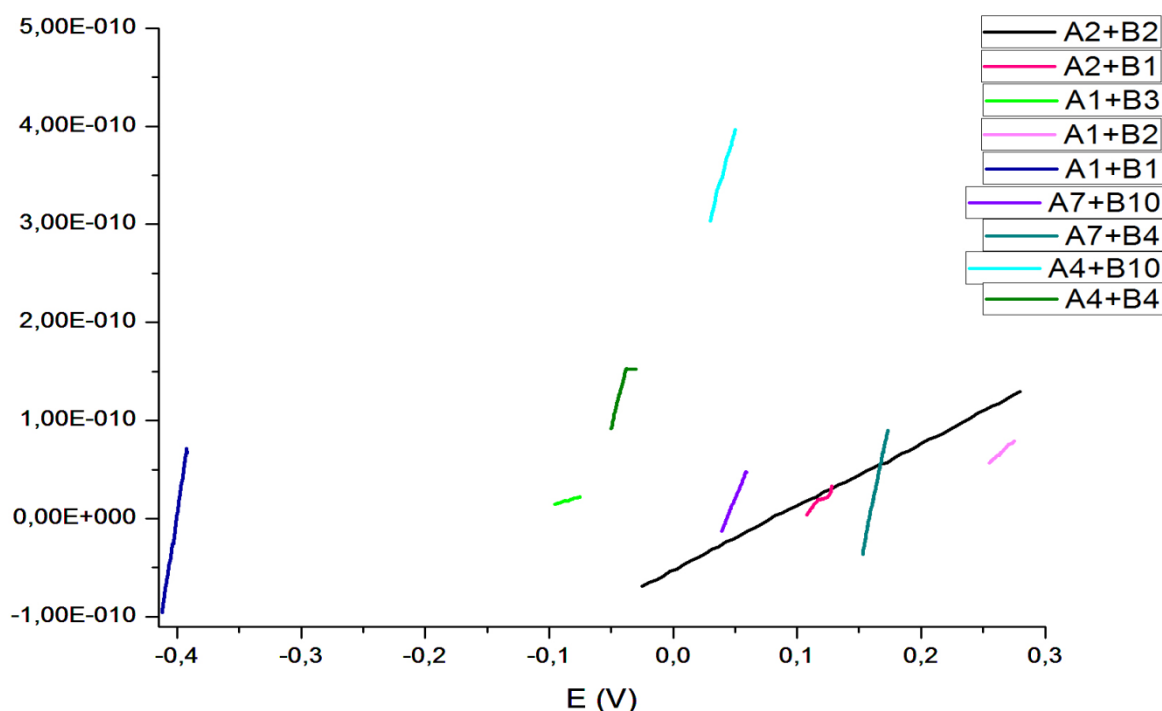
As curvas dos potenciais de corrosão de quase todas as amostras foram bastante semelhantes (figura 14).

A curva de maior variação em relação as demais foi a da amostra A1+B1, sendo que os dois aditivos estavam na concentração de 0,01 % em massa e, estas concentrações, não foi suficiente para melhorar a proteção contra corrosão.

Já as amostras A1+B2 e A1+B3 apresentaram potenciais de corrosão em curvas lineares, o que representa a eficácia da proteção uma vez que o equilíbrio foi atingido e o filme resistiu ao ataque químico da solução salina.

Da mesma forma que os outros ensaios já apresentados neste trabalho, após determinado o E_{corr} , fez-se uma micropolarização com variação de ± 10 mV em torno do potencial, e uma macropolarização com variação de ± 150 mV e as curvas estão plotadas no gráfico das figuras 15 e 16.

Figura 15: Curvas das micropolarizações das composições das combinações de A e de B.

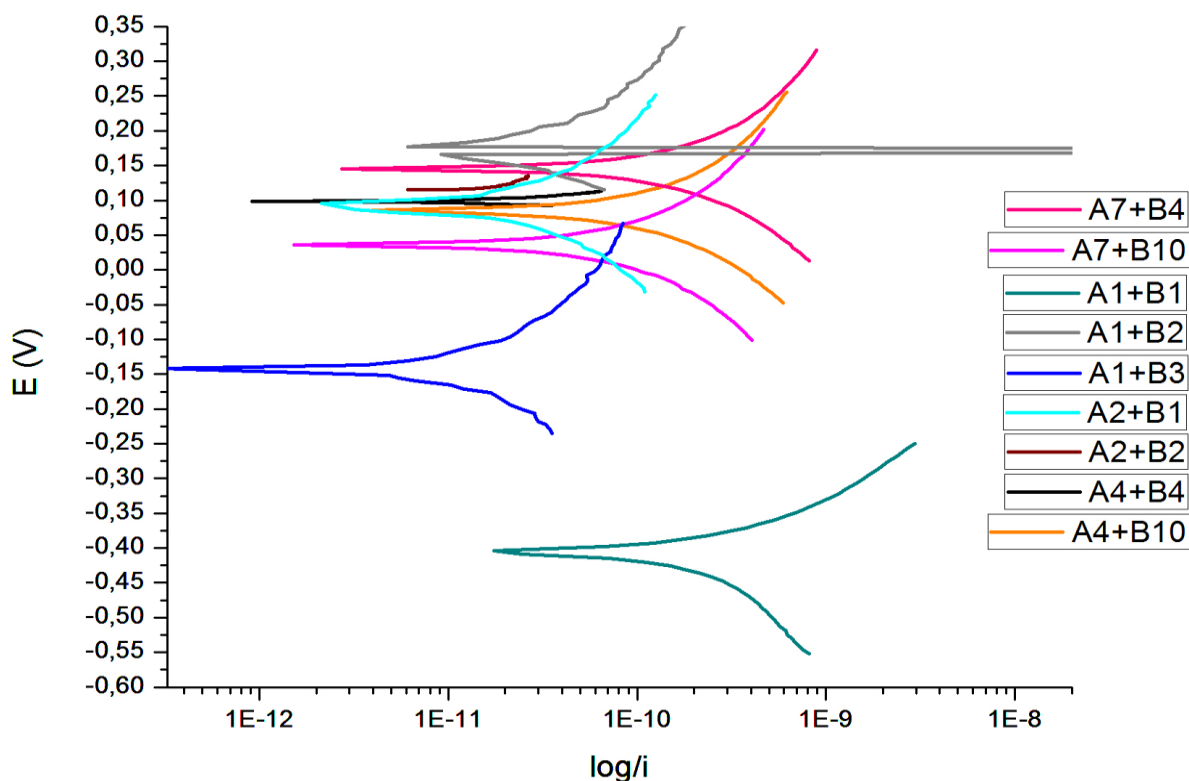


Fonte: a autora.

As retas das amostras A1+B1 e A2+B2 apresentaram maiores variações tanto na corrente aplicada quanto no potencial de corrosão, ao contrário das amostras A1+B2 e A1+B3 que apresentaram as menores variações, conferindo as melhores propriedades contra a corrosão.

O gráfico da macropolarização foi definido quando aplicada a faixa de potencial acima de 0,0 mV e na escala de corrente logarítmica compreendida entre 10^{-9} e 10^{-11} e está representada na figura 16.

Figura 16: Resultados das macropolarizações das composições de combinações de A e de B



Fonte: a autora.

Na figura 16, a composição de A1+B1 que já havia apresentado um valor mais baixo para E_{corr} teve como resultado um valor mais elevado para o logaritmo da corrente, confirmando que sua eficiência na proteção contra a corrosão é inferior as demais combinações.

A amostra de composição que continha os aditivos na combinação A1+B3 com um potencial de corrosão de $-0,15$ V apresentou um menor valor ao logaritmo da corrente, conferindo a esta composição uma melhor proteção inibidora de corrosão.

