

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
E DOS MATERIAIS - PPGEMM

AVALIAÇÃO DO VALOR PROTETOR DE ÓLEOS ANTICORROSIVOS
PARA AÇO ABNT 1010

LISETE CRISTINE SCIENZA
ENGENHEIRA QUÍMICA

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

Porto Alegre
1991

AVALIAÇÃO DO VALOR PROTETOR DE ÓLEOS ANTICORROSIVOS
PARA AÇO ABNT 1010

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Área de Concentração: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

LISETE CRISTINE SCIENZA

ENGENHEIRA QUÍMICA

1991

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração de Ciências dos Materiais e aprovada na sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Adão Mautone

- UFRGS -

Banca Examinadora:

Dr. Adão Mautone

- UFRGS -

Dra. Iduvirges Lourdes Müller

- UFRGS -

Dr. Sérgio V. Möller

- UFRGS -

Dr. Ildon Brochard

Coordenador do PPGEMM

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, familiares e amigos por todo apoio e estímulo.

Ao Prof. Dr. Adão Mautone cuja orientação, incentivo e amizade sempre estiveram presentes durante a realização deste trabalho.

Às queridas colegas Ester S. Rieder, Patrícia F. L. Machado, Andréa M. Bernardes, Deyse O. S. Cabistani e Adriana N. Wolfenbittel pelo constante estímulo, amizade e companheirismo demonstrados.

Aos funcionários do LACOR, especialmente à Elis Regina Betrame, Tânia Regina Escouto, Angela e Walcur Guedes, Ivone Dadalt, Ricardo Momburu e Rogério Pinto, bem como a todos que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.

À empresa Castrol do Brasil Indústria e Comércio Ltda., em especial ao Sr. Boris Soares Nowakowski pela grande colaboração prestada.

À empresa Henkel S.A. Indústrias Químicas, na pessoa do Eng.º Gilberto Saboia pela coletânea bibliográfica enviada.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

1.3.3.1	Efeito da Natureza do Óleo Diluente..	17
1.3.3.2	Efeito da Quantidade e do Tipo de Inibidor de Corrosão	18
1.3.3.3	Efeito do Tempo e das Condições de Estocagem ou Uso	18
1.3.4	Fatores que Afetam a Resistência à Corrosão..	19
1.3.5	Mecanismos da Ação Anticorrosiva	21
1.3.5.1	Efeito Barreira	22
1.3.5.2	Ação dos Inibidores de Corrosão	22
1.3.5.2.1	Efeito do Filme Multimolecular	25
1.3.5.2.2	Efeito do Filme Quimisorvido	27
1.3.5.2.3	Efeito Sinérgico	28
1.3.5.2.4	Ação de Alguns Inibidores Solúveis em Óleos	29
1.3.5.3	Ação dos Compostos Deslocadores de Água	31
1.4	Ensaaios Realizados com Revestimentos Oleosos	32
1.4.1	Ensaaios de Caracterização	32
1.4.2	Ensaaios de Corrosão	33
1.4.2.1	Ensaaios de Campo	33
1.4.2.2	Ensaaios Acelerados	34
1.4.3	Ensaaios Eletroquímicos	36
1.4.3.1	Testes com Corrente Controlada	38
1.4.3.2	Testes com Potencial Controlado	39
1.4.3.3	Medidas de Impedância	41

II	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
2.1	Materiais	42
2.1.1	Corpos-de-prova	42
2.1.1.1	Preparação dos Corpos-de-prova	43
2.1.2	Produtos Estudados	44
2.1.3	Soluções	46
2.1.4	Equipamentos	46
2.2	Métodos	49
2.2.1	Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas e Catódicas	49
2.2.2	Curvas de Potencial de Corrosão Versus Tempo	50
2.2.3	Ensaio de Câmara Úmida	50
2.2.4	Ensaio de Câmara de Névoa Salina	52
2.2.5	Ensaio de Câmara de SO ₂	53
III	RESULTADOS	55
3.1	Curvas de Polarização	55
3.1.1	Aço ABNT 1010 não Revestido	55
3.1.1.1	Na solução de NaCl + CH ₃ COOH	55
3.1.1.2	Na Solução de Na ₂ SO ₄ + CH ₃ COOH	57
3.1.2	Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Comerciais	
3.1.2.1	Na Solução de NaCl + CH ₃ COOH	59
3.1.2.2	Na Solução de Na ₂ SO ₄ + CH ₃ COOH	73
3.1.3	Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina	86
3.1.3.1	Na Solução de NaCl + CH ₃ COOH	86
3.1.3.2	Na Solução de Na ₂ SO ₄ + CH ₃ COOH	91
3.2	Curvas de Potencial de Corrosão Versus Tempo	101
3.2.1	Aço ABNT 1010 não Revestido	101
3.2.1.1	Nas Soluções de NaCl + CH ₃ COOH e	

	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	101
3.2.2	Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Comerciais	102
	3.2.2.1 Na Solução de $\text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$	102
	3.2.2.2 Na Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	105
3.2.3	Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina	108
	3.2.3.1 Na Solução de $\text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$	108
	3.2.3.2 Na Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	109
3.3	Ensaio de Câmara Úmida	111
	3.3.1 Aço ABNT 1010 não Revestido e Revestido com Óleos Comerciais	111
	3.3.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina	112
3.4	Ensaio de Câmara de Névoa Salina	114
	3.4.1 Aço ABNT 1010 não Revestido e Revestido com Óleos Comerciais	114
	3.4.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina	115
3.5	Ensaio de Câmara de SO_2	116
	3.5.1 Aço ABNT 1010 não Revestido e Revestido com Óleos Comerciais	116
	3.5.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina	117
IV	DISCUSSÃO	118
4.1	Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas e Catódicas	118
	4.1.1 Aço ABNT 1010 não Revestido	118
	4.1.1.1 Na Solução de $\text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$	118
	4.1.1.2 Na Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	120

4.1.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Comerciais	122
4.1.2.1 Na Solução de NaCl + CH ₃ COOH	122
4.1.2.2 Na Solução de Na ₂ SO ₄ + CH ₃ COOH	125
4.1.3 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina	128
4.1.3.1 Na Solução de NaCl + CH ₃ COOH	128
4.1.3.2 Na Solução de Na ₂ SO ₄ + CH ₃ COOH	130
4.2 Curvas de Potencial de Corrosão versus Tempo	134
4.3 Ensaio de Câmara Úmida	137
4,4 Ensaio de Câmara de Névoa Salina	140
4.5 Ensaio de Câmara de SO ₂	143
4.6 Considerações Finais	146
V CONCLUSÕES	150
VI SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	152
APÊNDICE I - Características dos Produtos Comerciais Es- tudados	154
APÊNDICE II - Ensaio Preliminares	155
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- Exemplo de mecanismo de ação de um óleo contendo inibidor do tipo sulfonato	24
FIGURA 2	- Superfície metálica com quelato do tipo sarcosínio	28
FIGURA 3	- Quimissorção de aminas	30
FIGURA 4	- Curva de polarização anódica para o aço carbono: (a) num meio sem inibidor, (b) num meio contendo um inibidor anódico	40
FIGURA 5	- Fotomicrografia do aço ABNT 1010. Técnica: Sequência de lixamento até 600 mesh e ataque com Nital 2% (100x)	42
FIGURA 6	- Aparelhagem utilizada para o levantamento das curvas de polarização potencioestáticas..	48
FIGURA 7	- Aparelhagem utilizada para o levantamento das curvas de potencial versus tempo	48
FIGURA 8	- Formas de manifestação da corrosão dos painéis, baseado no critério LACOR	51
FIGURA 9	- Dimensões do painel e da área analisada contendo as divisões utilizadas no critério numérico	52
FIGURA 10	- Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 em solução neutra de NaCl 0,5M e CH_3COOH 0,5M	56
FIGURA 11	- Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 ao final da curva de polarização anódica, iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, na solução de NaCl 0,5M +	

	CH ₃ COOH 0,5M à pH 7 (5,5x)	56
FIGURA 12 -	Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E _{corr} , para o aço ABNT 1010 em solução neutra de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	57
FIGURA 13 -	Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV _{ECS} , para o aço ABNT 1010 em solução neutra de Na ₂ SO ₄ 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	58
FIGURA 14 -	Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E _{corr} , para o aço ABNT 1010 em solução neutra de Na ₂ SO ₄ 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	59
FIGURA 15 -	Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV _{ECS} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L), em solução neutra de Na ₂ SO ₄ 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	60
FIGURA 16 -	Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) ao final da curva de polarização anódica iniciada em -1100 mV _{ECS} . As regiões em preto são as não atacadas pela solução de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M à pH 7 (5,5x).....	61
FIGURA 17 -	Curvas de polarização potenciostáticas anódicas, a partir do E _{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	61

- FIGURA 18 - Curvas de polarização potenciostáticas catódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M 62
- FIGURA 19 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV_{ECS}, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M 63
- FIGURA 20 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) ao final da curva de polarização anódica, iniciada em -1100 mV_{ECS}, na solução de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M à pH 7. (5,5x)..... 63
- FIGURA 21 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas, a partir de E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M 64
- FIGURA 22 - Curvas de polarização potenciostáticas catódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M 64
- FIGURA 23 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do -1100 mV_{ECS}, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M 65
- FIGURA 24 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) ao final da curva

- de polarização anódica, iniciada em -1100 mV_{ECS} , na solução de $NaCl$ $0,5M$ + CH_3COOH $0,5M$ à pH 7 . ($5,5x$) 66
- FIGURA 25 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) em solução neutra de $NaCl$ $0,5M$ + CH_3COOH $0,5M$ 66
- FIGURA 26 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV_{ECS} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de $NaCl$ $0,5M$ + CH_3COOH $0,5M$ 67
- FIGURA 27 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de $NaCl$ $0,5M$ + CH_3COOH $0,5M$ 67
- FIGURA 28 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV_{ECS} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) em solução neutra de $NaCl$ $0,5M$ + CH_3COOH $0,5M$ 68
- FIGURA 29 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) ao final da curva de polarização anódica iniciada em -1100 mV_{ECS} . As pequenas regiões em preto são as não atacadas pela solução de $NaCl$ $0,5M$ + CH_3COOH $0,5M$ à pH 7 . ($5,5x$)..... 69
- FIGURA 30 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H)

	em solução neutra de NaCl 0,5 + CH ₃ COOH 0,5M	69
FIGURA 31 -	Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 re- vestido com o óleo nº 07 (H), ao final da curva de polarização anódica, a partir do E _{corr} , na solução de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M à pH 7	70
FIGURA 32 -	Curvas de polarização potencioestáticas anó- dicas e catódicas, a partir de -1100 mV _{ECS} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	71
FIGURA 33 -	Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 re- vestido com o óleo nº 01 (A), após uma das curvas de polarização iniciadas em -1100 mV _{ECS} , na solução de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M à pH 7 (5,5x).....	71
FIGURA 34 -	Curvas de polarização potencioestáticas anó- dicas e catódicas, a partir de -1100 mV _{ECS} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 06 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M.....	72
FIGURA 35 -	Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 re- vestido com o óleo nº 06 (A) após uma das curvas de polarização iniciadas em -1100 mV _{ECS} , na solução de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M à pH 7	72
FIGURA 36 -	Curvas de polarização potencioestáticas anó- dica e catódica, a partir de -1100 mV _{ECS} ,	

- para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 74
- FIGURA 37 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) ao final da curva de polarização anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões em preto são as não atacadas pela solução de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7. (5,5x) 74
- FIGURA 38 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 75
- FIGURA 39 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 76
- FIGURA 40 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) ao final da curva anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões em preto são as não atacadas pela solução de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7. (5,5x) 77
- FIGURA 41 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH

- 0,5M 77
- FIGURA 42 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 78
- FIGURA 43 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 78
- FIGURA 44 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 79
- FIGURA 45 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) ao final da curva de polarização anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As pequenas regiões em preto são as não atacadas pela solução de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7. (5,5x) 80
- FIGURA 46 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L), a partir do E_{corr} , em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 80
- FIGURA 47 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, pa-

- ra o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 81
- FIGURA 48 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) ao final da curva anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões em preto são as não atacadas pela solução de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7. (5,5x) 82
- FIGURA 49 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 82
- FIGURA 50 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 84
- FIGURA 51 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) ao final da curva anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As pequenas regiões em preto são as não atacadas pela solução de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7. (5,5x) 84
- FIGURA 52 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH

- 0,5M 85
- FIGURA 53 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas e catódicas, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 06 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 85
- FIGURA 54 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleo mineral: (A) nº 08 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 12 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M 87
- FIGURA 55 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 08, ao final da curva anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões mais escuras são as não atacadas pela solução de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M 87
- FIGURA 56 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 5% de lanolina: (A) nº 09 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 13 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M 88
- FIGURA 57 - Aspecto do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 09, ao final da curva anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões mais escuras são as não atacadas pela solução de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7. (5,5x) 88
- FIGURA 58 - Curvas de polarização potenciostáticas anó-

- dica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 10% de lanolina: (A) nº 10 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 14 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ 90
- FIGURA 59 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 20% de lanolina: (A) nº 11 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 15 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ 90
- FIGURA 60 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas e catódicas, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo diferentes teores de lanolina, em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ ($e \approx 15 \mu\text{m}$). 91
- FIGURA 61 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleo mineral: (A) nº 08 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 12 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ 92
- FIGURA 62 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 08, ao final da curva anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões "mescladas" são as atacadas pela solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ à pH 7. (5,5x) .. 93

- FIGURA 63 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 5% de lanolina: (A) nº 9 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 13 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 93
- FIGURA 64 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 10% de lanolina: (A) nº 10 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 14 ($e \approx 5 \mu\text{m}$) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 94
- FIGURA 65 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 20% de lanolina: (A) nº 11 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 15 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 94
- FIGURA 66 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas e catódicas, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo diferentes teores de lanolina em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M ($e \approx 15 \mu\text{m}$)... .. 95
- FIGURA 67 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleo mineral (nº 12), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 96

- FIGURA 68 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleo contendo 5% de lanolina (nº 13), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 97
- FIGURA 69 - Aspecto do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 12, exposto ao ar cerca de 40 dias após as curvas de polarização (a) anódica e (b) catódica. (5,5x) 97
- FIGURA 70 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleo contendo 10% de lanolina (nº 14), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 98
- FIGURA 71 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleo contendo 20% de lanolina (nº 15), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 99
- FIGURA 72 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 não revestido e revestido com óleo mineral sem inibidor (nº 12), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M 99
- FIGURA 73 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo diferentes teores de lanolina,

	em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M	100
FIGURA 74 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M	101
FIGURA 75 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M	101
FIGURA 76 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M	103
FIGURA 77 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M	103
FIGURA 78 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M	103
FIGURA 79 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M	103
FIGURA 80 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M	104
FIGURA 81 -	Variação do potencial de corrosão versus	

	tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 06 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	104
FIGURA 82 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	104
FIGURA 83 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) em solução neutra de Na ₂ SO ₄ 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	106
FIGURA 84 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de Na ₂ SO ₄ 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	106
FIGURA 85 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de Na ₂ SO ₄ 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	106
FIGURA 86 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) em solução neutra de Na ₂ SO ₄ 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	107
FIGURA 87 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de Na ₂ SO ₄ 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M	107
FIGURA 88 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o	

	Óleo nº 06 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M	107
FIGURA 89 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o Óleo nº 07 (H) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M	107
FIGURA 90 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com Óleos contendo ou não lanolina (nºs 08, 09, 10 e 11) em solução neutra de NaCl 0,5 M + CH_3COOH 0,5M	109
FIGURA 91 -	Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com Óleos contendo ou não lanolina (nºs 08, 09, 10 e 11) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M	110
FIGURA 92 -	Formas de manifestação da corrosão no aço ABNT 1010 não revestido e revestido com ó- leos comerciais durante o ensaio de câma- ra úmida (critério LACOR)	111
FIGURA 93 -	Formas de manifestação da corrosão no aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo ou não lanolina durante o ensaio de câmara ú- mida (critério LACOR)	113
FIGURA 94 -	Formas de manifestação da corrosão no aço ABNT 1010 não revestido e revestido com ó- leos comerciais durante o ensaio de câmara de névoa salina	114
FIGURA 95 -	Formas de manifestação da corrosão no aço	

ABNT 1010 revestido com óleos contendo ou não lanolina durante o ensaio de câmara de névoa salina	115
FIGURA 96 - Diagrama esquemático de curvas de polarização apresentando os potenciais de ruptura do filme passivo: 1 - solução contendo Cl^- , 2 - solução sem Cl^- ($E_2 > E_1$)	121
FIGURA 97 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com n-hexano contendo 5% de lanolina, em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M	132
FIGURA 98 - Curvas de polarização potencioestáticas anódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 lixado e não lixado, em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M	158

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1	- Classificação dos protetores temporários contra a corrosão formadores de películas..	7
TABELA 2	- Tipos e características dos óleos minerais	10
TABELA 3	- Composição química do aço ABNT 1010	42
TABELA 4	- Características dos produtos comerciais estudados	44
TABELA 5	- Características dos óleos com lanolina	45
TABELA 6	- Resultados segundo o critério numérico após 144 horas de ensaio de câmara úmida para o aço ABNT 1010 revestido com óleos comerciais	112
TABELA 7	- Resultados segundo o critério numérico após 144 horas de ensaio de câmara úmida para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo ou não lanolina	113
TABELA 8	- Formas de manifestação da corrosão dos painéis de aço ABNT 1010 revestidos com óleos comerciais durante o ensaio de câmara de SO ₂	116
TABELA 9	- Tempo para o surgimento de produtos de corrosão dos painéis de aço ABNT 1010 revestidos com óleos, nos ensaios de câmara úmida, névoa salina e SO ₂	117
TABELA 10	- Características dos produtos comerciais estudados	154
TABELA 11	- Resultados de ensaios preliminares	157

SIMBOLOGIA

A	=	óleo anticorrosivo
L	=	óleo lubrificante
H	=	óleo hidráulico
e	=	espessura do filme de óleo
E	=	potencial
E_{corr}	=	potencial de corrosão
i	=	densidade de corrente
i_{cp}	=	densidade de corrente crítica de passivação
i_{L}	=	densidade de corrente limite
t	=	tempo
U.R	=	umidade relativa

RESUMO

No presente trabalho verificou-se a viabilidade do uso de ensaios eletroquímicos para avaliar revestimentos de óleos na proteção do aço ABNT 1010 contra a corrosão.

Curvas de polarização potencioestáticas, curvas de potencial versus tempo e ensaios de câmara de umidade, de névoa salina e SO_2 foram feitas com aço revestido com diferentes óleos.

Constatou-se que curvas de polarização podem ser empregadas como uma técnica auxiliar aos ensaios de câmaras, e que algumas divergências entre os resultados estão ligadas às diferentes condições de ensaio e sua influência sobre estes revestimentos. Por estes testes notou-se que a presença do revestimento tornou o potencial de corrosão mais nobre e, em alguns casos, houve sensível redução da densidade de corrente crítica de passivação. Estes fatos também foram verificados com a adição de lanolina ao óleo. A polarização e a natureza da solução eletrolítica exercem uma forte influência no comportamento do revestimento. O efeito inibição, proporcionado pelos óleos, foi mais significativo que a barreira em todos os ensaios.

ABSTRACT

The present work verified the viability of the use of electrochemical tests to evaluate oil coating in the protection of ABNT 1010 steel against corrosion.

Potenciostatic polarization curves, potential versus time curves, and humidity, salt spray and sulfur dioxide chamber tests were made with steel coated with different oils.

It was verified that polarization curves can be used as an auxiliary technique to chamber tests, and that some divergences among the results are connected to differences in test conditions and to their influence on oil coatings. In the polarization curves it was observed that the presence of the coating shifted the corrosion potential of the steel in the noble direction. In some cases, there was a great reduction in the passivation critical current density. These facts were also verified with the addition of lanolin to the oil. The polarization have a strong influence on the coating behaviour. The inhibition effect enabled by oils was more important than the barrier effect in all tests.

INTRODUÇÃO

O uso de revestimentos protetores temporários, tais como os óleos anticorrosivos, para prevenir ou minimizar a deterioração de superfícies de metais ferrosos, durante a fabricação, estocagem ou uso, é uma prática muito comum na indústria.

Para avaliar o grau de proteção fornecido por óleos, em laboratório, utilizam-se ensaios acelerados convencionais tais como câmara de umidade, de névoa salina, de SO_2 , de HCl , Weatherômeter e outros. Estes métodos são principalmente usados em estudos comparativos entre revestimentos, pois não fornecem informações específicas sobre o produto ensaiado.

Baseando-se na natureza eletroquímica da corrosão em meios naturais, métodos eletroquímicos têm sido usados nos estudos de corrosão, sendo largamente empregados no desenvolvimento e avaliação de sistemas com revestimentos. Estes métodos podem ser utilizados tanto para monitorar o desempenho e a qualidade de um revestimento em um determinado meio, como também para investigar o mecanismo da proteção contra a corrosão.

Este trabalho se propõe a verificar a viabilidade da utilização de curvas de polarização potencioestáticas para avaliar o valor protetor de óleos, sendo os resultados comparados aos dos ensaios acelerados convencionais.

I REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Considerações Gerais

A corrosão é a deterioração sofrida por um metal em um meio corrosivo. É um processo espontâneo, e se não fosse o emprego de sistemas protetores, ter-se-ia destruição completa dos materiais metálicos.

Os métodos práticos, empregados no combate à corrosão, podem ser apresentados em quatro categorias ¹:

1. Métodos baseados na modificação do processo:
 - a) Projeto da estrutura;
 - b) Condições da superfície;
 - c) Aplicação de proteção catódica.
2. Métodos baseados na modificação do meio corrosivo:
 - a) Deaeração da água ou solução neutra;
 - b) Purificação ou diminuição da umidade do ar;
 - c) Adição de inibidores de corrosão.
3. Métodos baseados na modificação do metal:
 - a) Aumento da pureza;
 - b) Adição de elementos de liga;
 - c) Tratamento térmico.

4. Métodos baseados nos revestimentos protetores:

- a) Revestimentos com produtos da reação (tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica);
- b) Revestimentos orgânicos: tintas, resinas, etc.
- c) Revestimentos inorgânicos: esmaltes, cimentos;
- d) Revestimentos metálicos;
- e) Protetores temporários.

Na escolha do método de proteção o fator econômico é primordial, ou seja, um balanço econômico adequado julgará as vantagens das medidas de proteção recomendadas para um dado equipamento.

Convém salientar que uma proteção temporária é especialmente recomendável quando se deseja que o material protegido retorne facilmente às condições originais. Este tipo de proteção pode ser feita pelo controle do clima (modificação do meio corrosivo), pelo uso de embalagens apropriadas ou pelo uso de substâncias formadoras de películas (revestimentos protetores temporários)².

1.2 Revestimentos Protetores Temporários

1.2.1 Generalidades

Os protetores temporários são produtos em estado fluido, aplicados por pulverização, imersão, esfregamento ou pincelamento em superfícies metálicas. Eles tem a finalidade de formar uma película protetora que possa ser intencionalmente removida, e que proporciona uma proteção mínima de doze meses em locais cobertos³.

Estes revestimentos apresentam várias aplicações, mas são principalmente usados na prevenção da corrosão nas seguintes situações:

- durante a estocagem de materiais metálicos no estado natural;
- durante o interestágio de fabricação, estocagem e transporte;
- na estocagem e distribuição de produtos acabados;
- quando é impossível ou não recomendado o uso de outros métodos de proteção;
- quando o uso de revestimentos permanentes é indesejável.

Algumas vezes, estes revestimentos podem ser requeridos para atuarem também como lubrificantes⁴.

A fabricação destes produtos requer um investimento elevado em pesquisa e desenvolvimento, pois as variáveis de aplicação e matérias-primas são fatores complexos e decisivos para a produção de um anticorrosivo dentro das exigências requeridas para um bom protetor. Entre estas exigências cita-se que o produto deve ser atóxico, de baixa inflamabilidade, estável sob condições de serviço, de fácil aplicação e remoção, de baixo custo, e que o filme formado seja aderente, contínuo e tenaz⁵.

1.2.2 Classificação

A classificação destes produtos pode ser estabelecida em função das características do produto^{6,7,8} ou do tipo de película obtida⁴.

A classificação dada pela ASM ⁸ divide estes compostos em sete categorias como segue:

1. Compostos do tipo petrolato: tem consistência semelhante às graxas. Providenciam proteção pela inclusão de inibidores de corrosão eficazes e pela barreira física que o filme apresenta contra os constituintes corrosivos.

2. Compostos do tipo óleo: são similares aos óleos lubrificantes, mas contêm inibidores de corrosão em quantidades para fornecer a proteção desejada sob várias condições de exposição.

3. Compostos de filme secativo e rígido: estabelecem um filme sob a evaporação de um solvente diluente ou pela reação química depois da aplicação. Estes revestimentos são, usualmente, finos e duros, de aparência similar a um verniz. Fornecem excelente proteção mas, algumas vezes, são difíceis de serem removidos por solventes de petróleo.

4. Compostos diluídos em solvente derivados do petróleo: são depositados como revestimento residual através da evaporação do solvente. Nesta classe, o filme protetor está compreendido em uma faixa que varia desde finos e transparentes até pesados, como asfalto, betume ou graxa, suficientemente duros para formar uma barreira impermeável.

5. Compostos do tipo emulsão: dependem da polaridade e atração preferencial de emulsificadores ou inibidores ao metal, para proteger a superfície depois que a água foi evaporada. Esta classe compreende os óleos solúveis e os óleos emulsificantes.

6. Compostos polares deslocadores de água: contém agentes capazes de deslocar a umidade e estabelecer um revestimento protetor diretamente no metal.

7. Removedores ou neutralizadores de impressão digital: são compostos de baixa viscosidade, contendo solventes adequados capazes de dissolver e neutralizar resíduos ácidos provenientes do manuseio ou de outros tipos de contaminação. São usados para curta proteção ou como pré-tratamento para uma proteção mais prolongada.

No Brasil a classificação oficial é fornecida pela ABNT-NBR 8110/83⁹, a qual divide os revestimentos protetores temporários em grupos e subgrupos, como mostra a tabela 1.

TABELA 1 - Classificação dos protetores temporários contra a corrosão, formadores de películas

GRUPO	CARACTERÍSTICAS	SUBGRUPOS
<p>Protetores temporários contra corrosão aplicados quando diluídos em água.</p>	<p>Protegem a superfície metálica através de uma película, gordurosa ou não, que se forma após a evaporação da água.</p>	<p>Protetores emulsionáveis em água formando, por evaporação, uma película oleosa.</p> <p>-----</p> <p>Óleos protetores com características lubrificantes são solúveis em água e usados durante a usinagem formando por evaporação, uma película oleosa.</p> <p>-----</p> <p>Produtos químicos solúveis em água que formam, por evaporação, uma película não oleosa.</p>
<p>Protetores temporários contra corrosão, tipo óleo</p>	<p>São, basicamente, óleos com diferentes viscosidades. A proteção contra a corrosão é fornecida por uma película não-secativa, oleosa e macia</p>	<p>Óleos anticorrosivos para superfícies metálicas expostas.</p> <p>-----</p> <p>Óleos anticorrosivos para proteção de superfícies internas de conjuntos montados.</p> <p>-----</p> <p>Óleos anticorrosivos para proteção de tanques, navios e similares.</p>
<p>Protetores temporários contra corrosão, aplicados quando diluídos em solventes voláteis.</p>	<p>São, basicamente, líquidos protetores contra corrosão dissolvidos em solventes voláteis. Após a aplicação o solvente evapora deixando depositada sobre a superfície metálica uma película protetora.</p>	<p>Líquidos anticorrosivos que formam, por evaporação do solvente, uma película oleosa ou graxenta.</p> <p>-----</p> <p>Líquidos anticorrosivos que formam, após a evaporação do solvente, uma película semi-secativa cerosa</p> <p>-----</p> <p>Líquidos anticorrosivos que formam, após a evaporação do solvente, uma película secativa, dura e transparente, semelhante a um verniz.</p> <p>-----</p> <p>Líquidos anticorrosivos, que formam, após a evaporação do solvente, uma película plástica facilmente destacável.</p>
<p>Protetores temporários contra corrosão aplicados a quente.</p>	<p>São protetores de alta viscosidade ou sólidos, aplicados após sua fusão. A película formada é firme e grossa e proporciona além da proteção contra a corrosão, proteção contra choques mecânicos e abrasão.</p>	<p>Produtos à base de vaselinas e ceras que formam uma película macia e graxenta.</p> <p>-----</p> <p>Produtos termoplásticos capazes de formar uma película espessa, resistente e facilmente destacável.</p>

A escolha do revestimento protetor mais apropriado depende de cada caso particular, e muitos fatores devem ser levados em consideração como a severidade das condições na qual a peça será exposta, o tempo de proteção desejado, a complexidade do artigo considerado, levando em conta a forma, o tamanho e a quantidade, o método de aplicação possível, o tipo de película requerida, a facilidade de remoção e o custo do preventivo. Normalmente, o custo dos materiais protetores são baixos, comparados com os dos artigos a serem tratados.

Os compostos do tipo óleo e os que formam, por evaporação do solvente, uma película oleosa ou graxenta (comumente também chamados pelo termo óleo protetor), constituem uma vasta diversidade de produtos utilizados na indústria merecendo, por isso, atenção especial neste trabalho.

1.3 Revestimentos Oleosos

1.3.1 Histórico

O princípio de proteção de superfícies susceptíveis à corrosão, pela aplicação de um filme relativamente inerte, é conhecido há vários séculos. Revestimentos líquidos ou semi-líquidos, os quais podem ser classificados como óleos protetores, já são usados há muito tempo. Os primeiros materiais deste tipo eram óleos e graxas animais e vegetais tais como sebo, óleo de peixe, óleo de espermacete e óleo de oliva, entre outros. Alguns destes eram excelentes preventivos e ainda são usados ou incorporados às misturas anticorrosivas atuais.

Antes de 1930 poucos progressos importantes foram feitos no campo dos óleos protetores. Óleos minerais, não inibidos, eram muito usados na prevenção da corrosão. Misturas de óleos minerais com óleos graxos foram empregadas onde as condições corrosivas eram severas. O maior avanço no desenvolvimento desta área foi ocasionado pela Segunda Guerra Mundial, quando estes óleos foram usados extensivamente para providenciar a proteção temporária de artigos metálicos ferrosos durante as operações de manufatura, estocagem e transporte, sendo que uma considerável proporção destes artigos eram de alta precisão e, por isso, não podiam sofrer qualquer dano causado pela corrosão. Frequentemente, a proteção e lubrificação de maquinarias, sistemas hidráulicos e turbinas também eram requeridas.

A urgência das necessidades militares, durante a 2ª Guerra, foi o grande responsável pela adoção de métodos empíricos no desenvolvimento de óleos protetores. Desde então, estudos tem sido feitos para testar e desenvolver óleos anticorrosivos eficazes para diversos materiais e meios corrosivos ¹⁰.

1.3.2 Composição

1.3.2.1 Diluyente

Nestes revestimentos, os compostos ativos estão dispersos em um veículo que pode ser um solvente ou um óleo mineral.

Quando um solvente é utilizado como diluyente, a sua escolha deve ser feita levando em conta a inflamabilidade, toxicidade e a rapidez de evaporação do mesmo. Os solventes uti-

lizados são derivados de petróleo ou solventes clorados como, por exemplo, benzina, tricloretileno e percloroetileno ¹¹.

Os óleos minerais são de baixo custo e podem ser obtidos numa ampla faixa de viscosidades o que os torna bastante versáteis e largamente utilizados. São derivados do petróleo e, conseqüentemente, suas propriedades se relacionam à natureza do óleo cru que lhes deu origem e ao processo de refinação empregado ¹². O tipo de óleo tem grande influência nas propriedades protetoras do produto final, isto é, o tipo de óleo torna-se importante uma vez que um inibidor de corrosão pode resultar em diferentes graus de eficiência de acordo com o óleo base utilizado ^{10,13}. Além disso o grau de oxidação, demulsibilidade e lubrificação também é uma função dos diferentes óleos minerais ¹⁴. Os tipos de óleos minerais e suas características são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Tipos e características dos óleos minerais

Tipos de óleos minerais	Características
PARAFÍNICOS	Apresentam cadeias de carbono retas ou ramificadas
NAFTÊNICOS	Apresentam cadeias de carbono saturadas e cíclicas
AROMÁTICOS	Apresentam cadeias de carbono cíclicas e insaturadas
MISTOS	Apresentam porções de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos

Como o grau de proteção fornecido pelos óleos minerais é satisfatório apenas por períodos muito curtos em condições de alta umidade, aditivos anticorrosivos são incorporados a eles. Embora qualquer um dos óleos mencionados na tabela 2 possa ser usado como veículo para tais aditivos, os óleos parafínicos e naftênicos parecem ser os mais preferidos pela maioria dos formuladores^{15,16}.

1.3.2.2 Aditivos

Aos revestimentos oleosos são adicionadas substâncias capazes de intensificar suas propriedades protetoras e/ou fornecer-lhes funções especiais tais como ação desaguante, tixotrópica, antioxidante e outras.

1.3.2.2.1 Antioxidantes

São compostos que retardam ou suprimem a oxidação dos óleos formando compostos intermediários que impedem ou dificultam as reações em cadeia da oxidação. Alguns antioxidantes tipicamente usados são as aminas aromáticas, olefinas sulfuradas, tiazóis, difosfatos de zinco e ditiocarbonatos¹⁴.

Muitos antioxidantes podem atuar, em alguma extensão, como inibidores de corrosão^{17,18}.

1.3.2.2.2 Desaguantes

São substâncias que possuem maior afinidade que a água à superfície metálica. Elas são fortemente adsorvidas ao metal mas são muito pouco solúveis em óleo, por isso, frequentemente requerem a presença de um solvente mútuo para se obter um fluido homogêneo.

Alguns compostos desaguantes também podem funcionar como inibidores de corrosão, como é o caso de alguns ácidos graxos de aminas e alguns sulfonatos, embora sejam, muitas vezes, menos eficazes que os inibidores convencionais ^{9,19}.

1.3.2.2.3 Inibidores de Impressão Digital

São compostos que dissolvem ou neutralizam ácidos, sais e resíduos orgânicos e inorgânicos provenientes do manuseio e de outras origens de contaminação da superfície metálica.

1.3.2.2.4 Agentes Tixotrópicos

Permitem que um sistema se torne tixotrópico, isto é, que passe, em condições isotérmicas, do estado coloidal gel para o estado coloidal sol, por agitação, e deste para o estado gel, por repouso, de maneira continuamente reversível entre os estados de maior e menor fluidez ⁹. Esta propriedade atribue ao óleo, em posição de descanso, a obtenção de um filme protetor com uma viscosidade aparente mais alta, o que atua favoravelmente no comportamento do gotejamento. Logo, o óleo não escorre das partes mais altas da peça, o que geralmente ocorre em pro-

dutos sem este aditivo, em temperaturas maiores que a ambiente
11.

1.3.2.2.5 Agentes Lubrificantes

São adicionados aos óleos para aumentar o seu poder lubrificante, isto é, aumentar a capacidade de diminuir a fricção entre as superfícies em movimento.

1.3.2.2.6 Inibidores de Corrosão

São substâncias que, adicionadas em pequenas quantidades ao meio corrosivo, diminuem efetivamente a velocidade de corrosão de metais e ligas. No caso do veículo ser um hidrocarboneto, é necessário que o inibidor utilizado seja solúvel, em alguma extensão, neste fluido.

Vários compostos podem servir como inibidores. Normalmente se caracterizam por apresentar uma cadeia longa de hidrocarboneto ligado a um pequeno grupamento polar. Segundo SCHIERMEIER e LEWIS¹⁰ a eficiência anticorrosiva destes compostos é, primariamente, uma função de duas forças: a força de atração entre o aditivo e a superfície metálica e a força de atração entre o aditivo e o veículo óleo. Uma forte atração à superfície metálica é um pré-requisito, mas se o inibidor for muito polar ele não será suficiente solúvel no óleo para permitir a formulação de um produto estável. Por outro lado, um inibidor fracamente polar, será tão solúvel no óleo que dificultará a manutenção do filme adsorvido no metal. Assim, um preventivo efetivo terá um comprometido balanço entre estas duas forças.

Os inibidores podem ser classificados pela sua estrutura e composição química, pelo seu caráter eletroquímico (anódicos, catódicos ou mistos)¹⁷ ou pelo seu mecanismo de ação²⁰.

Mc CAFFERTY²¹, considerando o mecanismo de ação dos inibidores, dividiu-os em dois grupos: inibidores por adsorção e inibidores formadores de filmes, embora autores como DEAN, DERBY e BUSSCHE²⁰, tenham incluído os inibidores por adsorção na classe dos inibidores formadores de filmes.

Os inibidores por adsorção são substâncias que se adsorvem fortemente à superfície metálica interferindo nas reações anódicas e/ou catódicas que ocorrem nos sítios de adsorção. Estes compostos contêm, geralmente, grupamentos polares baseados em O, N e S que se ligam ao metal por meio de forças eletrostáticas. Exemplos deste tipo de inibidor são as aminas alifáticas e aromáticas.

Os inibidores formadores de filmes são compostos que formam camadas sobre a superfície do metal e subdividem-se em dois tipos: inibidores passivadores e precipitadores. Os inibidores passivadores, como o próprio nome indica, promovem a formação de filmes passivos. Existem duas classes para estes inibidores: os oxidantes, que funcionam deslocando o potencial eletroquímico do metal para uma região onde ocorre a formação de um óxido ou hidróxido estável, insolúvel e aderente que protege a superfície metálica; e os não-oxidantes, que são adsorvidos sobre a superfície de óxido, promovendo ou mantendo a passividade. Com os inibidores precipitadores, a reação entre o metal e o inibidor deposita um filme barreira tridimensional na superfície metálica. Esta barreira aumenta até uma espessura

suficiente para prover uma passivação.

Vários tipos de compostos químicos podem atuar como inibidores em misturas oleosas, entre os mais usados citam-se:

- sulfonatos^{6,15,18,22,23,24,25,26}, como o alquilbenzenosulfonato, o dinonilnaftalenosulfonato, sulfonatos de Na, K e Ca;
- oleatos^{6,19,27,28}, como os de aminas (N-2 diamino-metilmorfolina, por exemplo) e oleatos de Na, Ba e Sr;
- fosfatos^{10,23,29}, na forma de dialquilditiofosfatos de Ba, Co e Mo;
- ácidos graxos^{30,31}, como o oleico, linoleico, ricinoleico, palmítico e esteárico;
- compostos nitrogenados^{6,17,26,28,29}, como algumas aminas, amidas, iminas e produtos derivados de petróleo contendo o grupo nitro;
- outros: sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos, naftenato de zinco³¹, naftenato de chumbo, naftalenato de alumínio, estearato de zinco, lecitina⁶, esterres de glicerol³² e sais de ácido sarcosínio³³ e lanolina³⁴, entre outros.

1.3.2.2.7 A Lanolina como Inibidor de Corrosão

Os óleos e graxas animais e vegetais são fortemente polares e, portanto, de grande aderência à superfície metálica. Assim, para melhorar a ação protetora de óleos minerais, são feitas adições destes compostos em quantidades adequadas para não formar um produto facilmente oxidável. Entre os compostos desta classe que possuem especial importância estão a lanolina e a graxa de espermacete.

A lanolina, que é obtida pelo refino da graxa de lã, é uma base filmógena, amplamente utilizada em produtos protetores e sua composição explica marcante comportamento protetor, embora, atualmente, esteja sendo parcialmente ou totalmente substituída por produtos químicos sintéticos. É quimicamente constituída por vários esteres de colessterina ($C_{27}H_{45}OH$), alcóois policíclicos e alifáticos e ácidos graxos livres. Uma boa lanolina comercial deve ter baixo conteúdo de ácidos livres, a fim de evitar a formação de gomas e ácidos corrosivos.

Físicamente a lanolina é uma graxa viscosa de ponto de fusão em torno de 40°C. Como vantagens apresenta baixo custo e versatilidade em seu uso, isto é, pode ser utilizada sozinha, com óleos minerais, com resinas, em emulsão ou dissolvida em solventes orgânicos³⁴. Como desvantagem pode-se citar a sua ação corrosiva em metais não-ferrosos, especialmente em ligas ricas em cobre.

A corrosão, em superfícies metálicas oleadas, pode acontecer devido a permanência de água abaixo do filme de óleo. Esta água não pode evaporar e, conseqüentemente, a corrosão é inevitável. Então, é desejável que o óleo seja emulsionável, em alguma extensão, tal que o vapor d'água possa passar através do revestimento³⁵. Assim, como a lanolina possui a propriedade de emulsionar com a água, ela atribui ao óleo uma certa emulsificabilidade, suprimindo a permanência de água sob a película protetora. Além disso, a alta polaridade das moléculas de lanolina faz com que estas tenham alta aderência à superfície metálica, formando, na interface metal/revestimento, um arranjo molecular. Este arranjo molecular dificulta a difusão de água do

meio para o metal pelo fenômeno de osmose e assegura, também, uma maior aderência do revestimento ao metal⁷.

1.3.3 Estabilidade

Durante a estocagem e o uso, os óleos protetores são vaporizados e oxidados sob a influência de fatores externos. Como resultado destas conversões físico-químicas, suas propriedades funcionais variam.

O grau de oxidação de um óleo anticorrosivo é dependente de vários fatores como, por exemplo, natureza do óleo diluente, do tipo e concentração do inibidor de corrosão, do tempo e das condições de estocagem e uso.

1.3.3.1 Efeito da Natureza do Óleo Diluente

HELWIG¹⁸ constatou que a facilidade de limpeza de superfícies oleadas variava, significativamente quando diferentes óleos minerais eram usados para preparar a mistura anticorrosiva e observou que o óleo parafínico era mais estável que o naftênico.

Os óleos minerais são mais estáveis que os óleos animais e vegetais, mas são mais susceptíveis à auto-oxidação, quando estão na forma de filmes finos sobre uma superfície metálica, especialmente quando contém inibidores de corrosão. Como um resultado da oxidação do óleo e do inibidor, o filme de óleo na superfície do metal pode escurecer (manchar) e tornar-se mais viscoso durante a estocagem prolongada do material. Isto, além de prejudicar a eficiência anticorrosiva do produto,

tende a dificultar a remoção posterior do mesmo¹⁸.

1.3.3.2 Efeito da Quantidade e do Tipo de Inibidor de Corrosão

Alguns pesquisadores verificaram, em seus trabalhos, que a presença de certos aditivos anticorrosivos pode influenciar no grau de oxidação, tanto pela sua natureza química, como pela sua quantidade no óleo. HELWIG¹⁸, por exemplo, observou que em chapas de aço revestidas com óleo, contendo de 1,5 a 10% de inibidor alquilbenzeno sulfonato, após um certo tempo de estocagem, a oxidação sofrida pelo óleo era diretamente proporcional à quantidade de inibidor. O autor verificou ainda que outros inibidores podiam atuar como antioxidantes, como é o caso do dimetilnaftalenosulfonato.

1.3.3.3 Efeito do Tempo e das Condições de Estocagem ou Uso

O grau de oxidação sofrido por um óleo é diretamente proporcional ao tempo de estocagem ou uso¹⁸.

PROKOP'EV et alii³⁶ verificaram que as propriedades funcionais dos óleos anticorrosivos variavam significativamente a uma temperatura de 120°C. Já HELWIG¹⁸ constatou que uma alta umidade relativa é um fator mais crítico na degradação de filmes oleosos do que uma alta temperatura.

Os fatores atmosféricos tem um efeito direto em óleos protetores que estão "atuando" como uma fina camada na superfície do metal. Sob estas condições, os processos de conversões

físico-químicas do óleo se desenvolvem mais rápido e intensamente do que quando em condições de estocagem³⁶.

A acumulação de "lama" em óleos protetores é o resultado da instabilidade química do óleo base e da ruptura termo-oxidativa de seus componentes³⁶. LOCKWOOD e KLAUS³⁷, em um de seus trabalhos, concluíram que os produtos da oxidação de um óleo mineral reage com o ferro da superfície metálica, esta reação pode, de algum modo, proteger esta superfície ou causar a sua corrosão. Já PROKOP'EV³⁶ afirma que a oxidação do óleo deve ocasionar uma melhoria das propriedades protetoras, enquanto que a oxidação dos aditivos deve ocasionar uma deterioração das mesmas, sendo que, este último efeito, é devido ao decréscimo da concentração do inibidor, uma vez que ele é incorporado à lama formada.

