

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO INTELIGENTE COM CAREPAS
DOS AÇOS AISI 420, 304 & 316**

Anderson de Oliveira Fraga

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
2022

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO INTELIGENTE COM CAREPAS
DOS AÇOS AISI 420, 304 & 316**

Anderson de Oliveira Fraga
Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao orientador Prof. Dr. Luiz Frederico Pinheiro Dick, a quem tenho muita gratidão. O profissional que me tornei na área da pesquisa, ensino e extensão é resultado das oportunidades e ensinamentos que recebi deste grande amigo.

Ao Prof. Dr. Vincent Vignal por ter me acolhido na Université de Bourgogne e pelos valiosos conhecimentos transmitidos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e também ao Comitê Francês de Avaliação da Cooperação Universitária com o Brasil (Cofecub) por viabilizar esta pesquisa pela concessão da bolsa de estudos e financiamento para a cooperação internacional.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) pelo apoio com a licença capacitação.

Ao Programa de Pós Graduação em Minas, Metalurgia e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela atenção e solicitude nas demandas por mim encaminhadas.

A todos colegas do Laboratório Eletrocorr que auxiliaram neste trabalho e, que ainda, proporcionaram momentos de alegria e descontração durante esta jornada.

A minha amada esposa Carina pelas motivações carinhosas e empatia durante as minhas ausências para a conclusão deste trabalho.

Aos meus amados filhos Estevan e Lorenzo por serem fontes abundantes de felicidade, suavizando essa jornada de estudos.

Por último e mais importante, à minha querida mãe que sempre desejou, talvez até mais que eu mesmo, o sucesso deste trabalho.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Mecanismo da corrosão metálica	19
2.1.1	Hidrólise do ferro (II)	20
2.1.2	Hidrólise do Fe (III).....	22
2.2	Revestimentos protetores.....	24
2.2.1	Cargas com propriedade de barreira	26
2.2.2	Inibidores de corrosão	28
2.2.3	Revestimentos inteligentes	31
2.2.4	Mobilidade iônica em revestimentos poliméricos	33
3.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	34
3.1.	Preparação das carepas em pó	34
3.1.1.	Moagem das carepas.....	34
3.1.2.	Limpeza das carepas moídas	35
3.2.	Calcinação das carepas	37
3.3.	Parâmetros para Difractometria de raios-x.....	37
3.4.	Preparação das amostras e parâmetros para análises por espectroscopia de energia dispersiva	39
3.5.	Preparação das lixívias de carepa	39
3.6.	Ensaio de permeação de cloretos.....	40
3.6.1.	Preparação das amostras para ensaios de permeação de Cl ⁻ e análises por espectroscopia de impedância eletroquímica.	41

3.6.2. Procedimentos para os experimentos de permeação de cloreto	44
3.7. Preparação das amostras para as análises de voltametria com extrato lixiviado.....	46
3.8. Preparação das amostras para as análises eletroquímicas pontuais por microcélula.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1. Análises termogravimétrica e diferencial térmico.....	53
4.2. Difratomia de raios-x e refinamento Rietveld.....	56
4.3. Análises por espectroscopia de energia dispersiva.....	63
4.4. Análise de tamanho de partículas por dispersão de luz.....	69
4.5. Análises por espectrometria de absorção atômica com chama.....	71
4.6. Experimentos eletroquímicos.....	75
4.6.1 Medidas de transientes de capacitância e potencial para determinação da permeabilidade da tinta sobre placas de Ag.....	75
4.7. Espectros de impedância (EIS) durante as medidas de permeação de H ₂ O e Cl.....	85
4.8. Análises de voltametria com as lixívias	96
4.9. Análises eletroquímicas pontuais por microcélula.....	104
5. CONCLUSÕES.....	112
6. BIBLIOGRAFIA	114