5.2 ENSAIO POTENCIOMÉTRICO EM TRIPLICATA DAS MELHORES AMOSTRAS

Após analisar os aditivos separadamente, nas mesmas condições de temperatura, tempo e de preparo de solução, escolheu-se as melhores amostras em função dos resultados e, realizou-se novamente o teste potenciométrico em triplicata, ou seja, cada amostra foi aplicada em três eletrodos diferentes.

Na tabela 6 estão apresentados os resultados das taxas de corrosão obtidos para as triplicatas.

Tabela 6: Resultado das taxas de corrosão das medidas do primeiro ensaio potenciométrico das amostras em triplicatas.

Eletrodo	Amostra	Concentração de aditivos(%)	Taxa de corrosão(mm/a)
	Aço 1006	0	2,1759E+00
1	C00	0	4,9129E-05
2	C00	0	3,3903E-05
3	C00	0	6,0839E-05
4	A07	0,5	1,4152E-04
5	A07	0,5	1,8233E-04
6	A07	0,5	9,5974E-05
7	B02	0,05	5,7997E-05
8	B02	0,05	1,2165E-04
9	B02	0,05	8,6160E-05
10	B09	0,7	2,7963E-04
11	B09	0,7	1,4418E-04
12	B09	0,7	2,4242E-04
13	A01+B03	0,01+0,1	2,3265E-04
14	A01+B03	0,01+0,1	1,5654E-04
15	A01+B03	0,01+0,1	1,1112E-04

Fonte: a autora.

De acordo com os resultados da tabela 6, pode ser observado que apenas o uso do esmalte sintético protege o substrato metálico e que não há necessidade de utilização de aditivos.

Todavia, para comprovar o contrário o desenvolvimento experimental deste trabalho seguiu de ensaios semanais até completar 37 dias, seguido de imersão em

solução salina e, ao completar 65 dias outra medida foi feita. Os resultados estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Taxa de corrosão das triplicatas coletadas em diferentes tempos.

Eletrodo	AMOSTRA	Concentração	TAXA DE CORROSÃO (mm/a)					
		de aditivos(%)	7 dias	14 dias	21 dias	30 dias	37 dias	65 dias
1	C00	0	4,7294E-05	1,0618E-03	6,4423E-05	6,7751E-05	8,4187E-04	1,1717E-03
2	C00	0	2,5699E-04	2,5971E-04	4,4327E-04	4,1044E-04	4,3204E-04	5,5383E-04
3	C00	0	1,0667E-02	4,6690E-03	5,4588E-03	3,7764E-03	3,1888E-04	5,7960E-04
4	A07	0,5	1,2839E-04	1,2969E-04	1,8686E-04	2,1469E-04	2,0329E-05	3,4271E-04
5	A07	0,5	7,7891E-04	6,3868E-04	9,8490E-04	1,0148E-04	8,8004E-04	1,1807E-03
6	A07	0,5	6,9550E-04	1,2040E-03	1,0573E-02	3,0828E-02	2,6062E-02	3,2565E-02
7	B02	0,05	4,7727E-04	7,8192E-04	1,3275E-03	2,1754E-03	2,9526E-04	9,5160E-03
8	B02	0,05	1,1876E-03	1,8583E-03	3,0849E-03	5,3850E-03	7,1801E-03	1,9150E-02
9	B02	0,05	3,6711E-04	4,8820E-04	7,1244E-04	9,3483E-04	9,8032E-04	3,2580E-03
10	B09	0,7	3,3634E-04	3,4068E-04	4,3922E-04	5,8121E-04	4,8703E-04	1,0012E-04
11	B09	0,7	1,9565E-04	2,1048E-04	3,2628E-04	4,7806E-04	4,7512E-04	1,1428E-03
12	B09	0,7	2,8351E-04	2,7125E-04	3,7130E-04	4,4156E-04	3,7258E-04	6,2157E-04
13	A01+B03	0,01+0,1	4,4472E-04	4,8377E-04	6,6151E-04	7,6139E-04	7,2981E-04	2,1549E-03
14	A01+B03	0,01+0,1	3,5249E-02	5,3078E-01	1,5718E-01	3,8410E-01	3,4256E-01	X
15	A01+B03	0,01+0,1	8,8885E-04	2,1224E-03	1,6345E-03	2,1482E-03	2,2251E-03	5,1502E-03

Fonte: a autora.

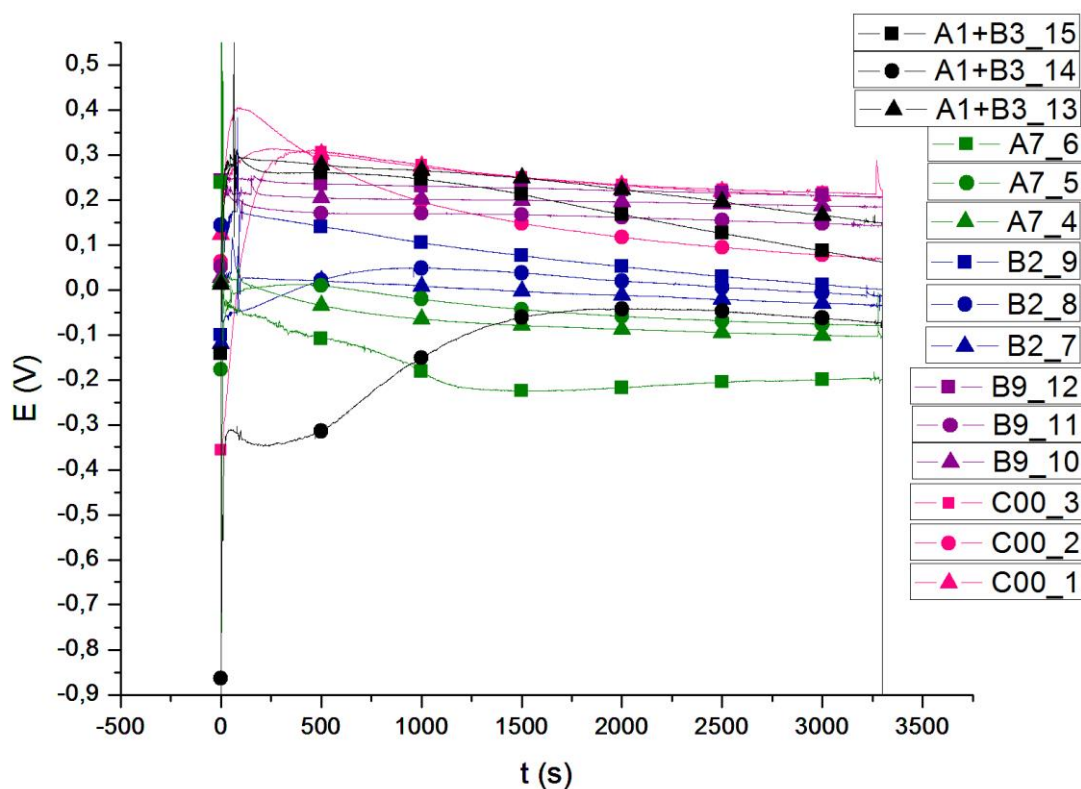
De acordo com os resultados apresentados na tabela 7, o esmalte sintético, por si só, é efetivo na proteção contra a corrosão. Com o esmalte sintético sem aditivo, foi obtido melhores resultados nos primeiros testes, onde as taxas de corrosão se mostraram melhores até mesmo que as amostras com aditivos, mas, com o decorrer das semanas foi observado que a estabilidade da camada protetiva em comparação as amostras com aditivos adicionados apresentou pior resultado.