Estudos de reações de oxidação tem mostrado que, nos estágios iniciais desta, são formados peróxidos (ROO) e hidroperóxidos (ROOH) que, em sua degradação e oxidação posterior, originam ácidos carboxílicos, alcóois, cetonas e outros. A importância de se adicionar agentes antioxidantes aos óleos anticorrosivos está na capacidade destes compostos reagirem com os radicais peróxidos e hidroperóxidos formando compostos estáveis. Desta forma as reações em cadeia da oxidação são impedidas, o que proporciona ao produto final uma maior estabilidade^{14,17}.

1.3.4 Fatores que afetam a Resistência à Corrosão

A corrosão prevenida pelos revestimentos oleosos é a de origem atmosférica e é causada basicamente por água e oxigê-

nio. A concentração de oxigênio dissolvido na água é um dos principais fatores determinantes da velocidade de corrosão. O oxigênio praticamente não causa problemas na ausência de umidade, pois a corrosão do ferro não é muito severa até que a umidade relativa exceda a 50% ³¹. Quando as condições de umidade permitem a formação de um filme de água sobre a superfície haverá um aumento na velocidade de corrosão eletroquímica. Esta condição é obviamente influenciada por contaminantes na superfície e pela natureza dos produtos de corrosão, que podem tornar a superfície higroscópica ou originar poros dentro dos quais a água pode se condensar ³⁸.

Alguns aceleradores de corrosão em alta umidade são os contaminantes atmosféricos tais como SO_2 , H_2S , NH_3 , NO_2 , NaCl e material particulado. Destes tem ganho especial importância nos estudos de corrosão o SO_2 , o qual em presença de umidade acidifica o meio, e o NaCl devido a sua grande agressividade e elevado teor em atmosferas marítimas.

A contaminação do metal por íons Cl^- e íons SO_4^{2-} são muito comuns em diversas operações industriais. Quantidades muito pequenas de resíduos de cloretos (0,4 mg/m² para uma U.R. de 30%) ou sulfato (0,7 mg/m² para uma U.R. de 55%) podem causar a corrosão de superfícies metálicas não oleadas, sendo que os cloretos são mais agressivos que os sulfatos. Esta contaminação reduz grandemente a resistência à corrosão de superfícies oleadas, podendo ser originada nas operações de decapagem, lavagem ou laminação de chapas metálicas, ou mesmo pelo ataque de vapores de ácidos ³⁹.

Os materiais anticorrosivos toleram a contaminação por alguns sais na superfície, mas eles não protegem quando a

contaminação é grande. Assim, acima de certas quantidades toleráveis, os íons Cl^- ou SO_4^{2-} incrementam a velocidade de corrosão proporcionalmente à quantidade adicionada⁴⁰.

HELWIG¹⁸ constatou que a contaminação por cloretos não pode ser dominada pelo incremento da concentração do inibidor de corrosão e nem pela quantidade de óleo na superfície metálica, concluindo, assim, que a resistência à corrosão depende apenas da quantidade de cloreto na superfície antes de ser oleada.

1.3.5 Mecanismo da Ação Anticorrosiva

Sabe-se que a corrosão do ferro resulta de uma reação eletroquímica envolvendo água e oxigênio. Os produtos finais podem ser FeO (verde) Fe_3O_4 (preto) ou Fe_2O_3 (vermelho), podendo ainda apresentar cores e tonalidades diferentes quando na forma hidratada. A prevenção à corrosão pela exclusão do oxigênio é praticamente impraticável quando se usa óleos anticorrosivos, porque o oxigênio é apreciavelmente solúvel em hidrocarbonetos, bem como em outros fluidos orgânicos^{6,19}. Contudo, uma proteção efetiva pode ser obtida se o acesso de umidade à superfície do metal for impedido.

O método de proteção dos revestimentos oleosos baseia-se na obtenção de uma película superficial que atua como uma barreira à penetração de umidade e substâncias agressivas. Além do efeito barreira, que o óleo proporciona, há o efeito inibição, causado pela ação dos aditivos presentes no óleo.

1.3.5.1 Efeito Barreira

O efeito barreira consiste fundamentalmente na interposição de uma barreira física entre o metal e a solução, dificultando o acesso de água, oxigênio e íons agressivos ao metal.

O filme de óleo, mesmo isento de inibidores de corrosão, introduz no sistema metal-meio corrosivo uma alta resistência, capaz de baixar a corrente de corrosão a níveis muito pequenos. Esta resistência está relacionada com a espessura do filme de óleo sobre a superfície, que por sua vez, é uma função de viscosidade, tensão superficial ou do teor de sólidos (no caso do diluente ser um solvente).

Os óleos mais viscosos formam filmes mais espessos e, por isso, proporcionam mais proteção que os menos viscosos. Os que possuem viscosidade inferior a 200 sus, entre 200-500 sus e acima de 1000 sus (100°F) proporcionam pouca, razoável e muita proteção, respectivamente. Ainda assim, em severas condições atmosféricas, óleos muito viscosos não são anticorrosivos eficientes ³⁴.

Além das características físicas do filme, convém lembrar que o método e a temperatura de aplicação do protetor também tem grande influência na espessura do filme. Quando a aplicação é feita por pulverização, por exemplo, pode-se obter filmes desde muito finos até muito espessos, enquanto a aplicação por imersão proporciona a obtenção de uma película espessa e uniforme ^{2,11}.

1.3.5.2 Ação dos Inibidores de Corrosão

A ação de certos aditivos tem efeito marcante num óleo mineral, ou seja, as camadas de óleos sem inibidores não tem imunidade à corrosão por impressão digital e nem contra a ação de uma solução eletrolítica⁴¹. Mas, na presença de certas substâncias inibidoras, o óleo pode providenciar uma boa proteção, mesmo que a camada de óleo na superfície do metal seja extremamente fina. Assim, a atuação dos aditivos torna-se de grande importância no estudo da ação anticorrosiva de revestimentos oleosos.

Apesar do grande número de investigações feitas a fim de compreender a inibição da corrosão em revestimentos protetores temporários, ainda não é completamente conhecida a teoria que explica o fenômeno. Segundo SZAUER et alii²⁷ existem duas teorias: a primeira explica a inibição como um resultado da reação dos inibidores com o substrato metálico, a qual é um caso de inibição direta, e a segunda é uma melhoria nas propriedades protetoras do revestimento (menor permeabilidade e maior compactação) como um resultado do efeito dos inibidores presentes neste.

A ação protetora de inibidores solúveis em hidrocarbonetos é intensificada na presença do óleo mineral. O efeito fundamental do inibidor tem o caráter de interações sinérgicas em um sistema óleo-inibidor-água-metal. O caráter eletroquímico do fenômeno que ocorre na camada de óleo e na superfície do metal permite o uso de métodos eletroquímicos para estudar o mecanismo de ação dos inibidores nos revestimentos protetores⁴¹.

A maior parte da inibição em revestimentos protetores temporários está associada à adsorção de inibidores na superfície metálica, o que resulta na remoção de água e hidrofobização da superfície^{7, 30}. O fenômeno de adsorção pode ser separado em

dois grupos: adsorção física e quimissorção. Os tipos de interações eletrônicas entre o composto e o metal, que ocorrem na adsorção física, são as forças de van-der-waals e as forças eletrostáticas, enquanto que na quimissorção ocorre a transferência ou compartilhamento de elétrons. Além disso, fatores cinéticos, energéticos e de especificidade, diferenciam estes dois tipos de adsorção^{21, 42}.

Os compostos polares, adicionados aos óleos para aumentar o seu poder anticorrosivo, são adsorvidos na superfície metálica formando, juntamente com o óleo, uma barreira impermeável. As moléculas polares mais eficazes são aquelas que possuem porções hidrofóbicas solúveis em hidrocarbonetos, tais como ésteres, fosfatos e sulfonatos. A função destes compostos deve-se a sua adsorção à superfície metálica, a qual se faz através do grupo polar, sendo o grupo apolar estendido para dentro do óleo, como mostra a figura 1. O filme orientado desta forma retém o óleo em seus interstícios e a combinação óleo/inibidor evita o acesso de umidade ao metal.

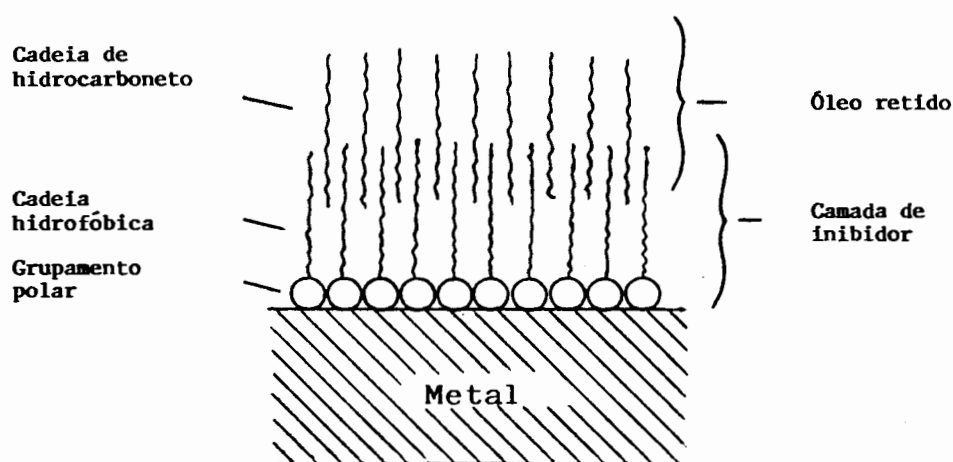


FIGURA 1 - Exemplo de mecanismo de ação de um óleo contendo inibidor do tipo sulfonato²⁶.

Assim, alguns inibidores retardam a reação de corrosão diretamente, por um processo de adsorção no qual os grupos polares do inibidor ocupam sítios anódicos ou catódicos da superfície metálica. Outros inibidores retardam a reação de corrosão indiretamente, pelo crescimento de uma barreira física no filme de óleo, ou seja, eles reagem com o ferro e seus produtos de corrosão para formar sais. Estes sais, os quais são insolúveis em água e óleo, permanecem na superfície do aço formando uma barreira protetora, que impede a difusão de agentes corrosivos à interface metal-óleo. Quando os dois tipos de inibidores estão presentes no óleo, estes dois mecanismos ocorrem simultaneamente e o reforço mútuo da eficiência dos inibidores, normalmente, produz uma melhoria sinérgica na proteção à corrosão^{18,19, 27,42}.

Observações qualitativas tem indicado que a espessura do filme de óleo, a maneira como é aplicado, a formação de micelas, a composição da superfície metálica, o acabamento superficial e a natureza do meio de exposição, podem afetar a proteção almejada pelo óleo¹⁹.

1.3.5.2.1 Efeito do Filme Multimolecular

Quando uma solução oleosa homogênea de um composto polar, tal como ácido oleico dissolvido em um óleo mineral, é colocado em contato com o ferro ou aço, ocorre a orientação do composto polar na superfície do metal, ou seja, o campo elétrico da superfície tende a alinhar os dipolos moleculares existentes no revestimento junto à interface metal-óleo. O grupo

polar de cada molécula da primeira camada (ex. carboxila) é alinhado ao metal por forças adsorptivas e o resíduo apolar (ex. grupo alquila do ácido oleico) estende-se para o interior do revestimento. Há, contudo, razões para questionar a teoria do filme multimolecular uma vez que é difícil conceber que a superfície hidrofóbica da primeira camada orientada deva atrair uma molécula polar em preferência ao óleo. Por outro lado, é possível que a energia livre de formação de um filme multimolecular, correspondendo a um cristal do aditivo polar, seja mais favorável que a formação de uma camada mista com o óleo⁴².

Entre as camadas adsorvidas ao metal, é aceitável que haja um equilíbrio adsorção/dessorção, sendo que maiores quantidades de aditivos polares são responsáveis pela alteração deste equilíbrio, em favor da adsorção. No entanto, em películas muito espessas a dessorção pode tornar-se excessiva, reduzindo a impermeabilidade do filme de óleo à água, ocorrendo, assim, a corrosão^{3,42}. Outros fatores que influenciam no equilíbrio adsorção/dessorção são a polaridade do composto orgânico, a temperatura e a estrutura química da porção hidrocarboneto.

Alguns pesquisadores, como LESLIE⁶, SCHIERMEIER E LEWIS¹⁰ e BARNUM et alii¹⁹, afirmam que um mínimo de seis camadas moleculares do inibidor adsorvido é requerido para proporcionar uma eficiente proteção anticorrosiva. Eles afirmam, também, que o óleo não é meramente um meio para colocar tais aditivos, mas sim, que faz parte do filme protetor.

1.3.5.2.2 Efeito do Filme Quimissorvido

Alguns grupos funcionais podem interagir com a superfície do metal, por transferência de elétrons formando uma ligação coordenada. A força da ligação depende da natureza do grupo funcional e da estrutura do restante da molécula do inibidor. Esta proteção estrutural é favorecida por compostos que contêm um par isolado de elétrons associados com triplas ligações e anéis aromáticos. O par isolado de elétrons ocorre, preferencialmente, em moléculas com átomos dos grupos V e VI da tabela periódica. A tendência à adsorção aumenta com a diminuição da eletronegatividade (S,N,O) e depende do grupo funcional que contém estes átomos²¹.

Se um inibidor contiver mais de um grupo funcional cada um vai formar uma ligação com os íons da superfície metálica e estas múltiplas ligações com átomos de metais, podem formar um composto de quelação. Assim, os compostos quelantes são capazes de formar um anel contendo o cátion do metal como mostra a figura 2. O grupo funcional pode ser básico, como uma amina ($-NH_2$), ou ácido, como um grupo carboxila ($-COOH$).

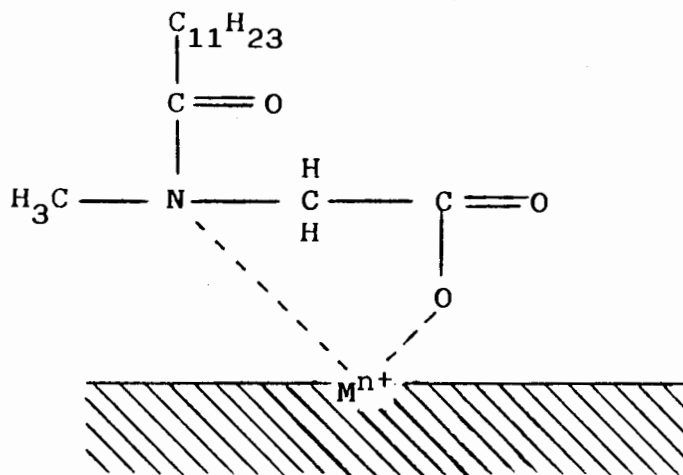


FIGURA 2 - Superfície metálica com quelato do tipo sarcosínio²¹.

ROEBUCK et alii²⁶ afirmam que é o filme quimissorvido (o qual não pode ser removido por técnicas de dessorção) e não o filme adsorvido o responsável pela maior eficiência de um inibidor.

1.3.5.2.3 Efeito Sinérgico

A ação sinérgica de inibidores tem grande influência no processo anticorrosivo. Se cátions e ânions de inibidores diferentes estão presentes em um revestimento, a atração entre os íons adsorvidos, de cargas opostas, tende a aumentar a adsorção de ambas as espécies, melhorando a proteção. É um exemplo típico de sinergismo de inibição existente em inibidores contendo sais quaternários de amônio, aminas protonadas, I e Br. Os inibidores adsorvidos podem reagir, desviando o equilí-

brio da reação para a formação de produtos protetores. Pode ocorrer, também, troca iônica com a superfície metálica recoberta por óxidos³.

Outras combinações de inibidores, que apresentam sinergismo em sua ação, são os sulfonatos com petrolatos oxidados, hidrocarbonetos oxidados com nitro-compostos, óleos nitrados com ácido esteárico²⁴, e sais de ácidos graxos com aminas. Neste último ocorre a adsorção primária das moléculas de ácidos graxos conduzindo ao desenvolvimento de multicamadas adsorvidas com a participação das aminas⁴³.

1.3.5.2.4 Ação de Alguns Inibidores

A proteção anticorrosiva usando compostos inibidores, dissolvidos em um hidrocarboneto, pode ocorrer por uma série de processos químicos e físicos: deslocamento de água da superfície do metal, formação de filmes adsorvidos e quimissorvidos e formação de sistemas coloidais estruturados, os quais tem um efeito adicional na proteção anticorrosiva²⁴.

As aminas alifáticas, por exemplo, são quimicamente adsorvidas ao metal, através de um par de elétrons desemparelhados do grupo $-NH_2$, como mostra a figura 3. Segundo KREIN et alii²⁴ o efeito das aminas está associado às partes catódicas da superfície do metal.

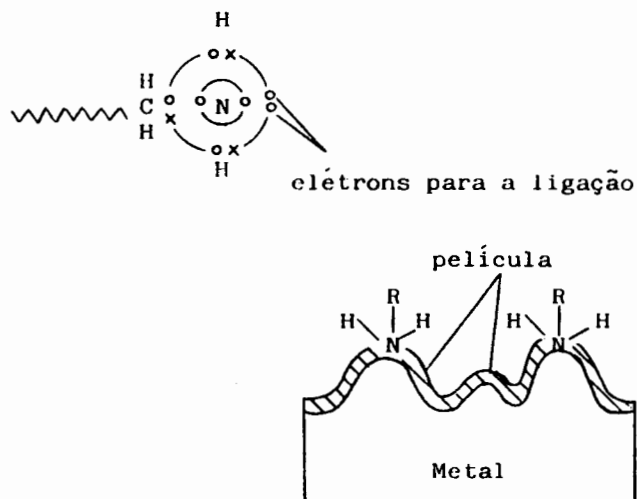


FIGURA 3 - Quimissorção de aminas³

O mecanismo de ação de alguns sulfonatos foi estudado por ROEBUCK et alii²⁶ e MILOVANOV et alii⁴⁴, que verificaram que estes inibidores eram fortemente adsorvidos ao metal, e que a camada adsorvida não era removida por dessorção, isto é, o sulfonato era quimissorvido na superfície metálica. Eles verificaram, também, que o óleo tinha um efeito marcante na eficiência do inibidor. Este efeito, segundo ROEBUCK et alii²⁶, está associado, principalmente, as partes anódicas do metal.

NOWOSZ-ARKUSZEWSKA^{45,46,47} fez estudos, em solução de K_2SO_4 , usando como inibidores, em um óleo mineral, produtos nitrados derivados de petróleo, e concluiu que o mecanismo de ação destes compostos envolvia o impedimento de ambas as reações de eletrodo limitando-se, primariamente, a reação anódica de corrosão do aço carbono. O inibidor investigado era inicialmente adsorvido e subsequenteemente ligado ao metal (quimissorvido) através do átomo de oxigênio do grupo $-NO_2$. Este átomo de oxigênio permitia a formação de um filme passivo na interface metal/óleo.

Sabões de ácidos graxos e petrolatos oxidados, adsorvidos na superfície, possuem uma alta capacidade de espessamento mesmo em concentrações muito pequenas e formam estruturas coloidais que auxiliam na ação anticorrosiva²⁴.

Existem fatores estruturais que influenciam na eficiência de um inibidor como, por exemplo, a troca do grupo substituinte no anel de um inibidor (grupo metila na molécula de anilina, por exemplo), o aumento da área da molécula do inibidor²⁸, a presença da dupla ligação⁴¹, e outros.

1.3.5.3 Ação dos Compostos Deslocadores de Água

Certos compostos polares tem maior tendência que a água em serem adsorvidos à superfície metálica, por isso eles são adicionados aos óleos minerais para proporcionar-lhes a característica desaguante.

A tendência de um óleo em deslocar a água do aço pode ser estimada pela consideração das energias superficiais relativas de todas as interfaces envolvidas. Uma interface aço-água será substituída por uma interface aço-óleo se a energia do sistema decresce como um resultado desta ação, ou seja, quando a tensão superficial metal-óleo (γ_{MO}) for menor do que a tensão superficial metal-água (γ_{MA})¹⁹.

A adição de pequenas quantidades de éster ao óleo mineral, por exemplo, promove o deslocamento de água da superfície incrementando a adsorção e promovendo a formação de um filme monomolecular de éster. Estes efeitos intensificam as propriedades protetoras do sistema⁴⁸.

O fato de alguns aditivos atuarem como deslocadores de água tão bem como agentes anticorrosivos, enquanto outros exibem somente um destes efeitos, provavelmente é uma função da distribuição relativa do aditivo nas várias interfaces. A combinação da adsorção de ambas as interfaces óleo-água e aço-óleo remove a água do aço. Mas a proteção contra a corrosão depende da magnitude da adsorção e da estrutura química do composto da interface aço-óleo. Então, os aditivos deslocadores não são sempre bons inibidores de corrosão. Por outro lado, alguns aditivos podem ser suficientemente adsorvidos no aço seco para promover uma boa proteção contra a corrosão, mas podem também baixar a tensão água-óleo o suficiente para deslocar a água da superfície metálica previamente úmida.¹⁹.

1.4 Ensaio Realizados com Revestimentos Oleosos

Determinados ensaios de caracterização e de corrosão são realizados com os produtos anticorrosivos a fim de obter-se informações sobre suas características e propriedades químicas, bem como para avaliar a sua proteção anticorrosiva.

1.4.1 Ensaio de Caracterização

Estes ensaios fornecem informações de ordem prática e permitem o controle de qualidade dos produtos protetores a serem usados. Entre os primeiros ensaios de caracterização tem-se: a determinação do peso e espessura da película, da viscosidade, estabilidade, densidade, corrosividade, demulsibilidade, do poder desaguante, ponto de fulgor, conteúdo de material volátil, teor de sólidos, etc.

1.4.2 Ensaaios de Corrosão

Estes ensaios fornecem dados a respeito do desempenho dos produtos protetores na proteção anticorrosiva e podem ser realizados sob situações reais de trabalho, ensaios de campo, ou em situações simuladas no laboratório, ensaios acelerados.

1.4.2.1 Ensaaios de Campo

As amostras de metal revestido com óleos anticorrosivos são expostas, de forma apropriada, às condições de serviço. Estes testes, apesar de exigirem um tempo considerável (podem durar anos), são os que oferecem resultados mais reais sobre o comportamento do protetor naquelas condições específicas.

Existem dois tipos básicos:

- ensaios realizados com o produto sob as condições de serviço, onde se verifica as variações que ocorrem nas características físico-químicas do produto;

- ensaios realizados com os corpos-de-prova (metal revestido com o produto), cuja análise visual da superfície dá informações sobre o grau de proteção obtido sob as condições de serviço.

Os ensaios de campo podem ser realizados de três maneiras:

- Armazenagem em interior, onde os corpos-de-prova permanecem em lugar fechado ou dentro da própria embalagem;

- Armazenagem em barracões, onde os corpos-de-prova ficam protegidos das precipitações atmosféricas, mas expostos às influências de climas;

- Armazenagem exterior, onde os corpos-de-prova ficam expostos a todas as condições de clima¹³.

1.4.2.2 Ensaaios Acelerados

Um grande número de testes de laboratório tem sido designados a simular as condições encontradas na prática, de uma maneira acelerada e controlada.

O processo de corrosão pode ser acelerado pelo uso de altas temperaturas, alta umidade, usando soluções salinas ou ácidas, ou por meio de condições severas de "lavagem".

Estes testes, contudo, nem sempre demonstram uma boa correlação com as condições reais de serviço servindo mais para comparar a eficiência de diferentes produtos e, como são testes de difícil reprodutibilidade, deve-se tomar cuidado com a escolha e preparação do material que servirá de amostra, bem como a aplicação do protetor. Os ensaios acelerados mais comuns são: teste em câmara úmida, em câmara de névoa salina e em câmara de SO₂.

O teste em câmara úmida tem como objetivo simular condições de estocagem severa, na qual a corrosão é promovida ou favorecida pela exposição dos corpos-de-prova à atmosfera de alta umidade e calor. Neste teste os painéis de aço revestidos com o anticorrosivo são suspensos em uma cabine fechada com alto teor de umidade e a variação de temperatura permite que haja uma condensação contínua sobre os painéis. Variações das condições de exposição permitem que haja várias versões deste ensaio.

Como vantagens este teste apresenta baixo custo operacional, dá diversas alternativas de condições atmosféricas e o tempo de ensaio requerido é bem menor que nos ensaios de cam-

po.

Entre as desvantagens cita-se a baixa reprodutibilidade de resultados, o fornecimento de resultados enganosos quando os produtos são emulsificáveis sob condições de condensação e a influência que a localização dos corpos-de-prova na câmara ocasiona no resultado do ensaio.

No teste em câmara de névoa salina os corpos-de-prova são mantidos em uma névoa salina equivalente em corrosividade à água do mar, a qual é pulverizada permanentemente ou de forma intermitente sobre os painéis.

Como vantagens deste teste tem-se que os resultados são obtidos num curto espaço de tempo e tornam-se muito úteis quando o produto deve ser usado em atmosfera marítima.

Este teste possui como desvantagem o fato de que pode fornecer resultados enganosos devido a distribuição não uniforme da névoa no interior da câmara. Além disso este é um ensaio muito severo para os anticorrosivos oleosos, os quais falham num tempo relativamente curto e apresentam baixa reprodutibilidade.

O teste em câmara de SO_2 fornece dados comparativos de resistência dos produtos protetores em atmosferas do tipo industrial. É um ensaio muito enérgico uma vez que a água de condensação, ao absorver SO_2 , se torna mais agressiva¹³.

Nenhum destes ensaios (câmara úmida, névoa salina e SO_2) oferece dados positivos ou cifras absolutas sobre o valor protetor de uma camada de proteção. Ao contrário, todos os tes-

tes de corrosão são relativos e neles podem ser comparados, nas mesmas condições, vários tipos de produtos⁴⁹.

Outros ensaios acelerados também utilizados são:

- câmara climática (weatherometer): onde os corpos de prova ficam sujeitos a ciclos de umidade, pulverização e luz ultravioleta;

- imersão em água do mar sintética: útil na avaliação de resistência à corrosão fornecida por óleos anticorrosivos para motores;

- imersão em ácido bromídrico: particularmente usado na seleção de óleos para proteção interna de motores;

- ensaios de corrosão em cavacos de ferro fundido: para avaliar a proteção anticorrosiva de protetores temporários aplicados quando diluídos em água;

- câmara de ácido clorídrico e outros.

1.4.3 Ensaio Eletroquímico

Como já foi dito, a corrosão do aço em soluções aquosas está associada com o fluxo de corrente elétrica, ou seja, está associada à eletroquímica. Assim, o metal é oxidado a produtos de corrosão nos sítios anódicos e algumas espécies são reduzidas nos sítios catódicos. Por causa desta natureza eletroquímica, a corrosão tem sido estudada através de métodos eletroquímicos⁵⁰. Mais especificamente técnicas eletroquímicas tem sido usadas para medir a cinética dos processos eletroquímicos em meios específicos, a taxa de corrosão, por exemplo, e também para medir ou controlar o potencial⁵¹. Todos os métodos eletroquímicos seguem a Lei de Faraday e estão baseados na aplicação de dois princípios da termodinâmica para a

eletroquímica⁵²:

Primeiro Princípio (Lei do equilíbrio das reações eletroquímicas): em qualquer reação eletroquímica ocorrendo entre uma superfície metálica e uma solução eletrolítica existe um potencial de eletrodo em equilíbrio (E_0) para o qual o estado de equilíbrio termodinâmico é realizado.

Segundo Princípio (Lei da direção das reações eletroquímicas): a direção de uma reação eletroquímica depende unicamente da relação entre o potencial de eletrodo desta superfície e o potencial de eletrodo de equilíbrio (E_0) desta reação. Assim, se $E > E_0$ a reação ocorrerá no sentido da oxidação e se $E < E_0$ a reação ocorrerá somente no sentido da redução.

Os aços são revestidos por uma variedade de razões incluindo resistência à corrosão, resistência ao desgaste, lubrificação e aparência estética. Os métodos eletroquímicos podem ser usados para monitorar a performance dos revestimentos, para providenciar testes de corrosão acelerados em um meio específico, para determinar a qualidade de revestimentos, no controle de produtos convencionais e desenvolvimento de novos produtos e para investigar o mecanismo de proteção contra a corrosão^{51,53}. Apesar de algumas limitações, os testes eletroquímicos são muito usados no campo de avaliação de novos revestimentos incluindo sistemas de proteção temporária como óleos, graxas, revestimentos betuminosos⁵⁴, etc. As medidas de polarização potenciométricas incluem técnicas de pulso, potenciostáticas e galvanostáticas, e medidas de resistência e capacitância (RC) como uma função da frequência de corrente e da duração da influência exercida por um meio agressivo.

Entre as vantagens dos métodos eletroquímicos pode-se citar o tempo relativamente curto de medida, sua elevada precisão, a possibilidade de um monitoramento contínuo do processo corrosivo, a chance de usar o meio no qual se deseja fazer o estudo e a possibilidade de obter-se conclusões sobre os mecanismos atuantes.

A principal desvantagem destes métodos é a perturbação necessária no sistema corrosivo pela imposição de uma polarização externa a qual conduz à inevitáveis modificações das propriedades específicas do sistema tal como rugosidade e estrutura da superfície, adsorção e absorção de hidrogênio, formação de camadas superficiais, processos de sorção de inibidores, reações redox superimpostas, etc.⁵⁰.

Entre os ensaios eletroquímicos mais comuns temos os que são realizados com o controle da corrente e os que são realizados com o controle de potencial.

1.4.3.1 Testes com Corrente Controlada

Podem ser realizados ensaios com corrente constante, galvanostáticos e galvanodinâmicos.

Os Ensaio com corrente constante tem sido usados para acelerar certas formas de corrosão ou deterioração de metais revestidos. O sistema empregado consiste de três eletrodos, nos quais uma corrente pré-selecionada passa entre o eletrodo de trabalho (corpo-de-prova) e o eletrodo auxiliar, sendo que o potencial medido através de um voltímetro de alta impedância é uma função do tempo.

Nos ensaios galvanostáticos e galvanodinâmicos: a corrente é incrementada em intervalos regulares (galvanostática) ou continuamente (galvanodinâmica), e o potencial medido é plotado num gráfico $E = f(\log i)$ fazendo-se, assim, uma relação entre a corrente aplicada e o potencial de eletrodo.

1.4.3.2 Testes com Potencial Controlado

Podem ser realizados ensaios com potencial constante, potenciostáticos e potenciodinâmicos.

Nos ensaios com potencial constante a polarização de um potencial de eletrodo pré-selecionado é controlado automaticamente por um potenciostato eletrônico. Tanto experimentos com polarização anódica ou catódica podem ser realizados.

Nos ensaios potenciostáticos e potenciodinâmicos a eletrólise é conduzida com o potencial de eletrodo controlado, que é variado de forma regular (medidas potenciostáticas) ou de forma contínua (medidas potenciodinâmicas), através de um potenciostato. Os valores de corrente obtidos, bem como os potenciais aplicados, são apresentados graficamente na forma de potencial versus o logarítmo da densidade de corrente, obtendo-se a chamada Curva de Polarização Potenciostática ou Curva de Polarização Potenciodinâmica, nos ensaios potenciostáticos e potenciodinâmicos, respectivamente.

Nestes ensaios a região anódica da curva (polarização anódica) é representada como uma reação de dissolução do metal ($M \rightarrow M^{n+} + n\bar{e}$), a qual é predominante em potenciais mais nobres que o potencial do corpo-de-prova em circuito aberto (E_{corr}), enquanto a curva de polarização catódica é representada como

uma reação de redução ($\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$), a qual é predominante em potenciais mais ativos que o E_{corr}^{51} .

Na análise das curvas de polarização, as curvas anódicas tem particular importância no desenvolvimento de novas ligas, na especificação de critérios de passividade, na comparação de ligas resistentes à corrosão, na avaliação do efeito de agentes oxidantes, na determinação de critérios de proteção anódica, na análise da eficiência e mecanismos de vários revestimentos protetores e de seus aditivos. O efeito de um inibidor de corrosão, por exemplo, numa curva de polarização anódica pode ser estudado pela variação do formato da curva, como mostra a figura (4).

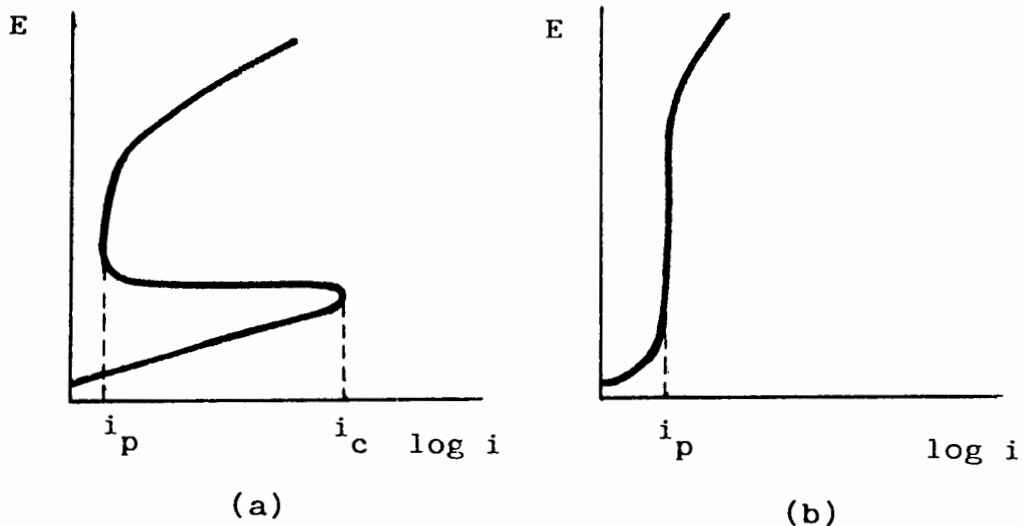


FIGURA 4 - Curva de polarização anódica para o aço carbono: (a) num meio sem inibidor; (b) num meio contendo um inibidor anódico⁵⁵.

Embora a eletroquímica da corrosão natural e da corrosão sob condições de polarização anódica não seja fundamentalmente diferente, não se pode assumir que a técnica eletroquímica reproduz a corrosão em meio natural sendo que, em certos casos, são feitas restrições aos resultados obtidos⁵¹.

1.4.3.3 Medidas de Impedância

A aplicação de uma corrente impressa alternada pode fornecer informações sobre o estado do corpo-de-prova. As superfícies dos eletrodos geralmente comportam-se, a uma dada frequência, como uma rede de elementos resistivos e capacitivos, dos quais uma impedância elétrica pode ser medida e analisada. Esta resposta da superfície, a qual pode ser relacionada com o comportamento da corrosão, é usada para uma variedade de aplicações, incluindo investigações das propriedades protetoras e mecanismos responsáveis pelo efeito dos revestimentos protetores temporários (como os óleos anticorrosivos), e também dos inibidores de corrosão usados neles⁵³.

II PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

2.1.1 Corpos-de-prova

Em todos os ensaios foram utilizados painéis de aço ABNT 1010, cuja composição química é mostrada na tabela 3.

TABELA 3 - Composição química do aço ABNT 1010

Elementos	Teor especificado (%) ⁵⁶	Teor encontrado (%)
Carbono	0,08 - 0,13	0,081
Enxofre (máx)	0,05	0,005
Manganês	0,30 - 0,60	0,31
Fósforo (máx)	0,04	0,0091
Silício (máx)	0,10	não detectado

A análise metalográfica revelou uma estrutura de aço extra-doce * formada por grãos de ferrita, os quais apresentaram-se alongados como influência da conformação mecânica (laminação), como mostra a figura 5.

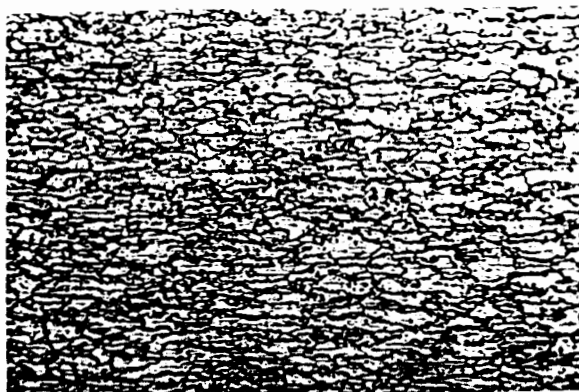


FIGURA 5 - Fotomicrografia do aço ABNT 1010. Técnica: Sequência de lixamento até 600 mesh e ataque com Nital 2% (100x).

* Aços extra-doces: 0,008-0,015% de carbono.

A rugosidade média (Ra) do aço foi medida e o valor encontrado foi de $0,13 \mu\text{m}$.

As dimensões dos painéis de aço ABNT 1010 utilizadas para os ensaios de curvas de polarização e de variação do potencial com o tempo foram $3,0 \text{ cm} \times 5,0 \text{ cm}$. Nos demais ensaios as dimensões foram de $10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$.

2.1.1.1 Preparação dos Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram submetidos a um desengraxe alcalino* sendo, a seguir, lavados em água corrente e deionizada e secos com papel absorvente.

Na obtenção das curvas de polarização e de variação do potencial com o tempo a área de teste, medindo $4,0 \text{ cm}^2$, foi delimitada com a aplicação de um verniz** na região que não deveria ficar exposta. Os corpos-de-prova foram ativados^{***} em solução de HCl 20% durante 1 min, e imersos em banhos sucessivos de água deionizada, sendo após secos com papel absorvente.

Nos demais ensaios os corpos-de-prova não foram ativados, por não ser esta etapa usual e necessária para estes teste.

Os ensaios foram realizados para o aço não oleado e oleado. Neste último, os corpos-de-prova foram introduzidos nos óleos por aproximadamente 1 min, após o qual foram removidos e expostos ao ar, no sentido vertical, cerca de 16 horas antes do teste.

* Utilizou-se um desengraxante alcalino comercial a $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$ durante 15 min.

** Verniz para cobertura RENNER ref. 70.7065.

*** A ativação do corpo-de-prova, além de proporcionar uma maior reprodutibilidade do potencial de corrosão, permitia a certificação de que o metal estava completamente desengraxado.

2.1.2 Produtos Estudados

Foram testados diferentes tipos de óleos comerciais incluindo lubrificantes, anticorrosivos e hidráulicos.

Para simplificação estes produtos foram numerados de 01 a 07, conforme mostra a tabela 4, sendo que maiores informações são fornecidas no APÊNDICE I.

TABELA 4 - Características dos produtos comerciais estudados

Nº	Tipo	Espessura da película (μm)	Características da película
01	Anticorrosivo com propriedades desumectantes	2,6	Graxenta e macia
02	Lubrificante com propriedades anticorrosivas	7,5	Macia e oleosa
03	Anticorrosivo com propriedades desumectantes	4,0	Macia, graxenta e tenaz
04	Lubrificante com propriedades anticorrosivas	2,3	Oleosa
05	Anticorrosivo com propriedades desumectantes	0,8	Macia e graxenta
06	Anticorrosivo com propriedades desumectantes	3,2	Macia, graxenta e tenaz
07	Óleo hidráulico	11,0	Oleosa

Para verificar o efeito ocasionado pela adição de um

inibidor de corrosão (efeito inibição) ao óleo, foram adicionadas determinadas quantidades de lanolina comercial (item 1.3.2.2.7) a um óleo mineral SAE 40 de base parafínica, sem inibidores. A lanolina utilizada continha cerca de 0,34% de água.

Para reduzir a viscosidade do óleo, após as adições de lanolina, de modo que ficasse próxima a do óleo não inibido, foi utilizado querosene comercial. Estas amostras foram numeradas de 08 a 11 como mostra a tabela 5.

A fim de verificar a importância da espessura do filme de óleo na superfície metálica (efeito barreira), diluiu-se as amostras anteriores (8 a 11) a aproximadamente 1/3 da espessura original. Esta diluição foi feita com querosene comercial, e as espessuras dos óleos, numerados de 12 a 15, são apresentados na tabela 5.

TABELA 5 - Características dos óleos com lanolina

Nº	Adição de lanolina (% em peso)	Espessura * da película (μ m)
08	-	15,2
09	5	15,5
10	10	15,9
11	20	15,7
12	-	5,5
13	5	5,7
14	10	5,3
15	20	5,7

* Valores aproximados determinados gravimetricamente considerando-se a densidade do óleo e a área do metal.

2.1.3 Soluções

Com base nos resultados obtidos nos ensaios preliminares (APÊNDICE II), decidiu-se utilizar uma solução de NaCl 0,5M e CH_3COOH_3 0,5M à pH 7 (ajustado com NaOH), sendo estes reagentes produtos comerciais. Também foi utilizada uma solução de Na_2SO_4 0,5M e CH_3COOH 0,5M à pH 7 (ajustado com NaOH), sendo estes reagentes de pureza analítica.

Estas soluções foram usadas para as curvas de polarização e de variação do potencial com o tempo. As soluções empregadas nos demais ensaios obedeceram as normas técnicas correspondentes e estão descritas nas condições de trabalho dos itens 2.2.4 e 2.2.5.

2.1.4 Equipamentos

Foram utilizados nos diversos ensaios os seguintes equipamentos:

- Potenciostato LACOR de 3 1/2 dígitos, corrente máxima de 2A, tensão do eletrodo ajustável em ± 4 V, tensão máxima sobre a célula 24 V, impedância de entrada de 10^{12} ohms, resolução de 1 mV e 1 mA (na escala de 2 mA).

- Milivoltímetro digital LACOR de 3 1/2 dígitos, impedância de entrada de 10^{12} ohms e resolução 1 mV.

- Eletrodo de referência Ingold tipo 303-BK7 de calomelano saturado.

- Microscópio estereoscópico PZO - WARSZAWA MST 131 - capacidade para fotografia (projetiva + objetiva) até 35x.

- Balança analítica SARTORIUS, modelo 2842, leitura

0,1 mg, carga máxima 160 g.

- Balança semi-analítica eletrônica GG-Libor-L-600, capacidade 600 g, leitura 0,1 g.

- Câmara de umidade LACOR de 300 l construída conforme a norma ASTM-D2247.

- Câmara de névoa salina de 680 l, corrotest CA-680 DÜRR, construída conforme a norma ASTM B-117.

- Câmara de 300 l, Corrotest CA-300 DÜRR, para o ensaio de SO₂, construída conforme a norma DIN 50018.

A célula de trabalho utilizada para o levantamento das curvas de polarização foi uma cuba de acrílico com as dimensões internas de 7,5 cm x 10 cm x 6,5 cm e com capacidade para 450 ml de solução (volume utilizado). O eletrodo de referência foi adaptado a ela por meio de um capilar de Luggin. O contra-eletrodo utilizado foi de aço inoxidável austenítico com uma área aproximada de 95 cm². Esta aparelhagem é mostrada na figura 6.

A célula de trabalho utilizada para obter as curvas E x t foi uma cuba de acrílico com as dimensões internas de 24 cm x 6,5 cm x 7,0 cm e com capacidade para 900 ml de solução. Esta cuba foi dividida em 6 compartimentos, sendo que cada um tinha capacidade para 150 ml de solução. A aparelhagem completa é mostrada na figura 7.

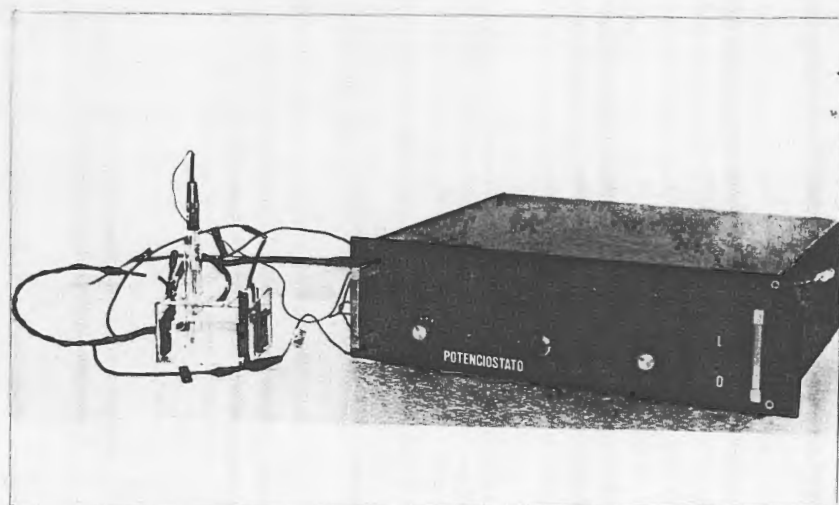


FIGURA 6 - Aparelhagem utilizada para o levantamento das curvas de polarização potencioestáticas.