RELAÇÃO DE FIGURAS

Fig. 1: Representação esquemática do mecanismo para a discutida ideia de proteção por barreira.....	27
Fig. 2: Óxidos micáceos de ferro obtidos por meio da decapagem mecânica de fio máquina, durante processos siderúrgicos.	28
Fig. 3: Fluxograma para o segundo processo de limpeza.....	36
Fig. 4: Óxidos de aço SAE 1006 produzidos pela decapagem mecânica do fio máquina previamente à trefilação.....	42
Fig. 5: Célula eletroquímica para as análises de capacitância, cronopotenciometria e EIS..	45
Fig. 6: Exemplo de amostra produzida com aço SAE 1006 para os ensaios de voltametria em soluções lixiviadas nos pós de carepa AISI 304, 316 e 420.....	47
Fig. 7: Célula eletroquímica utilizada para as medições de voltametria em soluções lixiviadas de óxidos.	48
Fig. 8: Exemplo de amostra montada para os ensaios de microcélula.	48
Fig. 9: Imagens representativas da microcélula: (a) detalhamento da montagem; (b) representação da microcélula em procedimento de medição, com o microcapilar em contato com a amostra.	50
Fig. 10: Defeito criado no revestimento expondo o metal para os ensaios de micro-análise eletroquímica.....	51
Fig. 11: Microcapilar fabricado com diâmetro interno de 250 μ m.	51
Fig. 12: Análises de TGA e DTA para as carepas estudadas.	54
Fig. 13: Difratomogramas realizados antes (a) e depois (b) da calcinação do pó de carepa do aço AISI 420. Na carepa não calcinada verifica-se três fases de óxidos – $Me'Me_2O_4$, $Me_{1-x}O$ e Me_2O_3 –, depois oxidação para um único óxido – Me_2O_3	57
Fig. 14: Difratomogramas realizados antes (a) e depois (b) da calcinação do pó de carepa do aço AISI 316. Na carepa não calcinada foram verificadas duas fases de óxidos – $(Fe, Ni)(Cr, Fe, Mo)_2O_4$ e $(Cr, Fe)_2O_3$ – e uma fase Fe reduzido. Depois da calcinação, dois tipos de óxidos – $(Fe, Ni)(Cr, Fe, Mo)_2O_4$ e $(Cr, Fe)_2O_3$	60
Fig. 15: Difratomogramas realizados antes (a) e depois (b) da calcinação do pó de carepa do aço AISI 1045. Na carepa não calcinada foi verificada três fases de óxidos, sendo elas wustita, magnetita e hematita, e uma fase de Fe reduzido. Após, transformação para apenas uma fase de Fe_2O_3	62

Fig. 16: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 304 não calcinadas.....	63
Fig. 17: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 304 calcinadas.....	64
Fig. 18: Micrografia por MEV da carepa de aço AISI 316 não calcinada	65
Fig. 19: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 316 calcinadas.....	66
Fig. 20: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 420 não calcinadas.....	67
Fig.21: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 420 calcinadas.	68
Fig. 22: Comparativo da distribuição de tamanho de partículas da carepa de aço AISI 420 entre ambos os processos de moagem por bolas sob gravidade e agitação excêntrica.	69
Fig. 23: Lixívias dos óxidos AISI 304, 316 e 420 em soluções tampão de pH 2,2 e 7,0: concentração de Cr^{Z+} e Mo^{Z+} solubilizados em função do tempo de lixívia.....	72
Fig. 24: Medições de capacitâncias em frequência única de 10kHz realizadas com as amostras de revestimento alquídico sem (1 e 2) e com (3 e 4) carepa de sae 1045 sendo imersas em H_2O ultra pura.....	76
Fig. 25: Gráfico para o coeficiente efetivo de difusão de água na tinta.....	78
Fig. 26: Representação esquemática do perfil de cloreto no tempo t e no tempo infinito ($\Delta E=0$).....	79
Fig. 27: Cronopotenciometria comparando os revestimentos com e sem carga lamelar.	80
Fig. 28: Gráfico da concentração de cloreto vs $t^{1/2}$ para a inclinação inicial.....	84
Fig. 29: Curvas para a concentração de cloreto nos revestimentos úmidos testados.	84
Fig. 30: Circuitos equivalentes utilizados para as simulações.....	85
Fig. 31: Dados de impedância e sobreposição da simulação nos gráficos de Nyquist (a) e Bode para Log de $ Z $ (c) e ângulo de fase (d), realizado com o circuito RC_1 (b) para a amostra sem carga (2) com 72 h de imersão em H_2O	86
Fig. 32: Gráfico de Nyquist em maiores frequências após 72 h de imersão em H_2O , detalhe da Fig 31... ..	87