Assim, optou-se em adotar a taxa de corrosão para avaliar a eficiência dos protetivos, uma vez que, após análise dos potenciais de corrosão, ficou difícil classificar os melhores resultados.

O comportamento dos potenciais de corrosão das amostras em triplicata no primeiro teste pode ser observado na figura 17.

No gráfico da figura 17, referente a E_{corr} , é possível verificar que as amostras B02 e B09 obtiveram os melhores resultados, pois as triplicatas não apresentaram variações significativas entre os três eletrodos testados e ainda apresentaram E_{corr} acima de 0,0 mV o que confirma a eficiência da proteção contra a corrosão.

Figura 17: Comportamento dos potenciais de corrosão das medidas do primeiro ensaio potenciométrico das amostras em triplicata.

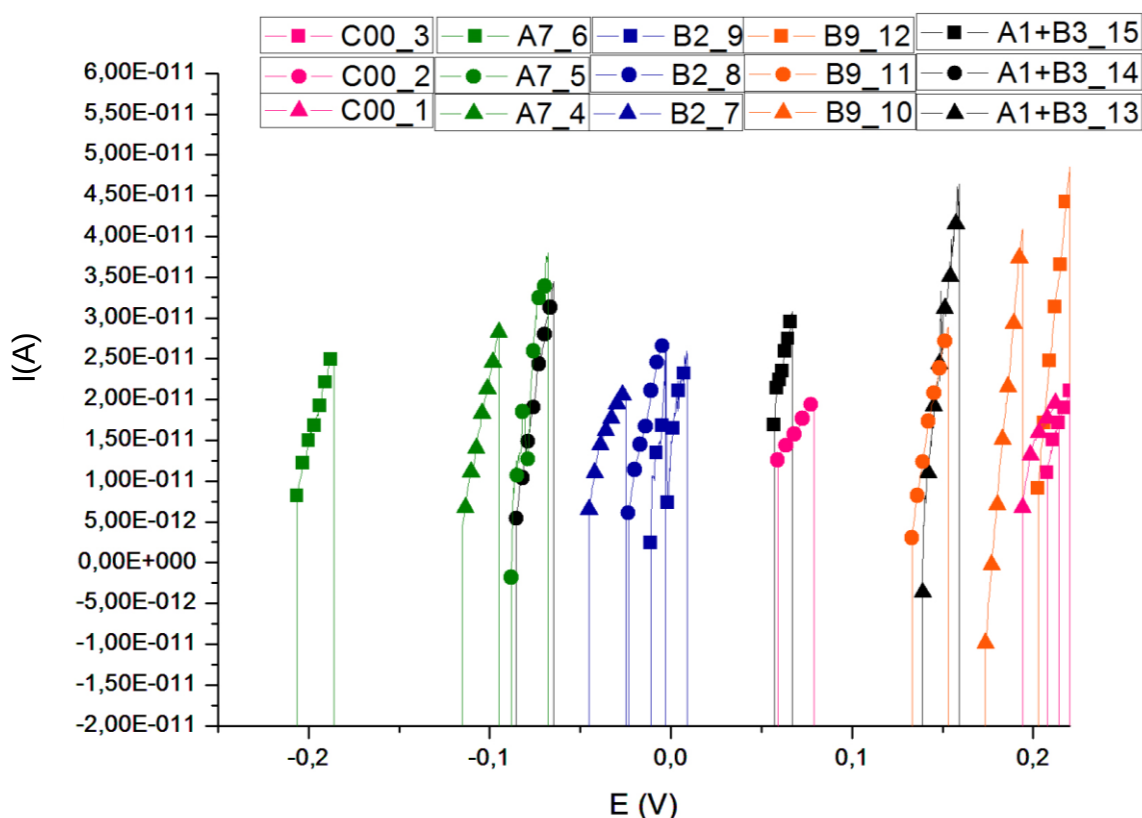


Fonte: a autora.

Neste caso, após obter os resultados dos potenciais de corrosão foi possível determinar a resistência de polarização (R_p) e as constantes de Tafel β_a e β_c a partir das curvas de micropolarização e macropolarização, seguindo a norma ASTM onde a variação para a micropolarização que foi de ± 10 mV e para macropolarização e de ± 150 mV.

A figura 18 esquematiza as curvas obtidas pela micropolarização das amostras em triplicata.

Figura 18: Comparação das medidas das Micropolarizações do primeiro ensaio potenciométrico das amostras em triplicata



Fonte: a autora.

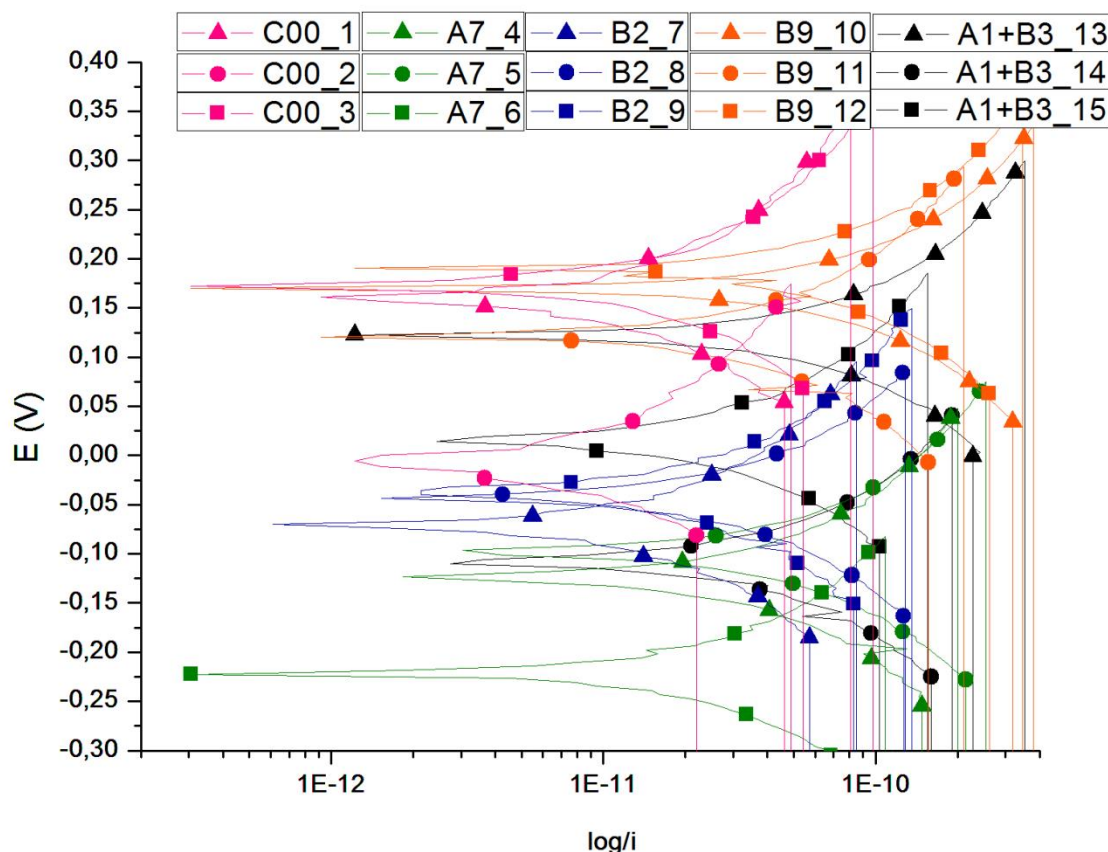
As micropolarizações comprovam que as amostras B02 e B09 apresentaram as curvas com menor variação na corrente aplicada.

A figura 19 esquematiza as curvas obtidas pela macropolarização das amostras em triplicata.