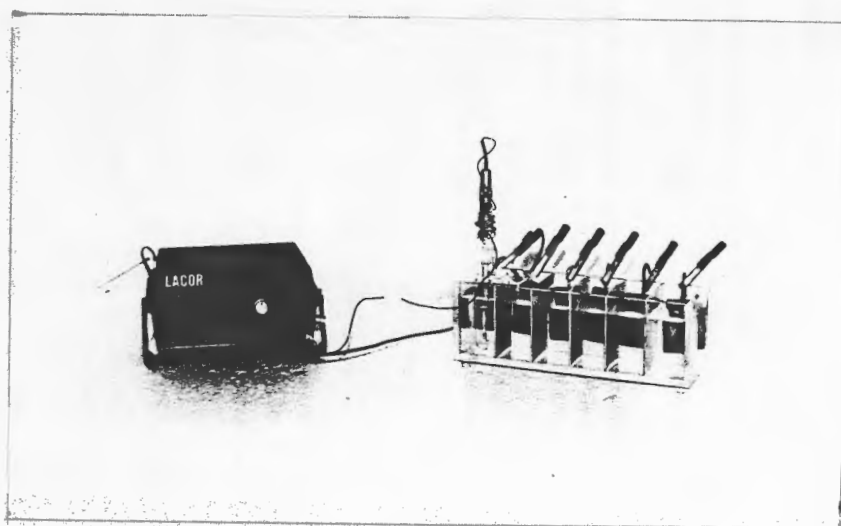


FIGURA 7 - Aparelhagem utilizada para o levantamento das curvas de potencial versus tempo.

2.2 Métodos

2.2.1 Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas e Catódicas

Estas curvas tiveram o objetivo de avaliar a proteção anticorrosiva fornecida por revestimentos oleosos.

De acordo com o método potenciostático foram aplicados valores de potencial e lidos os correspondentes valores de corrente. Os dados foram obtidos aplicando-se potenciais a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em sentido aos potenciais mais positivos. Também foram realizadas curvas a partir do potencial de corrosão em sentido aos potenciais mais positivos (curvas anódicas) e aos potenciais mais negativos (curvas catódicas). Em ambos os procedimentos a varredura aplicada foi de 20 mV/min .

Os valores de corrente obtidos foram convertidos em densidades de corrente e graficados na forma $E \text{ (mV}_{\text{ECS}}) \times \log i \text{ (A/m}^2\text{)}$ *.

As curvas foram repetidas duas ou mais vezes conforme a reprodutibilidade dos resultados, sendo apresentado apenas uma curva (curva média) para os produtos que obtiveram boa reprodutibilidade.

A aparelhagem utilizada neste ensaio é mostrada na figura 6.

* Esta unidade foi adotada uma vez que, na literatura, a mesma é comumente utilizada para expressar densidades de corrente para este tipo de sistema ($1 \text{ A/m}^2 = 10 \text{ mA/dm}^2$).

2.2.2 Curvas de Potencial de Corrosão versus Tempo

Estas curvas tiveram o objetivo de verificar a estabilidade do sistema aço oleado/solução eletrolítica.

A obtenção dos valores de potencial em função do tempo foi realizado com a aparelhagem mostrada na figura 7. Os corpos-de-prova foram imersos na solução com uma diferença de 10 minutos entre cada um, tornando possível, desta forma, testar seis corpos-de-prova em um único ensaio.

Os potenciais foram lidos para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 3, 4, 20, 24 e 28 horas de ensaio, e graficados na forma $E(mV_{ECS}) \times t (h)$.

Os ensaios foram repetidos duas ou mais vezes, sendo apresentada somente uma curva para os casos que obtiveram boa reprodutibilidade.

2.2.3 Ensaio de Câmara Úmida

Teve como finalidade a avaliação da resistência à corrosão do aço revestido com diferentes óleos sob condições de alta umidade.

Estabilizadas as condições de ensaio (temperatura e umidade da câmara), os painéis previamente preparados foram colocados na câmara suspensos verticalmente por fios de nylon.

As condições de ensaio, com base na NBA 8095⁵⁷, foram:

- Temperatura (48±2) °C
- Volume de água deionizada 4 litros

A análise dos painéis foi feita de hora em hora , nas primeiras oito horas de ensaio, e depois em 24, 48, 72 e 144 horas. Para esta análise foram utilizados dois critérios visuais. O primeiro é o critério LACOR*, o qual avalia a corrosão considerando a maneira como esta se manifesta na superfície do painel, de acordo com a figura 8. O segundo é um critério numérico, o qual fornece uma visão do grau de corrosão, numa área

ASPECTO DA CORROSÃO DOS PAINÉIS

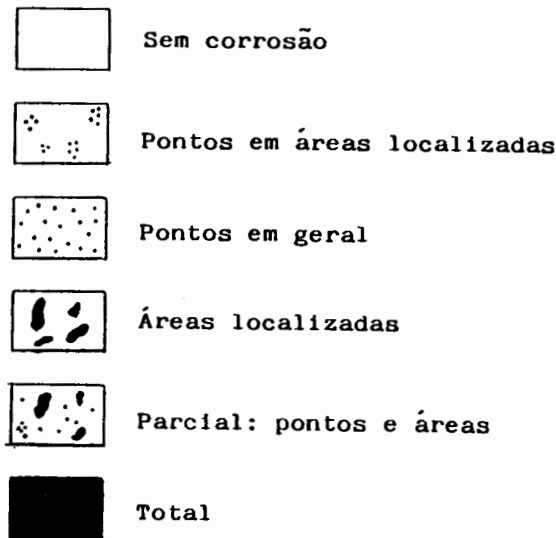


FIGURA 8 - Formas de manifestação da corrosão dos painéis baseado no critério LACOR.

significante do painel, ao final do ensaio. Por este critério a área do painel foi dividida em 32 quadrados de 0,95 cm², sendo atribuído um valor unitário para qualquer vestígio de corrosão

* Critério visual de análise da corrosão adotado pelo Laboratório de Corrosão e Proteção de Metais (LACOR).

encontrado num destes quadrados. Para facilitar a análise dos resultados, um diagrama transparente era colocado sobre cada painel após o ensaio. A figura 9 mostra as dimensões do painel e sua área significativa.

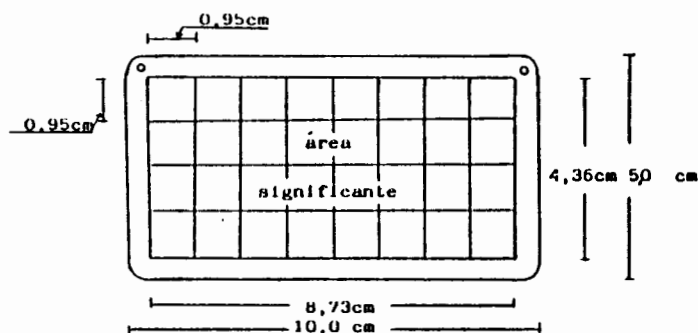


FIGURA 9 - Dimensões do painel e da área analisada contendo as divisões utilizadas no critério numérico.

Este ensaio foi realizado em duplicata para cada amostra testada.

2.2.4 Ensaio de Câmara de Névoa Salina

Este ensaio destinou-se a verificação da resistência anticorrosiva do aço oleado em atmosfera salina.

A câmara foi ligada algumas horas antes do ensaio para estabilizar as condições do experimento. Então os painéis, previamente preparados, foram colocados na câmara, suspensos por fios de nylon.

As condições de ensaio, com base na norma 8094⁵⁸, foram:

Temperatura	(35 \pm 2) $^{\circ}$ C
Pressão do ar	0,7-1,4 kg/cm 2
Concentração da solução de NaCl	(50 \pm 5) g/l
pH da solução	6,5 - 7,2
Condensado para 80 cm 2	1,5 \pm 0,5 ml/h
Posição das amostras em relação à vertical..	<30 $^{\circ}$

Este ensaio foi realizado em duplicata para cada amostra testada, sendo a avaliação dos painéis feita de hora em hora nas primeiras oito horas de ensaio, e ao final de 24, 48, 72 e 144 horas. Na avaliação dos painéis considerou-se o critério LACOR mencionado em 2.2.3.

2.2.5 Ensaio de Câmara de SO $_2$

O objetivo deste ensaio foi a avaliação da resistência à corrosão do aço oleado em atmosfera contendo dióxido de enxofre.

Estabelecida a temperatura e umidade da câmara os painéis, previamente preparados, foram colocados na câmara, suspensos por fios de nylon. Então uma solução de Na $_2$ SO $_3$ /H $_2$ SO $_4$, em quantidade correspondente à área dos painéis, foi introduzida na câmara.

As condições do ensaio, com base na NBR 8096⁵⁹, foram as seguintes:

Temperatura	(40 \pm 3) $^{\circ}$ C
Solução preparada "in situ".	Na $_2$ SO $_3$ 11,5% para 2 \pm 0,4 ml/dm 2 e H $_2$ SO $_4$ 8% (v/v) para 2,5 ml/dm 2
Volume de água deionizada...	4 litros
Ciclo 24 h	8 h sob ataque e 16 h desligado e aberto

Este ensaio foi realizado em duplicata, sendo a avaliação dos painéis pelo critério LACOR, feita em 24, 48 e 72 horas.

III RESULTADOS

3.1 Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas e Catódicas

3.1.1 Aço ABNT 1010 não Revestido

3.1.1.1 Na solução de NaCl + CH₃COOH

As figuras 10 e 12 mostram as curvas de polarização potenciostáticas anódicas e catódicas para o aço ABNT 1010, na solução de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M a pH = 7, iniciadas em -1100 mV_{ECS} e no potencial de corrosão (E_{corr}), respectivamente. O comportamento do aço foi muito semelhante em ambos os casos. A curva anódica apresentou uma zona de passivação entre -550 e -280 mV_{ECS} e uma densidade de corrente crítica de passivação (i_{cp}) em torno de 100 A/m². O aparecimento de pites visíveis ocorreu em -60 mV_{ECS}.

O aspecto final do corpo-de-prova após a curva de polarização anódica a partir de -1100 mV_{ECS} é mostrado na figura 11, onde se pode ver muitos pites distribuídos por toda a superfície. No interior dos pites havia um óxido preto pouco aderente enquanto que o restante da superfície apresentou um óxido alaranjado e aderente.

A curva catódica apresentou uma densidade de corrente limite (i_L) de 0,25 A/m² entre -800 e -1000 mV_{ECS}.

Não foi observado evolução gasosa no eletrodo de trabalho na faixa de potenciais estudada.

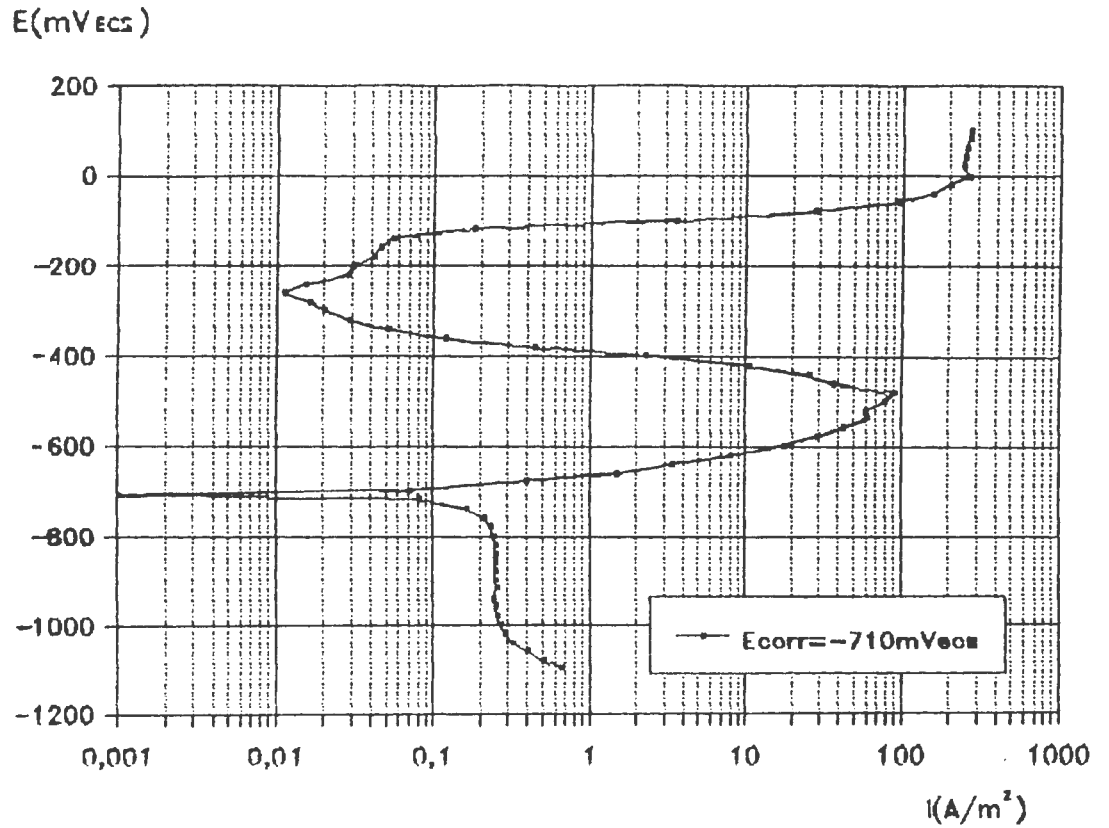


FIGURA 10 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 mV_{ECS}$, para o aço ABNT 1010 em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5 M.

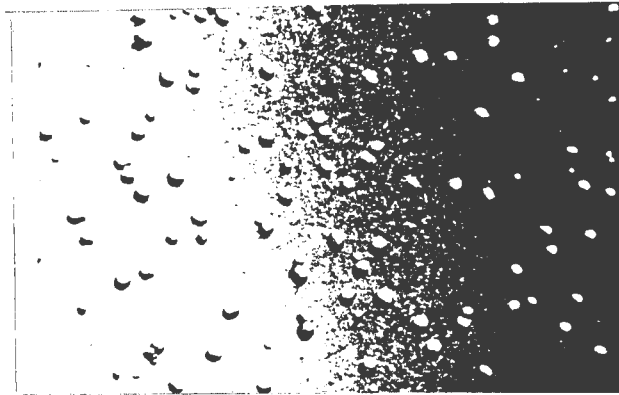


FIGURA 11 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 ao final da curva de polarização anódica, iniciada em $-1100 mV_{ECS}$, na solução de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5 M à pH 7 (5,5x).

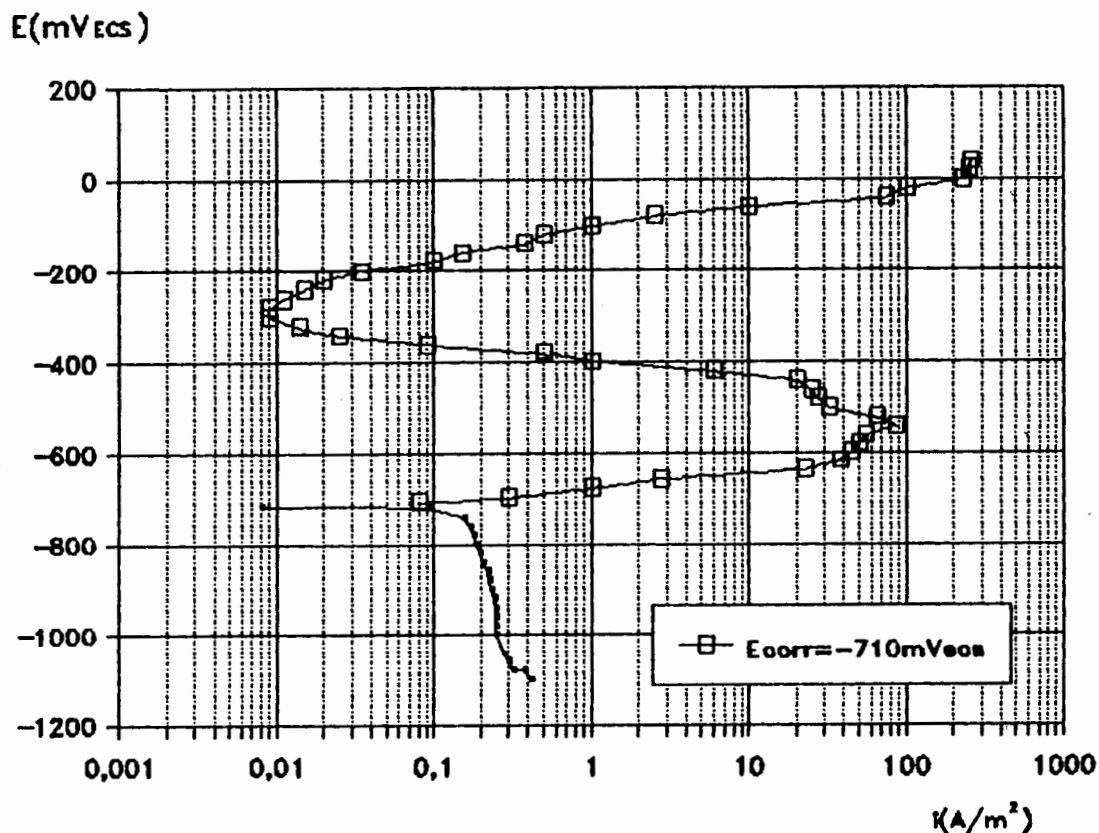


FIGURA 12 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 em solução neutra de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M.

3.1.1.2 Na solução de Na₂SO₄ + CH₃COOH

As figuras 13 e 14 mostram as curvas de polarização potenciostáticas anódicas e catódicas para o aço não revestido em solução de Na₂SO₄ 0,5M + CH₃COOH 0,5M à pH 7, a partir de -1100 mV_{ECS} e do E_{corr} , respectivamente.

A curva anódica apresentou uma zona passiva muito mais extensa que na solução anterior, situando-se numa faixa de potenciais entre -500 e 1000 mV_{ECS}, como pode ser visto na figura 14. A i_{cp} ficou em torno de 100 A/m².

Ao final da curva anódica o corpo-de-prova apresentou um ataque uniforme sobre toda a superfície, a qual apresentou-se "fosca" e com um óxido alaranjado e aderente.

A curva catódica iniciada no E_{corr} não apresentou uma i_L definida, enquanto que na curva iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ esta foi de $0,30 \text{ A/m}^2$.

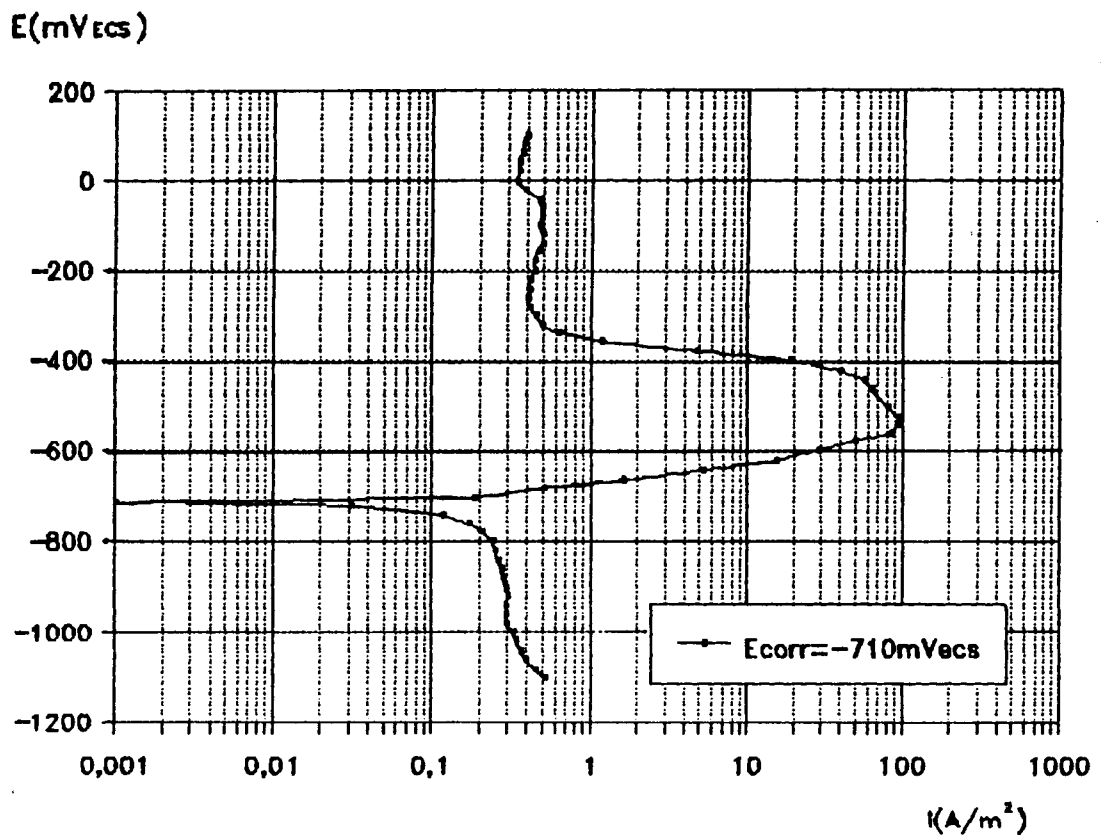


FIGURA 13 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

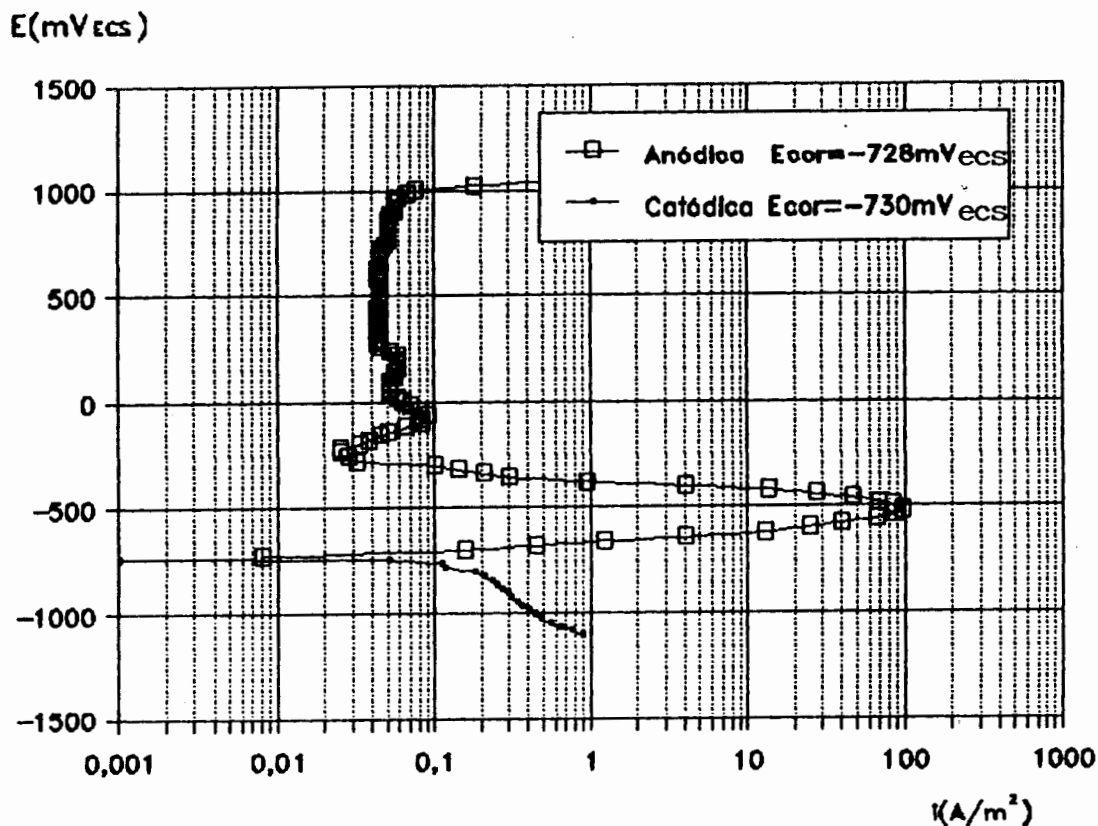


FIGURA 14 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

3.1.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Comerciais

3.1.2.1 Na Solução de NaCl + CH_3COOH

As curvas de polarização potenciostáticas obtidas para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo lubrificante (L) nº 02, a partir de -1100 mV_{ECS} , são apresentadas na figura 15. A i_{cp} (anódica) e a i_L (catódica) ficaram em torno de 20 e $0,15 \text{ A/m}^2$, respectivamente. O aparecimento de pites ocorreu em torno de 20 mV_{ECS} e o aspecto da superfície, ao final do ensaio, mostrou algumas regiões com muitos pites enquanto outras apresentaram um óxido alaranjado ou não sofreram ataque, como pode ser visto na

figura 16. Nas curvas iniciadas no E_{corr} , figuras 17 e 18, além do fato de não serem reproduzíveis constatou-se que, durante a realização das curvas catódicas (figura 18), surgiram correntes anódicas (positivas) que decresceram até zero em um certo potencial, abaixo do qual surgiram correntes catódicas (negativas). O surgimento de pites na curva anódica ocorreu em 20 mV_{ECS} e o corpo-de-prova, ao final da curva, apresentou regiões sem ataque maiores que as observadas para a curva iniciada em -1100 mV_{ECS} .

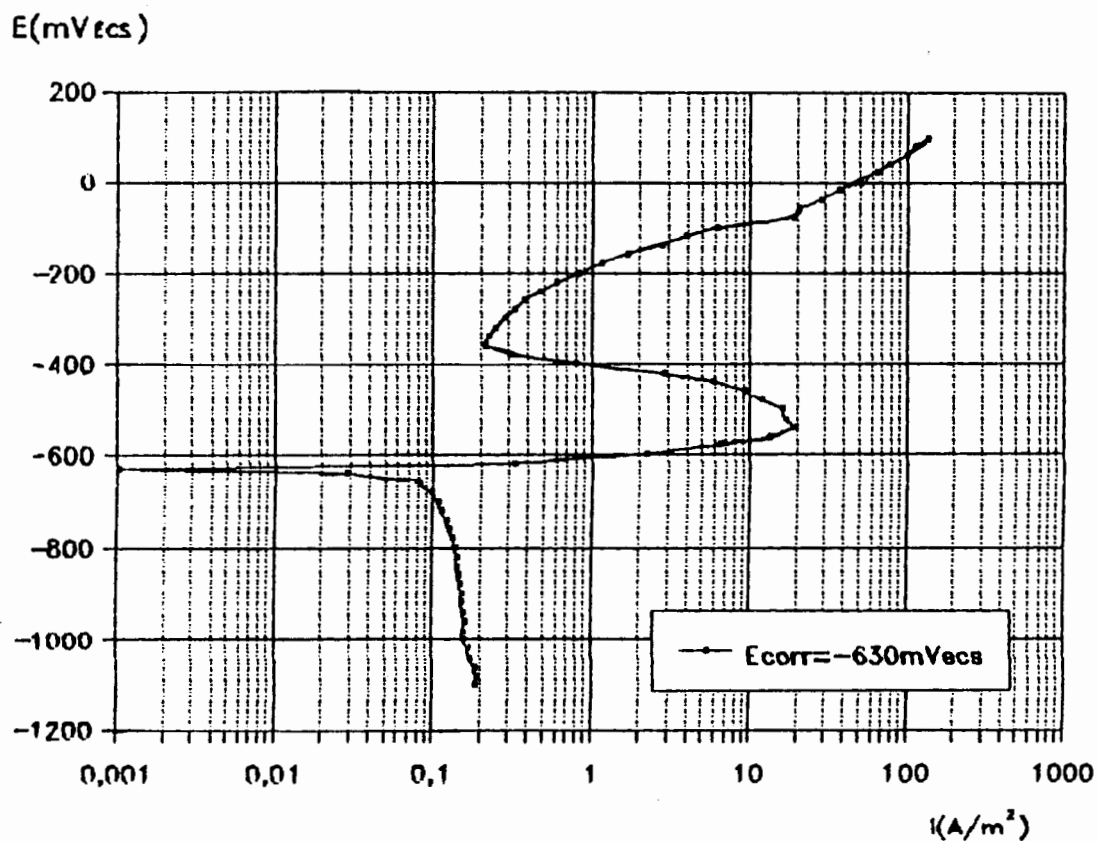


FIGURA 15 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV_{ECS} , para o aço revestido com o óleo n.º 02 (L) em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

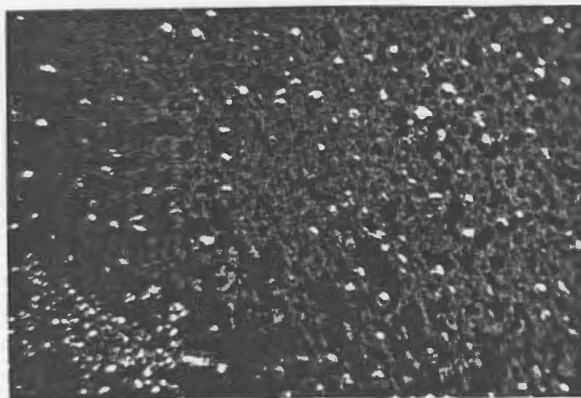


FIGURA 16 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010, revestido com o óleo nº 02 (L) ao final da curva de polarização anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões em preto são as não atacadas pela solução de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ à $\text{pH } 7$ ($5,5\times$).

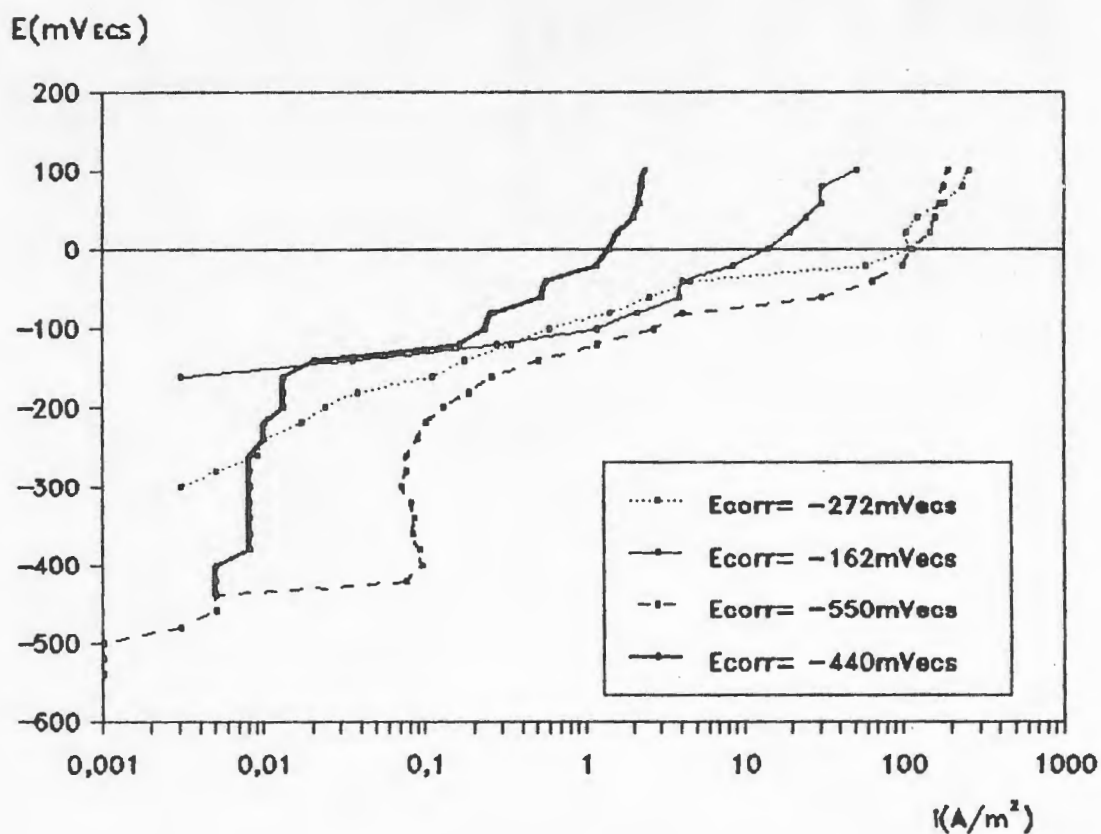


FIGURA 17 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

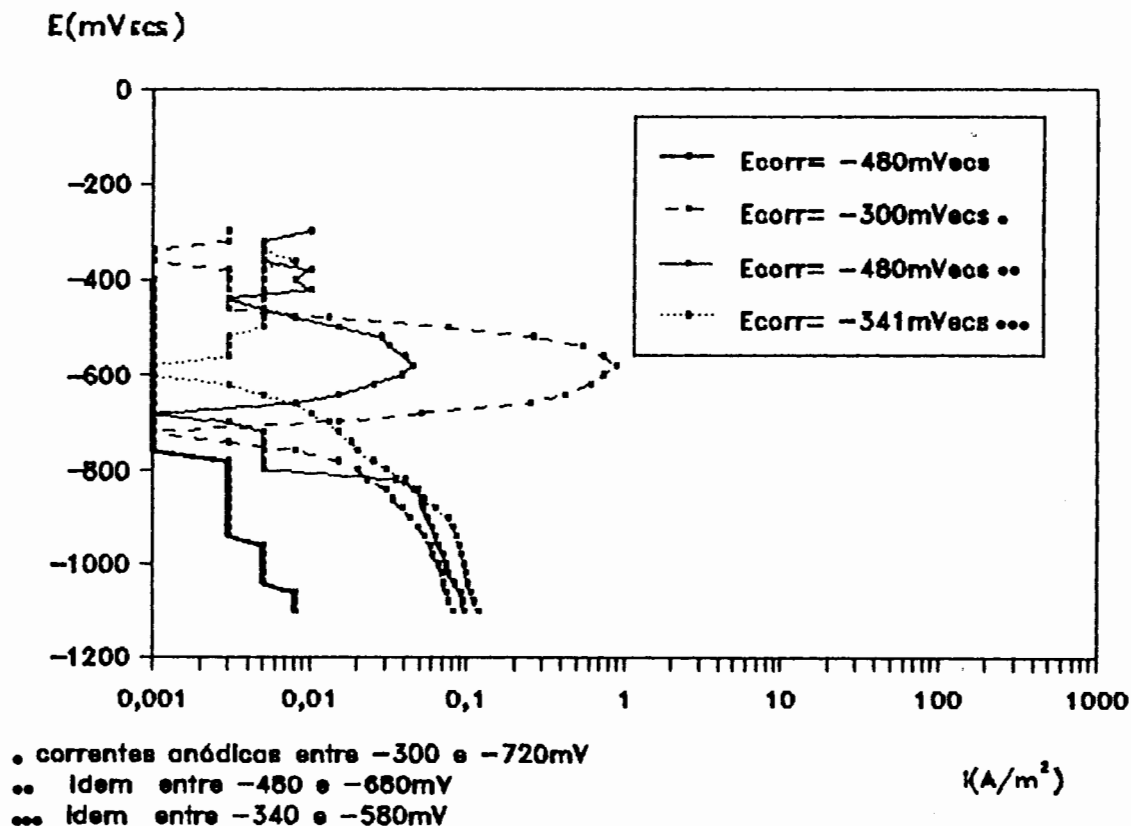


FIGURA 18 - Curvas de polarização potenciostáticas catódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

Para o aço revestido com o óleo anticorrosivo (A) nº 03, as curvas anódica e catódica, obtidas a partir de $-1100 mV_{ECS}$ (figura 19), tiveram uma i_{cp} em torno de $1,5 A/m^2$ e uma i_L de $0,065 A/m^2$. Os pites surgiram por volta de $20 mV_{ECS}$ e se distribuíram por toda a superfície que não apresentou outra forma de ataque, como mostra a figura 20. As curvas iniciadas no E_{corr} (figuras 21 e 22), de forma análoga ao óleo anterior, também não foram reproduzíveis e apresentaram correntes anódicas no início das curvas catódicas. O corpo-de-prova resultante da curva anódica apresentou menos pites que a curva iniciada em

-1100 mV_{ECS}.

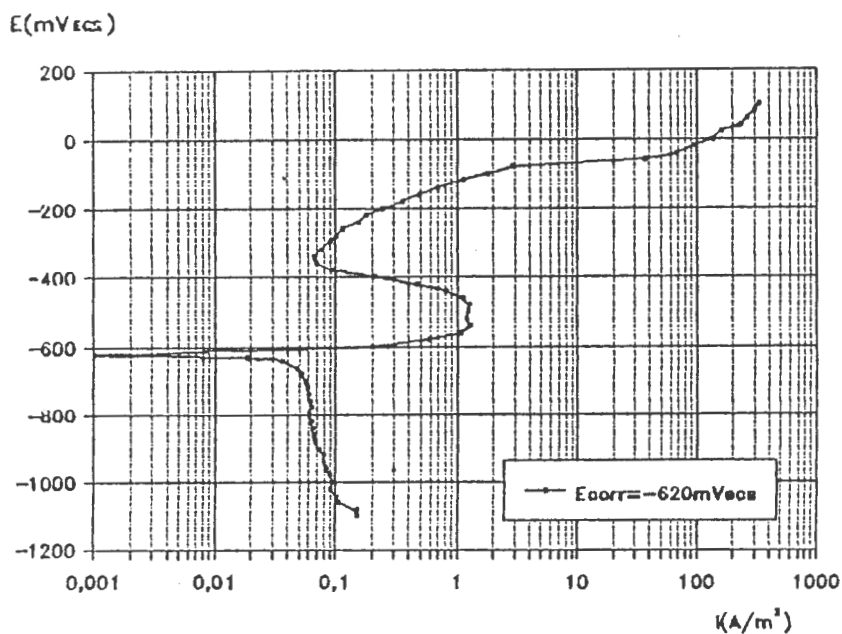


FIGURA 19 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV_{ECS}, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M.

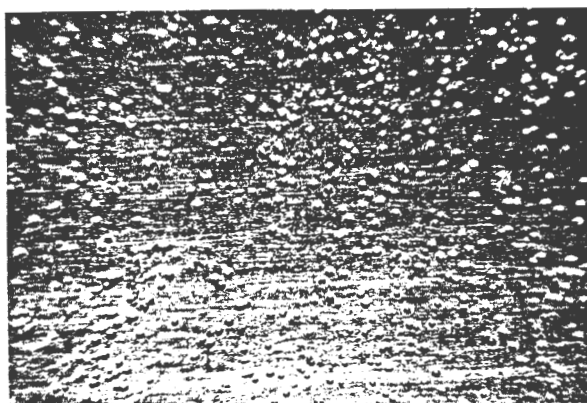


FIGURA 20 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010, revestido com o óleo nº 03 (A) ao final da curva de polarização anódica, iniciada em -1100 mV_{ECS}, na solução de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M à pH 7 (5,5x).

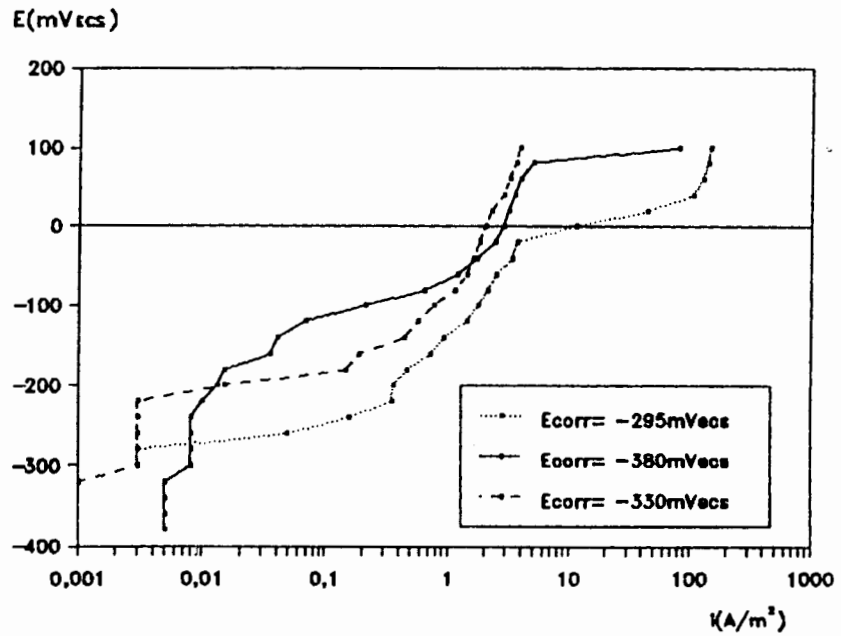


FIGURA 21 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

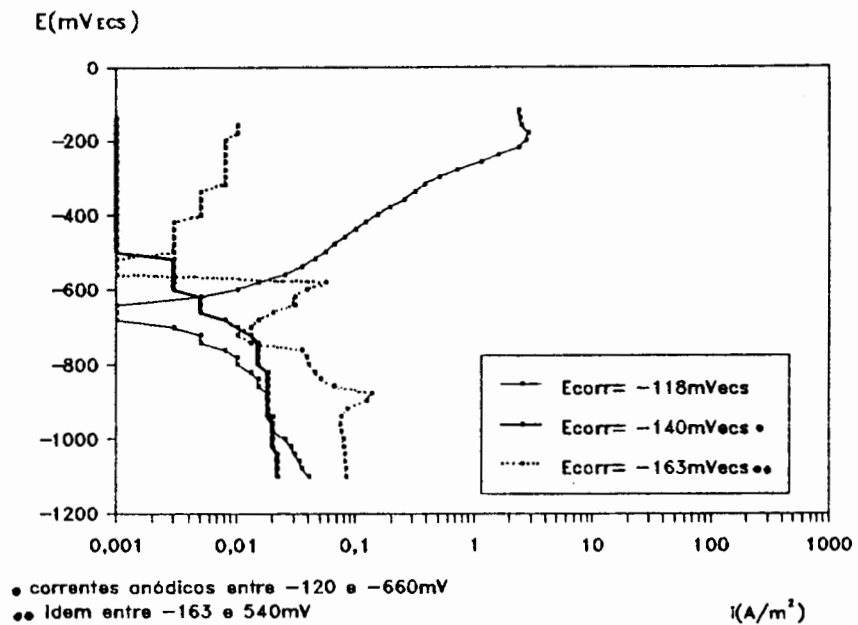


FIGURA 22 - Curvas de polarização potenciostáticas catódicas, a partir de E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH_3COOH 0,5M.

As curvas anódica e catódica obtidas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para o aço revestido com o óleo nº 04 (L), figura 23, apresentaram uma i_{cp} em torno de 60 A/m^2 e uma i_{L} de $0,20 \text{ A/m}^2$, respectivamente. A visualização de pites ocorreu em $-40 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e o aspecto final do corpo-de-prova é mostrado na figura 24. As curvas iniciadas no E_{corr} , figura 25, apresentaram uma grande variação de comportamento mostrando um E_{corr} bem mais nobre. Um comportamento semelhante foi observado para o óleo nº 05 (A) nas curvas iniciadas em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e no E_{corr} , figuras 26 e 27 respectivamente. O corpo-de-prova ao final da curva anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ não apresentou pites, já ao final da curva a partir do E_{corr} a superfície do corpo-de-prova apresentou muitos pites uniformemente distribuídos.

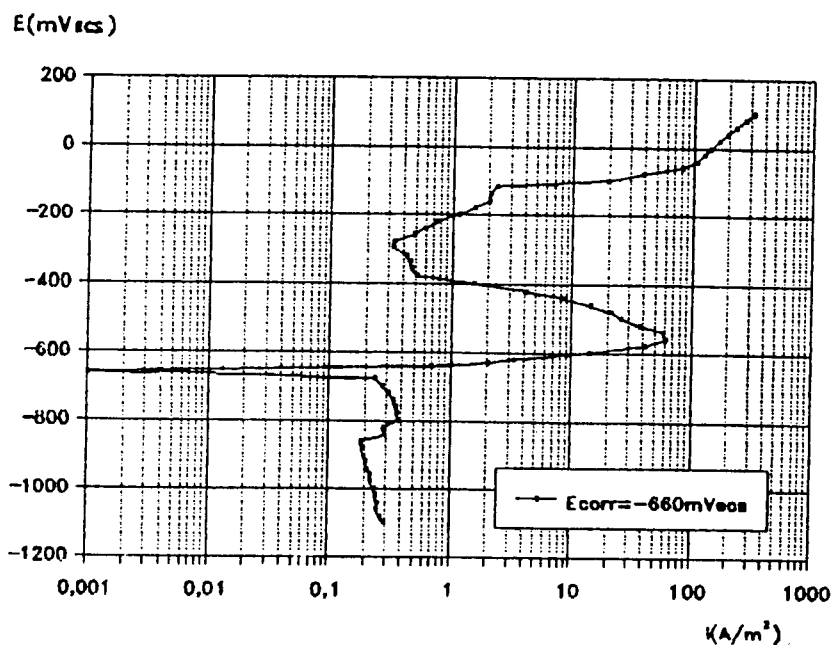


FIGURA 23 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

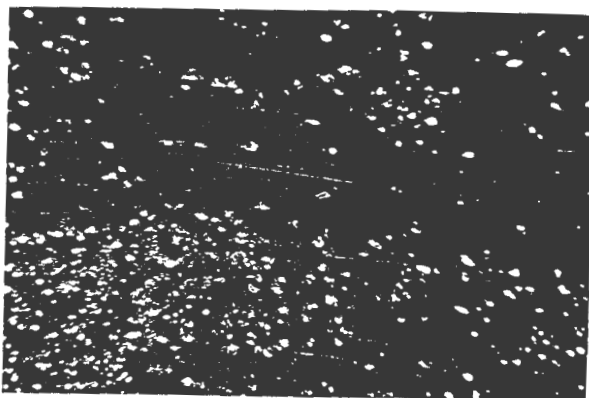


FIGURA 24 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) ao final da curva de polarização anódica, iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, na solução de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ à $\text{pH } 7$ ($5,5\times$).