Fig. 33: Dados de impedância e sobreposição da simulação nos gráficos de Nyquist (a) e Bode para Log de $ Z $ (c) e ângulo de fase (d), realizado com o circuito RC_2 (b) para a amostra sem carga (2) com 72 h de imersão em H_2O + 1h em solução NaCl 1 M.	88
Fig. 34: Simulação do circuito equivalente e sobreposição do simulado à curva obtida experimentalmente na amostra sem carga (1) medido imediatamente à imersão em sol. NaCl 1 M.	90
Fig. 35: Dados de impedância e sobreposição das simulações, com o CR_1 , para a amostra com carga (3) e 72 h de imersão em H_2O	91
Fig. 36: Dados de impedância e sobreposição das simulações, com o CR_3 (b), para a amostra com carga (3) e 72 h de imersão em H_2O e mais 1 h em NaCl.	93
Fig. 37: Demonstração gráfica para a sobreposição de dois semicírculos: semicírculo (R_p - CPE_p) de menor resistência $43,3M \Omega$ (a); semicírculo (R_{pr} - CPE_{pr}) de maior resistência $62,4M \Omega$ (b); sobreposição de ambos semicírculos (c).	94
Fig. 38: Cronopotenciometria para amostras SAE 1006 realizadas em solução de fosfato e ácido clorídrico lixiviada em óxidos de aços AISI 304 e 316 e em mesma solução sem lixívia.	97
Fig. 39: Voltametria de amostras de aço SAE 1006 imersas em solução tampão de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2 e lixívia de óxidos de aço AISI 304 e 316.	98
Fig. 40: Voltametria de amostras de aço SAE 1006 imersas em solução tampão de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2 com lixívia de óxidos de aço AISI 304.	99
Fig. 41: Voltametria de amostras de aço SAE 1006 imersas em solução tampão de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2 com lixívia de óxidos de aço AISI 316.	99
Fig. 42: Voltametria de amostras de aço SAE 1006 imersas em solução tampão de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2.	100
Fig. 43: Amostras de aço SAE 1006 após experimentos de voltametria em soluções de: (a) lixívia de óxidos AISI 304; (b) lixívia de óxidos AISI 316; (c) solução tampão sem lixívia.	102
Fig. 44: i_{corr} para a amostra aço SAE 1006 imerso em lixívia de óxido AISI 304.	103
Fig. 45: i_{corr} para a amostra SAE 1006 imerso em lixívia de óxido AISI 316.	103
Fig. 46: i_{corr} para a amostra de aço SAE 1006 imerso em solução tampão sem lixívia.	104
Fig. 47: Voltametria inicial para as amostras revestidas com cargas AISI 304, 316 e 420 e também amostra sem revestimento.	105
Fig. 48: Voltamograma comparativo entre tempo zero e 20 h para as medições realizadas na amostra SAE 1006 revestida com alquídica 20 % AISI 304.	106

Fig. 49: Voltamograma comparativo entre tempo zero e 20 h para as medições realizadas na amostra SAE 1006 revestida com alquídica 20 % AISI 316.	107
Fig. 50: Voltamograma comparativo entre tempo zero e 20 h para as medições realizadas na amostra SAE 1006 revestida com alquídica 20 % AISI 420.	108
Fig. 51: Imagens dos defeitos que expuseram a superfície metálica ao eletrólito, após um período de 20 h para as amostras: (a) alquídico 20 % AISI 304; (b) alquídico 20 % 316; (c) alquídica 20 % AISI 420.	109
Fig. 52: Determinação do i_{corr} para a amostra com o revestimento alquídica 20 % AISI 316 pelo método Tafel para o tempo zero e 20 h de exposição em sol. NaCl 0,01 M.	110
Fig. 53: Voltametria com 67 h de exposição à sol. NaCl 0,01 M para todos os três tipos de amostras revestidas e também amostra sem revestimento.	111

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 1: Dados experimentais de equilíbrio (valores logarítmicos) para a hidrólise de Fe (II) em algumas soluções.	21
Tabela 2: Dados experimentais de equilíbrio (valores logarítmicos) para a hidrólise de Fe (III) em algumas soluções.	23
Tabela 3: Medições de espessuras para as amostras, em primeiro momento secas e após úmidas.	44
Tabela 4: Composição química para o aço SAE 1006LF.	46
Tabela 5: Composição química dos aços, valores em porcentagem de massa (%).	56
Tabela 6: Coeficientes de aumento de massa para a transformação do Fe a óxido e entre fases de óxidos de Fe.	59
Tabela 7: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 304, percentuais medidos em massa.	64
Tabela 8: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 304 calcinada, percentuais medidos em massa.	65
Tabela 9: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 316 não calcinada, percentuais medidos em massa.	66
Tabela 10: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 316 calcinada, percentuais medidos em massa.	67
Tabela 11: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 420 não calcinada, percentuais medidos em massa.	67
Tabela 12: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 420 calcinada, percentuais medidos em massa.	69
Tabela 13: Quantificação do pH das soluções de lixívia após 384 h de agitação para 0,5 mg de óxidos em 50 mL de solução tampão.	73
Tabela 14: Dados obtidos por FAAS para a quantificação das espécies metálicas nas lixívias das carepas AISI 420, 304 e 316.	75
Tabela 15: Valores para os elementos do circuito equivalente CR ₁ em simulação para a amostra sem carga (2), realizado em H ₂ O após a primeira imersão de 72 h.	87
Tabela 16: Valores para os elementos do circuito equivalente em simulação para a amostra sem carga (2), realizado após uma hora de imersão da amostra em NaCl 1 M, depois da primeira imersão de 72 h em H ₂ O ultra puro.	89