Nas curvas da macropolarização foi comprovado que as amostras contendo nitrito de sódio, amostras B, confirmam a regularidade do filme protetor, pois apresentam curvas semelhantes e com mínima variação no potencial. Isso é observado nas curvas das amostras B09 e B02, onde os potenciais de corrosão dos três eletrodos com a mesma amostra se comportaram semelhantes, em um intervalo pouco variante.

Na escala logaritma da corrente, apesar da amostra B09 apresentar um valor aproximado de 10^{-10} a resistência à corrosão continuou alta, conferindo um valor superior ao metal sem proteção. Mesmo efeito ocorreu com a amostra B02 que apresentaram um E_{corr} inferior a 0,0 mV, mas, com regularidade nos três eletrodos testados.

Figura 19: Comparação das medidas das macropolarizações do primeiro ensaio potenciométrico das amostras em triplicatas



Fonte: a autora.

Isto demonstra que o uso do nitrito de sódio é mais eficiente do que o seu uso combinado com o benzoato de sódio. As amostras contendo benzoato não apresentaram resultados tão satisfatórios quanto ao esperado porque este aditivo é bastante solúvel em água, o que deve facilitar a penetração da solução eletrolítica no filme e atingindo o metal mais rapidamente formando a corrosão.

Após a realização dos testes potenciométricos, cada amostra foi acoplada em um recipiente fechado contendo solução salina, a mesma utilizada para os testes, como na figura 20. Desta forma foi possível testar o tempo de duração do filme quando atacado por uma solução salina. As medidas foram feitas semanalmente até 37 dias e mais um ensaio foi realizado após 65 dias de imersão.

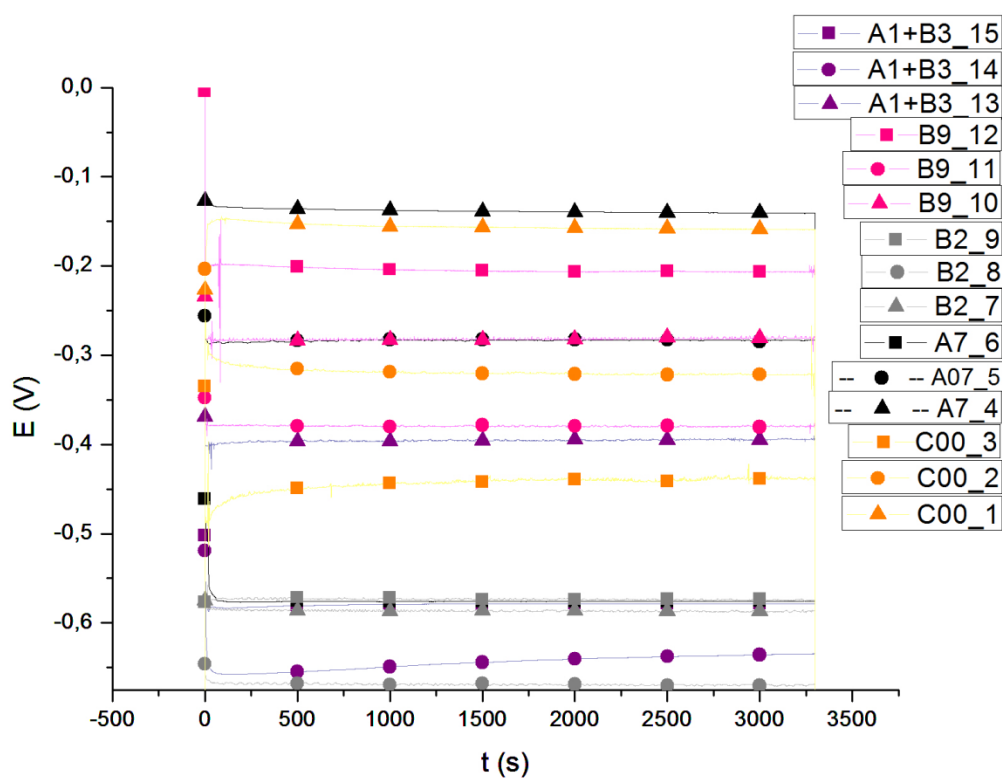
Figura 20: Imagem da imersão dos corpos de prova contendo solução salina.



Fonte: a autora.

A seguir é apresentado o gráfico que apresenta os valores de E_{corr} após 65 dias de imersão (figura 21).

Figura 21: Comportamento dos potenciais de corrosão das amostras em triplicata após 65 dias de imersão em solução salina.



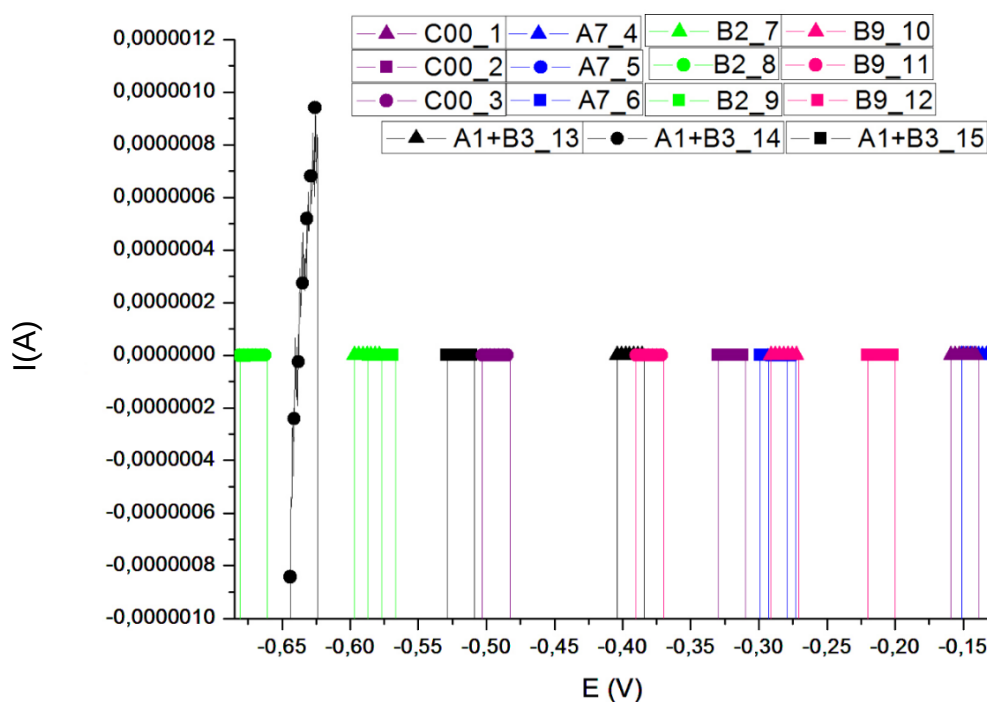
Fonte: a autora.

No gráfico da figura 21 percebe-se que o potencial de corrosão das amostras contendo apenas esmalte sintético (C00) apresentaram uma variação bem

significativa entre -0,1 V e -0,45 V, o que significa que o filme sofreu variação ao longo do tempo de exposição em solução, diferente das amostras B02 que apesar de apresentarem E_{corr} entre -0,55 V e -0,65 V mantiveram a proteção mais constante com o passar do tempo. As amostras de B09 apresentaram uma variação entre -0,2 V e -0,4 V, porém, o potencial manteve constante em relação às demais e a proteção permaneceu por um maior período de tempo. Já as amostras A07 e A01+B03 foram menos efetivas aos ensaios de potencial de corrosão, devido às triplicatas de cada amostra apresentarem um potencial diferente e com grande variação nos resultados.

A figura 22 ilustra os resultados da micropolarização das amostras em triplicata após 65 dias de imersão em solução salina.