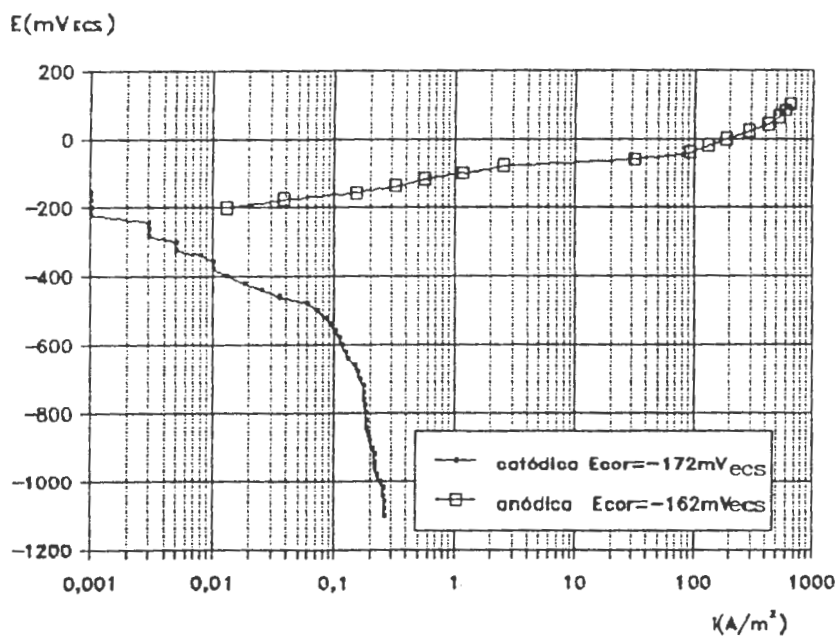


FIGURA 25 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L), em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5 + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

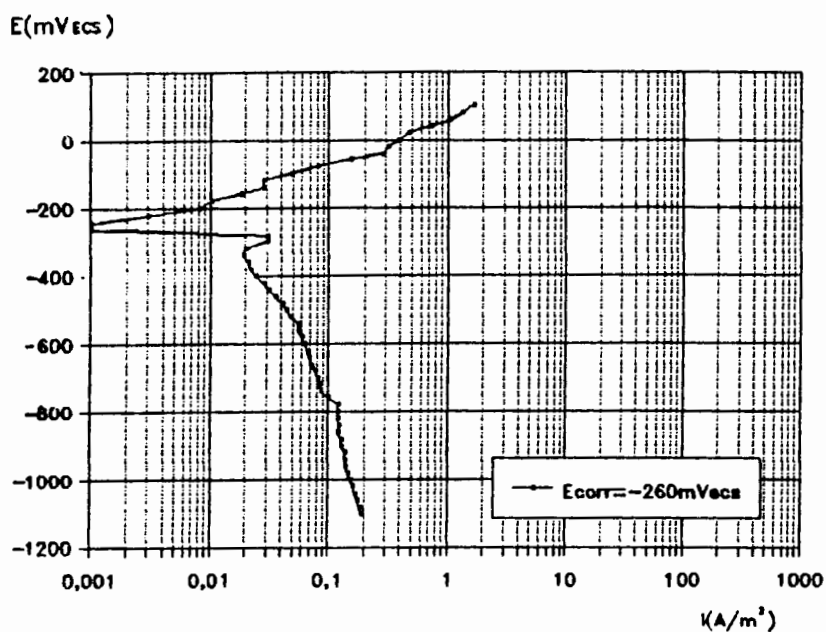


FIGURA 26 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV_{ECS}, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M.

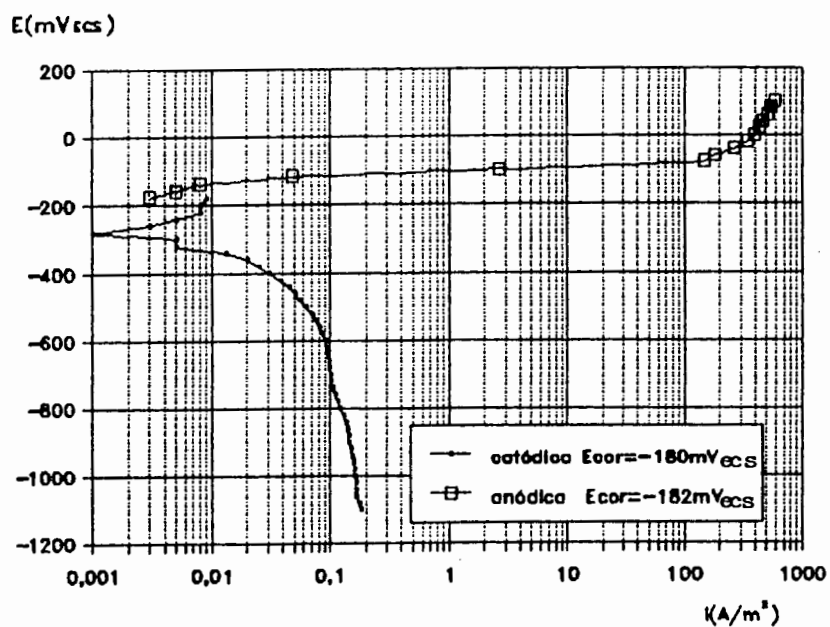


FIGURA 27 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010, revestido com o óleo nº 05 (A), em solução neutra de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M.

A figura 28 mostra as curvas anódica e catódica para o aço revestido com o óleo hidráulico (H) nº 07, obtidas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. No início da curva observou-se um deslocamento de óleo formando-se "gotas" na superfície do corpo-de-prova. A visualização de pites ocorreu em torno de $-80 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e, ao final do ensaio, o corpo-de-prova apresentou um óxido alaranjado por quase toda a superfície que também apresentou pequenos locais sem ataque, como mostra a figura 29. Durante o levantamento das curvas iniciadas no E_{corr} (figura 30), notou-se um pequeno deslocamento em $-520 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e em $-760 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para as curvas anódica e catódica, respectivamente. Ao final da curva anódica o corpo-de-prova apresentou poucos pites na superfície, sendo que as pequenas regiões onde ocorreram deslocamentos apresentaram também um óxido alaranjado (figura 31).

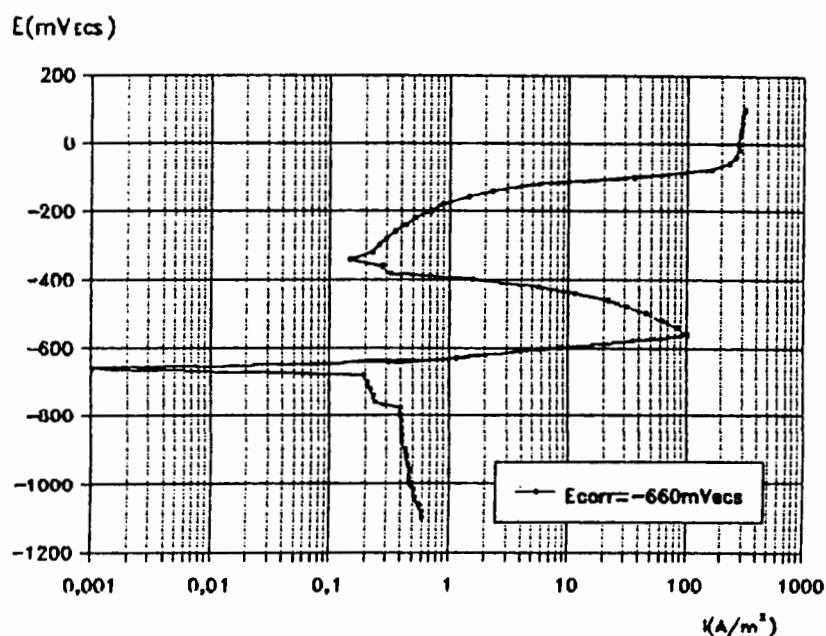


FIGURA 28 - Curvas de polarização potencioestática anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H), em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

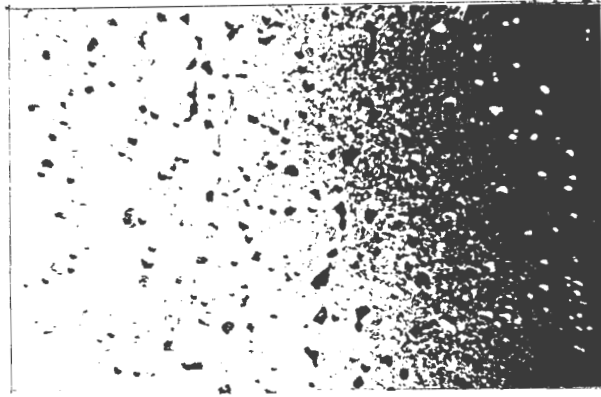


FIGURA 29 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) ao final da curva de polarização anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As pequenas regiões em preto são as que não sofreram pela solução de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ à pH 7 (5,5x)

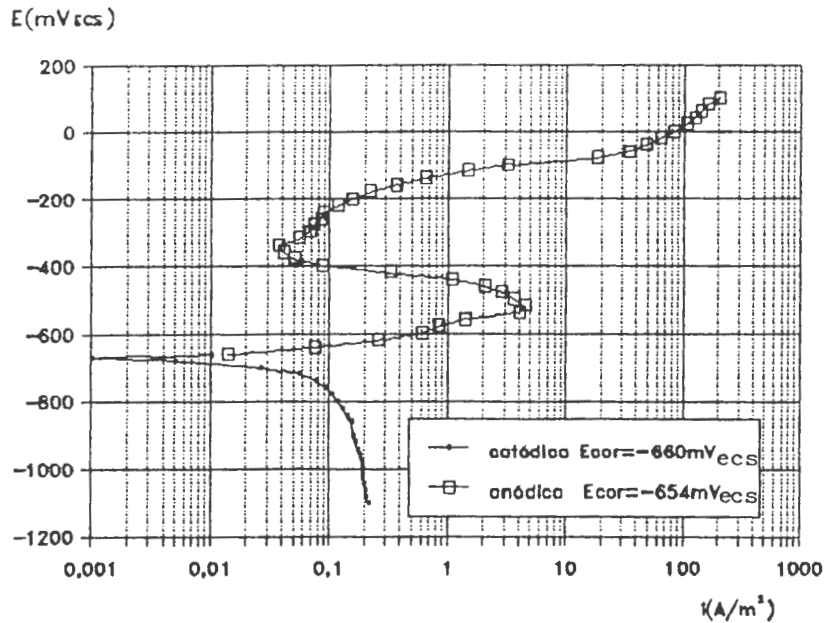


FIGURA 30 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

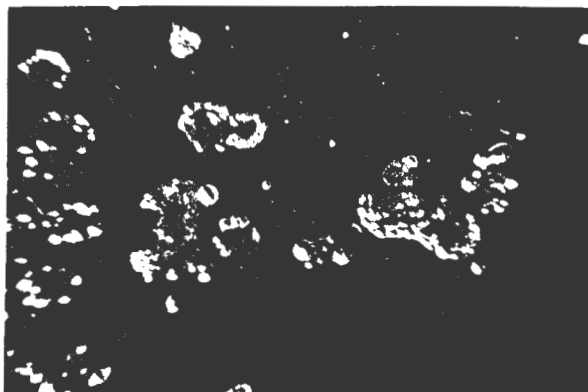


FIGURA 31 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H), ao final da curva de polarização anódica, a partir do E_{corr} , na solução de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M à pH 7 (5,5x).

As curvas obtidas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para o aço revestido com os óleos nº 01 (A) e nº 06 (A) são apresentadas nas figuras 32 e 34, respectivamente, onde observa-se que não houve reprodutibilidade nos resultados. A figura 33 mostra o aspecto do aço revestido com o óleo nº 01 (A) após uma das curvas, apresentando pites que pareciam seguir o sentido das linhas de laminação do aço. Fato semelhante foi observado para algumas curvas (algumas não apresentaram pites) obtidas para o aço revestido com o óleo nº 06 (A), como mostra a figura 35, porém os pites eram bem maiores.

Em todos os ensaios observou-se que, após a imersão dos corpos-de-prova na solução eletrolítica, uma fina camada de óleo ou solvente sobrenadava na solução. Tal fato indica a possibilidade de ter ocorrido alguma alteração da espessura do revestimento no momento da imersão.

Ao final de cada ensaio o corpo-de-prova ainda encontrava-se oleado.

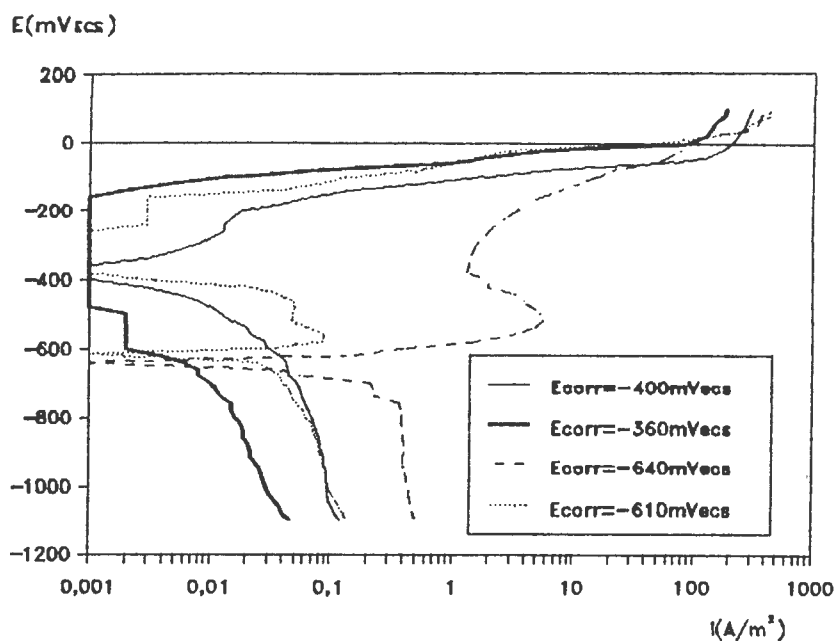


FIGURA 32 - Curvas de polarização potencioestáticas anódicas e catódicas, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

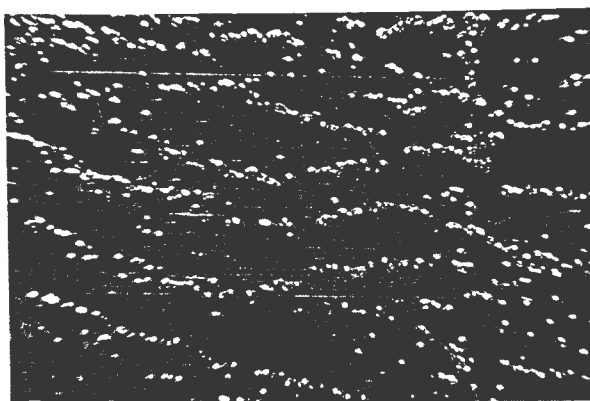


FIGURA 33 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A), após uma das curvas de polarização iniciadas em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, na solução de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ à $\text{pH } 7$ ($5,5\times$).

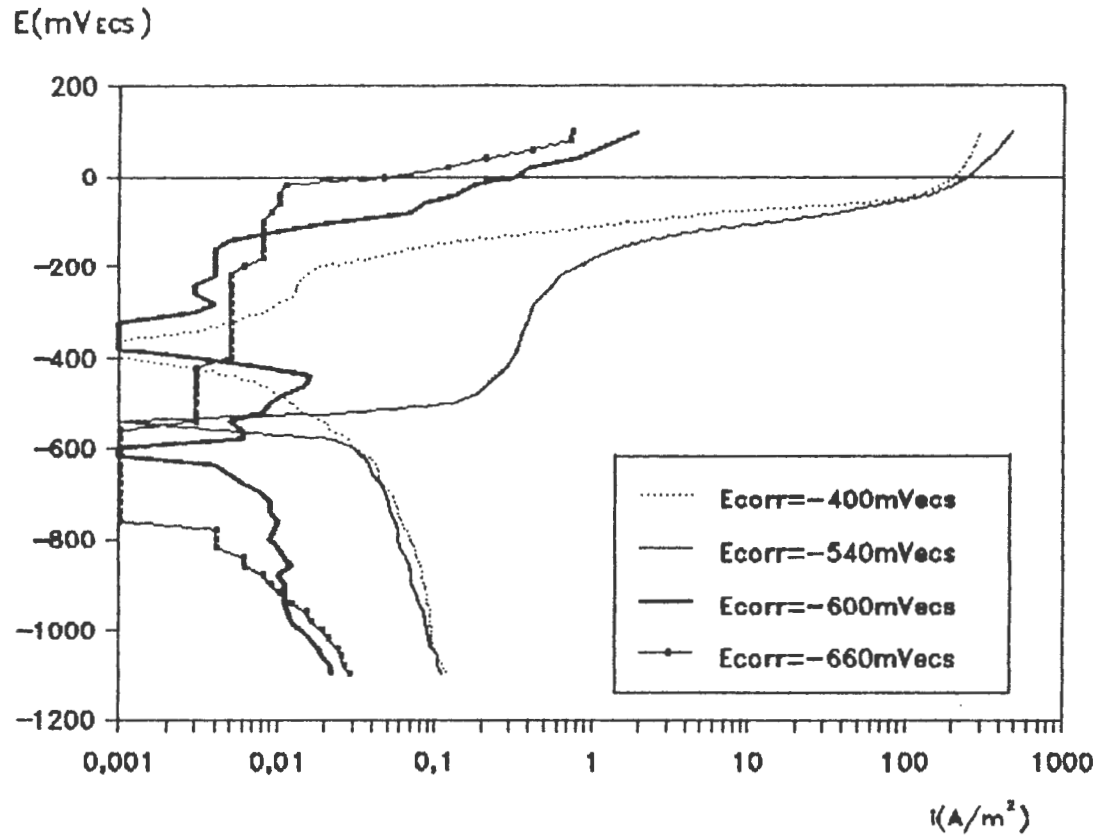


FIGURA 34 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas e catódicas, a partir de -1100 mVECS, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 06 (A), em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

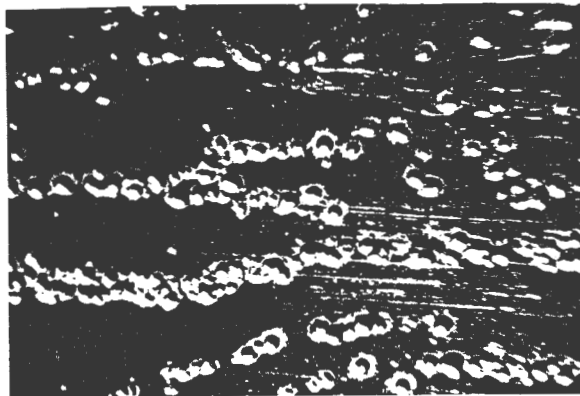


FIGURA 35 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 06 (A), após uma das curvas de polarização iniciadas em -1100 mVECS na solução de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7 (5,5x).

3.1.2.2 Na Solução de Na₂SO₄ + CH₃COOH

As figuras 36 a 53 apresentam as curvas de polarização potencioestáticas obtidas para o aço revestido com óleos comerciais, na solução de Na₂SO₄ 0,5M e CH₃COOH 0,5M à pH \approx 7, bem como fotografias dos corpos-de-prova resultantes de algumas destas curvas.

A curva de polarização anódica obtida com o óleo nº 01 (A) a partir de -1100 mV_{ECS}, figura 36, apresentou uma i_{cp} em torno de 8 A/m² e a curva catódica não apresentou uma i_L muito nítida. Ao final do ensaio o corpo-de-prova apresentou ataque em algumas regiões como mostra a figura 37. A curva anódica iniciada no E_{corr}, figura 38, apresentou tendência a uma densidade de corrente limite em torno de 0,04 A/m². Durante o levantamento da curva catódica iniciada no E_{corr}, surgiram correntes anódicas formando um pico anódico entre -120 e -560 mV_{ECS} e, somente abaixo deste último potencial, ocorreram correntes catódicas.

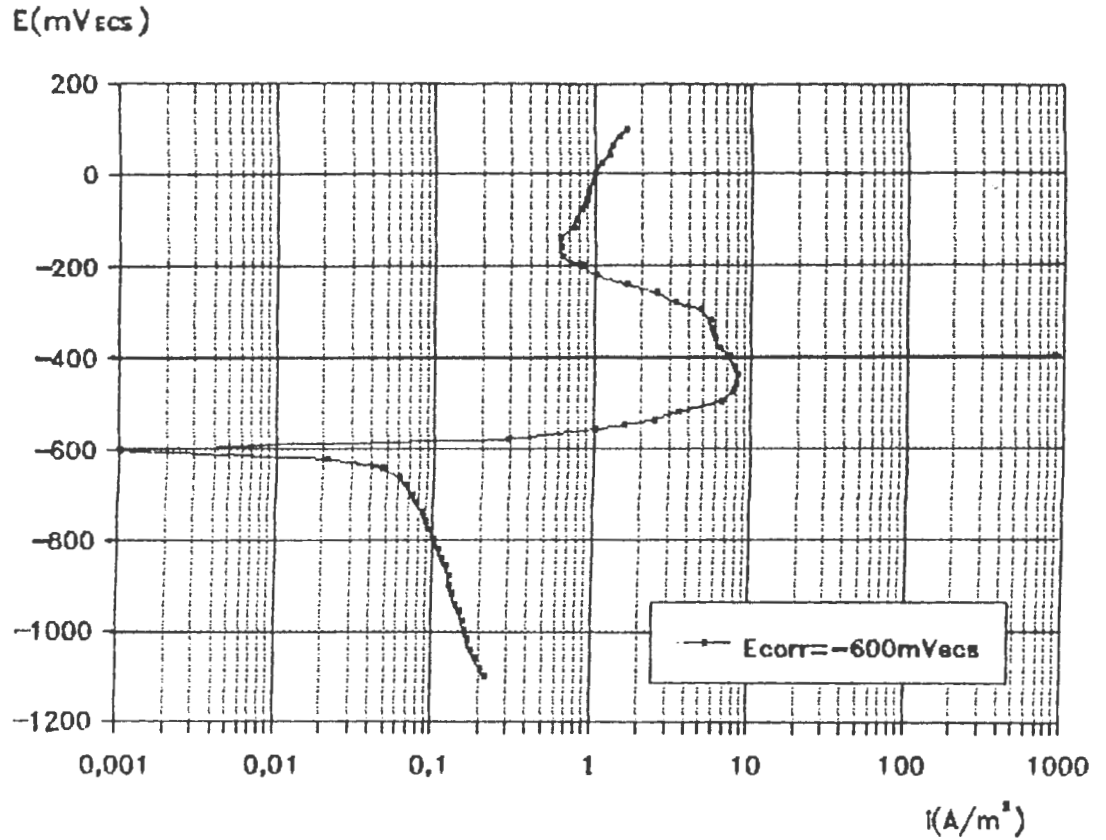


FIGURA 36 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mVECS, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

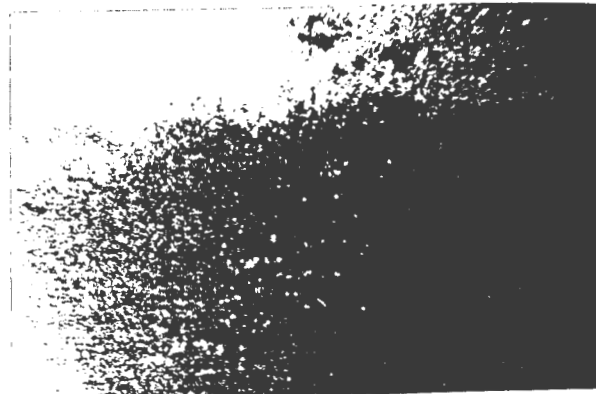


FIGURA 37 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A), ao final da curva de polarização anódica iniciada em -1100 mVECS. As regiões em preto são as não atacadas pela solução de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7 (5,5x).

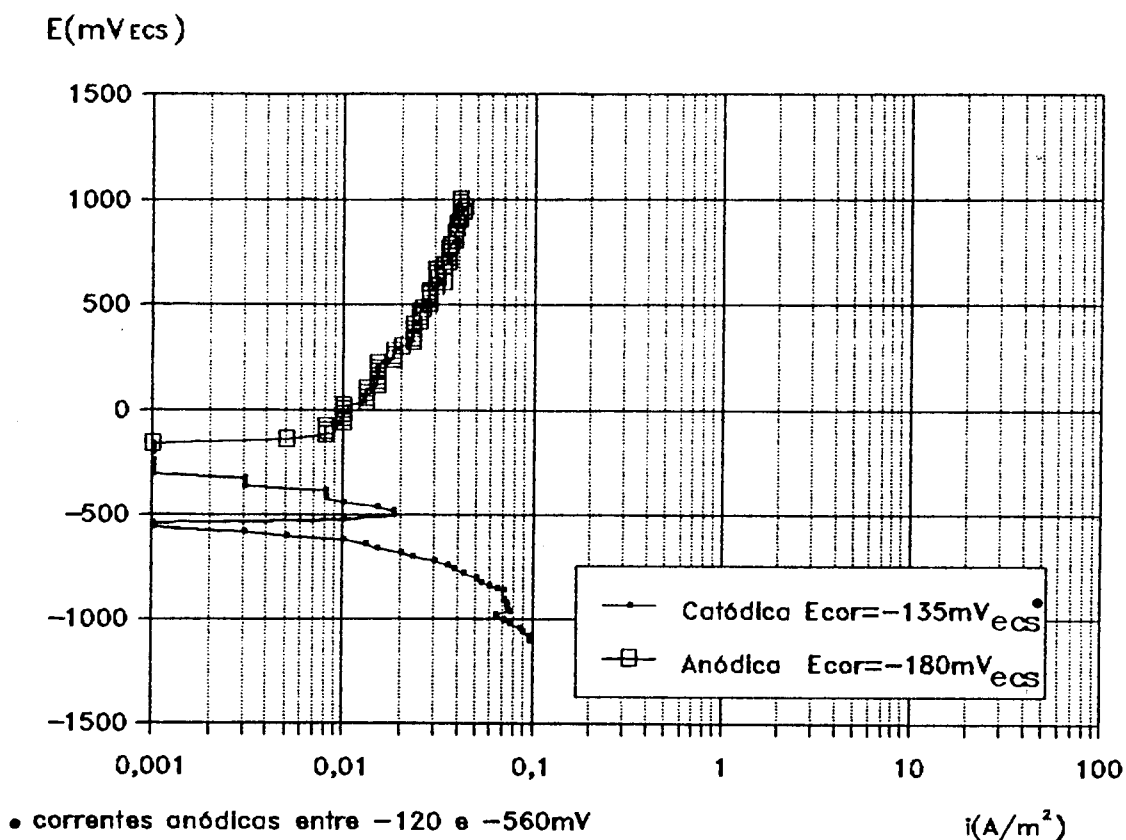


FIGURA 38 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

Para o aço revestido com o óleo nº 02 (L) as curvas anódica e catódica obtidas a partir de -1100 mV_{ECS} (figura 39) apresentaram densidades de corrente muito maiores que as observadas nas curvas iniciadas no E_{corr} (figura 41). Ao final da curva anódica a partir do E_{corr} o corpo-de-prova não apresentou corrosão, já ao final da curva a partir de -1100 mV_{ECS} havia corrosão generalizada na maior parte da superfície, como mostra a figura 40.

A curva catódica obtida para o óleo nº 03 (A), a partir de -1100 mV_{ECS} , figura 42, estendeu-se numa ampla faixa de

potenciais (-200 a -1100 mV_{ECS}), diferentemente do que ocorreu na solução anterior, onde o potencial de corrosão observado foi bem mais ativo. De forma semelhante ao que ocorreu com o óleo nº 01 (A), correntes anódicas foram observadas no início da curva catódica a partir do E_{corr} (figura 43), surgindo correntes catódicas em potenciais mais ativos que -740 mV_{ECS}. Ao final das curvas não observou-se ataque nos corpos-de-prova.

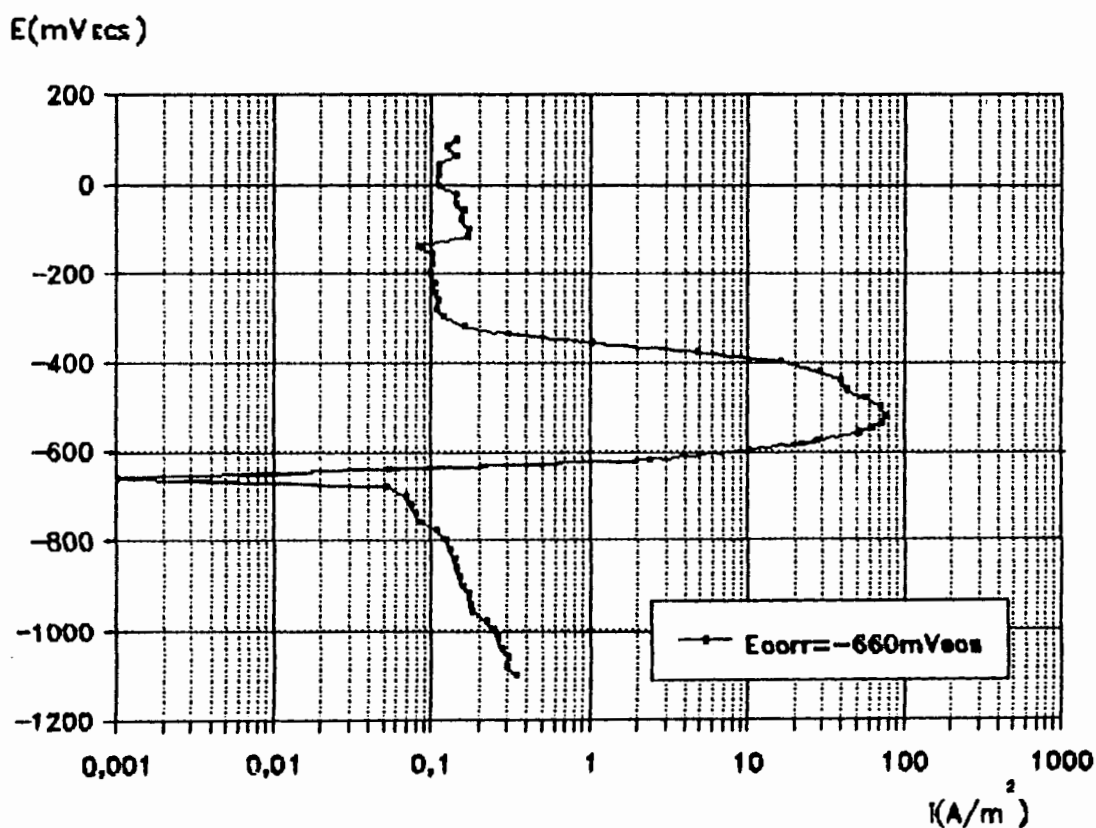


FIGURA 39 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV_{ECS}, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de Na₂SO₄ 0,5M + CH₃COOH 0,5M.

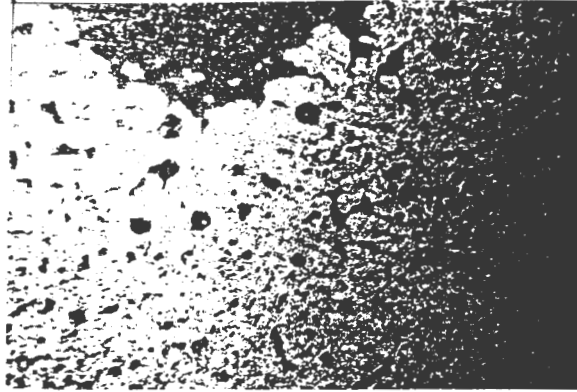


FIGURA 40 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L), ao final da curva de polarização anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões em preto são as atacadas pela solução de Na_2SO_4 $0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH}$ $0,5\text{M}$ à pH 7 (5,5x).

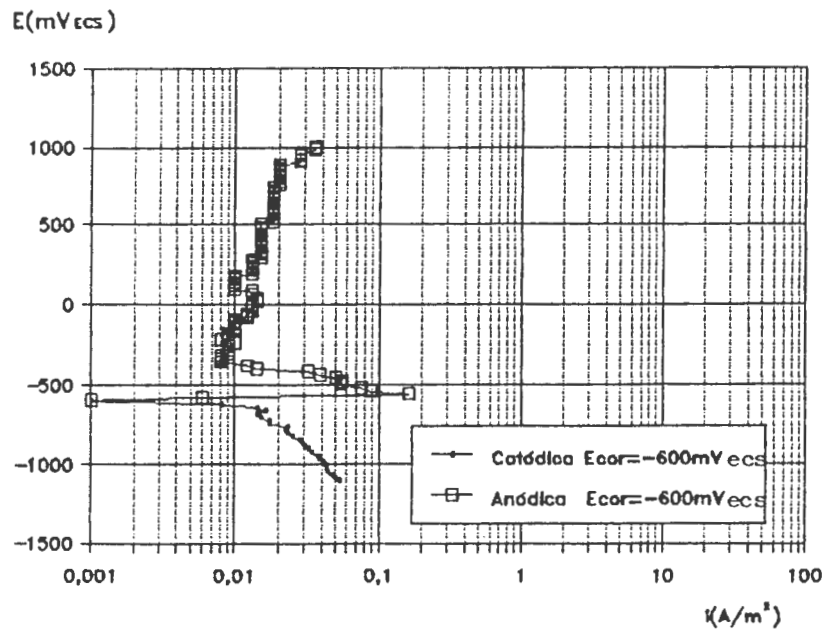


FIGURA 41 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L), em solução neutra de Na_2SO_4 $0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH}$ $0,5\text{M}$.

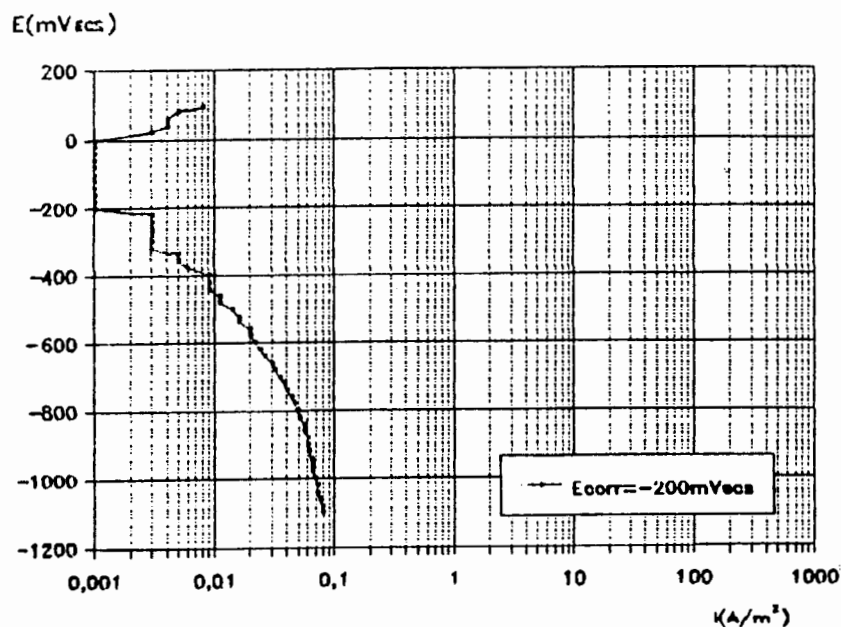


FIGURA 42 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV_{ECS}, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

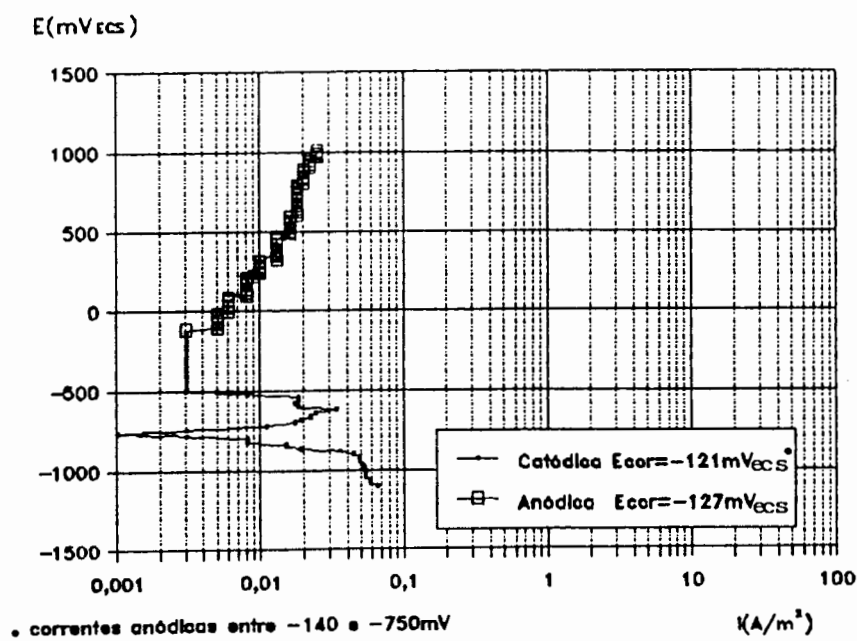


FIGURA 43 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

A curva anódica para o aço revestido com o óleo nº 4 (L), a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, apresentou uma zona ativa-passiva bem definida com uma i_{cp} em torno de 100 A/m^2 , como mostra a figura 44. Já a curva anódica a partir do E_{corr} (figura 46) não apresentou pico anódico como a curva anterior, e sim uma extensa zona passiva, além do potencial de corrosão observado ter sido bem mais nobre. É interessante notar que um comportamento semelhante foi observado na solução de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ (figuras 23 e 25). Ao final da curva anódica iniciada no E_{corr} , o corpo-de-prova não apresentou sinais de corrosão enquanto que, após a curva iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ observou-se ataque em quase toda a superfície como pode ser visto na figura 45.

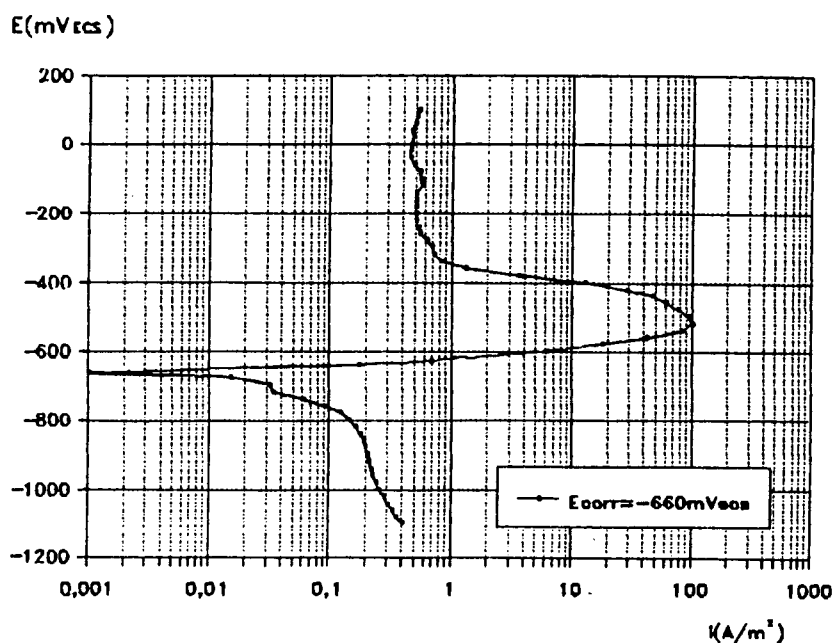


FIGURA 44 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) em solução neutra de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

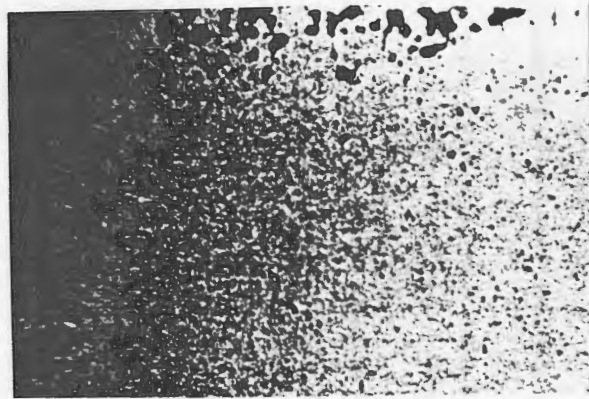


FIGURA 45 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) ao final da curva de polarização anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As pequenas regiões em preto são as não atacadas pela solução de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7 (5,5x).

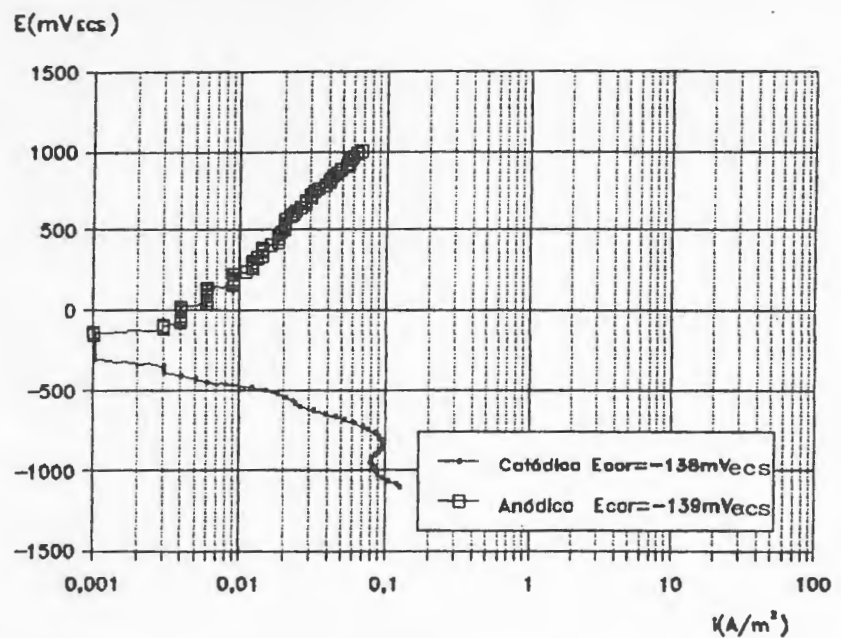


FIGURA 46 - Curva de polarização potenciostática anódica e catódica para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L), a partir do E_{corr} , em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

A figura 47 mostra as curvas anódica e catódica obtidas para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A), a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, onde observa-se que a curva anódica apresentou um comportamento menos passivo do que o observado na solução anterior, com o deslocamento do potencial de corrosão para um valor bem mais ativo. Observou-se no início da curva catódica o surgimento de pequenos filamentos esbranquiçados na superfície do corpo-de-prova e, ao final da curva anódica, este apresentou ataque aparentemente nestas regiões como mostra a figura 48. A curva anódica iniciada no E_{corr} (figura 49) apresentou uma extensa zona passiva tendendo para uma i_L em torno de $0,05 \text{ A/m}^2$ e, ao final do ensaio, o corpo-de-prova não apresentou corrosão. Na curva catódica ainda pôde-se observar um resquício de passivação.