Figura 22: Gráfico da micropolarização das amostras em triplicata após 65 dias de imersão em solução salina.

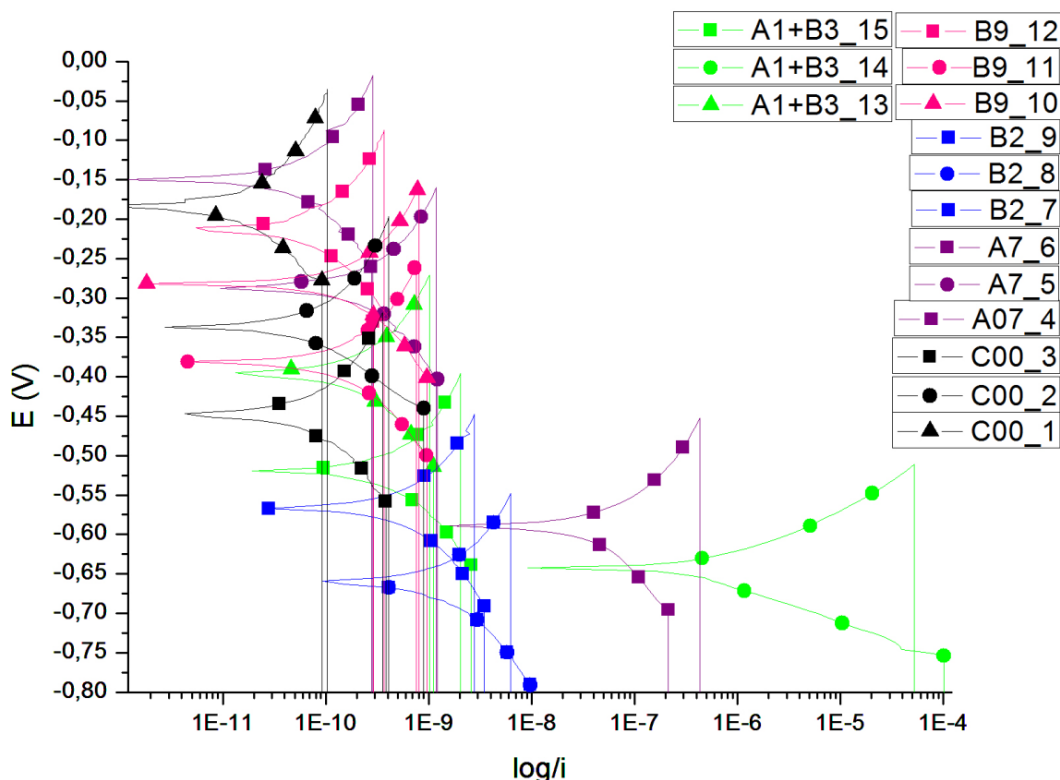


Fonte: a autora.

As curvas de micropolarização, onde foi aplicada uma variação de ± 10 mV, comprovam a diferença nos potenciais das amostras C00, A07 e A1+B3 com maior intensidade que as amostras B2 e B9, o que indica que o nitrito de sódio retarda o efeito de corrosão, mesmo quando aplicados os potenciais de corrosão para a faixa de -0,55 V e -0,30 V, o efeito de proteção continua atuando.

A macropolarização das amostras em triplicata após 65 dias de imersão em solução salina está apresentada na figura 23.

Figura 23: Macropolarização das amostras ao final de 65 dias de imersão em solução salina.



Fonte: a autora.

Nas curvas de macropolarização, onde a variação seguiu a norma ASTM novamente variando em ± 150 mV, pode-se observar a mesma tendência que nos gráficos do E_{corr} e da micropolarização. Os melhores resultados são das amostras B02 e B09 as quais apresentaram resultados semelhantes para os três eletrodos de teste, ou seja, apresentaram potenciais de corrosão numa faixa pequena de variação comprovando o bom comportamento do filme protetor. Foi observado que as amostras A07 e A01+B03 são as que mais diferenciaram nos resultados destacando que na amostra A01+B03 uma das curvas apresentou escala logaritma da corrente que variaram de 10^{-4} até 10^{-9} .

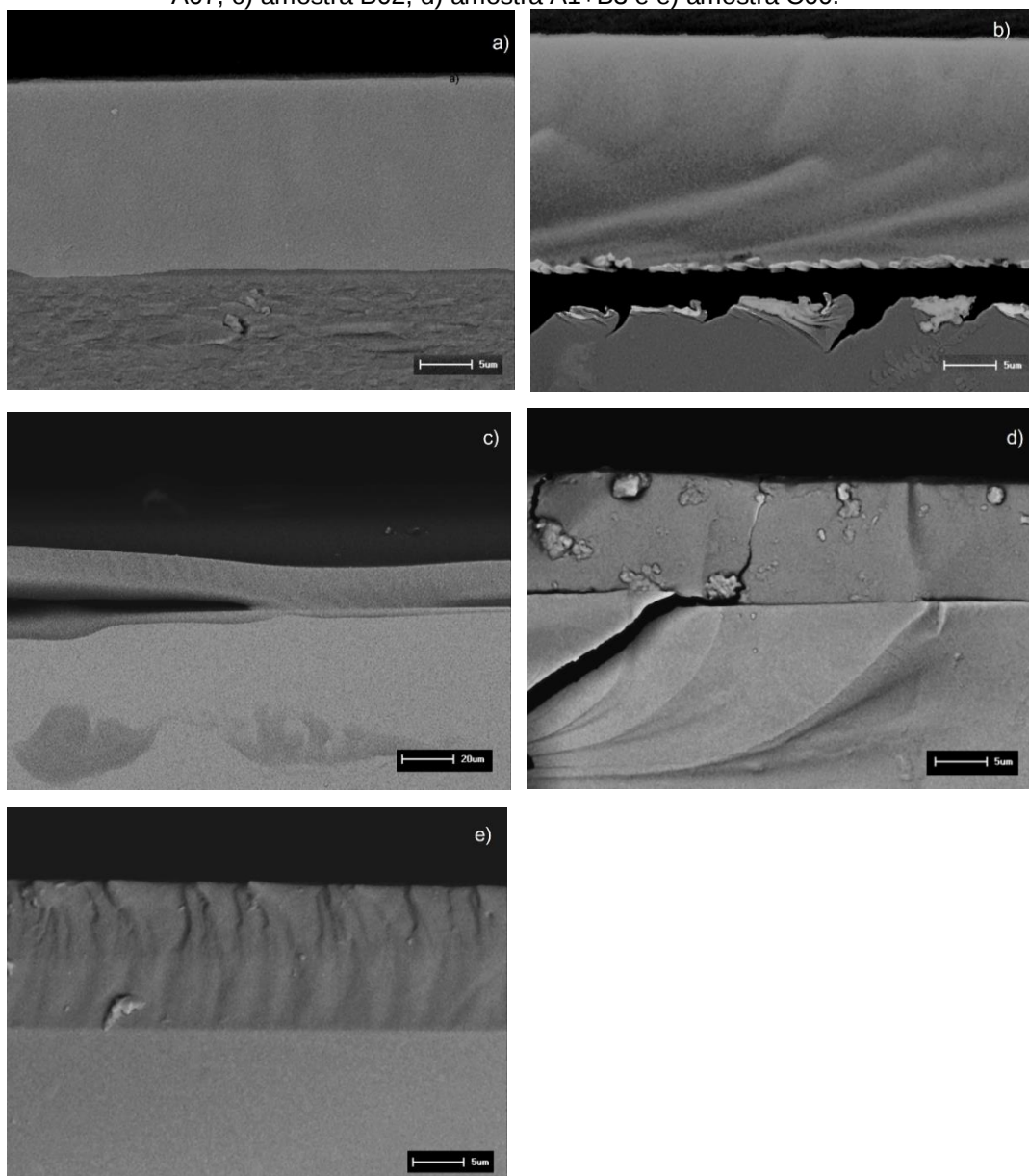
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POR MEV

Após a análise em triplicata e imersão em solução salina pode-se dizer que a amostra B09 apresentou melhor resultado em relação ao tempo de exposição e linearidade das taxas de corrosão das demais amostras.

Uma análise de caracterização morfológica realizada para os filmes foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As imagens dos cortes transversais dos filmes estão ilustradas na figura 24.

Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para filmes protetivos contra corrosão sobre um substrato, sendo representado para as amostras: a) amostra B09, b) amostra A07, c) amostra B02, d) amostra A1+B3 e e) amostra C00.

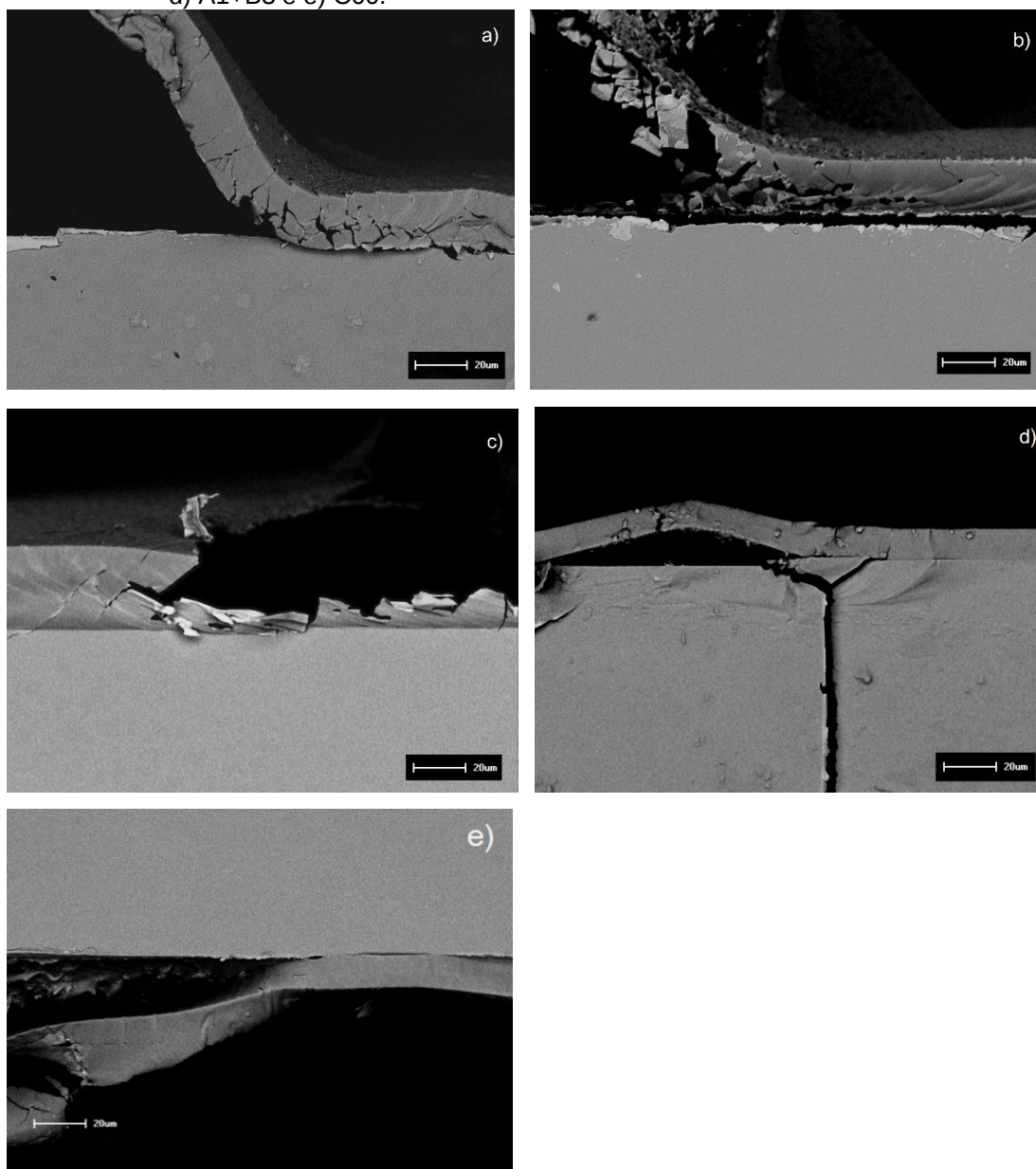


Fonte: a autora.

A análise por MEV permitiu observar imagens da espessura do protetivo depositado sobre o substrato. Estas micrografias indicam uma espessura média de 13 μm com uma deposição bastante regular na maioria dos casos. Nas imagens foi possível observar como os aditivos se comportam quando incorporados no esmalte sintético, principalmente na imagem d onde há a mistura dos dois aditivos, foi observado grãos que não se solublizaram, confirmando que a mistura não favorece a proteção do substrato metálico.

As micrografias da figura 25 foram obtidas a partir do descolamento do filme da superfície do substrato.

Figura 25: Descolamento do filme da superfície do substrato para os sistemas a) B09, b) A07, c) B02, d) A1+B3 e e) C00.



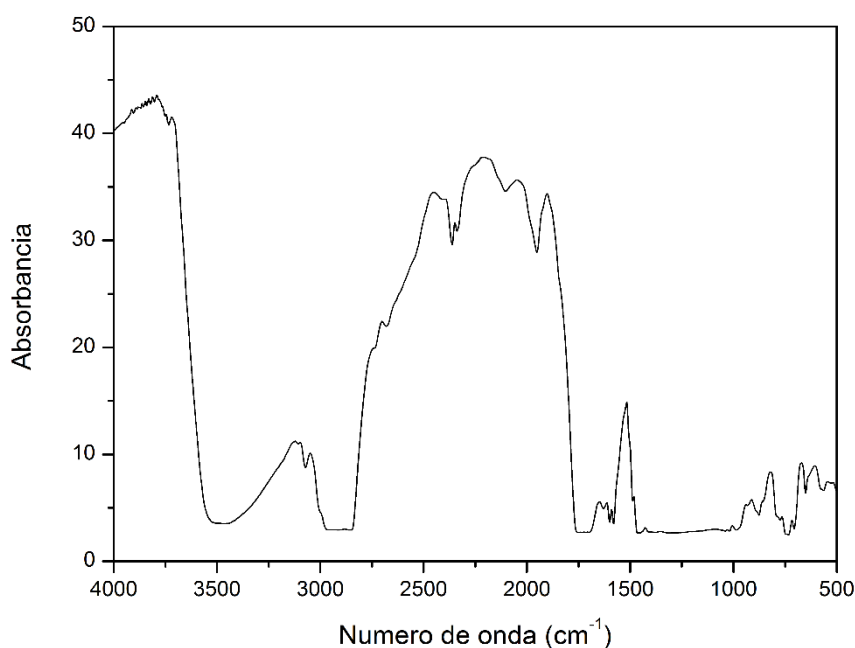
Fonte: a autora.

A partir da figura 25, pode-se verificar que os filmes podem ser depositados em diferentes espessuras, possuem grande maleabilidade na resistência a tensões mecânicas e conferem um preenchimento contínuo na interface da superfície do substrato.

Na maioria das micrografias, pode-se verificar as distintas camadas de filme protetivo e substrato. Foi observado também a boa aderência do filme no substrato, que para essa caracterização foi usado lamínulas de vidro para facilitar a observação do filme em estudo.