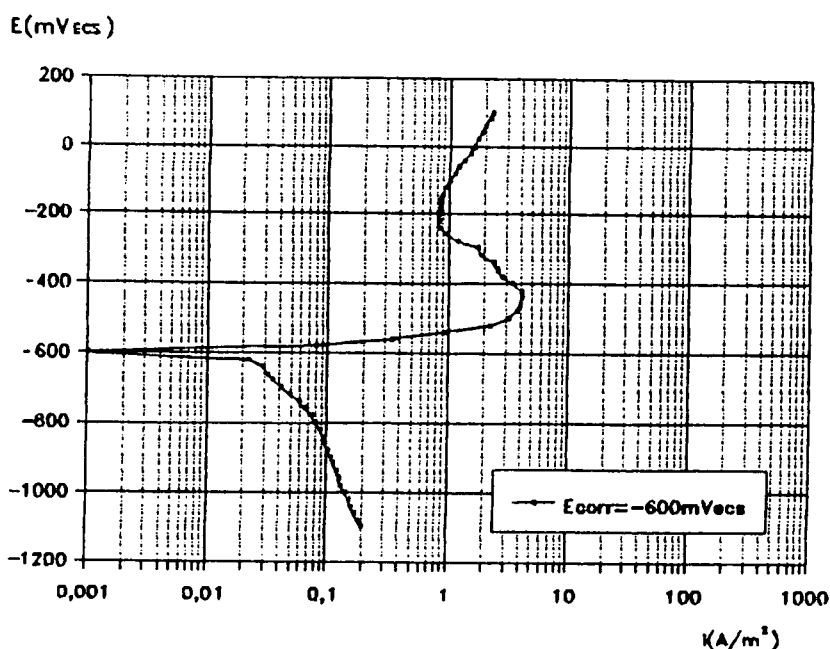


FIGURA 47 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

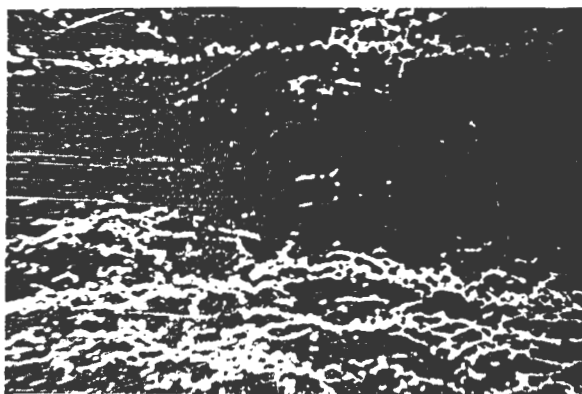


FIGURA 48 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) ao final da curva anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões em preto são as não atacadas pela solução de Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ + CH_3COOH $0,5\text{M}$ à pH 7 (5,5x).

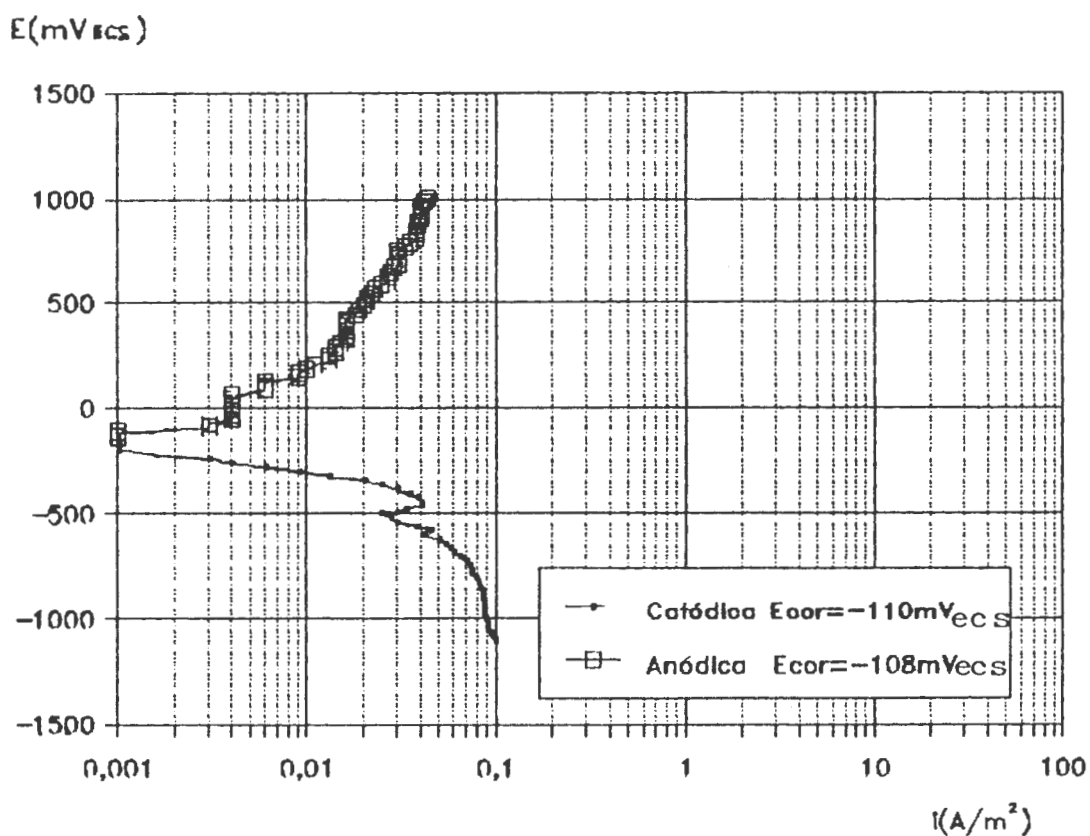


FIGURA 49 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ + CH_3COOH $0,5\text{M}$.

No início da curva catódica para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H), a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (figura 50), observou-se deslocamento de óleo na superfície do metal. Também foi observado o deslocamento do óleo durante a curva catódica iniciada no E_{corr} , figura 52, em potenciais próximos a $-980 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Ao final da curva anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ o corpo-de-prova apresentou ataque em quase toda a superfície (figura 51), enquanto que após a curva iniciada no E_{corr} não foi observado sinal de corrosão.

De forma análoga à solução anterior o óleo nº 06 (A) não apresentou reprodutibilidade, como mostra a figura 53.

Ao final das curvas os corpos-de-prova encontravam-se oleados.

Observou-se que uma fina camada de óleo ou solvente sobrenadava na superfície da solução eletrolítica quando se introduzia o corpo-de-prova oleado.

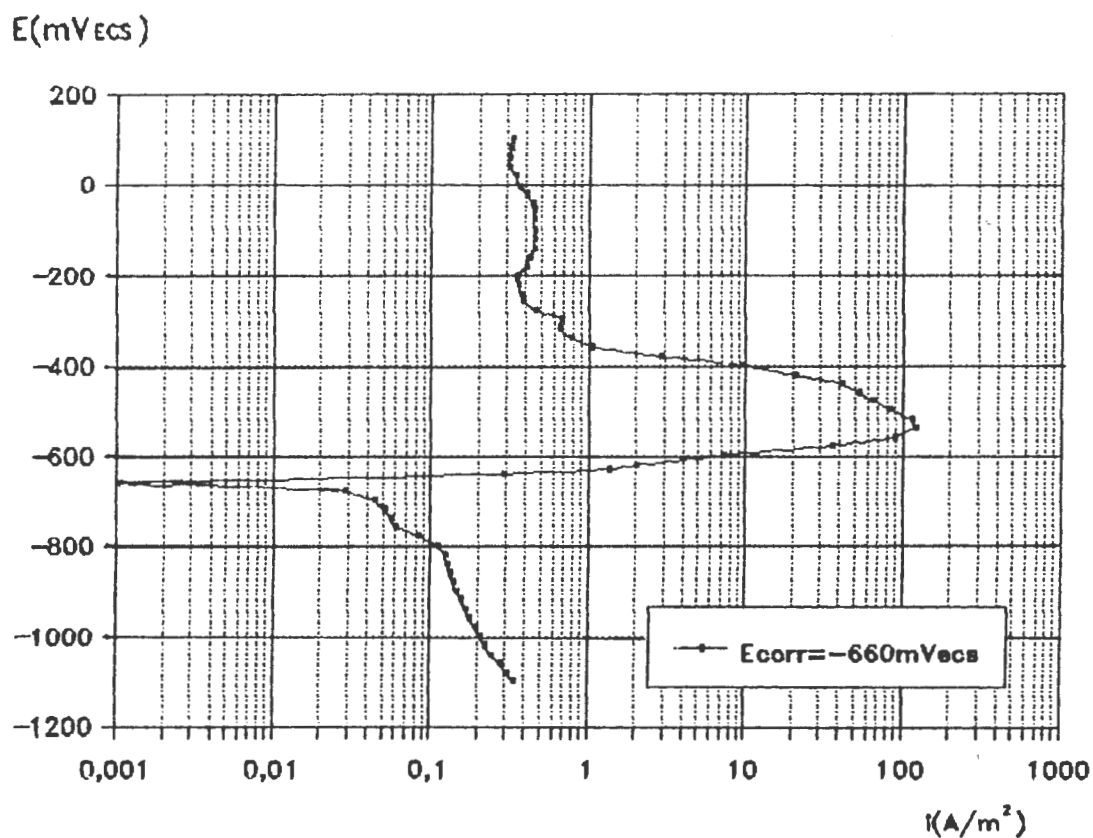


FIGURA 50 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 mV_{ECS}$, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

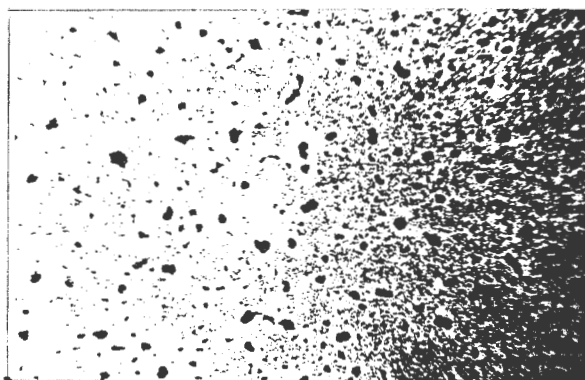


FIGURA 51 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 7 (H), ao final da curva de polarização anódica iniciada em $-1100 mV_{ECS}$. As pequenas regiões em preto são as não atacadas pela solução de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M à pH 7 (5,5x).

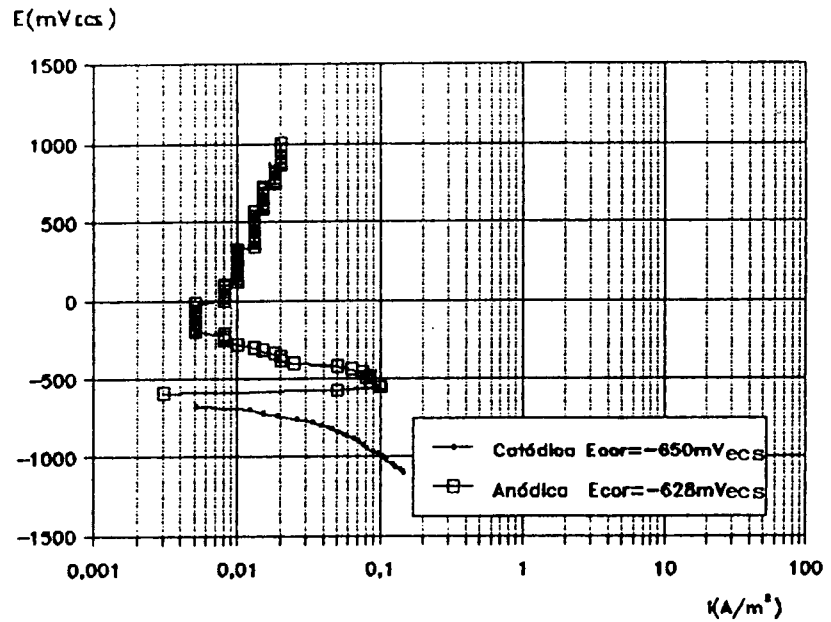


FIGURA 52 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

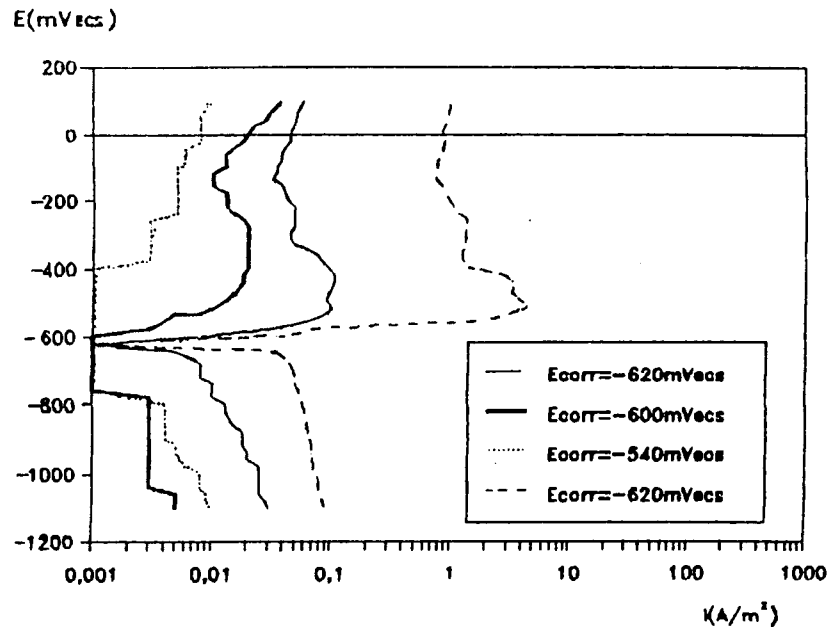


FIGURA 53 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas e catódicas, a partir de -1100 mV_{ECS}, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 06 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

3.1.3 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleo Contendo ou não Lanolina

3.1.3.1 Na Solução de NaCl + CH₃COOH

As curvas de polarização anódica e catódica para o aço revestido com óleos sem lanolina e contendo 5% (em peso), a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, são mostradas nas figuras 54 e 56. Notou-se que nem a adição de 5% de lanolina e nem o aumento da espessura do filme de óleo na superfície do metal impediram que houvesse deslocamento de óleo, na superfície do corpo-de-prova, no início do ensaio. Também não foram observadas variações nas curvas em relação ao aço não revestido. A visualização de pites ocorreu em torno de $-20 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, os quais pareciam surgir nas regiões onde o óleo foi deslocado. Ao final do ensaio observou-se também a presença de um óxido alaranjado junto aos pites, como pode ser visto nas figuras 55 e 57.

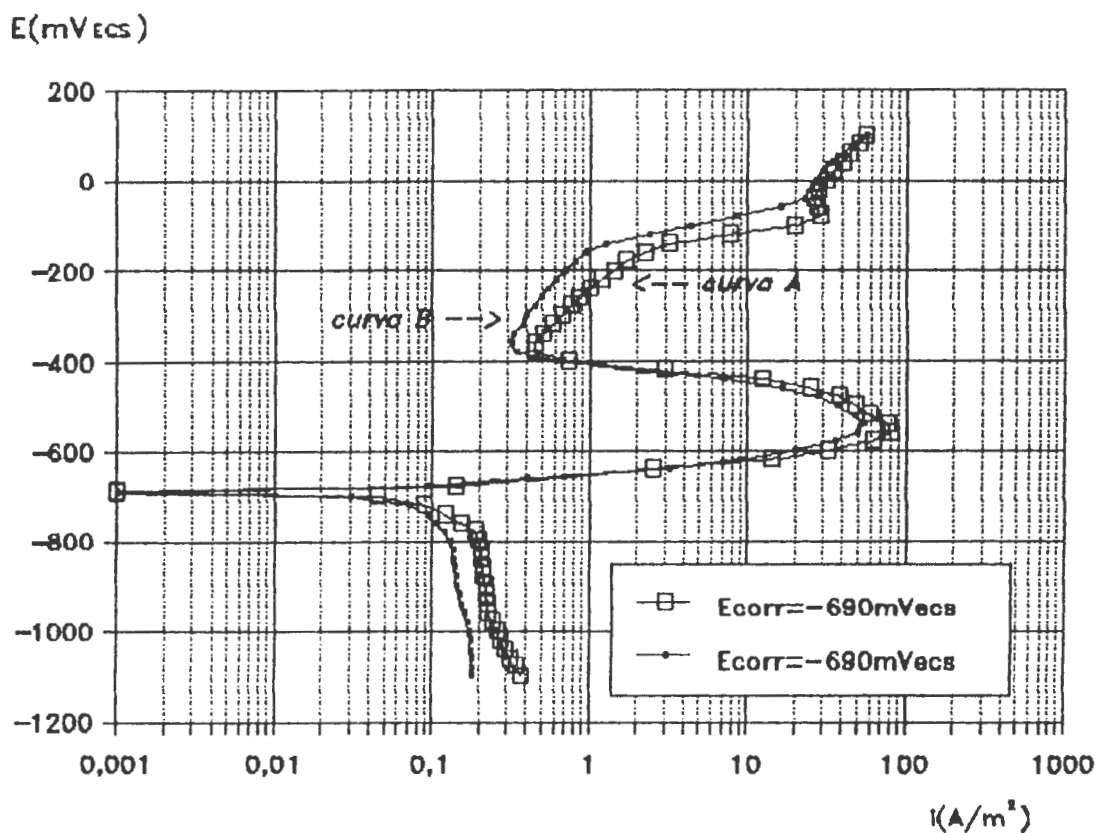


FIGURA 54 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de -1100 mV_{ECS}, para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo mineral: (A) nº 8 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 12 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M.

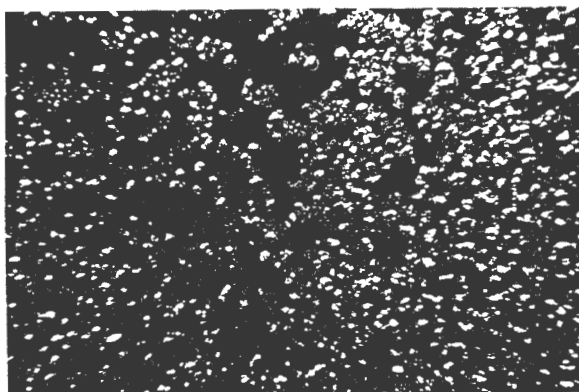


FIGURA 55 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 8, ao final da curva anódica iniciada em -1100 mV_{ECS}. As regiões mais escuras são as não atacadas pela solução de NaCl 0,5M + CH₃COOH 0,5M à pH 7 (5,5x).

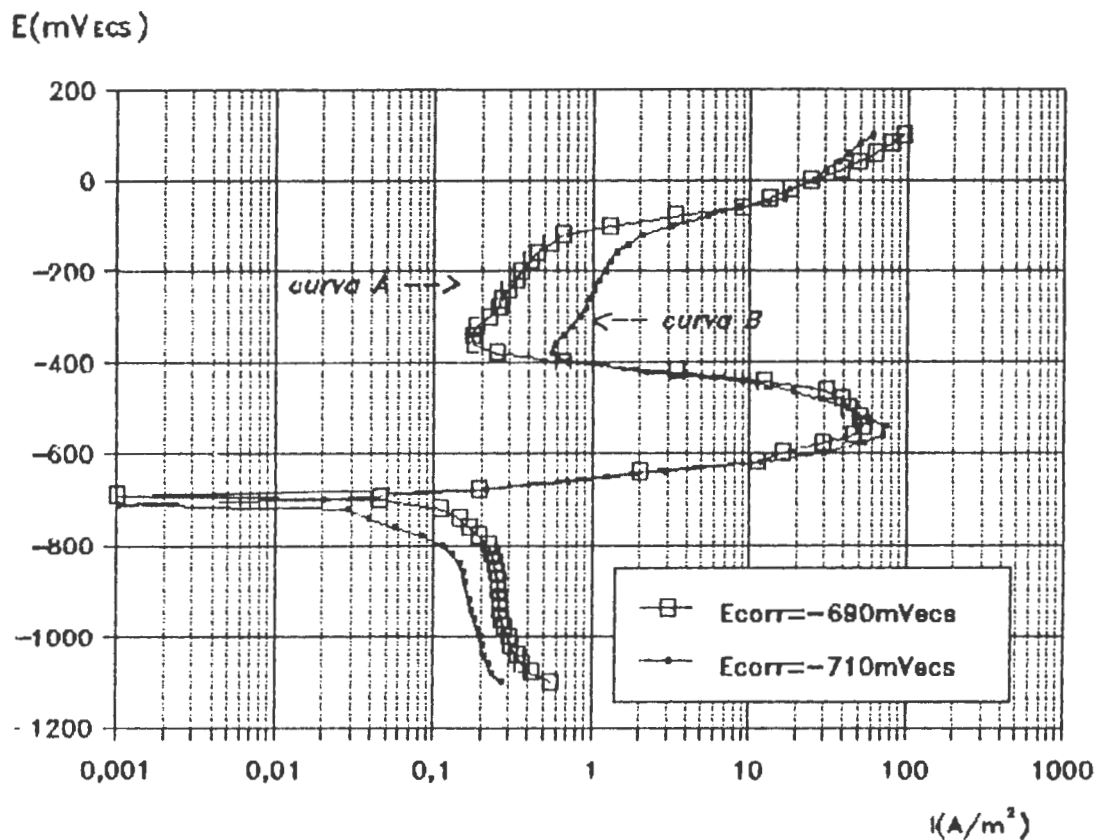


FIGURA 56 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 5% de lanolina: (A) nº 9 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 13 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

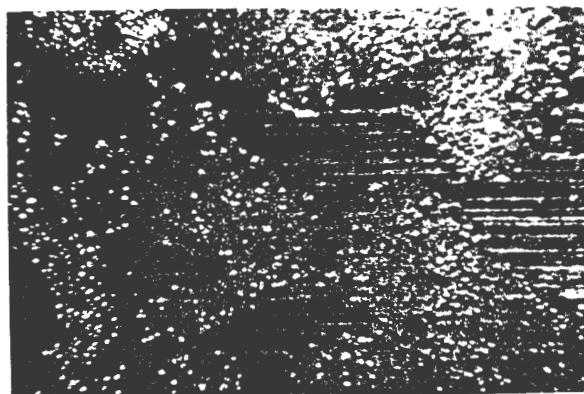


FIGURA 57 - Aspecto do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 09 ao final da curva de polarização anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões mais escuras são as não atacadas pela solução de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ à pH 7 (5,5x).

As figuras 58 e 59 mostram as curvas de polarização para o aço revestido com os óleos contendo 10 e 20% (em peso) de lanolina, respectivamente. Considerando-se a mesma quantidade do inibidor, notou-se que o óleo formador do filme mais delgado conduziu a obtenção de densidades de corrente maiores. Não foi observado deslocamento do óleo na superfície do aço durante o levantamento das curvas. Também não foi observado pites ou outra forma de corrosão na faixa de potenciais estudada.

A influência da adição de lanolina ao óleo é claramente mostrada na figura 60, onde percebe-se que a presença da lanolina, nas quantidades de 10 e 20%, ocasiona uma significativa redução nas densidades de corrente anódicas e catódicas e o potencial de corrosão é deslocado para valores mais nobres.

Ao final dos ensaios os corpos-de-prova ainda encontravam-se oleados. Uma fina película oleosa sobrenadando na solução, após a imersão do corpo-de-prova, também foi observada.

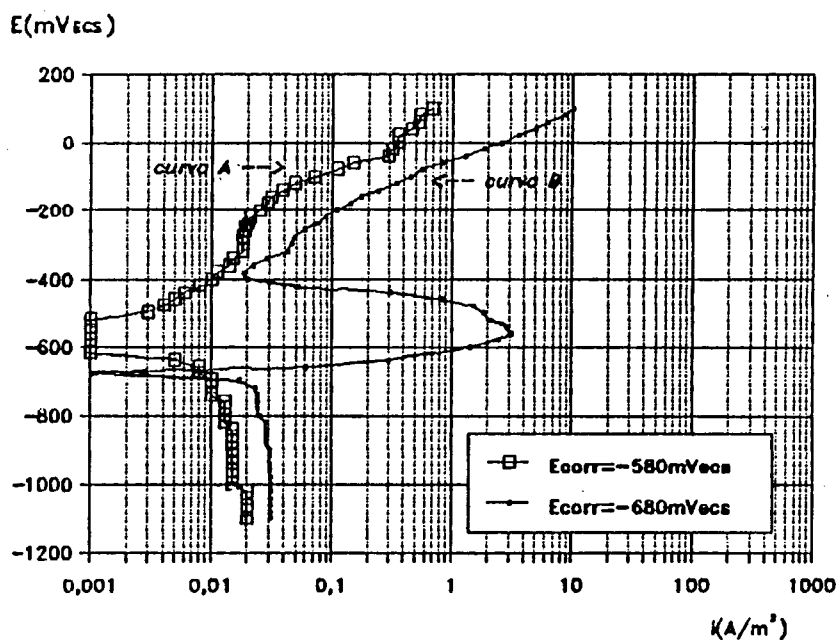


FIGURA 58 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 10% de lanolina: (A) nº 10 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 14 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

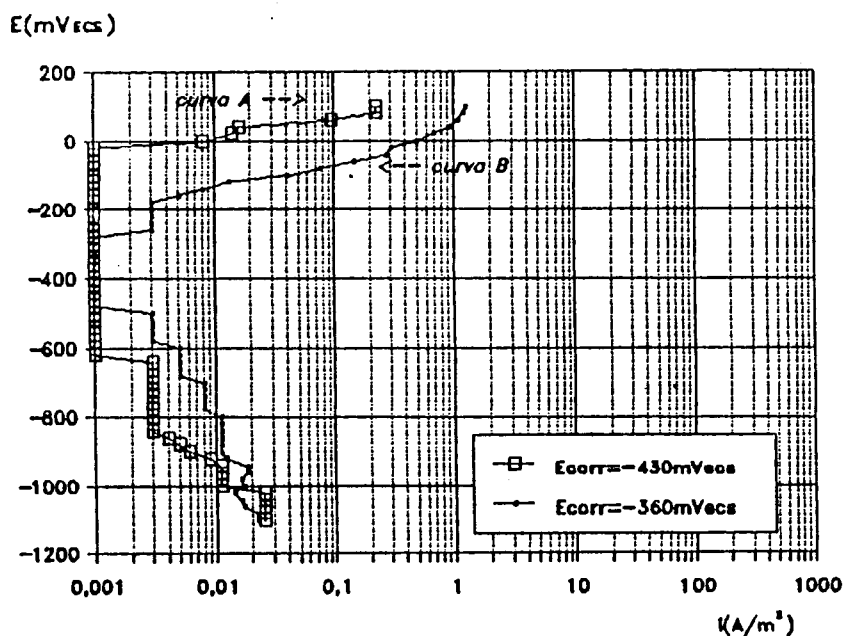


FIGURA 59 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 20% de lanolina: (A) nº 11 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 15 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$.

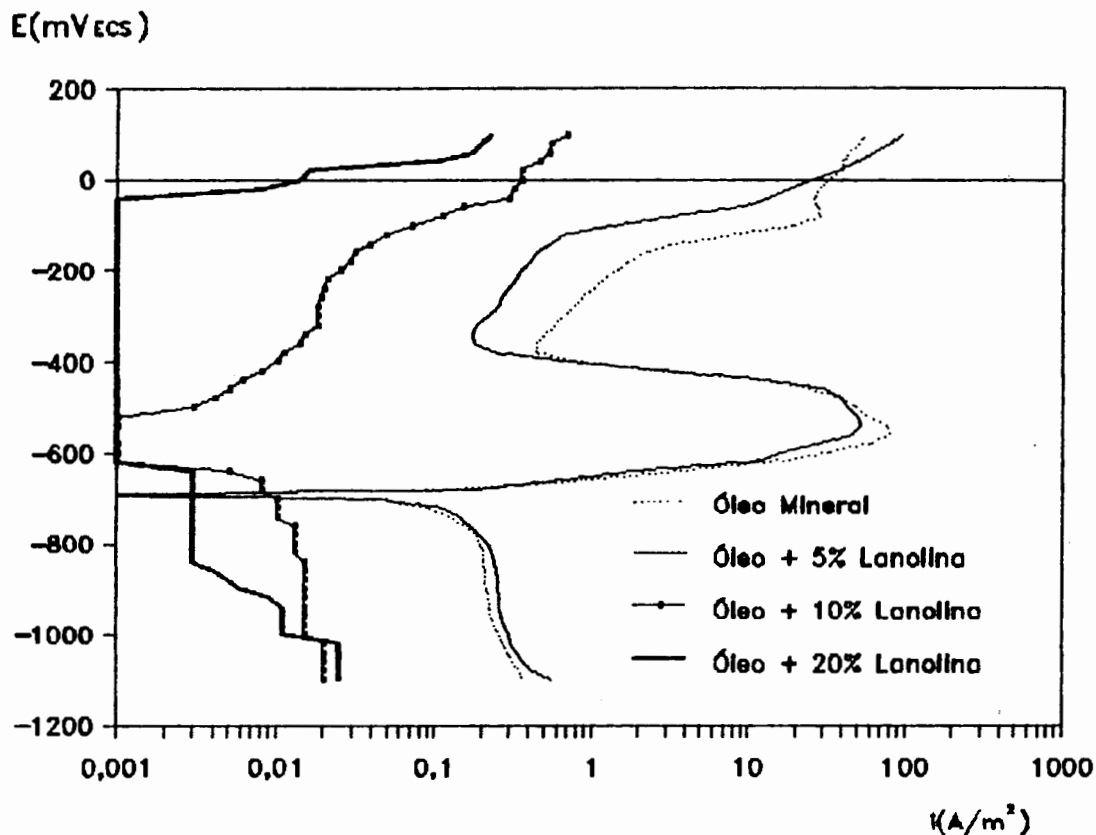


FIGURA 60 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas e catódicas, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo diferentes teores de lanolina, em solução neutra de $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ ($e = 15 \mu\text{m}$).

3.1.3.2 Na Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$

As figuras 61, 63, 64 e 65 mostram as curvas de polarização para os óleos, contendo ou não lanolina, obtidas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,5\text{M}$ à pH 7. De forma análoga à solução anterior tanto o efeito da adição de lanolina como o da variação da espessura só são verificadas para as quantidades de 10 e 20% (em peso) de lanolina, figuras 64 e 65, respectivamente. Com o óleo não inibido e com 5% de lanolina foi observado deslocamento do óleo na superfície do aço logo no início do ensaio e, ao final do teste, verifi-

cou-se ataque nas regiões correspondentes aos deslocamentos como mostra a figura 62.

As variações ocorridas nas curvas de polarização iniciadas em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, ocasionadas pelas adições de lanolina, são mostradas na figura 66.

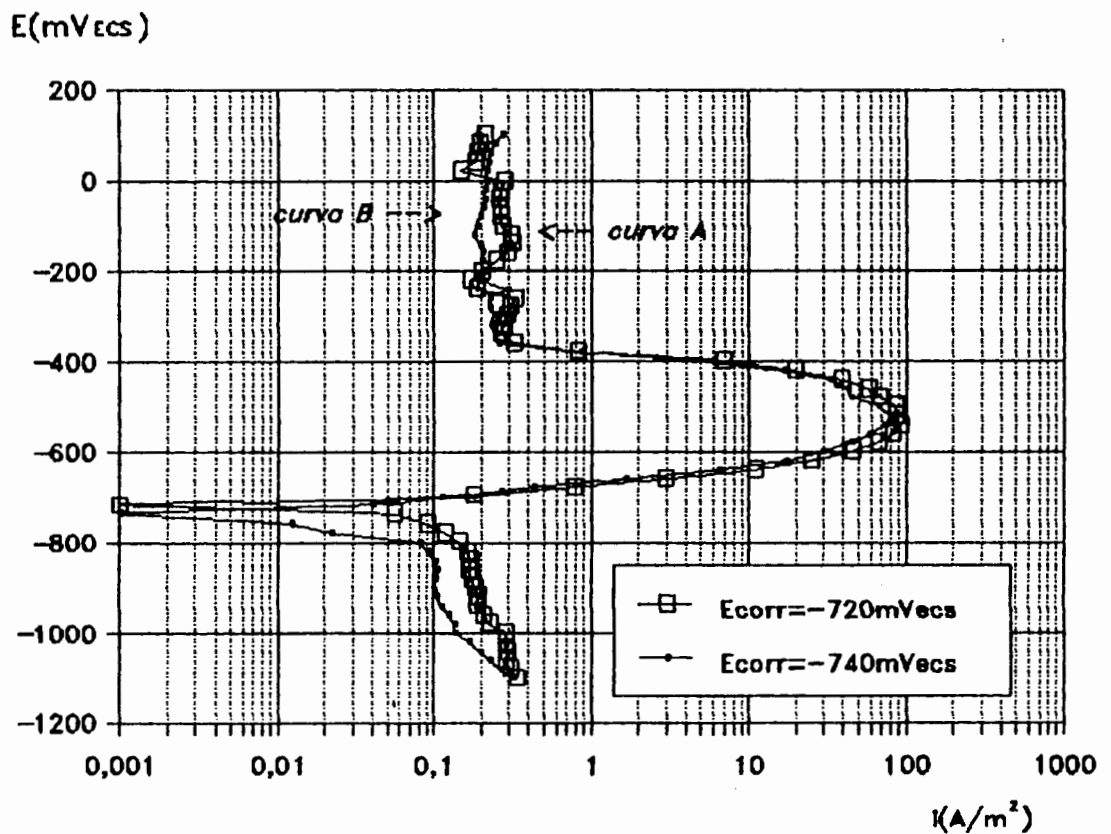


FIGURA 61 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleo mineral: (A) nº 08 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 12 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

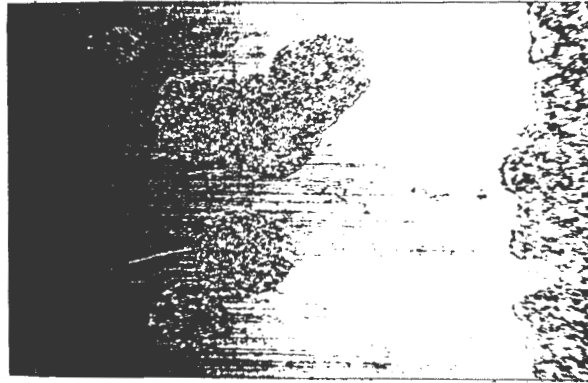


FIGURA 62 - Aspecto da superfície do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 08 ao final da curva de polarização anódica iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. As regiões "mescladas" são as atacadas pela solução de Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ + CH_3COOH $0,5\text{M}$ à pH 7 (5,5x).

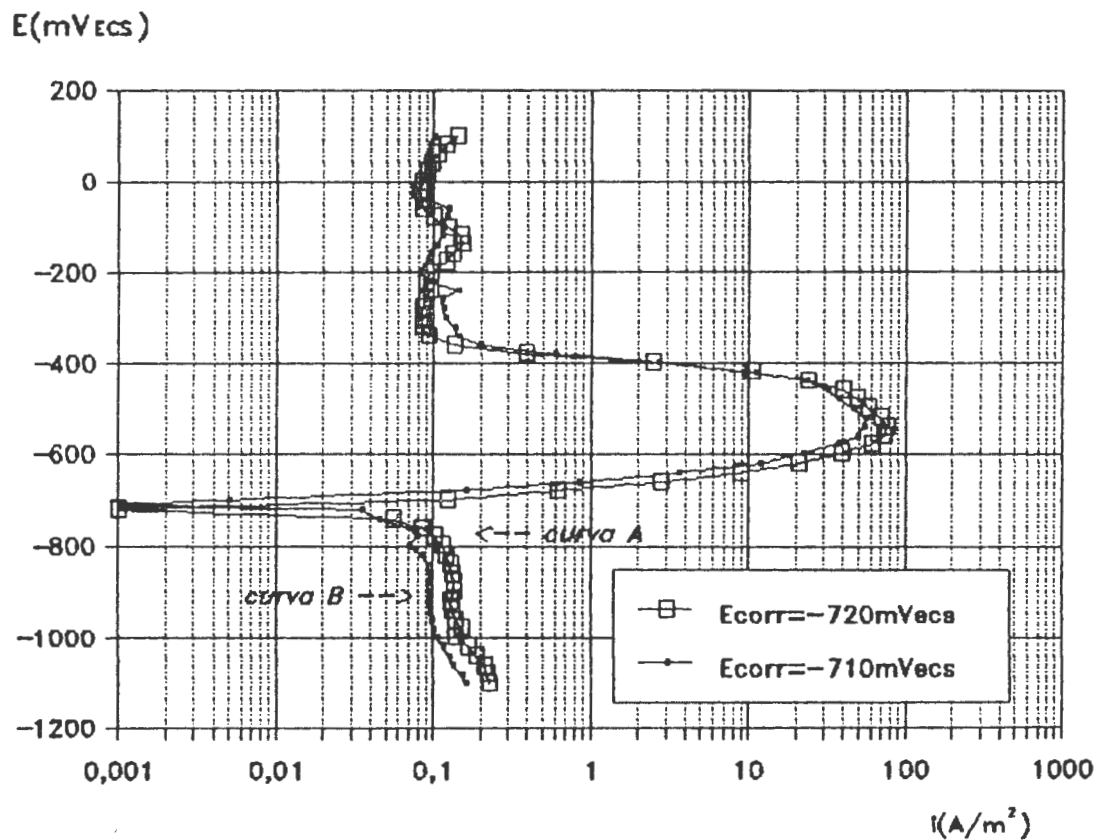


FIGURA 63 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 5% de lanolina: (A) nº 09 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 13 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ + CH_3COOH $0,5\text{M}$.

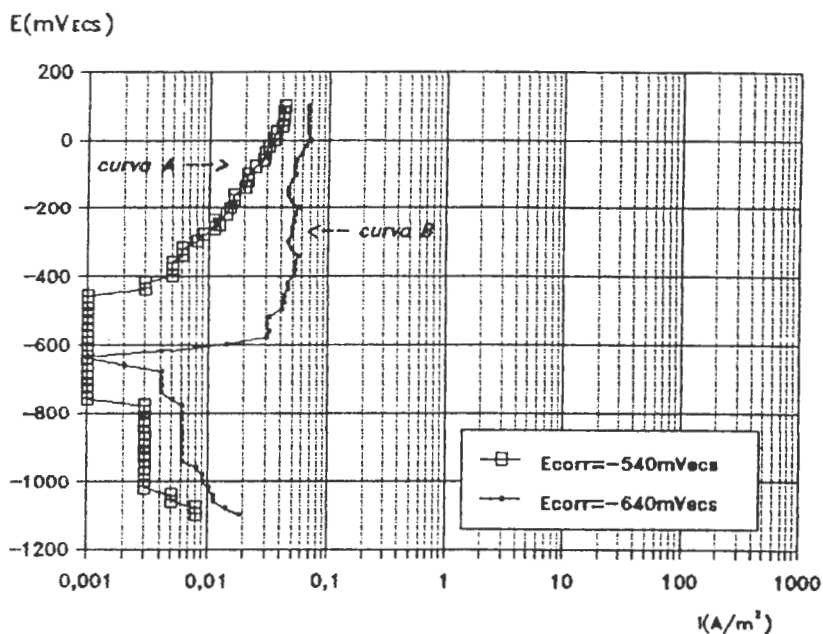


FIGURA 64 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 10% de lanolina: (A) nº 10 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 14 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

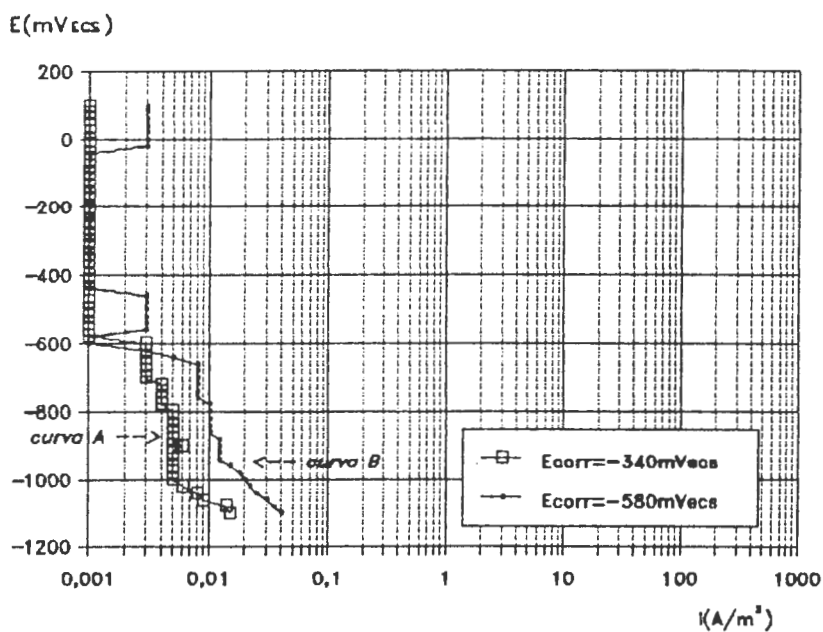


FIGURA 65 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo 20% de lanolina: (A) nº 11 ($e \approx 15 \mu\text{m}$) e (B) nº 15 ($e \approx 5 \mu\text{m}$), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

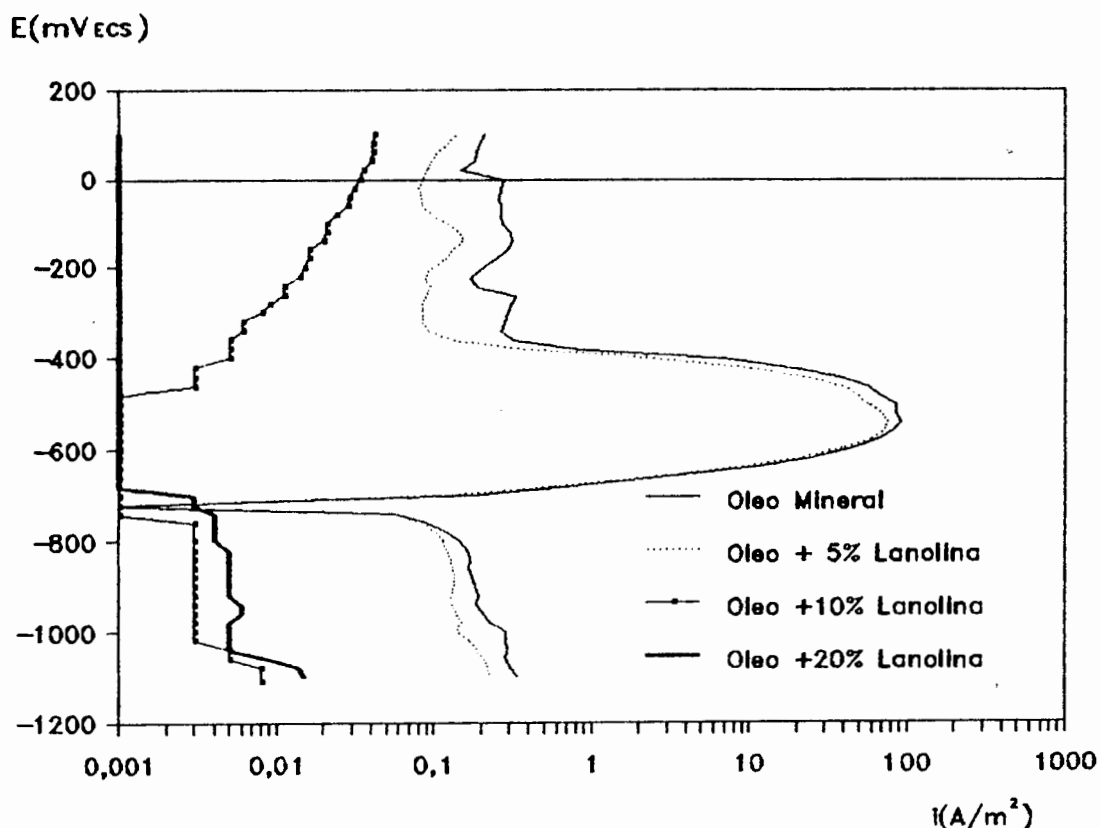


FIGURA 66 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas e catódicas, a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo diferentes teores de lanolina, em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M ($e = 15 \mu\text{m}$).

As curvas anódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com os óleos sem lanolina (nº 12), figura 67, e contendo 5% (nº 13), figura 68, são muito semelhantes entre si. A i_{cp} do primeiro ficou em torno de $0,5 \text{ A/m}^2$ e a do último em $0,2 \text{ A/m}^2$, sendo estes valores bem menores que os observados nas curvas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($\approx 80 \text{ A/m}^2$). Um "leve" deslocamento de óleo na superfície do eletrodo em torno de $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ foi observado. Já nas curvas catódicas foi verificado um nítido deslocamento de óleo entre -900 e $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ no aço revestido com os óleos nºs 12 e 13. Esse deslocamento foi mais

acentuado (profundo) que o observado durante a curva anódica. A figura 69 mostra o aspecto dos corpos-de-prova após uma curva de polarização anódica e após uma catódica*, expostos ao ar cerca de 40 dias, onde observa-se que a corrosão manifestou-se mais intensamente no corpo-de-prova resultante da curva catódica.

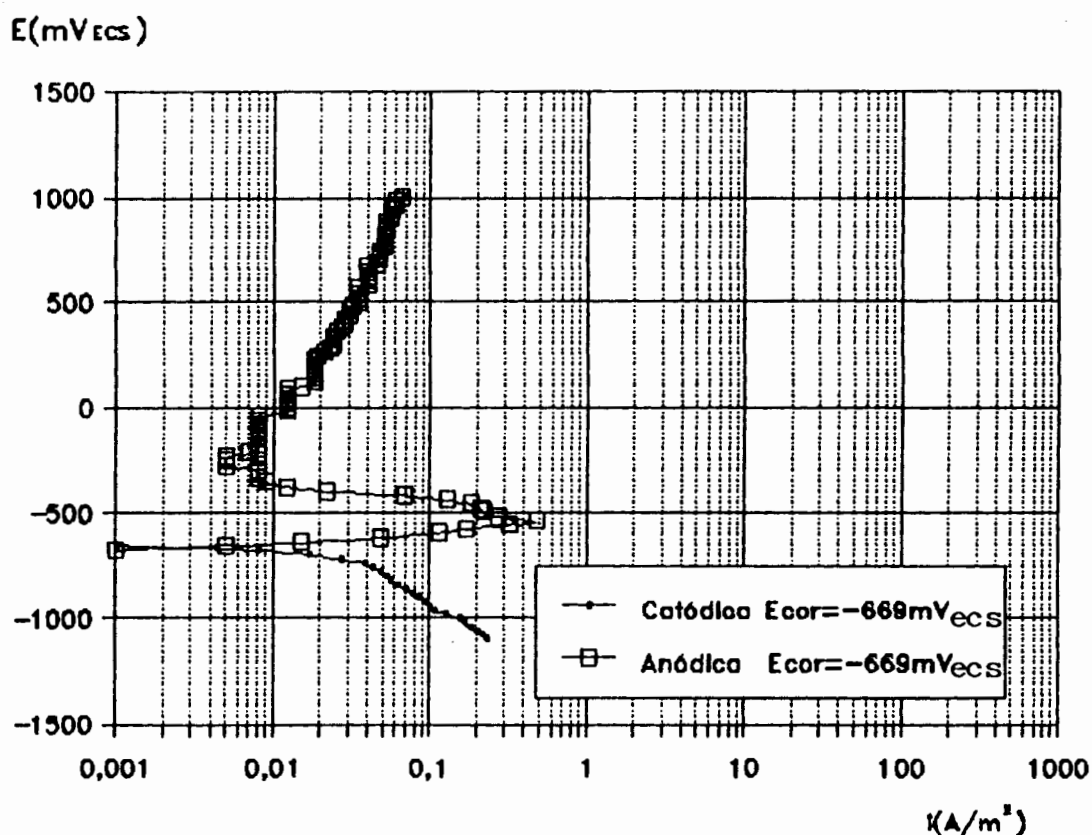


FIGURA 67 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleo mineral (nº 12), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

* Os corpos-de-prova não foram lavados e nem secados após terem sido removidos da solução eletrolítica.

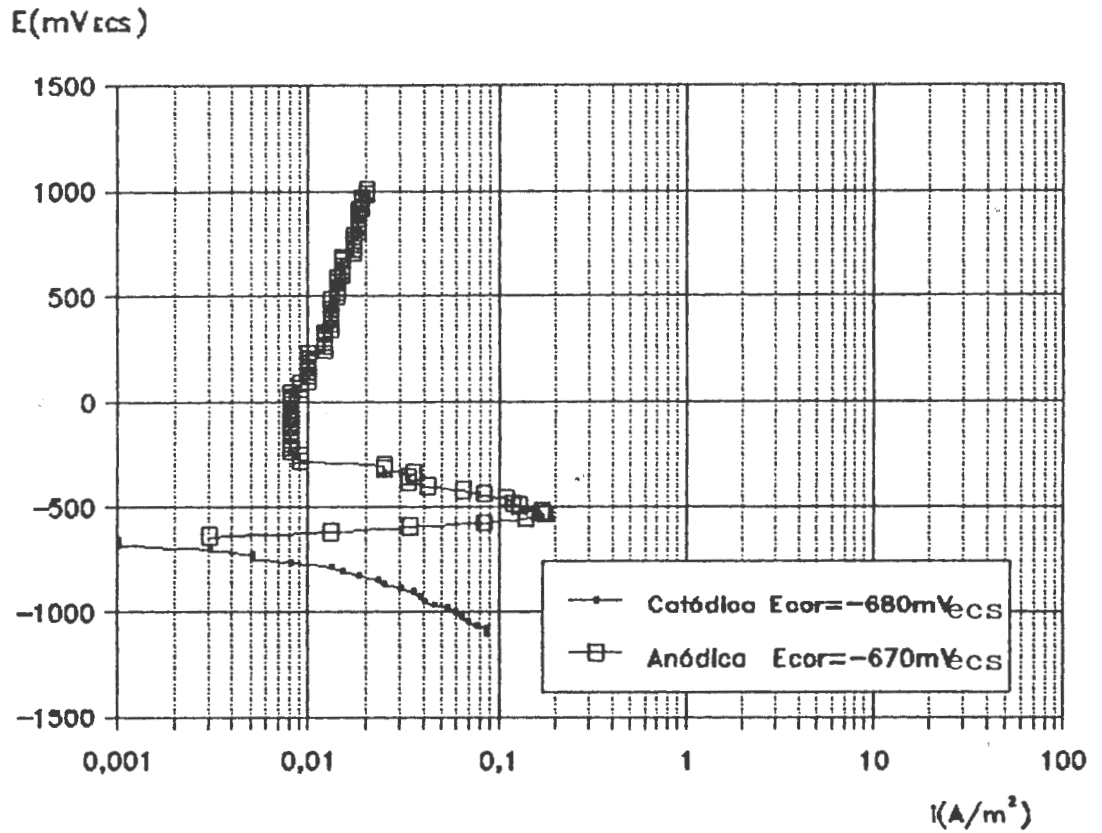
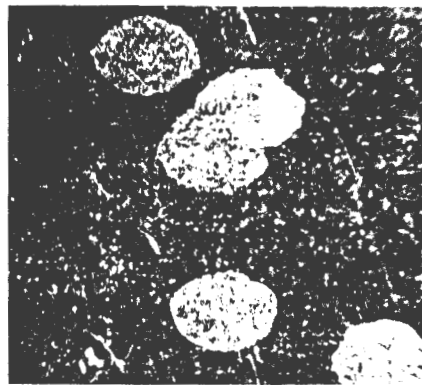
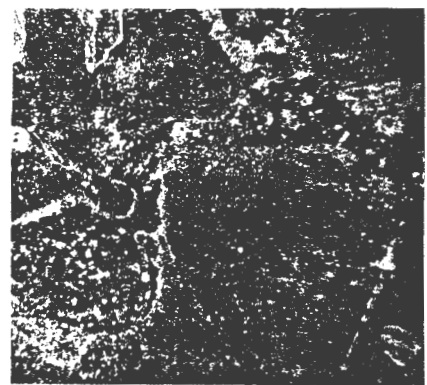


FIGURA 68 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleo contendo 5% de lanolina (nº 13) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.



(a)



(b)

FIGURA 69 - Aspecto do aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 12 exposto ao ar cerca de 40 dias após as curvas de polarização (a) anódica e (b) catódica (5,5x).

As figuras 70 e 71 mostram as curvas de polarização, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com os óleos contendo 10% (nº 14) e 20% de lanolina (nº 15). Observou-se que, além do potencial de corrosão ser mais nobre que o do aço revestido com o óleo contendo 5% de lanolina (nº 13), esses ocasionaram, na curva anódica, uma significativa redução na região de dissolução do metal, tendendo a uma densidade de corrente limite entre 0,015 e 0,030 A/m².

A figura 72 mostra o efeito que um filme de óleo exerce na polarização anódica do aço, e a figura 73 mostra o efeito ocasionado pela adição de lanolina ao óleo.

Após cada ensaio os corpos-de-prova estavam oleados e não corroídos.

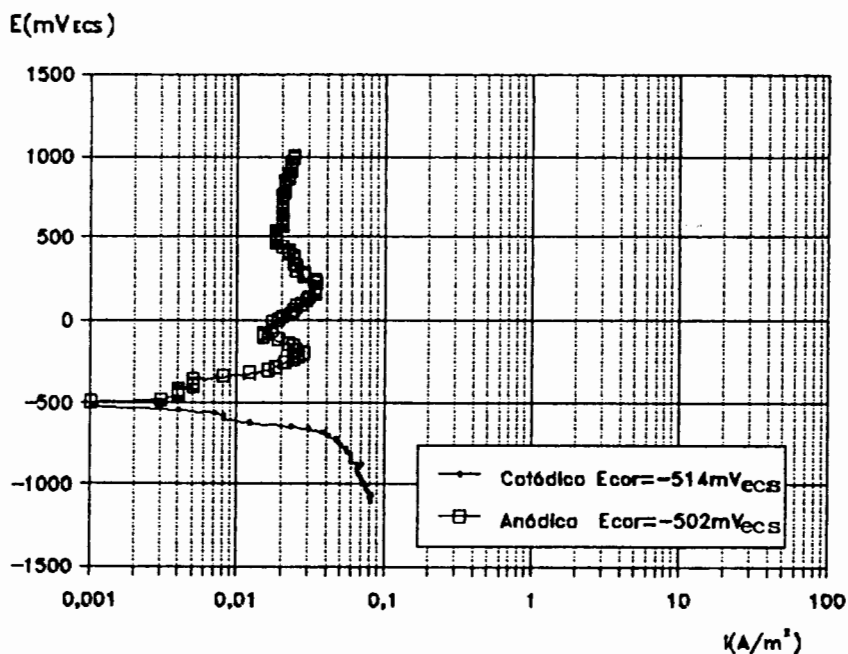


FIGURA 70 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleo contendo 10% de lanolina (nº 14), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5 + CH_3COOH 0,5M.

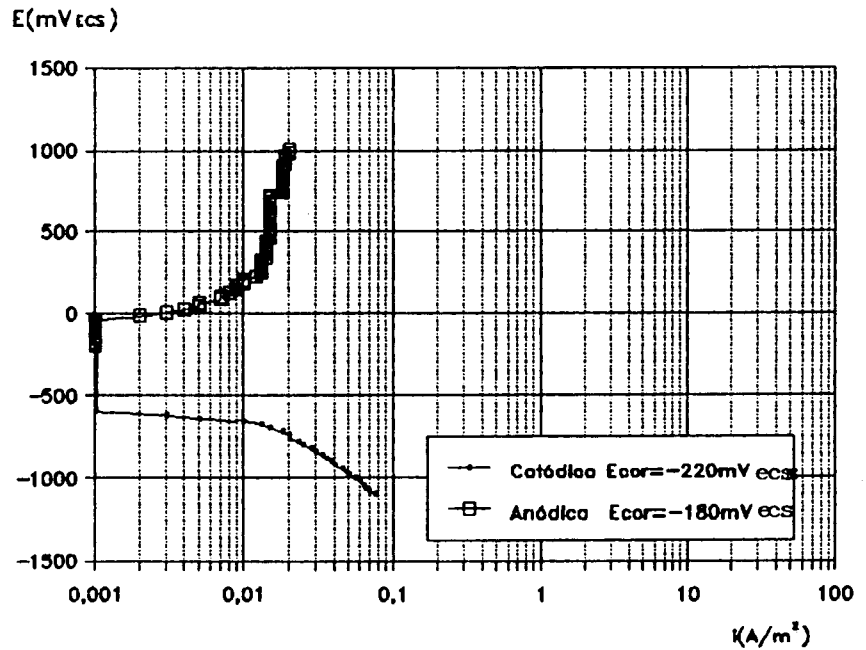


FIGURA 71 - Curvas de polarização potenciostáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleo contendo 20% de lanolina (nº 15), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

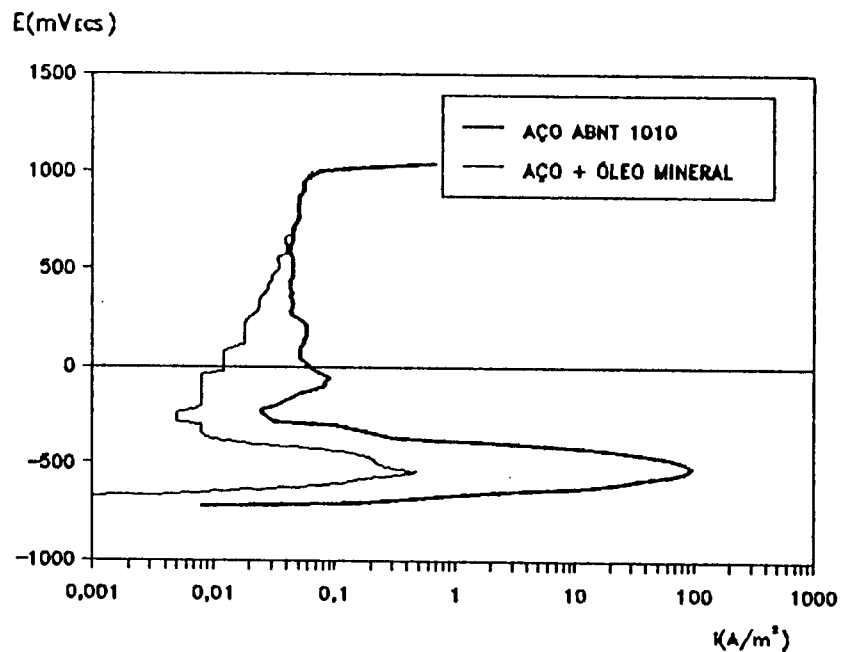


FIGURA 72 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potenciostáticas anódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 não revestido e revestido com óleo mineral sem inibidor (nº 12), em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M

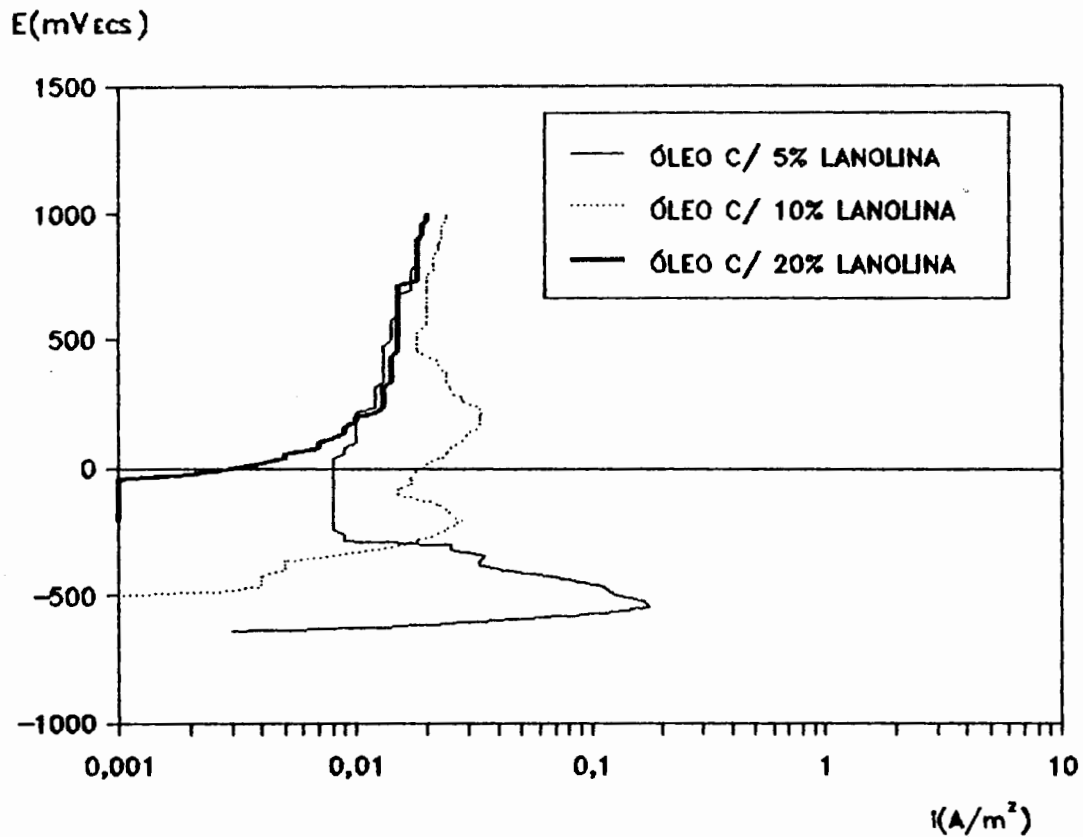


FIGURA 73 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo diferentes teores de lanolina, em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M ($e \approx 5 \mu m$).

3.2 Curvas Potencial de Corrosão versus Tempo

3.2.1 Aço ABNT 1010 não Revestido

3.2.1.1 Nas soluções de NaCl + CH₃COOH e Na₂SO₄ + CH₃COOH

As figuras 74 e 75 mostram o comportamento do aço ABNT 1010 nas soluções de NaCl + CH₃COOH 0,5M e Na₂SO₄ + CH₃COOH 0,5M, respectivamente. Em ambas as soluções o potencial de corrosão teve uma leve diminuição nas primeiras horas de ensaio estabilizando-se após 20 horas. Ao final do ensaio os corpos-de-prova apresentaram um óxido alaranjado pouco aderente.

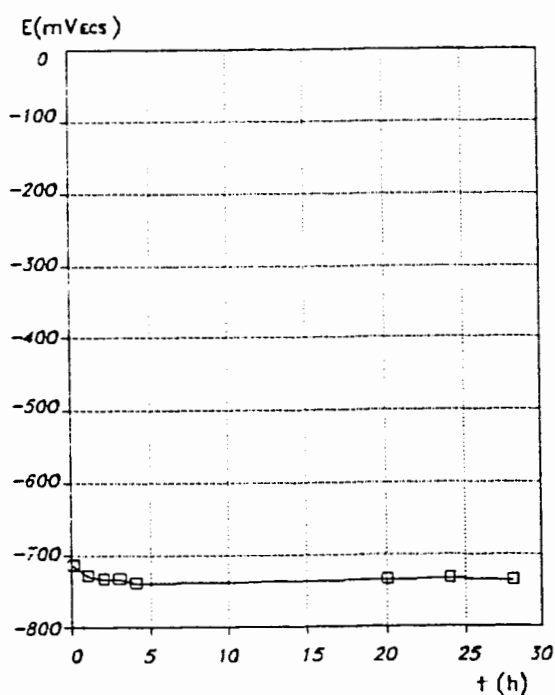


FIGURA 74 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M

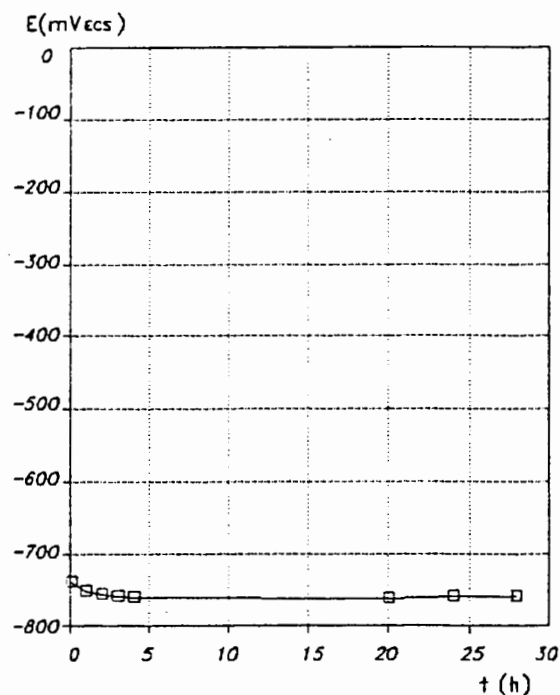


FIGURA 75 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 em solução neutra de Na₂SO₄ 0,5M e CH₃COOH 0,5M

3.2.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Comerciais

3.2.2.1 Na Solução de NaCl + CH₃COOH

As curvas que apresentam o comportamento do potencial com o tempo para o aço revestido com óleos comerciais, na solução neutra de NaCl 0,5 e CH₃COOH 0,5M, são apresentadas nas figuras 76 a 82.

A presença do revestimento, em todos os casos, tornou o potencial de corrosão inicial mais nobre que o do aço não revestido, sendo este potencial bem mais elevado para todos os óleos anticorrosivos e para o óleo lubrificante nº 04. Com esses óleos também verificou-se acentuadas variações no valor do potencial no decorrer do ensaio e apresentaram, ao final do teste, uma superfície fosca levemente amarelada.

Os óleos lubrificante nº 02 e hidráulico nº 07, figuras 77 e 82, apresentaram um decréscimo inicial de potencial, estabilizando-se após quatro horas de ensaio. A superfície do corpo-de-prova ao final do ensaio apresentou um óxido cinza aderente, e a solução ficou com coloração alaranjada.

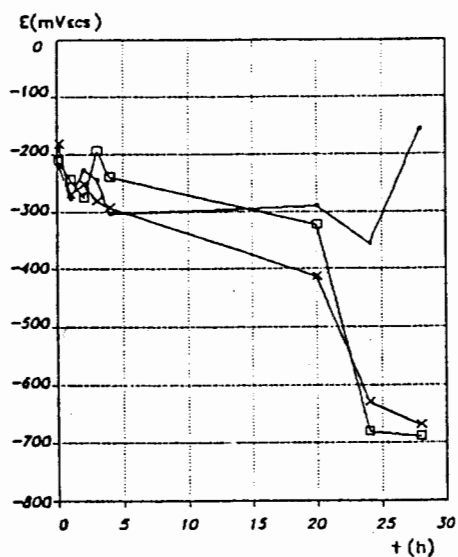


FIGURA 76 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M.

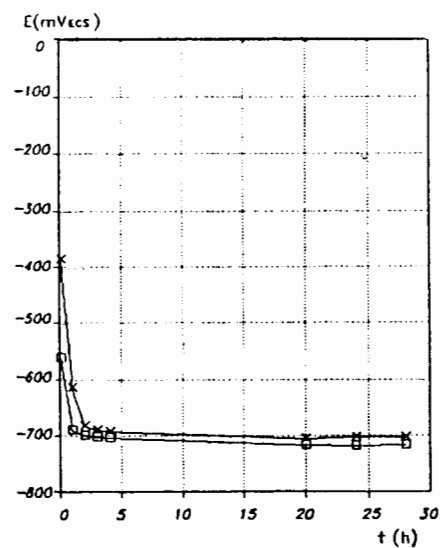


FIGURA 77 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M.

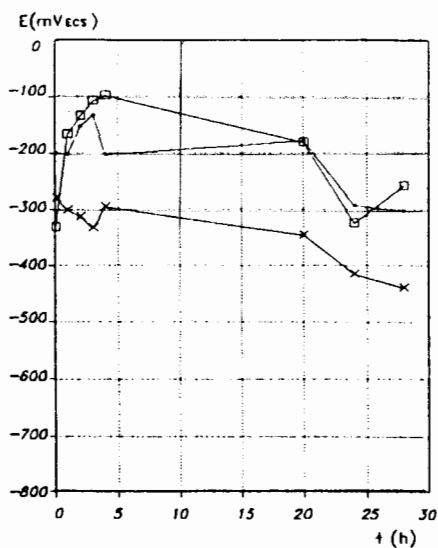


FIGURA 78 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M.

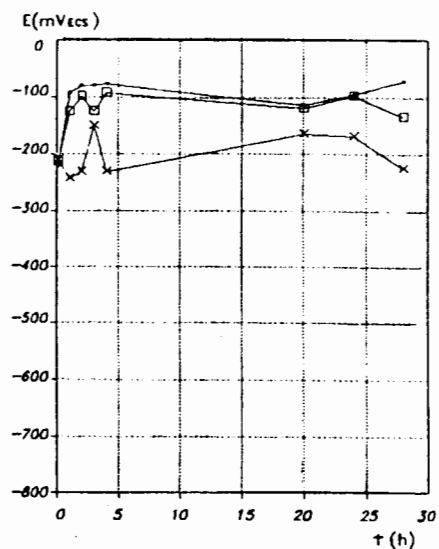


FIGURA 79 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M.

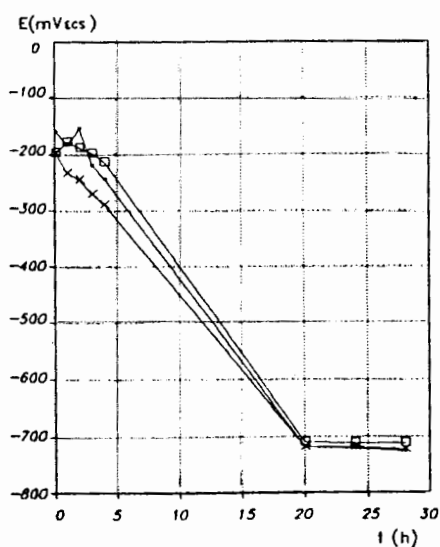


FIGURA 80 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M.

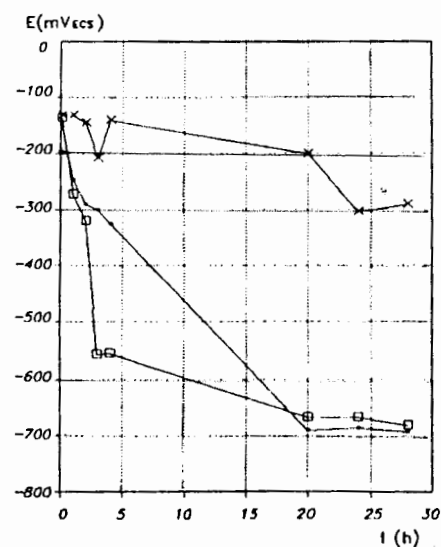


FIGURA 81 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 06 (A) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M.

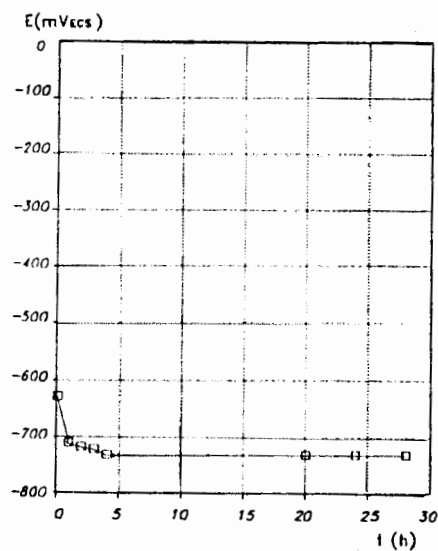


FIGURA 82 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M.

3.2.2.2 Na Solução de Na₂SO₄ + CH₃COOH

As figuras 83 a 89 mostram a variação do potencial de corrosão com o tempo para o aço ABNT 1010 revestido com óleos comerciais em solução neutra de Na₂SO₄ 0,5M e CH₃COOH 0,5M. De forma semelhante à solução anterior, a presença do revestimento tornou o potencial de corrosão mais nobre que o do aço não revestido, sendo que alguns óleos como o nº 01 (A) , 04 (L) e 05 (A) mantiveram o potencial em valores nobres até o final do ensaio como mostram as figuras 83, 86 e 87, respectivamente. Todos os óleos anticorrosivos e o lubrificante nº 04 apresentaram flutuações de potencial durante o teste, o que não ocorreu para os óleos nº 02 (L) e 07 (H), figuras 84 e 89, as quais apresentaram uma queda inicial seguida de estabilização do potencial.

O óleo nº 06 (A), como na solução anterior, apresentou grande instabilidade, ora mantendo o potencial passivo, ora deslocando-o para valores ativos no decorrer do ensaio.

Quanto ao aspecto visual dos corpos-de-prova ao final do ensaio, observou-se a formação de um óxido aderente no aço revestido com o óleo nº 07 (H). Com esse óleo a solução final ficou com coloração alaranjada. Com os demais óleos não se observou corrosão.

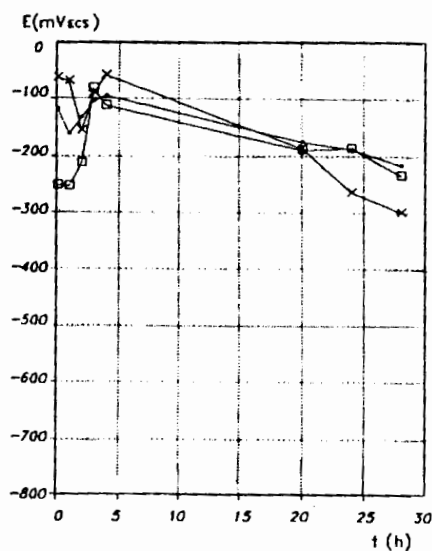


FIGURA 83 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 01 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5 e CH_3COOH 0,5M.

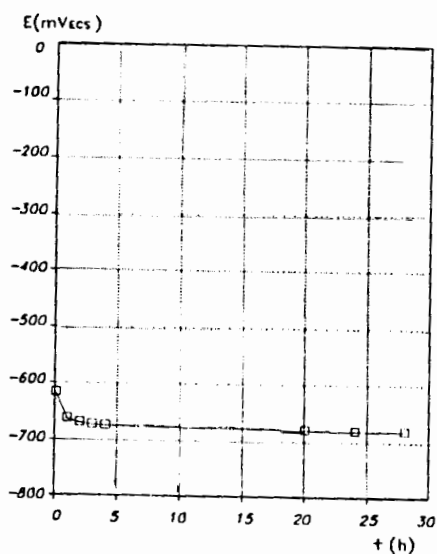


FIGURA 84 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 02 (L) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M e CH_3COOH 0,5M.

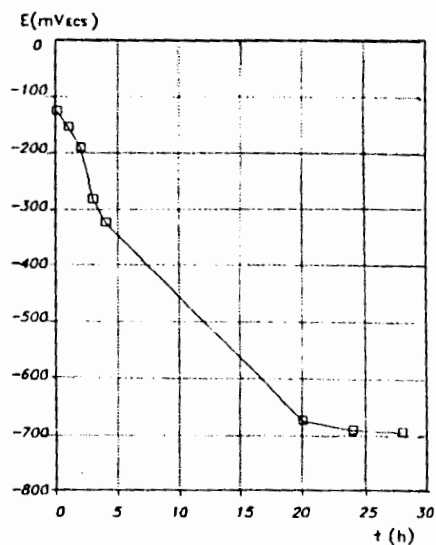


FIGURA 85 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 03 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M e CH_3COOH 0,5M.

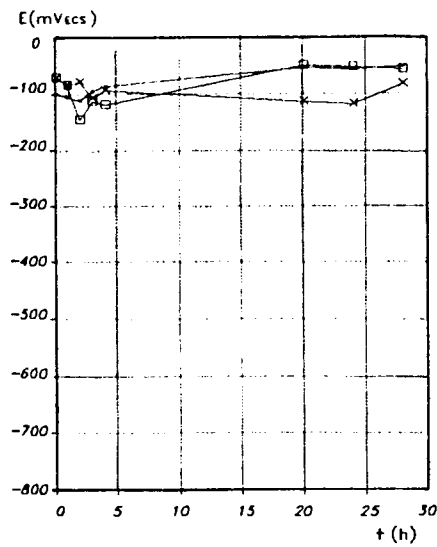


FIGURA 86 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 04 (L) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M e CH_3COOH 0,5M.

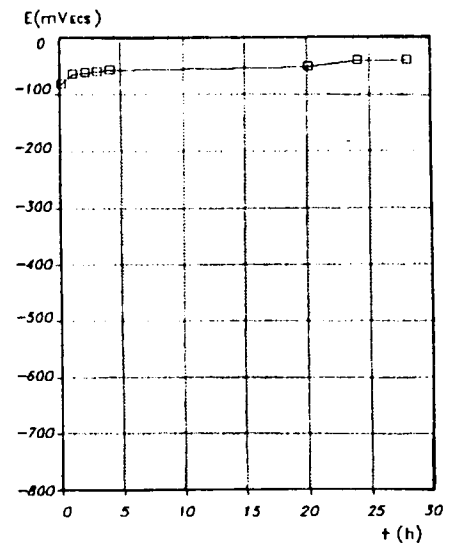


FIGURA 87 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 05 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M e CH_3COOH 0,5M.

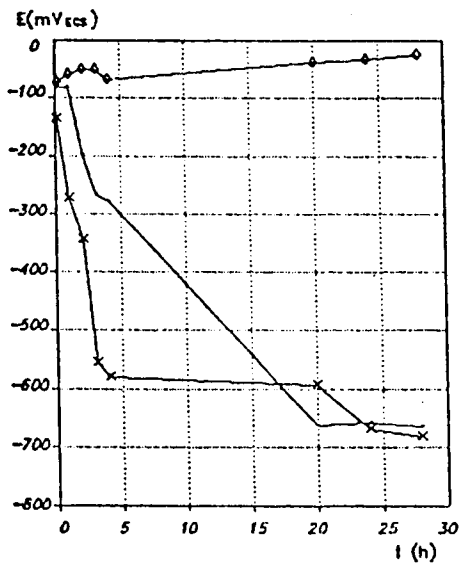


FIGURA 88 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 06 (A) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M e CH_3COOH 0,5M.

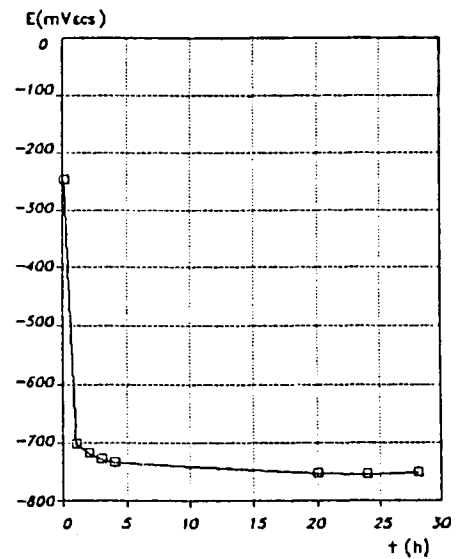


FIGURA 89 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com o óleo nº 07 (H) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M e CH_3COOH 0,5M.

3.2.3 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina

3.2.3.1 Na Solução de NaCl + CH₃COOH

A figura 90 apresenta a variação do potencial em função do tempo para o aço revestido com óleo mineral sem lanolina e contendo 5, 10 e 20% em peso de lanolina (óleos nº 08, 09, 10 e 11, respectivamente), em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M. Devido a boa reprodutibilidade dos resultados foi apresentado apenas uma curva para cada óleo. Pode-se notar que a adição de 10 e 20% de lanolina tornou o potencial inicial mais nobre que o do óleo sem e com 5% de lanolina. Estes óleos apresentaram uma flutuação inicial do potencial e um leve declínio do mesmo em 20 horas de ensaio.

Ao final do teste, o aço revestido com os óleos sem lanolina (nº 08) e contendo 5% (nº 09) apresentou superfície fosca e a solução final coloração alaranjada.

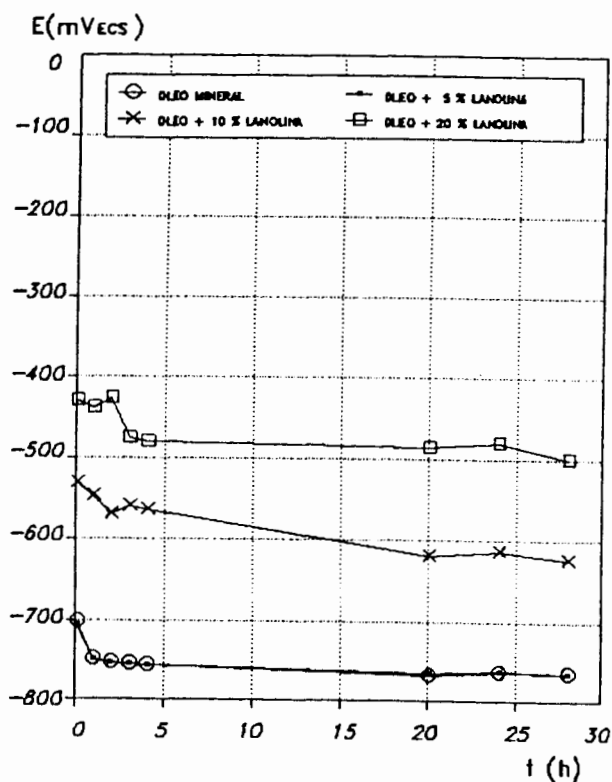


FIGURA 90 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo ou não lanolina (n^{os} 08, 09, 10 e 11) em solução neutra de NaCl 0,5M e CH₃COOH 0,5M.

3.2.3.2 Na Solução de Na₂SO₄ + CH₃COOH

O comportamento do potencial com o tempo para os óleos sem lanolina e contendo 5, 10 e 20% (n^o 08, 09, 10 e 11) é apresentado na figura 91. De forma análoga à solução anterior, as adições de 10 e 20% de lanolina enobreceram o potencial de corrosão. Nestes óleos também notou-se uma flutuação do potencial nas primeiras horas, tendendo a uma estabilização até o final do teste.

Na análise visual dos corpos-de-prova ao final do ensaio, constatou-se que o aço ABNT 1010 revestido com os óleos sem e com 5% de lanolina apresentou superfície fosca. Com os demais óleos não observou-se corrosão.

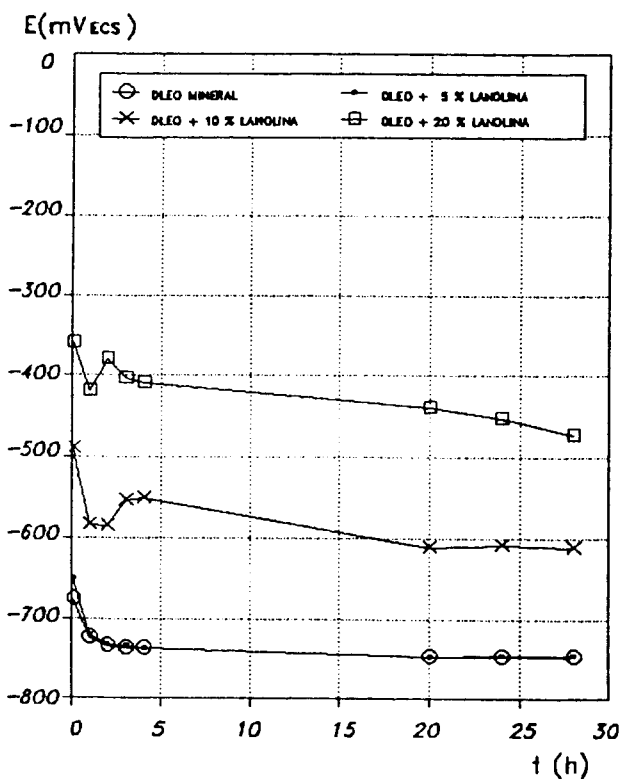


FIGURA 91 - Variação do potencial de corrosão versus tempo para o aço ABNT 1010 revestido com óleo contendo ou não lanolina (nº 08, 09, 10 e 11) em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M e CH_3COOH 0,5M.

3.3 Ensaio de Câmara Úmida

3.3.1 Aço ABNT 1010 não Revestido e Revestido com Óleos Comerciais

Os resultados, baseados no critério LACOR, são apresentados graficamente na forma de aspecto da corrosão x tempo de ensaio, como mostra a figura 92.

A tabela 6 apresenta o grau de corrosão segundo o critério numérico (2.2.3), sendo que os números apresentados são médias dos valores obtidos em ambos os lados dos painéis.

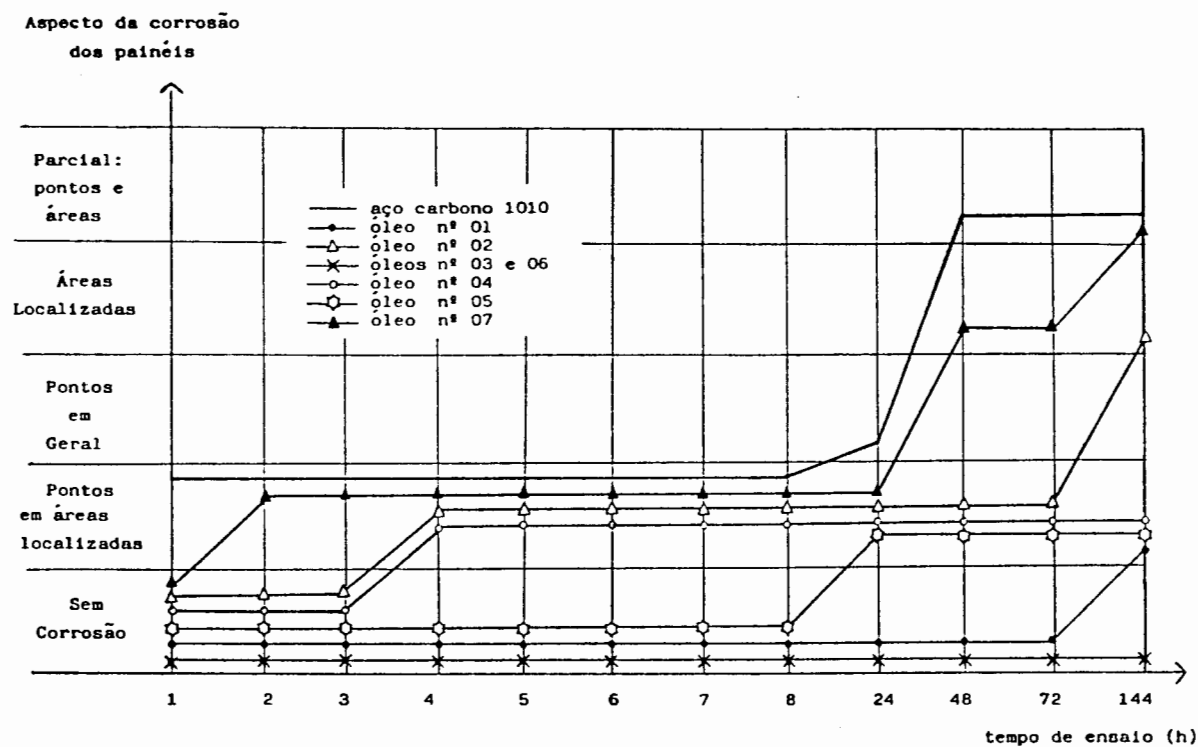


FIGURA 92 - Formas de manifestação da corrosão no aço ABNT 1010 não revestido e revestido com óleos comerciais durante o ensaio de câmara úmida (Critério LACOR).

TABELA 6 - Resultados segundo o critério numérico após 144 horas de ensaio de câmara de vapor condensado para o aço ABNT 1010 revestido com óleos comerciais.

Nº do óleo	01	02	03	04	05	06	07
Grau de corrosão *	3	21	0	21	5	0	32
Grau de corrosão (%) **	9,4	65,6	0	65,6	15,6	0	100

* número de quadrados de 0,95 cm² que apresentaram sinais de corrosão.

** percentagem de quadrados de 0,95 cm² que apresentaram sinais de corrosão.

Pela figura 92 e pela tabela 6 pode-se perceber que os óleos anticorrosivos nºs 01, 03, 05 e 06 têm grande resistência à corrosão, sendo seguidos pelos óleos lubrificantes nºs 02, e 04. O óleo hidráulico nº 07 proporcionou pouca proteção já que apresentou sinais de corrosão logo nas primeiras horas de ensaio, sendo estes acentuados até o final do mesmo.

Apesar de os produtos estudados apresentarem diferentes composições e viscosidades pôde-se perceber que os óleos anticorrosivos desempenharam uma proteção mais eficaz que os demais.

3.3.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina

Os resultados, segundo o critério LACOR são apresentados na figura 93 e, segundo o critério numérico, na tabela 7.

Pôde-se perceber, pelos resultados obtidos, que a adição de 10 e 20% de lanolina ao óleo (nºs 10 e 11) proporcionam melhorias nas propriedades anticorrosivas em relação ao

Óleo não inibido. Com os óleos contendo estas quantidades de lanolina também foi possível observar que a redução da espessura do filme de óleo sobre o painel diminuiu a proteção.