Outra caracterização que foi realizada no filme protetivo que apresentou os melhores resultados, B09, foi através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. A figura 26 representa o espectro do IR da amostra B09.

Figura 26: Espectrometria na região do IR da amostra B09.



Fonte: a autora.

Tabela 8: Picos de maior intensidade observados no espectro da região do IR

Picos de maior intensidade	Correspondente
3500 cm ⁻¹	Ligação de OH
2900 cm ⁻¹	Ligação C-H
2400 cm ⁻¹	Ligação C≡C–
1750 cm ⁻¹	Ligação C=O
1600 cm ⁻¹	Ligação C=C
1500 cm ⁻¹	Ligação NO ²⁻
750 cm ⁻¹	Ligação C-H

Fonte: a autora [54].

Alguns dos picos de maior intensidade puderam ser identificados como o pico em 3500 cm⁻¹ característico de uma ligação de OH, proveniente da água do ambiente ou da solução onde foi feito o teste que pode ter penetrado no filme mesmo em pequena quantidade. A banda em 2900 cm⁻¹ bem intensa é característica de uma ligação C-H proveniente de alcanos, a banda em 2400 cm⁻¹ é característica de alcinos C≡C–, a banda em 1750 cm⁻¹ é característica de um estiramento da carbonila C=O, em 1600 cm⁻¹ aparece a banda característica C=C do anel aromático, uma banda pouco intensa em 1500 cm⁻¹ representa a presença de NO²⁻ e outra banda mais intensa na região de 750 cm⁻¹ confirma a presença de ligações C-H [54].

Através desse trabalho foi possível comprovar a eficiência para o uso dos aditivos benzoato de sódio e nitrito de sódio, ainda que o nitrito tenha se destacado mais. Foi analisado também que a combinação dos dois aditivos não é eficiente como o esperado diferente do que ocorre quando há mistura dos aditivos para adição em concreto [12]. Por outro lado observou-se que a incorporação dos aditivos não altera o aspecto nem a aderência do filme sobre o substrato metálico.

6 CONCLUSÕES

A possibilidade do uso dos aditivos benzoato de sódio e nitrito de sódio foi comprovado, ou seja se mostraram eficientes na ação anticorrosiva para o aço SAE 1006 quando analisados por medidas potenciométricas. Foi possível também determinar as taxas de corrosão que mostram o aumento na proteção anticorrosiva do esmalte sintético quando os aditivos foram adicionados. Testes de imersão dos filmes em soluções salinas foram efetivos para avaliar a adesão do filme sobre o substrato metálico.

Os resultados potenciométricos mostraram que a melhor concentração foi de 0,7 % em massa para o nitrito de sódio. Mesmo esta concentração de aditivo apresentando potencial de corrosão mais baixo que algumas outras amostras, percebeu-se maior resistência à permeabilidade da solução eletrolítica, conferindo uma proteção anticorrosiva por um tempo mais prolongado. Quando a comparação foi com o filme que continha somente o esmalte sintético, o tempo de proteção quase que duplicou.

As amostras contendo benzoato de sódio também tiveram seu potencial de corrosão comprovado, protegendo o substrato contra a corrosão, mas a proteção do filme se apresentou inferior às amostras protegidas pelo nitrito de sódio que mesmo apresentando potenciais de corrosão inferiores a algumas amostras se manteve estável por mais tempo durante o teste em triplicata.

Todavia os dois aditivos estudados foram eficientes na redução da taxa da corrosão do aço 1006.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Realizar medidas potenciométricas dos melhores sistemas estudados neste trabalho em soluções diferentes das salinas.
- 2) Estudar os sistemas anticorrosivos a partir de ensaios de *salt-pray* para atender a norma ASTM B117-09.
- 3) Aplicar os sistemas anticorrosivos em outros substratos ferrosos.

8 REFERÊNCIAS

- [1] AKALEZI, C. O.; ENENEBAKU, C. K.; OGUZIE, E. E. Application of aqueous extracts of coffee senna for control of mild steel corrosion in acidic environments. **International Journal of Industrial Chemistry**, v.3, n.1, p.13, 2012.
- [2] CALLISTER, J., WILLIAN. D. . **Corrosão e Degradação dos Materiais**. LTC ed. Utah, 2008p.
- [3] BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. New York: Springer-Verlag, 2003. 315 p.
- [4] ARMELIN, E.; PLA, R.; LIESA, F.; RAMIS, X.; IRIBARREN, J. I.; ALEMÁN, C. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. **Corrosion Science**, v.50, n.3, p.721-728, 2008.
- [5] METROKE, T. L.; PARKHILL, R. L.; KNOBBE, E. T. Passivation of metal alloys using sol–gel-derived materials — a review. **Progress in Organic Coatings**, v.41, n.4, p.233-238, 2001.
- [6] VALOVA, E.; GEORGIEVA, J.; ARMYANOV, S.; AVRAMOVA, I.; DILLE, J.; KUBOVA, O.; DELPLANCKE-OGLETREE, M. P. Corrosion behavior of hybrid coatings: Electroless Ni–Cu–P and sputtered TiN. **Surface and Coatings Technology**, v.204, n.16-17, p.2775-2781, 2010.
- [7] RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. **International Journal of Corrosion**, v.2012, p.1-15, 2012.
- [8] FIALA, A.; CHIBANI, A.; DARCHEN, A.; BOULKAMH, A.; DJEBBAR, K. Investigations of the inhibition of copper corrosion in nitric acid solutions by ketene dithioacetal derivatives. **Applied Surface Science**, v.253, n.24, p.9347-9356, 2007.
- [9] BLUSTEIN, G.; RODRIGUEZ, J.; ROMANOGLI, R.; ZINOLA, C. F. Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions. **Corrosion Science**, v.47, n.2, p.369-383, 2005.
- [10] OLSSON, C. O. A.; AGARWAL, P.; FREY, M.; LANDOLT, D. An XPS study of the adsorption of organic inhibitors on mild steel surfaces. **Corrosion Science**, v.42, n.7, p.1197-1211, 2000.
- [11] TIDBLAD, J. Atmospheric corrosion of metals in 2010–2039 and 2070–2099. **Atmospheric Environment**, v.55, p.1-6, 2012.
- [12] WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v.64, n.4, p.327-338, 2009.
- [13] JIA, J.; FAN, J.; XU, B.; DONG, H. Microstructure and properties of the super-hydrophobic films fabricated on magnesium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.554, n.0, p.142-146, 2013.