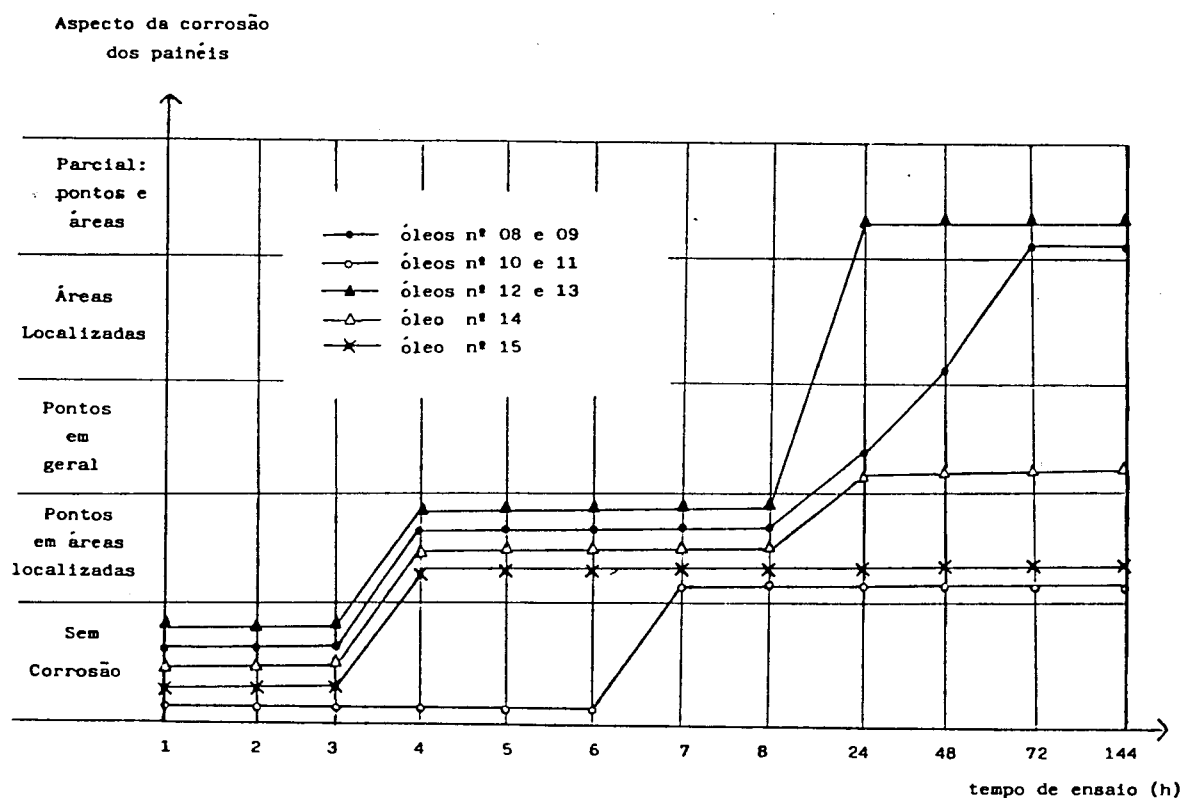


FIGURA 93 - Formas de manifestação da corrosão no aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo ou não lanolina durante o ensaio em câmara úmida (Critério LACOR).

TABELA 7 - Resultados segundo o critério numérico após 144 horas de ensaio em câmara de vapor condensado para o aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo ou não lanolina.

Nº do óleo	08	09	10	11	12	13	14	15
Grau de corrosão *	32	32	28	19	32	32	32	26
Grau de corrosão (%)**	100	100	87,5	59,4	100	100	100	82,2

* número de quadrados de 0,95 cm² que apresentaram sinais de corrosão;

** percentagem de quadrados de 0,95 cm² que apresentaram sinais de corrosão.

3.4 Ensaio de Câmara de Névoa Salina

3.4.1 Aço ABNT 1010 não Revestido e Revestido com Óleos Comerciais

Os resultados obtidos para os corpos-de-prova revestidos ou não com óleos comerciais são apresentados na figura 94. Pode-se observar que os óleos anticorrosivos (n^{os} 01, 03, 05 e 06) apresentaram boa proteção, uma vez que permitiram o aparecimento de corrosão somente após oito horas de ensaio enquanto que, com os demais óleos, esta ocorreu em apenas duas horas de exposição.

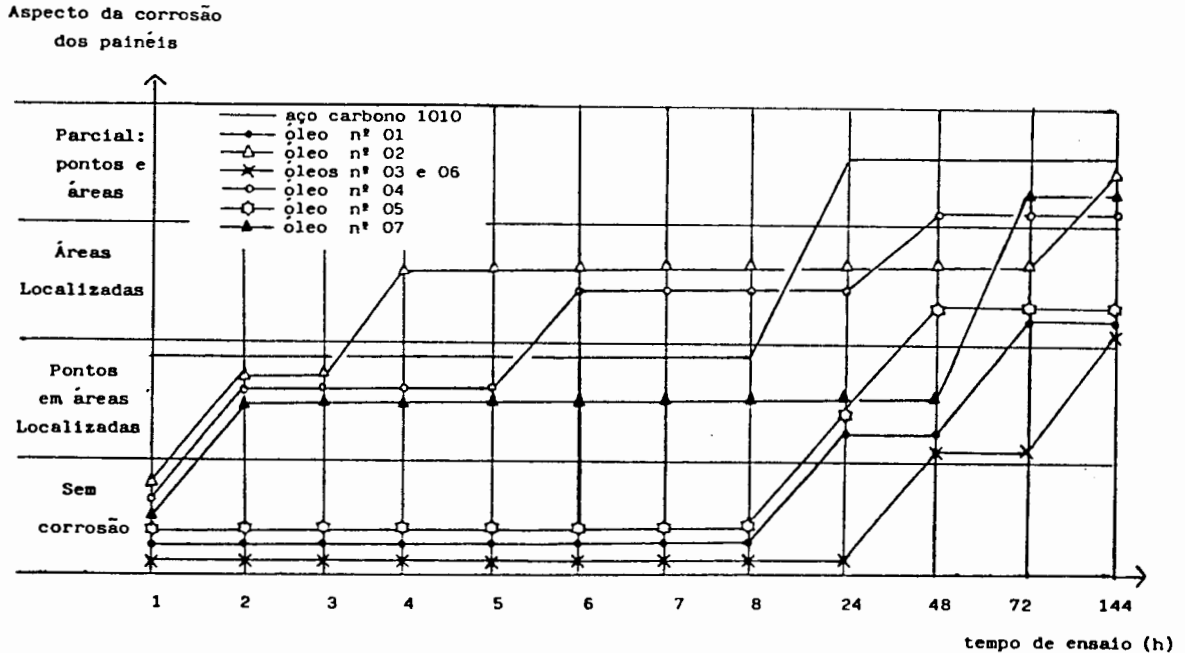


FIGURA 94 - Formas de manifestação da corrosão no aço ABNT 1010 não revestido e revestido com óleos comerciais durante o ensaio de câmara de névoa salina.

3.4.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina

Por este ensaio não observou-se variações nas propriedades anticorrosivas de um óleo pela adição de lanolina, como mostra a figura 95. Notou-se também, que a redução da espessura do filme de óleo sobre o painel não modificou o tempo de resistência à corrosão.

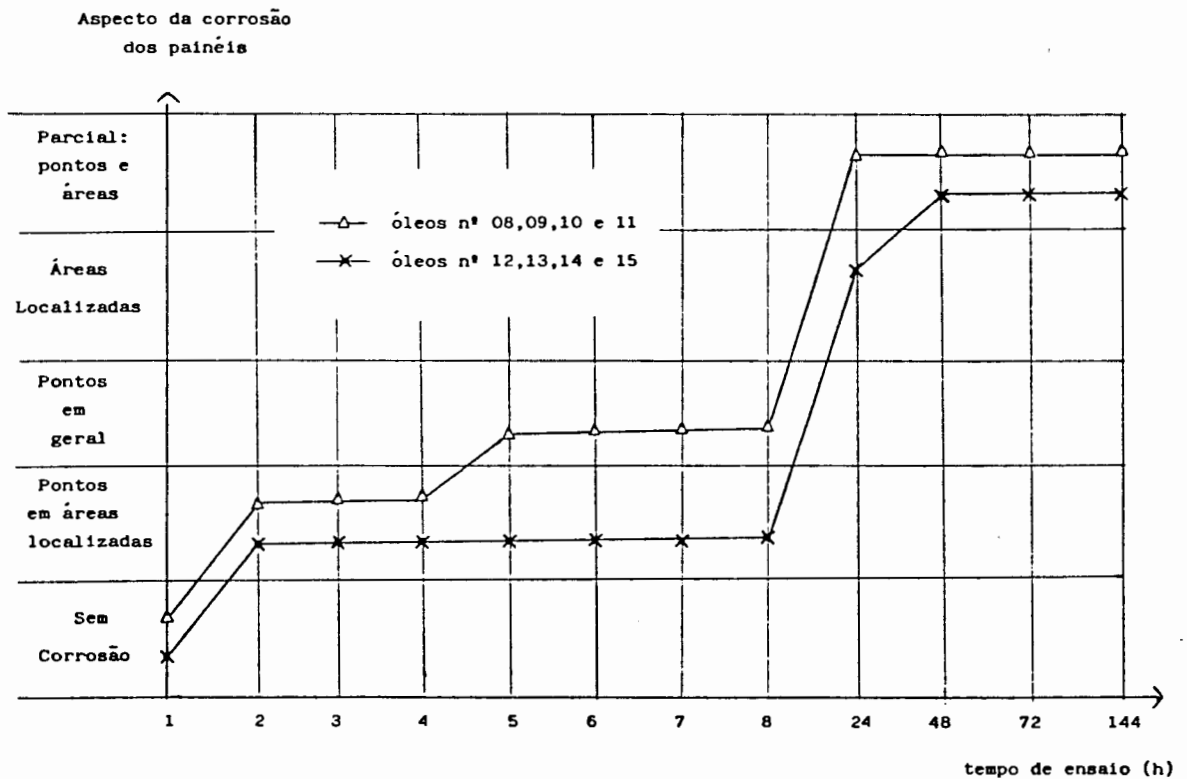


FIGURA 95 - Formas de manifestação da corrosão do aço ABNT 1010 revestido com óleos contendo ou não lanolina durante o ensaio de câmara de névoa salina. (Critério LACOR).

3.5 Ensaio de Câmara de SO₂

3.5.1 Aço ABNT 1010 não Revestido e Revestido com Óleos Comerciais

Os painéis foram avaliados segundo o critério LACOR como mostra a tabela 8. Pôde-se observar que os óleos estudados não possuem resistência à atmosfera de SO₂, nas condições a que foram submetidos. O óleo hidráulico nº 07, por exemplo, apresentou corrosão total em 24 horas de ensaio.

O aço carbono não revestido também foi submetido a este ensaio e apresentou corrosão total em menos de 24 horas.

TABELA 8 - Formas de manifestação da corrosão dos painéis de aço ABNT 1010 revestidos com óleos comerciais, durante o ensaio de câmara de SO₂.

Tempo de ensaio	Nº de óleos	Aspecto da corrosão
24 h	01, 03, 06	pontos em áreas localizadas
	02, 05	pontos em geral
	04	parcial: pontos e áreas
	07	total
48 h	01, 02, 03, 05, 06	áreas localizadas
	04	parcial: pontos e áreas
72 h	01,02,03,04,05,06	parcial: pontos e áreas

3.5.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina

O óleo mineral sem e com lanolina não apresentou qualquer resistência a esta atmosfera, apresentando corrosão total em menos de 24 horas de ensaio.

Nos ensaios de câmara úmida, névoa salina e SO₂, a corrosão manifestou-se na forma de um óxido avermelhado, espesso e não aderente. Também observou-se, em menor quantidade, um óxido preto.

A tabela 9 apresenta o tempo de surgimento de corrosão para os painéis de aço revestidos com os diferentes óleos estudados.

TABELA 9 - Tempo para o surgimento de produtos de corrosão dos painéis de aço ABNT 1010 revestidos com óleos, nos ensaios de câmara úmida, névoa salina e SO₂.

Ensaio	Câmara úmida	Névoa salina	SO ₂
01	144 h	24 h	
02	4 h	2 h	
03	> 144 h	48 h	
04	4 h	2 h	
05	24 h	24 h	
06	> 144 h	48 h	
07	2 h	2 h	
08	4 h	2 h	<24 h
09	4 h	2 h	
10	7 h	2 h	
11	7 h	2 h	
12	4 h	2 h	
13	4 h	2 h	
14	4 h	2 h	
15	4 h	2 h	

IV DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Curvas de Polarização

4.1.1 Aço ABNT 1010 não Revestido

4.1.1.1 Na Solução de NaCl + CH₃COOH

A curva de polarização potenciostática anódica para o aço não revestido apresentou zonas passiva e ativa bem definidas. A zona ativa, entre os potenciais -720 e -500 mV_{ECS} (figura 12), é levemente polarizada, o que pode indicar a inexistência de filme passivante no início da curva. A equação correspondente ao processo anódico na região ativa é $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, a qual ocorre em etapas e sua velocidade depende do pH e de ânions existentes no meio⁶⁰. Segundo SKORCHELLETTI⁶¹, a transição do átomo do metal para a solução, com a formação de íons, pode ser considerada como uma série de sucessivos estágios de oxidação, na qual participa a adsorção de substâncias com um gradativo enfraquecimento das ligações entre o átomo da superfície e do reticulado. O produto da oxidação final, o cátion do metal com valência estável, forma um complexo solvatado com as espécies químicas dissolvidas na solução.

Em -520 mV_{ECS} inicia-se a zona passiva, identificada pela redução da taxa de corrosão verificada através da redução da corrente. Esta passivação pode ter ocorrido pela formação de um óxido ou hidróxido (teoria do filme de óxido), ou pela formação de um filme de oxigênio adsorvido (teoria da adsorção).

Acima de -300 mV_{ECS} o aumento de corrente evidencia a ruptura do filme passivo. Segundo ALVAREZ e GALVELE⁶², a acidi-

ficação ou o esgotamento dos íons hidroxila é condição necessária e suficiente para o rompimento da passividade. Já KRUGER, citado por SATO⁶³, resumiu os modelos propostos para a despassivação por íons agressivos em três grupos: (1) deslocamento do íon adsorvido, (2) migração ou penetração do íon através do filme de óxido e (3) ruptura químico-mecânica do filme. O rompimento inicial do filme passivo parece estar relacionado com variações na estrutura ou na espessura do filme de óxido, onde a adsorção ou incorporação de íons agressivos (como o Cl^-) induzem a um aumento no número de defeitos do filme.

A ruptura da passividade providencia a iniciação de pites e outras formas de corrosão localizada⁶³. GALVELE⁶⁴ cita um tipo comum de pite, que ocorre quando curvas de polarização potencioestáticas ou galvanostáticas são conduzidas em soluções neutras ou alcalinas contendo íons agressivos. Nestas soluções as curvas de polarização mostram a existência de uma zona passiva até um certo potencial, acima do qual a corrosão por pites inicia, caracterizando o chamado potencial de pite. Este potencial pode ser entendido como aquele valor necessário para construir um campo eletrostático, com o filme passivo, suficiente para induzir a penetração do Cl^- à superfície metálica⁶⁵. Neste trabalho, o potencial correspondente ao aparecimento de pites na superfície metálica foi de, aproximadamente, $-60 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ mas, segundo EVANS⁶⁰, este não é o potencial de pite, pois há um período de indução no qual este não é visível. Este período é reconhecido como o tempo requerido para a penetração do íon Cl^- através do filme passivo.

O processo de corrosão nos pites produz condições ne-

cessárias à continuidade da sua atividade. Dentro destes os íons metálicos tendem a hidrolisarem-se ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$), ocasionando um meio fortemente ácido propício para a formação de cloreto ferroso. Já o óxido alaranjado, observado nas regiões ao redor dos pites, pode ser o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou FeOOH .

A curva catódica apresentou uma zona de corrente limite definida, sendo que esta deve ser devido à reação de redução do oxigênio ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$). A não observação de filmes de óxidos nestes potenciais condiz com o diagrama de POURBAIX⁶⁶ do ferro numa região abaixo de $-750 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Pôde-se observar que, devido à grande semelhança das curvas, o procedimento empregado na realização das mesmas (iniciando-se no E_{corr} ou em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) não parece alterar o mecanismo do processo corrosivo do aço não revestido.

4.1.1.2 Na Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$

A principal diferença observada para o aço nesta solução, em relação à solução anterior, está no fato deste ter apresentado uma região passiva que se estendeu numa faixa de potenciais muito maior que na solução com NaCl . Isto demonstra o forte efeito do íon Cl^- na despassivação, o qual tende a abaixar o potencial de ruptura, como mostra a figura 96.

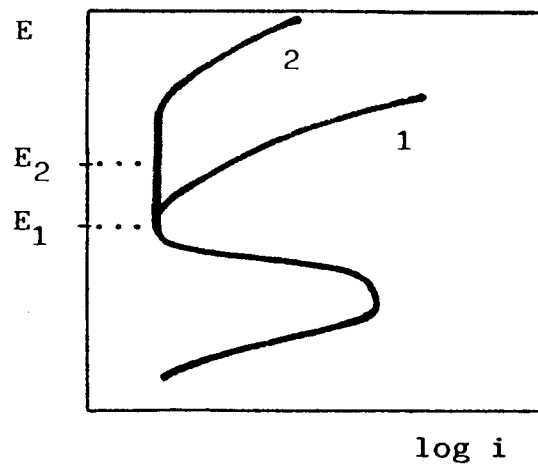


FIGURA 96 - Diagrama esquemático de curvas de polarização apresentando os potenciais de ruptura do filme passivo.
 1. Solução contendo Cl^-
 2. Solução sem Cl^- ($E_2 > E_1$)⁶⁷.

Segundo WEST⁶⁷, a extensão e a forma como ocorre a despassivação é dependente do potencial, do tempo de imersão e da concentração e natureza dos ânions presentes. Assim, considerando-se a teoria do filme de óxido, pode-se dizer que o íon Cl^- , devido ao seu pequeno tamanho, penetra nos poros ou defeitos do filme de óxido mais facilmente que o íon SO_4^{2-} .

Também o aspecto da corrosão, verificado nos corpos-de-prova após a curva anódica, está ligado a natureza do meio corrosivo. Na solução contendo cloreto, a ruptura localizada no filme passivo deu origem à corrosão por pites, enquanto que na solução com sulfato uma leve corrosão generalizada foi observada.

Da mesma forma que na solução anterior, a principal reação envolvida na curva catódica deve ser a redução do oxigênio.

4.1.2 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Comerciais

4.1.2.1 Na Solução de NaCl + CH₃COOH

Pelos resultados obtidos pode-se afirmar que a presença de um revestimento é capaz de mudar drasticamente o comportamento do aço sob condições de polarização. A difícil reprodutibilidade dos resultados compromete uma análise rigorosa da efetividade anticorrosiva dos óleos mas, de uma maneira geral, pode-se dizer que a presença do revestimento limita (reduz) a região de dissolução anódica do aço facilitando a sua passivação.

É necessário observar o quanto o procedimento empregado na realização das curvas de polarização influenciou no comportamento do sistema em estudo. A análise das curvas obtidas com o óleo nº 02 (L) a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, por exemplo, demonstra um comportamento semelhante ao do aço não revestido. Tal fato seria facilmente compreendido uma vez que este produto, sendo um lubrificante, teria pouca quantidade de inibidores de elevada adsorção, limitando a proteção anticorrosiva ao efeito barreira, o qual não é suficiente para impedir o acesso de íons agressivos ao metal. No entanto, a realização de curvas partindo do potencial de corrosão, apesar da falta de reprodutibilidade, mostrou que, ao iniciar-se a curva, o metal já se encontrava numa zona passiva. Desta forma, pode-se admitir que a realização da curva a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ é capaz de danificar o filme passivante, existente na interface metal/óleo, mesmo sem ocasionar alterações visíveis no revestimento. Isto poderia justificar o fato do corpo-de-prova ter assumido um

comportamento próximo ao do aço não revestido. Algo semelhante poderia explicar o comportamento do aço revestido com os óleos nºs 03 (A) e 04 (L).

Com o óleo nº 07 (H) também observou-se comportamentos diferentes nas curvas iniciadas no E_{corr} e em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Porém, nesse caso, é importante salientar que houve deslocamento de óleo no início da curva a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, deixando o metal parcialmente desprotegido. Embora também fossem observados deslocamentos de óleo nas curvas a partir do E_{corr} , estes (principalmente o da curva anódica) foram menos acentuados que os da anterior.

As curvas obtidas com o óleo nº 05 (A) são muito semelhantes entre si, isto é, tanto as curvas realizadas a partir do E_{corr} como a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ demonstraram um apreciável impedimento das reações anódicas. Além disso a semelhança das curvas indica uma grande estabilidade desse produto mesmo quando submetido a potenciais catódicos. É possível que esta estabilidade em potenciais catódicos seja um indicativo do grau de adsorção dos inibidores quando a superfície metálica é polarizada. Tanto o óleo nº 05 (A) como o nº 04 (L) proporcionaram (pelas curvas obtidas no E_{corr}) um forte retardo do processo anódico da corrosão, e como estes óleos são formadores de películas extremamente finas ($0,8 - 2,5 \mu\text{m}$), poderia-se negligenciar o efeito barreira do revestimento frente a ação inibidora de seus aditivos.

Segundo PUTILOVA et alii¹⁷, muitos dos inibidores presentes em soluções não aquosas atuam como passivadores, os quais formam um filme protetor na superfície do metal. Pode-se

admitir ainda que, havendo a pré-existência de um filme de óxido na superfície do metal, antes mesmo de ser oleado, o inibidor seria adsorvido nesse óxido, podendo inclusive reagir com cátions do metal dissolvido formando produtos insolúveis, os quais exerceriam um efeito de fechamento de poros. De qualquer forma a existência de sítios ativos seria reduzida, freando o processo corrosivo. Assim, pode-se supor que, ao alcançar o estado transpassivo na curva de polarização, a camada passiva é destruída e o inibidor desorvido originando locais susceptíveis ao ataque dos íons agressivos do meio.

De uma maneira geral houve falta de reprodutibilidade nas curvas iniciadas no potencial de corrosão, o que parece ter uma forte relação com a natureza da solução. Devido a facilidade com que o íon Cl^- penetra através do revestimento, ele é capaz de romper, de forma localizada, o filme protetor formado na interface metal/óleo. Nas curvas iniciadas em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, com exceção dos óleos nº 01 (A) e 06 (A), as perturbações ocasionadas no filme protetor parecem influenciar favoravelmente na estabilidade do revestimento frente a ação do Cl^- permitindo resultados reprodutíveis.

Com relação ao aspecto dos corpos-de-prova ao final das curvas anódicas, observou-se o surgimento de regiões, pequenas ou grandes, não atacadas, da mesma forma como se observou o surgimento de pites concentrados em certos locais. Estas observações podem estar relacionadas a uma distribuição não uniforme dos aditivos do revestimento na superfície metálica. Esta não uniformidade pode ter sido ocasionada durante o ensaio, onde a polarização estaria exercendo fortes variações fi-

sico-químicas na interface metal/óleo capazes de estimular a concentração de inibidores em algumas regiões e sua deficiência em outras. Assim, considerando o fato de ocorrer pites com o óleo nº 05 somente na curva anódica iniciada no E_{corr} , pode-se dizer que a aplicação inicial de potenciais catódicos, proporcionada pela curva a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, tenha causado alterações que propiciassem melhor proteção, como a formação de sabões metálicos ou colóides, os quais exerceriam um efeito adicional na proteção. Além disso, a reação catódica de redução do oxigênio deve ter alcalinizado a região junto ao metal, originando um meio desfavorável à ocorrência de pites. Pode se considerar ainda que na curva iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ tenha havido tempo suficiente para estabilizar o filme passivo, o que não teria ocorrido na curva anódica iniciada no potencial de corrosão.

Notou-se que a presença de óleos anticorrosivos na superfície do metal tornou o potencial visualização de pites um pouco mais nobre que o do aço, sendo que, na maioria dos casos, estes pites eram menores que os do aço não revestido.

Nas curvas catódicas também verificou-se variação de comportamento entre as obtidas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e do E_{corr} . Com o óleo nº 04 (L), por exemplo, a curva catódica iniciada no E_{corr} estendeu-se numa faixa de potenciais (-200 à $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) muito maior que a observada na curva a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Isto indica que, dependendo da composição do produto estudado, o sentido de aplicação dos potenciais (a partir do E_{corr} ou em direção a este) pode ocasionar significativas variações no processo catódico.

4.1.2.2 Na solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$

Os resultados obtidos mostram claramente o efeito protetor causado pela presença de um revestimento sobre a su-

superfície metálica, o que foi mais facilmente observado ao analisar as curvas iniciadas no potencial de corrosão. O considerável abaixamento da densidade de corrente crítica de passivação é uma consequência da cobertura dos sítios mais ativos da superfície do aço, provavelmente com as moléculas inibidoras. Como consequência, a corrente requerida para o metal atingir o estado passivo é reduzida, o que torna possível a suposição de que os inibidores, presentes no revestimento, participam efetivamente no processo de passivação do aço.

A presença do revestimento causou uma elevação do potencial de corrosão em relação ao aço. Isto ocorreu numa menor extensão para os óleos nºs 02 e 07, lubrificante e hidráulico, respectivamente, e numa maior extensão para os demais, sendo que esses últimos possuíam características desaguentes.

De forma semelhante ao que ocorreu na solução anterior observou-se que, ao realizar a curva catódica com os óleos nº 01 (A) e 03 (A), ocorreram correntes anódicas desde o início da curva até um determinado valor de potencial, abaixo do qual surgiram correntes catódicas. Esse fato sugere a presença de inibidores na superfície do eletrodo antes da polarização, passivando ou promovendo a passivação da superfície, elevando o potencial do aço para a zona acima do potencial da Flade. Assim, o abaixamento do potencial de corrosão, verificado nas curvas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, pode sugerir uma despassivação do filme existente na interface aço/óleo sem causar uma perturbação visível do filme de óleo. Notou-se ainda que, mesmo iniciando-se as curvas num potencial catódico, os óleos anticorrosivos nºs 01 e 05 apresentaram uma i_{cp} muito menor que a do aço não re-

vestido e revestido com os óleos lubrificante e hidráulico. Já com o óleo nº 03 (A) os potenciais catódicos inicialmente aplicados não causaram o abaixamento do potencial de corrosão.

Um fato interessante ocorreu com o óleo nº 05 (A) nesta solução, a aplicação inicial de potenciais catódicos ocasionou um abaixamento do potencial de corrosão em quase 500 mV_{ECS} em relação ao verificado para a curva iniciada no E_{corr} . Tal situação não ocorreu na solução contendo NaCl, onde não foi observado diferença significativa entre as curvas. Isso parece indicar que a ação dos inibidores contidos no revestimento é mais estável na presença do íon Cl^- que na do íon SO_4^{2-} . Não foi encontrada nenhuma teoria para explicar o ocorrido, mas sabe-se que, em soluções aquosas contendo o íon Cl^- , alguns inibidores são mais ativos. PUTILOVA et alii¹⁷ dizem que alguns inibidores orgânicos, como certas aminas e aldeídos, têm maior efeito em ácido clorídrico do que em ácido sulfúrico, isso porque os íons Cl^- na superfície promovem a atração de cátions de derivados de amônia. Mc CAFFERTY²¹ diz ainda que é possível ocorrer uma adsorção cooperativa entre o íon Cl^- e o inibidor formando estruturas capazes de manter o íon ocluso, mantendo a passivação. Embora os inibidores envolvidos estejam contidos na fase óleo, pode-se pensar que o íon Cl^- , de forma semelhante como ocorre nas soluções aquosas, ao penetrar através do revestimento, seja capaz de promover, junto à superfície, uma maior adsorção. Esta seria mais resistente à polarização catódica que aquela que ocorre em soluções contendo o íon SO_4^{2-} . Também é necessário salientar que os filamentos esbranquiçados, observados no início da curva catódica a partir de -1100 mV_{ECS}, na so-

lução com Na_2SO_4 , podem indicar que algum componente deste óleo tenha emulsionado, reduzindo as propriedades protetoras do óleo nesta solução.

A análise dos corpos-de-prova, resultantes das curvas iniciadas em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, mostrou regiões de ataque muito pequenas para os óleos anticorrosivos, estendendo-se por quase toda a superfície para os óleos lubrificante e hidráulico. O ataque caracterizou-se por apresentar uma superfície fosca e com uma leve camada de óxido alaranjado que, pelo diagrama de POURBAIX⁶⁶, pode ser o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou o Fe_2O_3 . A ausência de pites já era esperada já que, segundo UHLIG⁶⁵, o íon SO_4^{2-} não causa pites.

Nas curvas catódicas, realizadas a partir do E_{corr} , notou-se que as correntes originadas pela polarização eram menores que as verificadas para o aço não revestido, demonstrando que a presença do revestimento reduz, em alguma extensão, as reações catódicas.

4.1.3 Aço ABNT 1010 Revestido com Óleos Contendo ou não Lanolina

4.1.3.1 Na Solução de $\text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$

Nas curvas de polarização, obtidas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, verificou-se que o eletrodo revestido com o óleo mineral não inibido e contendo 5% (em peso) de lanolina não difere da obtida para o aço não protegido. Esse fato pode estar associado não somente à fraca ação protetora do revestimento, mas principalmente ao deslocamento de óleo observado na superfície do me-

tal durante o ensaio, o que deixou desprotegida algumas regiões do eletrodo. Segundo BARNUM et alii¹⁹, o deslocamento do óleo pela água é esperado quando o ângulo de contato entre o óleo e o metal está entre 0° e 90° , o que é comum para um óleo mineral não contendo inibidores ou contendo poucos ou fracos aditivos polares. No entanto o deslocamento foi observado apenas durante a polarização, indicando que esta exerce uma influência significativa nas condições de superfície. TESCHKE et alii⁶⁸, estudando as variações ocorridas nas propriedades físico-químicas de um eletrodo de ferro sendo corroído numa solução aquosa de H_2SO_4 , verificaram que as reações eletroquímicas modificam a região ao redor do eletrodo o que, conseqüentemente, altera o ângulo de contato entre o metal e o eletrólito. Sendo assim, parece ser aceitável que a polarização seja suficientemente capaz de alterar as condições do sistema aço oleado/solução aquosa, ocasionando o deslocamento observado na superfície metálica. A adição de quantidades maiores de lanolina (10 a 20%) promoveria uma maior adsorção de óleo à superfície, o que deve proporcionar uma maior estabilidade sob condições de polarização, não permitindo que ocorra deslocamento.

A ação protetora ocasionada pela adição de 10 e 20% de lanolina ao óleo foi verificada através da grande variação no formato das curvas, que não apresentaram região de dissolução anódica do metal, como a observada com o óleo contendo 5% de lanolina. Também pôde-se perceber que o incremento de lanolina garantia uma mais completa cobertura da superfície, conduzindo a obtenção de uma região de passivação mais extensa. O aumento posterior da corrente (após a região passiva) indica

ter ocorrido despassivação, contudo não visualizou-se pites dentro da faixa de potenciais estudada.

Pela análise das curvas também foi possível perceber que o aumento da espessura do revestimento dificulta a ação do meio corrosivo, indicando que o efeito barreira auxilia na proteção.

4.1.3.2 Na Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$

A curva anódica obtida para o aço revestido com óleo mineral, a partir do E_{corr} , mostrou uma significativa diminuição da i_{cp} em relação ao aço não oleado. Como o produto em estudo não continha inibidores de corrosão, este fato deve estar associado unicamente à resistência ôhmica, proporcionada pela existência de uma barreira de óleo, que impede o contato direto do metal com o meio. Isso leva a crer que a simples presença do óleo fornece ao aço alguma proteção, o que discorda de alguns pesquisadores como NOWOSK-ARKUZEWSKA⁶⁹, que verificou a inefetiva ação protetora do óleo mineral sem inibidor. Assim, o comportamento observado na curva iniciada em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, o qual se assemelha ao do aço não protegido, deve estar associado ao deslocamento do óleo na superfície do eletrodo logo no início do ensaio. Isso é evidenciado pela ocorrência, como na solução anterior, de ataque somente nos locais onde o óleo foi deslocado.

A ação inibidora da lanolina tornou-se mais significativa nas quantidades de 10 e 20%, mostrada por uma marcante redução da região de dissolução anódica do metal, como pode ser visto na figura 73.

Pelas curvas realizadas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, notou-se que a adição de 5% de lanolina é insuficiente para fornecer ao óleo mineral maior poder de adsorção uma vez que não impediu o deslocamento do mesmo sobre a superfície metálica durante o ensaio. A polarização catódica inicialmente aplicada (curvas iniciadas em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) também é capaz de alterar a atuação do inibidor, isto é, esta polarização parece facilitar a ação da lanolina de maneira que isso proporcione uma proteção adicional em potenciais catódicos. Pelas curvas iniciadas no E_{corr} , a lanolina parece ter ação mais efetiva em potenciais mais nobres, ou seja, nessas condições a lanolina parece controlar as reações anódicas numa maior extensão que as reações catódicas.

As curvas realizadas a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para a mesma quantidade de inibidores no óleo mostraram que o filme menos espesso conduziu a obtenção de maiores densidades de corrente em relação ao mais espesso. Isso indica que, além da adição de inibidores, o simples aumento da espessura aumenta a resistência do sistema devido ao efeito barreira.

O fato de ter-se observado deslocamento de óleo na superfície do metal, em ambas as espessuras de filme, é um indicativo de que as perturbações ocorridas no revestimento, devido à polarização, é independente da quantidade de óleo na superfície do eletrodo (espessura), mas dependente da quantidade de inibidor presente no revestimento.

Em ambas as soluções estudadas constatou-se que a adição de 5% de lanolina ao óleo mineral não ocasionou qualquer melhoria em relação ao comportamento do óleo não inibido. Este

fato levantou a hipótese de que o óleo pudesse dificultar a adsorção da lanolina ao metal. Assim, fez-se uma mistura anticorrosiva substituindo-se o óleo mineral por um solvente volátil (n-hexano p.a.), ao qual adicionou-se 5% em peso de lanolina. A figura 97 mostra as curvas obtidas para esta mistura em solução contendo o íon SO_4^{2-} .

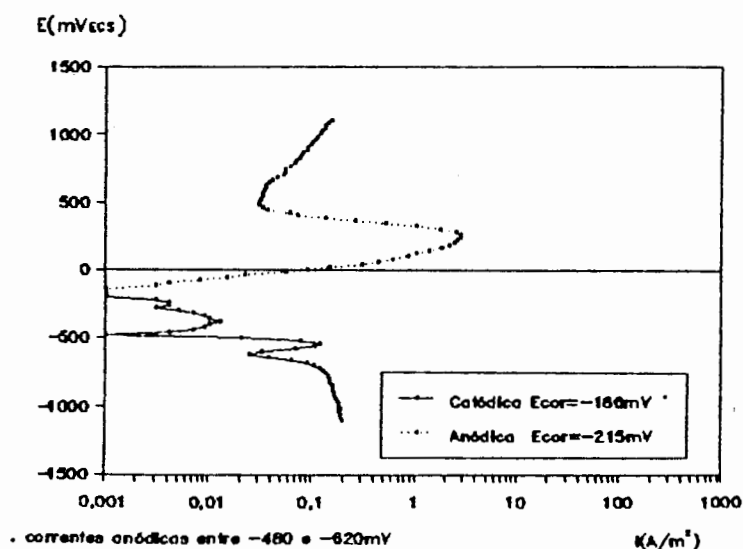


FIGURA 97 - Curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, a partir do E_{corr} , para o aço ABNT 1010 revestido com n-hexano contendo 5% de lanolina, em solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

Notou-se que o potencial de corrosão para a mistura lanolina/solvente foi bem mais nobre ($E_{\text{corr}} \approx -200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) que o verificado para a mistura lanolina/óleo ($E_{\text{corr}} \approx -670 \text{ mV}_{\text{ECS}}$). A região de passivação também foi deslocada para potenciais mais nobres em relação à mistura lanolina/óleo (figura 68).

Na curva catódica a principal diferença observada, com relação a mistura lanolina/óleo, foi a ocorrência de correntes anódicas entre -480 e -620 mV_{ECS}. É possível que a reação catódica de redução do oxigênio tenha criado condições para que ocorresse a saponificação de ácidos livres presentes na lanolina, ocasionando uma possível dessorção da mesma. Esta possível dessorção faria com que o corpo-de-prova apresentasse um

comportamento anódico numa pequena faixa de potenciais acima do potencial de corrosão do aço não revestido. É importante salientar ainda que, em um estudo sobre a ação inibidora do íon acetato. Raupp⁷⁰ observou correntes catódicas em curvas anódicas. Deste modo, as inversões de corrente observadas poderiam ser atribuídas à atuação do íon acetato no comportamento do aço revestido durante as curvas de polarização.

No ensaio de câmara de vapor condensado, o aço revestido com a mistura lanolina/solvente apresentou sinais de corrosão após 7 horas de ensaio e, ao final de 144 horas, apresentou corrosão na forma de pontos em áreas localizadas. Neste ensaio, para esta mesma quantidade de lanolina, quando adicionada ao óleo mineral, houve sinais de corrosão em apenas 4 horas de ensaio (óleo nº 13) e a manifestação da corrosão foi mais intensa que a ocorrida com a mistura lanolina/solvente.

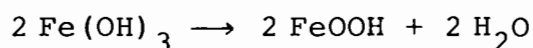
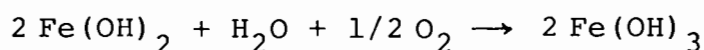
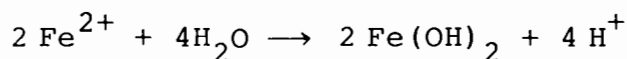
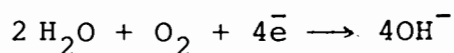
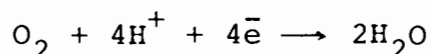
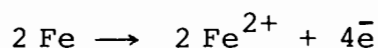
Tais resultados indicam que para uma determinada quantidade de inibidor, o veículo que o carrega exerce um efeito significativo nas propriedades anticorrosivas do produto final. O óleo, por exemplo, pode dificultar a adsorção de lanolina ao metal podendo, talvez, competir com a mesma pelos sítios de adsorção. Este efeito competitivo do óleo seria menos pronunciado na presença de maiores quantidades de lanolina, quando estas moléculas polares seriam adsorvidas ao metal em prioridade ao óleo.

Convém salientar ainda que a lanolina não forma com o óleo uma solução verdadeira, o qual foi observado pela ocorrência de separação de fases após um tempo de repouso. Assim, a

lanolina adicionada teria dificuldade em se distribuir no óleo de maneira homogênea. Isto poderia prejudicar a obtenção de uma camada uniforme do inibidor na superfície metálica e, como consequência, alterar a eficiência anti-corrosiva da mistura. Embora a mistura lanolina/solvente também não constituísse uma mistura homogênea, a ceve agitação da mesma, antes da imersão do corpo-de-prova, uniformizou a distribuição do inibidor.

4.2 Curvas do Potencial de Corrosão versus Tempo

O potencial de corrosão para o aço não revestido manteve-se praticamente estável (em torno de $-740 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) durante todo o ensaio, indicando que os produtos de corrosão formados não passivaram a superfície metálica. Ao final de 28 horas o corpo-de-prova apresentou corrosão geral e as prováveis reações envolvidas no processo corrosivo são:



Por este ensaio constatou-se que, independentemente do tipo ou da espessura do óleo utilizado, o valor do potencial inicial era mais elevado (nobre) que o do aço não revestido. Isto deve estar relacionado ao fato de haver uma barreira física entre o metal e o meio, a qual, se adicionada ao efeito inibidor dos aditivos, é capaz de proporcionar bom isolamento, uma

vez que o óleo protege o filme passivante existente na interface aço/óleo.

Segundo NOWOSZ-ARKUZEWSKA⁶⁹, as observações do potencial para o aço revestido, como uma função do tempo, permitem obter informações sobre a estabilidade dos sistemas investigados. Sob este aspecto pode-se dizer que, de uma maneira geral, os óleos estudados não mantêm o potencial estável, com exceção do óleo nº 04 (L) que conseguiu mantê-lo próximo ao valor inicial em ambas soluções.

Para os óleos com pouco ou nenhum inibidor, como é o caso dos nºs 02 (L), 07 (H), 08 e 09 notou-se um declínio do potencial nas primeiras horas de ensaio. Isto, provavelmente, deve-se à alta penetração do eletrólito e a rápida formação de defeitos⁶¹. Após 20 horas de ensaio a tendência do potencial é de estabilizar em valores próximos ao do aço não revestido. Fato semelhante foi observado por NOWOSZ-ARKUZEWSKA⁶⁵, que atribuiu a queda do potencial à remoção total do revestimento. No entanto, como os corpos-de-prova ainda apresentavam-se oleados após o ensaio, acredita-se que a queda de potencial tenha sido devido à fácil penetração da solução e do oxigênio através do revestimento, sem a necessidade de remoção do óleo para atingir a superfície metálica.

Notou-se que para alguns óleos, principalmente os para os anticorrosivos, ocorreram flutuações no potencial. Um comportamento semelhante foi verificado por PAYER⁵³ ao investigar revestimentos orgânicos. O autor atribuiu o decréscimo do potencial à absorção de água e oxigênio pelo revestimento, en-

quanto que a elevação posterior seria resultante do bloqueamento dos poros pelos produtos de corrosão, e pela ação inibidora dos constituintes do revestimento. Assim, fazendo-se um raciocínio análogo para revestimentos oleosos, poderia-se associar o decréscimo do potencial à penetração dos íons agressivos da solução através do filme oleoso ocasionando defeitos no mesmo. Estas falhas seriam degeneradas pela rápida ação dos aditivos, elevando novamente o potencial. Também poderia haver uma alcalinização nas zonas catódicas produzindo condições para a elevação do potencial.

Em ambas as soluções estudadas a adição de lanolina ao óleo ocasionou a elevação do potencial e sua estabilidade em valores mais nobres durante 28 horas de ensaio. Pode-se afirmar que a lanolina (nas quantidades de 10 e 20%) foi a única responsável pela elevação do potencial, já que a espessura do revestimento foi corrigida (através do acerto da viscosidade com querosene) frente as adições do inibidor. Assim, quanto maior o número de moléculas inibidoras no óleo, melhor é a sua ação passivante nos sítios ativos do metal. Isto, segundo NOWOSZ-ARKUZEWSKA⁶⁹, dificultaria o acesso de água e íons agressivos, prevenindo a dissolução intensa do metal e a formação de espessos produtos de corrosão.

Embora as medidas de potencial não possam predizer a velocidade de corrosão, estes ensaios, segundo PHELPS⁷¹, podem ser utilizados para interpretar o fenômeno da corrosão. Assim, quando os potenciais tendem a se tornar mais nobres com o aumento da concentração do inibidor, pode-se dizer que este inibidor polarizou a reação parcial anódica numa maior extensão

que a reação parcial catódica. Desta forma tanto a lanolina como os inibidores contidos nos óleos comerciais estudados atuam como inibidores anódicos.

4.3 Ensaio de Câmara Úmida

Tratando-se de um ensaio acelerado, têm-se condições de exposição muito mais enérgicas que as encontradas na atmosfera, o que justifica o rápido aparecimento de produtos de corrosão na maioria dos casos.

A corrosão manifestou-se lentamente no aço não revestido durante as primeiras 8 horas de ensaio. Fato semelhante foi observado por VERNON⁷² que, ao analisar o comportamento de diversos metais em condições atmosféricas, verificou que o ar saturado com vapor d'água, mesmo com uma U.R. de 99%, causa uma corrosão muito leve em metais como o ferro, desde que o ar não seja contaminado e a temperatura permaneça constante.

Numa cabine onde a presença de contaminantes é muito pequena, o surgimento da corrosão na superfície do aço oleado será devido, principalmente, à difusão de água e oxigênio através do revestimento.

O surgimento de poucos e pequenos pontos de corrosão, nos painéis com os óleos anticorrosivos n^{os} 01 e 05, pode estar associado a pequenas descontinuidades da ação de cobertura dos inibidores junto à superfície do metal. Segundo HACKERMAN e SCHMIDT⁷³, ao lado da extensão, o tipo de cobertura é importante. No caso de substâncias adsorvidas fisicamente, por exemplo, o efeito de inibição resulta primariamente em dificultar o

acesso das substâncias corrosivas à superfície metálica. Já as moléculas quimissorvidas não somente intensificam o efeito de impedimento de material corrosivo como também, segundo UHLIG, citado por HACKERMAN e SCHMIDT⁷³, diminuem a tendência do átomo do metal em sair da superfície metálica. Deste modo pode-se dizer que a manifestação da corrosão de forma mais rápida e acentuada, nos óleos lubrificante e hidráulico, pode estar associada não somente a falhas na cobertura dos inibidores mas, também, à natureza de inibidores utilizados os quais, provavelmente, sejam menos efetivos que os presentes nos óleos anticorrosivos.