- [14] WANG, H.; AKID, R.; GOBARA, M. Scratch-resistant anticorrosion sol–gel coating for the protection of AZ31 magnesium alloy via a low temperature sol–gel route. **Corrosion Science**, v.52, n.8, p.2565-2570, 2010.
- [15] POPOVIĆ, M. M.; GRGUR, B. N. Electrochemical synthesis and corrosion behavior of thin polyaniline-benzoate film on mild steel. **Synthetic Metals**, v.143, n.2, p.191-195, 2004.
- [16] HAO, Y.; LIU, F.; HAN, E.-H.; ANJUM, S.; XU, G. The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating. **Corrosion Science**, v.69, p.77-86, 2013.
- [17] KAHRAMAN, R. Inhibition of atmospheric corrosion of mild steel by sodium benzoate treatment. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.11, n.1, p.46-50, 2002/02/01 2002.
- [18] TAN, Y.; AUNG, N. N.; LIU, T. Evaluating localised corrosion intensity using the wire beam electrode. **Corrosion Science**, v.63, p.379-386, 2012.
- [19] DHOKE, S. K.; KHANNA, A. S. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of nano-alumina modified alkyd based waterborne coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.74, n.1, p.92-99, 2012.
- [20] TWITE, R. L.; BIERWAGEN, G. P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. **Progress in Organic Coatings**, v.33, n.2, p.91-100, 1998.
- [21] BLUSTEIN, G.; DI SARLI, A. R.; JAÉN, J. A.; ROMAGNOLI, R.; DEL AMO, B. Study of iron benzoate as a novel steel corrosion inhibitor pigment for protective paint films. **Corrosion Science**, v.49, n.11, p.4202-4231, 2007.
- [22] MA, S.; SONG, G.; FENG, N.; ZHAO, P. Corrosion protection of mild steel with nanofibrous polyaniline-based coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v.125, n.2, p.1601-1605, 2012.
- [23] LI, X.; DENG, S.; FU, H. Blue tetrazolium as a novel corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v.52, n.9, p.2786-2792, 2010.
- [24] KOLEVA, D. A.; BOSHKOV, N.; VAN BREUGEL, K.; DE WIT, J. H. W. Steel corrosion resistance in model solutions, containing waste materials. **Electrochimica Acta**, v.58, p.628-646, 2011.
- [25] FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia**: Edgard Blucher, 2005. 1064 p.
- [26] SCHEERDER, J.; BREUR, R.; SLAGHEK, T.; HOLTMAN, W.; VENNIK, M.; FERRARI, G. Exopolysaccharides (EPS) as anti-corrosive additives for coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.75, n.3, p.224-230, 2012.
- [27] AGARWAL, P.; LANDOLT, D. Effect of anions on the efficiency of aromatic carboxylic acid corrosion inhibitors in near neutral media: Experimental investigation and theoretical modeling. **Corrosion Science**, v.40, n.4–5, p.673-691, 1998.

- [28] FOUDA, A. S.; AL-SARAWY, A. A.; EL-KATORI, E. E. Pyrazolone derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in hydrochloric acid solution. **Desalination**, v.201, n.1-3, p.1-13, 2006.
- [29] MAINIER, F. B. S., R. R. C. M. . As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. **Engevista**, v.6, n.3, p.106-112, 2004.
- [30] BOUKLAH, M.; HAMMOUTI, B.; BENKADDOUR, M.; BENHADDA, T. Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 m H₂SO₄. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.35, n.11, p.1095-1101, 2005.
- [31] ZHANG, Z.; CHEN, S.; LI, Y.; LI, S.; WANG, L. A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films. **Corrosion Science**, v.51, n.2, p.291-300, 2009.
- [32] ZHONG, Q.; ROHWERDER, M.; ZHANG, Z. Study of lubricants and their effect on the anti-corrosion performance as temporarily protective oil coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.185, n.2-3, p.234-239, 2004.
- [33] SOLTIS, J.; LICHTI, K. A. Galvanic corrosion of carbon steel coupled to antimony. **Corrosion Science**, v.68, n.0, p.162-167, 2013.
- [34] BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. M.; SOLTANI, N.; SALAVATI-NIASARI, M. The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v.51, n.5, p.1073-1082, 2009.
- [35] TANG, Y.; ZHANG, G.; ZUO, Y. The inhibition effects of several inhibitors on rebar in acidified concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, v.28, n.1, p.327-332, 2012.
- [36] GARCÉS, P.; SAURA, P.; ZORNOZA, E.; ANDRADE, C. Influence of pH on the nitrite corrosion inhibition of reinforcing steel in simulated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v.53, n.12, p.3991-4000, 2011.
- [37] STAROVOITOVA, E. V.; GEDVILLO, I. A.; ZHMAKINA, A. S.; ANDREEV, N. N. Nitrite-benzoate inhibitors for protection against corrosion of steel reinforcement in concrete. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v.46, n.7, p.793-796, 2010/12/01 2010.
- [38] BLUSTEIN, G.; ROMAGNOLI, R.; JAÉN, J. A.; DI SARLI, A. R.; DEL AMO, B. Zinc basic benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.290, n.1-3, p.7-18, 2006.
- [39] HUANG, T.-C.; SU, Y.-A.; YEH, T.-C.; HUANG, H.-Y.; WU, C.-P.; HUANG, K.-Y.; CHOU, Y.-C.; YEH, J.-M.; WEI, Y. Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive epoxy-SiO₂ hybrid nanocomposite materials. **Electrochimica Acta**, v.56, n.17, p.6142-6149, 2011.
- [40] SANTANA, J. J.; GONZÁLEZ-GUZMÁN, J.; FERNÁNDEZ-MÉRIDA, L.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R. M. Visualization of local degradation processes in

coated metals by means of scanning electrochemical microscopy in the redox competition mode. **Electrochimica Acta**, v.55, n.15, p.4488-4494, 2010.

[41] Elkem Metals Company. (Brasil). G. A. SALENSKY, K. S. CHOPRA, N. J. PAPPAS. **Formulação de tinta**. PI8203802, jun. 1983.

[42] AD-Tech Co., Ltd. Samhwa Paints Ind. Co., Ltd. (United States). HA, J. M. H., S.N. PARK, J.W. CHOI, W.J. SONG, H.S. KIM, S.K. PARK, J.G. LEE, Y.H. PARK, Y.S. PARK, H.S. **Anti-corrosion paint for steel with polyaniline**, 08/01/2004.

[43] AD-Tech Co. Ltd. ; Samhwa Pints Ind. Co. Ltd. (Estados Unidos). J. M. HA, S. N. HWANG, J. W. PARK, W. J. CHOI, H. S. SONG, S. K. KIM, J. G. PARK, Y. H. LEE, Y. S. PARK, H. S. PARK. **Anti-corrosion paint for steel with polyaniline**, jul. 2002, jan.2004.

[44] Korea Institute of Industrial Technology. (Korea). Y. LEE, M. J. KIM, M. Y. PARK. **An Electrically Conductive and Anti-Corrosive Coating Composition , a method for preparing the same and an article coated with the same**, dez. 2008, jun. 2010.

[45] DSM N.V. (Holanda). M. A. M. M. VAN DOORN, J. F. G. A. JANSEN. **Aqueous coating dispersion, process for the preparation thereof and use thereof in anticorrosive paint**. EP0821040A1, jan. 1998, jul. 1996.

[46] Panipol Oy. (Finlândia). M. TIITU, A. TALO, K. BLOMQVIST, M. JUSSILA, O. IKKALA. **Corrosion Resistant Coatings**, mai. 2001, nov. 2001.

[47] Basf Corporation. (Estados Unidos). M. LANE, D. NEWTON. **Coating Composition for Metallic Substrates**, nov. 2001, jul. 2002.

[48] Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. (Brasil). J. P. WOLF, A. BRAIG, M. FREY, A. KRAMER. **Composição de revestimento inibidora de corrosão para metais**. PI97009202A, fev. 1997, set. 1998.

[49] Zipperling Kessler & Co. (France). G. G. MILLER, L. W. SHACKLETTE, R. L. ELSENBÄUMER, B. WESZLING, P. WHANG, V. KULKARNI **Conjugated polymer paint formulations which provide corrosion resistance to metal surfaces**. EP0623159B1, nov. 1994.

[50] Dacral. (Brasil). ESPINOSA, A. F. I. **Composição de revestimento anticorrosão em dispersão aquosa compreendendo um titanato e/ou zirconato orgânico** PI05075173A, fev. 2005, Jul. 2007.

[51] NUNES, L. P. E. L., A.C.O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1990p.

[52] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003p.

[53] STANDARD, A. G59-97, dStandard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance MeasurementsT. **Annual Book of ASTM**

Standards; American Society Testing and Materials: Philadelphia, Pennsylvania 2005.

[54] SILVERSTEIN, R. M. W., F. X. . **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 6 ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons 1998p.