O mecanismo da corrosão, mencionado no parágrafo anterior, considera apenas a difusão de água e oxigênio através do filme de óleo, mas PILZ e FARLEY⁴² admitem que a corrosão em painéis oleados ocorre por meio dos seguintes mecanismos:

1 - O filme de óleo é rompido. Esta ruptura coloca o aço em contato com a água e o oxigênio, permitindo a formação de ferrugem pela remoção do protetor em uma área localizada.

2 - O aditivo anticorrosivo no filme de óleo é "esgotado". Neste caso o filme de óleo não é rompido, mas meramente perde seus aditivos anticorrosivos pela contínua ação de lixiviação da câmara de umidade. Isto pode tornar o filme de óleo com características próximas ao do óleo não inibido, isto é, perde grande parte da sua impermeabilidade à água, permitindo o acesso desta ao aço dando origem à corrosão. Este mecanismo tem significativa importância quando os inibidores utilizados nos óleos são apreciavelmente solúveis em água.

De qualquer forma verificou-se que é a natureza e/ou a quantidade de aditivos anticorrosivos e não a quantidade de óleo sobre a superfície que determina a proteção, já que óleos formadores de filmes mais espessos, como os n^{OS} 02 e 07, fornecem menor proteção que os menos espessos, como os óleos anticorrosivos n^{OS} 01, 03, 05 e 06. Isto demonstra que o efeito de adsorção física ou quimissorção dos aditivos, presentes no óleo, joga um papel mais importante que o efeito barreira na proteção anticorrosiva.

A ação anticorrosiva relacionada com a quantidade de inibidor é claramente manifestada nos óleos que sofreram adições de lanolina, como mostra a figura 93. A adição de apenas 5% de lanolina foi insuficiente para atribuir ao óleo mineral uma proteção adicional, como ocorreu para as quantidades de 10 e 20%. Isto pode estar ligado ao fato de que quanto maior a quantidade do inibidor mais completa é a cobertura dos sítios ativos do metal, como mostra a tabela 7. Considerando-se ainda que tenha ocorrido o primeiro mecanismo citado por PILZ e FARLEY⁴², este teria sido menos pronunciado na presença de maiores quantidades de lanolina, que aumentariam a adsorção do óleo ao metal dificultando a remoção deste. Contudo, a observação de uma pequena emulsão, na parte inferior dos painéis revestidos com os óleos contendo 10 e 20% de lanolina, indica que esta, ou alguns de seus componentes, tem facilidade em formar emulsão podendo, dessa forma, ser parcialmente removida do óleo pela ação lixiviante do condensado (Segundo mecanismo de PILZ e FARLEY). Isto poderia explicar o fato da lanolina não proporcionar uma proteção tão boa como a fornecida pelos inibidores presentes nos óleos comerciais estudados.

A análise comparativa dos óleos com a mesma quantidade de inibidor, mas com espessuras diferentes, permite a aceitação de que a espessura do filme exerce um efeito adicional na proteção (efeito barreira). Possivelmente isto ocorre porque a água e o oxigênio têm maior dificuldade em se difundirem numa camada de óleo mais espessa, retardando o aparecimento de produtos de corrosão, como mostra a figura 93 (óleos 10/14 e 11/15).

Os produtos de corrosão formados, pelo seu aspecto visual, assemelham-se ao Fe_3O_4 (preto) e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (vermelho). Se isto é verdade pode-se admitir que a composição dos óleos não altera os produtos de corrosão, ou seja, não forma, pelo menos macroscopicamente, óxidos diferentes dos que são encontrados no aço não revestido.

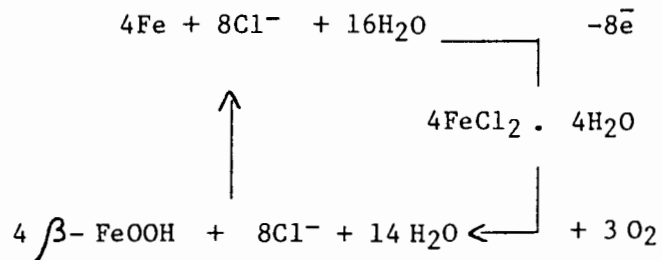
Com relação à técnica empregada na análise dos ensaios de câmara úmida, pode-se dizer que a simples verificação do tempo de surgimento de sinais de corrosão não forneceu muitas informações. Mesmo a verificação da forma de manifestação da corrosão, no decorrer do ensaio (critério LACOR), deu poucas informações adicionais sobre os produtos ensaiados. Já a quantificação dos sinais de corrosão (critério numérico) auxiliou na interpretação dos resultados, evidenciando o grau de distribuição dos produtos de corrosão nos painéis.

4.4 Ensaio de Câmara de Névoa Salina

O surgimento de corrosão num intervalo de tempo bem menor do que o obtido no ensaio anterior já era esperado uma vez que, nesta atmosfera, há a presença do íon Cl^- , o qual joga

um importante papel como estimulador do processo corrosivo.

FUNKE⁷⁴ diz que, em revestimentos orgânicos, o íon Cl^- pode penetrar através destes por difusão e acelerar a corrosão na interface metal/revestimento. Segundo o autor, em presença de cloreto de sódio, oxigênio e água, podemos ter as seguintes reações:



Segundo HELWIG³⁹, uma vez formados os cloretos de ferro na superfície metálica, devido ao seu caráter higroscópico, estes sais passam a controlar a taxa de condensação de água sobre os painéis e, conseqüentemente, o processo corrosivo.

Pelos resultados apresentados na figura 94, percebe-se que o aço sem revestimento não possui qualquer resistência a esta atmosfera. Os óleos lubrificante e hidráulico também são pouco resistentes a ação do cloreto de sódio, apresentando corrosão em apenas duas horas de exposição. Já os óleos anticorrosivos apresentam boa tolerância, isto porque, possuindo inibidores em maior quantidade, formam uma camada compacta na interface aço/óleo dificultando o acesso do íon Cl^- ao metal.

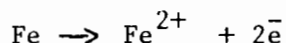
Tanto o efeito protetor ocasionado pela incorporação de lanolina ao óleo, como a influência da espessura do filme não foram possíveis de serem verificadas por este ensaio. De qualquer forma, pode-se aceitar que a lanolina, nas quantidades

em que foi adicionada, não proporciona ao óleo mineral proteção adicional nesta atmosfera. Contudo, aceitando-se o fato de que este ensaio é muito severo para revestimentos oleosos, é possível que os resultados obtidos não correspondam à efetividade da lanolina numa atmosfera marítima natural.

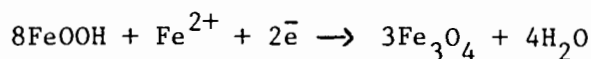
As diferentes condições do meio a que foram submetidos os corpos-de-prova oleados podem justificar as divergências com os resultados das curvas de polarização. A ação da lanolina bem como a influência da espessura do filme, por exemplo, foram possíveis de serem observadas pelos ensaios eletroquímicos na solução de NaCl, o que não foi possível pelo ensaio de névoa salina. Também o fato de óleos comerciais como os nºs 04 (L) e 07 (H) terem apresentado o mesmo resultado no ensaio de névoa salina, mas comportamentos diferentes nas curvas de polarização, iniciadas no E_{corr} (figuras 25 e 30, respectivamente) deve estar vinculado às diferentes condições de exposição.

O aspecto final dos corpos-de-prova, resultantes das curvas de potencial versus tempo, mostrou que este ensaio foi menos agressivo que o de névoa salina, no qual houve maior formação de produtos de corrosão. Isto deve estar associado ao tempo de exposição a que foram submetidos os painéis (névoa salina = 144 horas e Ext = 28 horas). Além disso, a presença de maiores quantidades de oxigênio no ensaio de névoa salina pode ter sido responsável pela formação de produtos de corrosão mais espessos.

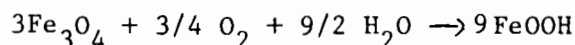
sulfato, onde os valores de pH e do potencial são reduzidos. Tais condições correspondem a uma posição dentro do domínio do Fe^{2+} , no diagrama potencial - pH, e um ataque localizado ocorrerá na superfície metálica. Os anodos localizam-se no lado interno destes sítios de sulfato, onde a reação anódica



toma lugar. Esta reação é balanceada, entre as camadas de FeOOH e Fe_2O_3 , pela redução catódica do óxido férrico à magnetita:



A magnetita formada é oxidada rapidamente pelo oxigênio do ar,



originando uma molécula extra de óxido férrico. Tal mecanismo foi chamado por EVANS⁶⁰ de ciclo eletroquímico. Assim, ambos os mecanismos podem estar atuando neste ensaio e, independentemente do tipo que predomina, a forte ação agressiva da atmosfera contendo SO_2 justifica o rápido aparecimento de corrosão nos painéis.

Tratando-se de superfícies revestidas, a ação do SO_2 envolve, primeiramente, a penetração do gás através do revestimento. FUNKE⁷⁴, ao analisar a eficiência de revestimentos orgânicos em ar úmido contendo SO_2 , supôs que este poderia migrar através do mesmo e formar na interface metal/revestimento o íon SO_4^{2-} , que estimularia o processo corrosivo. Desta forma, admi-

tindo-se que os revestimentos oleosos possuam alguma permeabilidade a gases e vapor d'água, esses devem penetrar com relativa facilidade através do filme de óleo, atingindo a superfície metálica nos locais onde há descontinuidades no filme de inibidores adsorvidos. Estes locais estariam restritos a pequenas regiões, no caso dos óleos anticorrosivos e lubrificantes.

Para o óleo hidráulico, a manifestação da corrosão estendeu-se por quase toda a superfície, o que seria devido, provavelmente, a pouquíssima quantidade de inibidores presentes.

O fato da adição de lanolina ao óleo, mesmo nas quantidades de 10 e 20%, não ter providenciado uma proteção adicional em relação ao óleo sem lanolina, pode indicar que a mistura lanolina-óleo não constitui uma barreira impermeável ao SO_2 .

A severidade deste ensaio deve incluir, além dos mecanismos de atuação do dióxido de enxofre, os mecanismos propostos por PILZ e FARLEY⁴² mencionados no ensaio de câmara úmida. A soma destes fatores resultou na obtenção de dados que não permitiram uma avaliação adequada da efetividade de óleos nesta atmosfera, bem como qualquer comparação com os resultados dos ensaios eletroquímicos na solução contendo sulfato.

O fato dos produtos estudados terem apresentado melhores resultados nas curvas de polarização do que na câmara SO_2 , deve estar associado às diferentes condições de ensaio a que foram submetidos. SZAUER et alii²⁷ verificaram que o pH do condensado de uma cabine de SO_2 era 1,6, um valor muito mais ácido que o da solução utilizada nos ensaios eletroquímicos (pH 7). Além do pH, outros fatores como a temperatura elevada (40°C) e as ações de "lavagem" nos corpos-de-prova, dentro da câmara de SO_2 , devem contribuir significativamente para esta divergência de resultados.

4.6 Considerações Finais

Dos produtos estudados verificou-se que os que formam película por evaporação do solvente, apesar do fino filme resultante na superfície metálica, conduziram a melhores resultados tanto nas curvas de polarização como nos ensaios acelerados convencionais. A exceção ocorreu com o óleo lubrificante nº 04 (que forma este tipo de filme), o qual apresentou nos ensaios convencionais baixa proteção como o óleo lubrificante nº 02 (que possui filme oleoso e espesso), mas que nas curvas de polarização apresentou melhores resultados. Além da função desaguante, característica dos óleos anticorrosivos, o bom desempenho destes produtos também deve estar relacionado com o tipo de película que, uma vez depositada pela evaporação do solvente, é constituída em sua maior parte, por aditivos fortemente adsorvidos ao metal. Assim, as perturbações ocasionadas pela polarização e pelo efeito lixiviante dos ensaios em câmaras tornam-se menos pronunciadas.

Os óleos com lanolina apresentaram bons resultados nas curvas de polarização e ruins nos ensaios convencionais. Isto deve estar ligado ao fato de que, nas curvas, o efeito barreira do filme aumenta a resistência ôhmica junto ao eletrodo, ocasionando um forte efeito na resposta à polarização. Este efeito foi comprovado pela simples presença do óleo mineral que, mesmo não contendo inibidores, foi capaz de reduzir significativamente a densidade de corrente crítica de passivação nas curvas iniciadas no potencial de corrosão. Nos ensaios convencionais a espessura do filme já não exerce o mesmo efeito protetor, pois a temperatura e as sucessivas ações de lavagem nos

painéis facilitam o escoamento e, conseqüentemente, a remoção do óleo.

Foi constatado que a substituição do óleo mineral por um solvente volátil, para conduzir a lanolina, permitiu que esta exercesse a sua ação anticorrosiva com maior eficiência. Isto deve-se ao fato de que o solvente, sendo menos viscoso que o óleo, permite o fácil acesso de lanolina ao metal. De forma semelhante aos óleos anticorrosivos estudados, o filme resultante deve ser constituído principalmente por uma fina e uniforme camada de lanolina fortemente adsorvida à superfície metálica.

A falta de reprodutibilidade nas curvas de polarização, embora fossem mais freqüentes na solução com o íon Cl^- , parece ser independente do tipo e espessura do filme, bem como da natureza e concentração dos aditivos.

Comparando-se os resultados obtidos pelos diferentes ensaios observou-se que, de uma maneira geral, os óleos que apresentaram melhores resultados nos ensaios convencionais caracterizaram-se por apresentar significativas variações nas curvas de polarização em relação ao aço não revestido. As principais observações resultantes da presença dos revestimentos mais efetivos foi a obtenção de potenciais de corrosão mais nobres e/ou de baixas densidades de corrente crítica de passivação. Contudo, não parece ser possível fazer uma comparação rigorosa de resultados frente às diferentes condições de exposição, precisão dos métodos e reprodutibilidade.

Há alguns fatores importantes a serem comentados como a avaliação da efetividade dos óleos estudados frente a ação do

ion SO_4^{2-} , a qual foi praticamente impossível de ser verificada no ensaio de câmara de SO_2 . No entanto, pelas curvas de polarização, notou-se que os óleos anticorrosivos comerciais, bem como os óleos com 10 e 20% de lanolina, forneceram boa proteção neste meio. Assim, pode-se dizer que as condições de ensaio constituem um fator crítico na verificação do valor anticorrosivo de óleos. Nos ensaios convencionais, por exemplo, os painéis oleados estão sujeitos a sucessivas ações de "lavagem" que tendem a remover parte do revestimento ou de seus aditivos. Já ao polarizar-se o eletrodo nos ensaios eletroquímicos, está se introduzindo uma grande perturbação do sistema, como, por exemplo, a alteração do potencial de carga zero ($E^q=0$). As variações na carga da superfície afetam a adsorção-dessorção de inibidores, podendo ocasionar ainda a formação ou ruptura de filmes passivantes na interface metal/óleo, que não ocorreriam (ou ocorreriam por outros mecanismos) nos ensaios convencionais. GANCE e KNOFF⁷⁷, ao analisar o valor protetor de misturas oleosas por métodos eletroquímicos, consideraram que as diferenças entre estes métodos e os testes convencionais podiam ser devido à formação de substâncias coloidais e a sua influência sobre a barreira de proteção.

Assim, pode-se dizer que a utilização das curvas de polarização no estudo de revestimentos oleosos merece certas restrições. O seu uso para avaliar produtos comerciais de diferentes composições e tipos de película, por exemplo, não é muito recomendado, podendo conduzir a resultados pouco reproduzíveis ou comportamentos difíceis de serem analisados e comparados.

Embora os testes eletroquímicos estejam mais distantes das condições a que normalmente ficam expostos os materiais oleados, estes parecem ser especialmente indicados na formulação de produtos. Como são testes de grande sensibilidade, permitem não somente analisar a influência da concentração e da natureza de inibidores na proteção contra a corrosão como também determinar a "espessura econômica" do revestimento. Pode-se dizer, ainda, que os ensaios eletroquímicos, de uma forma geral, são capazes de fornecer mais informações sobre os sistemas ensaiados que os ensaios convencionais e, possivelmente, em menor tempo. Desta forma, pode-se considerar que, embora os ensaios eletroquímicos empregados neste trabalho não substituam os ensaios acelerados convencionais, esses podem auxiliar os últimos na avaliação do valor protetor de óleos.

V - CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

1 - O procedimento empregado no levantamento das curvas de polarização potencioestáticas (a partir do potencial de corrosão ou de um potencial catódico) causa modificações no filme de óleo, as quais podem favorecer ou dificultar a proteção fornecida pelo revestimento.

2 - A natureza dos íons agressivos presentes na solução (Cl^- ou SO_4^{2-}) interferem significativamente no valor protetor dos óleos.

3 - A reprodutibilidade das curvas de polarização é maior na solução neutra de Na_2SO_4 0,5M + CH_3COOH 0,5M do que na de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M, e é maior nas curvas iniciadas em $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

4 - Os óleos comerciais estudados retardam mais o processo anódico que o catódico da corrosão.

5 - As adições de 10 e 20% de lanolina proporcionam ao óleo maior proteção, retardam a formação de pites e impedem que o mesmo seja deslocado na superfície metálica durante as curvas de polarização.

6 - A simples presença do óleo no aço, mesmo sem conter inibidores, reduz a densidade de corrente crítica de passivação nas curvas anódicas iniciadas no potencial de corrosão.

7 - A lanolina retarda ambas as reações de eletrodo, mas principalmente as anódicas.

8 - A lanolina (na quantidade de 5% em peso) fornece maior proteção quando presente em solvente (n-hexano) do que em óleo mineral.

9 - Os óleos que não se comportaram como bons protetores nas curvas de polarização caracterizaram-se por apresentar, nas curvas Ext, um potencial próximo ao do aço não revestido em menos de 4 horas de ensaio.

10 - O efeito inibição é mais significativo que o efeito barreira tanto nos ensaios eletroquímicos como nos convencionais.

11 - As curvas de polarização potencioestáticas apresentaram maior sensibilidade ao efeito barreira do que os ensaios de câmara.

12 - Os ensaios eletroquímicos, utilizados neste trabalho, podem ser empregados como uma técnica auxiliar aos ensaios convencionais, na formulação e no controle de qualidade de óleos protetores.

VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 - Verificar a influência do tempo de imersão do metal no óleo, durante o preparo do corpo-de-prova, nas curvas de polarização.

2 - Determinar a proteção oferecida por óleos utilizando outros métodos eletroquímicos como curvas de polarização potenciodinâmicas, medidas de impedância e polarização linear.

3 - Estudar as transformações ocorridas na interface metal/óleo, durante o levantamento das curvas de polarização, empregando técnicas como elipsometria, difração de raio-X, microscopia eletrônica e outros.

4 - Analisar a influência do tipo de óleo básico (basestock) na atuação de inibidores específicos.

5 - Estudar a correlação existente entre o grau de adsorção e o comportamento das curvas de polarização iniciadas no potencial de corrosão e em potenciais catódicos, para inibidores específicos em veículos oleosos.

6 - Estudar a influência do pH da solução eletrolítica no comportamento de óleos protetores.

7 - Verificar a ação protetora de inibidores específicos parcialmente hidrofílicos quando presentes no óleo e quando dissolvidos na solução eletrolítica.

8 - Realizar curvas cronogalvanométricas, para um determinado inibidor presente no óleo, a fim de verificar o comportamento do filme passivante.

9 - Analisar a influência de outros aditivos, comumente empregados em óleos anticorrosivos, no comportamento das curvas de polarização.

10 - Verificar a importância do acabamento superficial do metal (fosfatização, oxidação negra, cromatização, etc.) na proteção oferecida por óleos.

APÊNDICE I

TABELA 10 - Características dos Produtos Comerciais Estudados

Óleo Nº	Descrição	Propriedades da película	Usos	Dados típicos
01	Fluido opaco, marrom, de baixa viscosidade. Deposita película por evaporação do solvente.	Macia e graxenta	Em peças metálicas sujeitas ao ataque por gases industriais.	Teor de não-voláteis (24h, 100°C): 22/25% Tempo de secagem do filme: 2h Espessura do filme: 2,6 µm Densidade a 20°C/4°C: 0,806
02	Fluido ambar escuro, translúcido.	Macia e oleosa	Lubrificação de peças metálicas	Espessura do filme: 7,5 µm Viscosidade (40°C): 112 cSt.
03	Fluido opaco, marrom, de baixa viscosidade. Deposita película por evaporação do solvente	Macia, graxenta e tenaz	Em peças metálicas sujeitas a influências de atmosferas industriais corrosivas	Teor de não-voláteis (24h/100°C): 30/34% Tempo de secagem do filme: 1 - 3 h Espessura do filme: 4,0 µm Densidade a 20°C/4°C: 0,822
04	Fluido ambar, translúcido	Oleosa	Lubrificação de peças metálicas	Espessura do filme: 2,3 µm Viscosidade (40°C): 6 cSt
05	Fluido translúcido, marrom, de baixa viscosidade. Deposita película por evaporação do solvente	Macia, graxenta e delgada	Em peças metálicas, principalmente após operações de lavagem	Teor de não-voláteis (24h/100°C): 7/9% Tempo de secagem do filme: 15 a 20 min. Espessura do filme: 0,8 µm Densidade (20°C/4°C): 0,796
06	Fluido opaco, marrom, de baixa viscosidade. Deposita película por evaporação do solvente	Macia, graxenta e tenaz	Em peças metálicas que necessitam de proteção temporária de médio prazo	Teor de não-voláteis (24h/100°C): 30/32% Tempo de secagem do filme: 1 - 2,5h Espessura do filme: 3,2 µm Densidade (20°C/4°C): 0,815
07	Óleo parafínico contendo aditivos anti-desgaste, anticorrosivo, antioxidante, antiespumante e abaixador do ponto de fluidez	Oleosa	Em sistemas hidráulicos que necessitam de produtos com alta estabilidade térmica e característica anti-desgaste moderada	Viscosidade (40°C): 68,30 Índice de viscosidade: 98 Densidade (20°C/4°C): 0,882 Ponto de fulgor: 230°C

Obs.: Todas as informações desta tabela foram fornecidas pelos fabricantes.

APÊNDICE II

Ensaio Preliminares

Devido a falta de informações mais detalhadas a respeito da utilização do método potencioestático para avaliar óleos protetores, decorrente da escassa bibliografia existente sobre este assunto, houve a necessidade de realizar uma série de testes visando obter condições necessárias para a execução deste ensaio.

Inicialmente, as curvas de polarização foram conduzidas em uma solução de NaCl de concentração e pH próximos aos da solução utilizada na câmara de névoa salina, a fim de possibilitar uma comparação futura entre estes dois ensaios. Porém, observou-se que durante a realização de curvas anódicas, o pH da solução variava significativamente, como mostra a tabela 11. Também notou-se que ocorria uma intensa evolução gasosa no cátodo (eletrodo auxiliar), o que sugere que a elevação de pH observada tenha sido devido, principalmente, às reações catódicas:

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow \quad \text{e} \quad \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-.$$

De acordo com GLASS⁷⁸, a evolução de hidrogênio e redução de oxigênio em áreas catódicas causam uma elevação do pH nestas áreas. Em soluções neutras aeradas o pH de qualquer volume de líquido onde todo o oxigênio é reduzido a íons hidroxila pode, em teoria, variar o pH para valores acima de 11, como os que foram verificados neste trabalho.

O tamponamento da solução com ácido acético e hidró-

xido de sódio proporcionou uma boa estabilidade do pH para as soluções de NaCl e Na₂SO₄, mantendo-o praticamente invariável até o final da curva.

A utilização do ácido acético em soluções tampões é comum em ensaios de corrosão⁷⁷. Ele é empregado também para tornar o meio corrosivo mais agressivo (em ensaios de névoa salina, por exemplo) através da acidificação da solução. Convém salientar que alguns pesquisadores como RAUPP et alii⁷⁹, analisando o comportamento do aço ABNT 1010 em soluções aquosas contendo o íon acetato, verificaram que o mesmo exercia efeito inibidor em concentrações maiores que 10⁻² M. Desta forma, é possível que o ácido acético participe do processo de corrosão e passivação do aço durante os ensaios eletroquímicos.

A estabilidade das soluções utilizadas foi verificada com o auxílio de um eletrodo de referência Ag/AgCl saturado com KCl. O potencial REDOX manteve-se praticamente constante em torno de -320mV_{Ag/AgCl} para a solução com NaCl, e em aproximadamente -304 mV_{Ag/AgCl} para a solução com Na₂SO₄, durante o período de uma semana.

TABELA 11 - Resultados de ensaios preliminares

OLHO NR	CURVA	SOLUÇÃO ELETROLÍTICA	VOLUME DE SOLUÇÃO UTILIZADA (ml)	ÁREA DO CORPO DE PROVA (m ²)	VARREDURA DE APLICADA (mV/min)	POTENCIAL DE INÍCIO DE TERMINO DA CURVA (E _{corr} , mV _{ecs})	POTENCIAL DE INÍCIO DE TERMINO DA CURVA (mV _{ecs})	ASPECTO FINAL DA SOLUÇÃO	ASPECTO FINAL DO CORPO-DE-PROVA	VALOR DO PH INICIAL	VALOR DO PH FINAL
01	anódica	NaCl 5Z	450	2,2x10 ⁻³	10	-370	-120	amarela com partículas em suspensão	com pites	6,05	12,26
01	catódica	NaCl 5Z	450	2,1x10 ⁻³	10	-370	-800	limpida	sem corrosão	6,26	6,60
02	anódica	NaCl 5Z	450	2,1x10 ⁻³	10	-480	-100	amarela com partículas em suspensão	com pites	6,35	12,40
02	catódica	NaCl 5Z	450	2,2x10 ⁻³	10	-460	-800	limpida	sem corrosão	6,04	6,18
-	anódica	NaCl 5Z	1200	5x10 ⁻⁴	20	-660	160	amarela com partículas em suspensão	com pites	6,21	12,17
01	anódica	NaCl 5Z	1000	5x10 ⁻⁴	20	-300	380	amarela com partículas em suspensão	corrosão profunda em regiões	6,20	12,21
01	catódica	NaCl 5Z	1000	5x10 ⁻⁴	20	-260	-1100	limpida	sem corrosão	6,13	6,15
01	anódica	NaCl 5Z	980	7,2x10 ⁻⁵	20	-110	780	amarela com partículas em suspensão	corrosão em regiões	6,34	12,08
01	anódica	NaCl 20Z	980	3,1x10 ⁻⁴	20	-140	540	amarela com partículas em suspensão	corrosão em regiões	6,20	11,69
01	anódica	NaCl 5Z + CH ₃ COOH 0,1M	450	4,5x10 ⁻⁴	20	-20	700	amarela com partículas em suspensão	com pites	7,30	9,50
-	anódica	NaCl 5Z + CH ₃ COOH 0,5M	1000	5x10 ⁻⁴	20	-700	100	levemente amarela	com pites	7,02	7,12
-	anódica	NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M ajuste com NaOH	400	2,7x10 ⁻⁴	20	-700	80	levemente amarela	com pites	7,09	7,25
-	anódica	NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M ajuste com NaOH	400	4x10 ⁻⁴	20	-720	100	levemente amarela	com pites	7,00	7,15
01	anódica	NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M ajuste com NaOH	400	4x10 ⁻⁴	20	-190	100	levemente amarela	com pites	7,10	7,19
02	anódica	NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M ajuste com NaOH	400	4x10 ⁻⁴	20	-660	100	levemente amarela	com pites	6,96	7,00
04	anódica e catódica	NaCl 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M ajuste com NaOH	400	4x10 ⁻⁴	20	-1100	100	levemente amarela	com pites	7,02	7,08
02	catódica e anódica	Na ₂ SO ₄ 0,5 M + CH ₃ COOH 0,5M ajuste c/NaOH	400	4x10 ⁻⁴	20	-1100	100	limpida	superfície fosca	7,07	7,10
04	catódica e anódica	Na ₂ SO ₄ 0,5M + CH ₃ COOH 0,5M ajuste c/NaOH	400	4x10 ⁻⁴	20	-1100	100	limpida	superfície fosca	7,04	7,07

Como na indústria não é usual o lixamento de peças metálicas antes de protegê-las com óleo, os corpos-de-prova utilizados neste trabalho não foram lixados. Para verificar o quanto o fato de não lixar o metal influenciava nos ensaios de curvas de polarização, foram realizadas curvas de polarização anódicas com o aço lixado e não lixado. Pela figura 98 nota-se que, apesar do aço lixado apresentar uma polarização um pouco mais acentuada que o não lixado, o comportamento anódico de ambos são muito semelhantes.

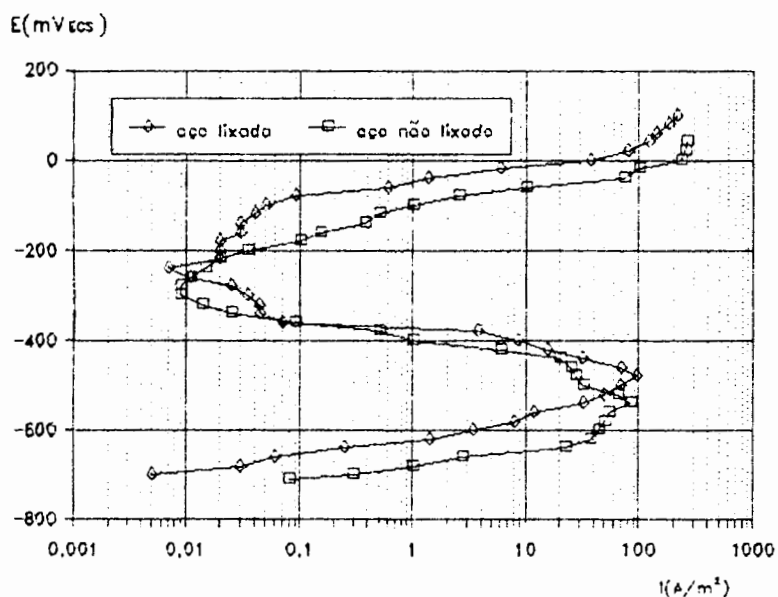


FIGURA 98 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas, a partir do E_{CORR} para o aço ABNT 1010 não lixado e lixado, em solução neutra de NaCl 0,5M + CH_3COOH 0,5M.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHREIR, L.L. Corrosion. New York: John Wiley, 1963. v.2: Corrosion control.
2. WEXLER, S.B. de, FENILI, C., WOLYNEC, S. Manual de proteção contra corrosão durante armazenamento e transporte. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1976. cap. 6, p.30-43.
3. SABÓIA, G.E.F. Protetivos temporários contra corrosão. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROÇÃO, 14, 1987, São Paulo. Anais ... Rio de Janeiro: ABRACO, 1987. v.1, p.368-379.
4. ELGAR, J. The selection and use of temporary protectives to prevent corrosion. Finishing Industries, v.1, n.11, p.49-52, Nov. 1977.
5. MARSH, E.C.J., MILLS, E. Temporary rust preventers - the short-periodic protection of metals, with special reference to grease and oils. Aircraft Engineering, v.4, p.57-62, Mar. 1932.
6. LESLIE, R. Petroleum-based corrosion preventives. Corrosion Technology, v.1, n.7, p.243-245, Sept. 1954.
7. POUYET, P. Revêtements protecteurs d'attente. Corrosion, Traitments, Protection, Finition, v.17, n.6, p.301-306, Août/Sept. 1969.
8. HOVEY, H.H. Rust-preventive compounds. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. 9.ed. Metals Park, Ohio, 1982. v.5: Surface cleaning, finishing, and coating.

9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Protetivos temporários contra corrosão do tipo formador de película: NBR 8110. Rio de Janeiro, 1983. 13p.
10. SCHIERMEIER, K.F., LEWIS, R.W. Protective oil coatings. Lubrication Engineering, v.12, p.19-23, Jan./Feb. 1956.
11. TECHNISCHER DIENST FUCHS MINERALOELWERKE. Anticorit. A-Renolub, 1977. p.401-403; 407-408. Fuchs Informações Técnicas.
12. MOURA, C.R.S., CARRETEIRO, R.P. Lubrificantes e lubrificação. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 446p.
13. CASTROL. Óleos Industriais. Princípios e mecanismos de proteção temporária contra a corrosão. In: _____. Óleos protetivos inter-operacionais. (S.l.) 1983. 39p.
14. FACCHIANO, D.L., VINCI, J.N. EP industrial gear oils - a look at additive functions and a comparison of sulfur phosphorus and leaded gear oils. Lubrication Engineering, v.40, n.10, p.598-604, Oct. 1984.
15. CINCINNATI VULCAN COMPANY, Robert J. Sturwold. Coating oil compositions. US Patent n. 4,396,515. Int. Cl.³ C10M 1/40. Aug. 2, 1983.
16. GAF CORPORATION, Fred Krupin, John P. G. Beiswanger, Assadullah Nassry. Slushing oil or rust inhibiting compositions. US Patent n. 3,857,789. Int. Clas. C10m 1/40. Dec. 31, 1974.
17. PUTILOVA, I.N., BALEZIN, S.A., BARANNIK, V. P. Metallic corrosion inhibitors. New York: Pergamon Press, 1960. 196p.

18. HELWIG, L.E. Temporary rust-preventive compounds for steel sheet. Materials Performance, v.25, n.5, p.26-31, May 1986.
19. BARNUM, E.R., LARSEN, R.G., WACHTER, A. Action of rust-preventive oils. Corrosion, v.4, p.423-431, Sept. 1948.
20. DEAN Jr., S.W., DERBY, R., VON DEM BUSSCHE, G.T. Inhibitor types. Materials Performance, v.20, n.12, p.47-51, Dec. 1981.
21. McCAFFERTY, E. Mechanism of corrosion control by inhibitors. In: MEETING ON CORROSION CONTROL BY COATINGS, 1978, Bethlehem, Pa. Papers ... Princeton: Science Press, 1979. p.279-317.
22. KOPYLOV, L.I., SHEKHTER, Y.N., FUFAYEV, A.A. et al. Oil-soluble corrosion inhibitors based on mixtures of petroleum sulfonates and synthetic sulfonates. Protection of Metals. v.15, n.3, p.294-296, 1979.
23. SHEKHTER, Y.N., EGOROV, V.V., FURMAN, A.Y. et al. Efficiency of oil-soluble corrosion inhibitors under conditions of corrosion and mechanical stress. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, v.22, n.1/2, p. 14-17, Jan./Feb. 1986.
24. KREIN, S.E., SHEKHTER, Y.N., FERTMAN, E.V. et al. Mechanism of the protective action of oil-soluble corrosion inhibitors. Protection of Metals, v.5, n.6, p. 611-614, 1969.
25. SZAUER, T., KLENOWICS, Z., SZKALARSKA-SMIALOWSKA, Z. Inhibition by oleates of various amines in temporary protective coatings on mild steel. Part 2 - Chemical investigations. Corrosion, v.36, n.9, p.482-487, Sept. 1980.

26. ROEBUCK, A.H., RIGGS, O.L., GANT, P.L. et al. Corrosion and adsorption studies using sulfonate inhibitors. Corrosion, v.13, n.11, p.733t-738t, Nov. 1957.
27. SZAUER, T., KLENOWICZ, Z., SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Inhibition by oleates of various amines in temporary protective coatings on mild steel. Part 1 - Electrochemical and electrical investigations. Corrosion, v. 36, n.8, p.400-404, Aug. 1980.
28. HACKERMAN, N. Recent advances in understanding of organic inhibitors. Corrosion, v.18, n.9, p.332t-337t, 1962.
29. REBROV, I.Y., BELINSKAYA, R.V., BORSHCHEVSKII, G.V. et al. Influence of dialkyldithiophosphates on the protective properties of mineral oils. Protection of Metals, v. 21, n.4, p.458-464, 1985.
30. SHKOL'NIKOV, V.M., SHEKHTER, Yu.N., POSPELOV, M.V. et al. Oil-soluble corrosion inhibitor packages of the third generation. Protection of Metals, v.23, n.5, p.565-572, Sept./Oct. 1987.
31. CAMPBELL, W.E. Temporary corrosion-preventive coatings; slushing compounds. In: UHLIG, H.H. (Ed.). The corrosion handbook. 6.ed. New York: John Wiley, 1958. p. 916-923.
32. COLLIE, M.J. (Ed.). Corrosion inhibitors: developments since 1980. Park Ridge: Noyes Data, 1983. 379p.
33. PINES, R., SPIVACK, J.D. A laboratory study of N-oleoyl sarcosine as a rust inhibitor on some petroleum products. Corrosion, v.13, n.10, p.690t-694t, Oct. 1957.
34. WINNING, W.C. Slushing compounds. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. Metals Park, Ohio, 1939, p.1152-1154.

35. SILMAN, H. Lanolin - as a temporary protective. Corrosion Technology, v.3, p.138-140; 153, May 1956.
36. PROKOP'EV, I.A., SHEKHTER, Yu.N., CHURSHUKOV, E.S. et al. Stability of protective properties of preservative oils. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, v. 18, n.7/8, p.376-378, July/Aug. 1982.
37. LOCKWOOD, F., KLAUS, E.E. Ester oxidation - the effect of an iron surface. American Society of Lubricating Engineers Transactions, v.25, n.2, p.236-244, 1982.
38. SEREDA, P.J. Weather factors affecting corrosion of metals. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 76, 1973, Philadelphia, Pa. Corrosion in natural environments. Philadelphia, Pa.: American Society for Testing and Materials, 1974. p. 7-22. (ASTM. STP, 558).
39. HELWIG, L.E. Rusting of steel surfaces contaminated with acid pickle salt residues. Metal Finishing, v.78, n. 7, p.41-46, July 1980.
40. SHARMA, G., SANYAL, B., PANDEY, G.N. The corrosive effect of an aggressive anion (SO_4) on corrosion of carbon steel and its inhibition. Corrosion, Prevention and Control, v.34, n.4, p.100-101, Aug. 1987.
41. POMPOWSKI, T., KLENOWICZ, Z., JACOBS, J. The influence of polar inhibitors on the electrochemical properties of temporary corrosion preventives. Corrosion Science, v.7, p.665-672, 1967.
42. PILZ, G.P., FARLEY, F.F. Rust preventives oils - use of contact angles to study the act on of mineral oil films. Industrial and Engineering Chemistry, v.38, n. 6, p.601-609, June 1946.

43. SZAUER, T. The corrosion inhibitors of iron by amines and fatty acids placed in protective coatings. Corrosion Science, v.23, n.5, p.481-494, 1983.
44. MILOVANOV, V.D., KAREL'SKII, V.N., SHEKHTER, Yu N. et al. Petroleum-based preservatives. Protection of Metals, v.15, n.3, p.296-298, 1979.
45. NOWOSZ-ARKUSZEWSKA, I. Electrochemical studies of carbon steel coated with inhibiting oil films containing nitrated petroleum products. Corrosion Science, v.21, n.1, p.41-48, 1981.
46. _____. Nitrated petroleum product and some aspects of the mechanism of its action in an oil coating on steel - I. The characteristics of the petroleum product. Corrosion Science, v.22, n.12, p.1259-1271, 1983.
47. _____. Nitrated petroleum product and some aspects of the mechanism of its action in an oil coating on steel - II. The investigation of surface layers on steel. Corrosion Science, v.23, n.12, p.1273-1283, 1983.
48. ANTIPOVA, K.M., SHEKHTER, Yu N., FUKS, I.G. et al. Effectiveness of corrosion inhibitors in relation to polarity of oil medium. Protection of Metals, v.11, n.4, p.487-489, 1975.
49. GENTIL, V. Mecanismos básicos de corrosão e de proteção anticorrosiva. In: SIMPÓSIO SUL-AMERICANO DE CORROSÃO METÁLICA, 2, 1971, Rio de Janeiro. Anais ... São Paulo: ENGETEC, 1971. p.113-124.
50. LORENZ, W.J., MANSFIELD, F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. Corrosion Science, v.21, n.9, p.647-672, 1981.

51. DEAN Jr., S.W., FRANCE Jr., W.D., KETCHAM, S.I. Electrochemical methods. In: AILOR, W.H. (Ed.). Handbook on corrosion testing and evaluation. New York: John Wiley, 1971. p.171-215.
52. POURBAIX, M., VANDERVELDEN, F. Intensiostatic and potentiostatic methods - their use to predetermine the circumstances for corrosion or non-corrosion of metals and alloys. Corrosion Science, v.5, n.2, p.81-111, Feb. 1965.
53. PAYER, J.H. Electrochemical methods for coating study and evaluation. In: SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES FOR CORROSION, 1976, Houston, Tex. Papers ... Houston, Tex.: National Association for Corrosion Engineers, 1977. p.61-65.
54. SZAUER, T. Impedance method of evaluation temporary-protection systems. Protection of Metals, v.22, n.5, p. 589-594, Sept./Oct. 1986.
55. NUNES, L. de P. Corrosão e proteção anticorrosiva. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1982. 116p.
56. SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. Chemical compositions of SAE carbon steels: J403h. In: _____. SAE, handbook. Warrendale, 1981. pt.1, p.207.
57. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Material metálico revestido e não revestido - corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada: NBR 8095, Rio de Janeiro, 1983, 4p.
58. _____. Material metálico revestido e não revestido - corrosão por exposição à névoa salina: NBR 8094. Rio de Janeiro, 1983. 6p.

59. _____. Material metálico revestido e não revestido - corrosão por exposição ao dióxido de enxofre: NBR 8096. Rio de Janeiro, 1983. 5p.
60. EVANS, U.R. The corrosion and oxidation of metals. London: Edward Arnold, 1976. 421p., v.2.
61. SKORCHELETTI, V.V. Theory of metal corrosion. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations. 1976. 238p.
62. ALVAREZ, M.M., GALVELE, R.T. The mechanism of pitting of high purity iron in NaCl solutions. Corrosion Science, v.24, n.1, p.27-48, 1984.
63. SATO, N. Anodic breakdown of passive films on metals. Journal of Electrochemical Society, v.129, n.2, Febr. 1982.
64. GALVELE; J.R. Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation. Buenos Aires: Comission Nacional de Energia Atômica, 1977. p.285-327.
65. UHLIG, H.H. Corrosion and corrosion control, 2.ed. New York: John Wiley, 1971, 441p.
66. POURBAIX, M. Atlas d'equilibres electrochimiques. Paris: Gauthier-vilars, 1963. p.308-321.
67. WEST, J.M. Electrodeposition and corrosion process, 2. ed. London: Van Nostrand Reinhold, 1971, 206p.
68. TESHKE, O., KLEINE, M.U., GALEMBECK, F. Wettability effect on the corrosion kinetics of iron anodes in sulfuric acid solutions. Journal of Electrochemical Society, v.135, n.9, p.2188-2193, 1988.
69. NOWOSZ-ARKUZENSKA, I. Studies of the effect of some fatty acids on the inhibiting properties of nitrated petroleum products. Corrosion Science, v.23, n.1, p.75-90, 1983.

70. RAUPP, R.M.S. Estudo do comportamento eletroquímico do aço-carbono ABNT 1006 em soluções aquosa de acetato de sódio à temperatura ambiente. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1989. Diss. maestr.
71. PHELPS, E.H. Electrochemical techniques for measurement and interpretation of corrosion. Corrosion, v.18, n.6, p.239t-246t, June 1962.
72. VERNON, W.H.T. A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Transactions of the Faraday Society, v.31, p.1678-1701, 1935.
73. HACKERMAN, N., SCHMIDT, H.R. The role of adsorption from solution in corrosion inhibitor action. Corrosion, v.5, n.7, p.237-243, 1949.
74. FUNKE, W. Corrosion tests for organic coatings - usefulness and limitations. In: MEETING ON CORROSION CONTROL BY COATINGS, 1978, Bethlerem, Pa. Papers ... Bethlerem, Pa. Papers ... Princenton: Science Press, 1979. p.33-45.
75. EVANS, U.R. Mechanism on rusting under different conditions. British Corrosion Journal, v.7, p.10-14, Jan. 1972.
76. MATTSSON, E. The atmospheric corrosion properties of some common structural metals - a comparative study. Materials Performance, v.21, p.9-19, July 1982.
77. GANCE, A., KNOFF, J. Application des méthodes électrochimiques à c'étude de l'action inhibitive des films d'huile sur la corrosion de l'acier. Evaluation d'additifs anticorrosifs. In: EUROPEAN CONGRESS OF CORROSION, 8, 1985, Nice, France. Papers ... Paris: Societè de Chimie Industrielle, 1986, v.2, p.30.1-30.6.

78. GLASS, G.K. The effect of a change in surface conditions produced by anodic and cathodic reactions on the passivation of mild steel. Corrosion Science, v.26, n.6, p.441-454, 1986.
79. RAUPP, R., ENGLERT, G., MÜLLER, I.L. Comportamento do aço carbono ABNT 1010 em soluções de acetato de sódio. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 14, 1987, São Paulo. Anais ... Rio de Janeiro: ABRACO, 1987, v.1, p. 229-240.