Tabela 17: Valores para os elementos do circuito equivalente em simulação para a amostra sem carga (1), impedância realizada imediatamente após a imersão da amostra em NaCl 1M, depois de ser imersa durante 72 h em H₂O ultra puro.90

Tabela 18: Valores para os elementos do circuito equivalente em simulação para a amostra com carga (3), realizado para a imersão de 72 h da amostra em H₂O.92

Tabela 19: Valores para os elementos do circuito equivalente em simulação para a amostra com carga (3), realizado para a imersão da amostra em NaCl 1 M após a primeira imersão de 72 h em H₂O ultra puro.96

SIMBOLOGIA

M – Elemento metálico

MIO – Óxidos micáceos de ferro

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica

$\log_{10} \beta_{1,1}$ – Constante de hidrólise

FAAS – Espectrofotometria de absorção atômica por chama

EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva de raios –X

TGA – Análise de termogravimetria

DTA – Análise de diferencial térmico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

OCP – Potencial elétrico de circuito aberto

CPE – Elementos de fase constante no circuito equivalente

CTE – Constante de tempo

R – Resistência no circuito equivalente

E – Potencial elétrico

t – Tempo

E_{corr} – Potencial elétrico de corrosão

ΔE – Diferença de potencial elétrico

ΔE_t – Diferença de potencial elétrico em função do tempo

d – Espessura do revestimento

f – Frequência

i – Densidade de corrente

i_{corr} – Densidade de Corrente de corrosão

C – Capacitância

C_t – Capacitância no tempo

C₀ – Capacitância em tempo zero

C_c – Capacitância do revestimento

C_{sol} – Capacitância de uma camada de água

C_f – Capacitância do filme

K – Aumento de espessura do revestimento pela umidade

A – Área do capacitor

V – Volume

ω – Frequência angular

M^{n+} – Cátion metálico
 a_{H^+} – Atividade de H^+
 a_{OH^-} – Atividade de OH^-
 $\varepsilon_{(rel)H_2O}$ – Constante dielétrica relativa da H_2O
 $\varepsilon_{(rel)pol}$ – Constante dielétrica relativa do polímero
 ε_0 – Constante dielétrica do vácuo.
 ε – Constante dielétrica
 ε_{rel} – Constante dielétrica relativa mista
 θ – Ângulo theta
 ϕ – Fração de volume de água no revestimento
 ϕ_s – Saturação água no revestimento
 $a_{Cl_{paint}}$ – Atividade do cloreto na tinta
 $a_{Cl_{ref}}$ – Concentração da atividade do cloreto na solução
 Z – Impedância total
 Z' – Componente real da impedância
 Z'' – Componente imaginário da Impedância
 p – Percentual da fase quantificada pelo refinamento Rietveld
 κ – Coeficiente para o aumento da massa
 X – Concentração de H_2O

RESUMO

Solucionar o problema da geração e acúmulo de resíduos é um dos principais desafios da sociedade moderna. A indústria siderúrgica é uma das maiores geradoras de subprodutos e resíduos. Grande quantidade de óxidos são gerados nos processos de obtenção e conformação do aço, muitos deles com composição química de importante valor.

Convergente a isso, para a nossa investigação, foram estudados alguns tipos de carepas provenientes de processos siderúrgicos. Para isso, foram processadas carepas de aço carbono SAE 1045 trefilado, com morfologia lamelar, testadas em resina alquídica para melhorar a propriedade de barreira do revestimento orgânico, analisadas por métodos eletroquímicos, como medidas da capacitância, potenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica para quantificar a permeação de água, difusão de cloretos e compreender os processos físicos das barreiras ao transporte de espécies nesse sistema.

Para quantificar o transporte do cloreto na tinta, foi desenvolvida uma técnica baseada na medida do potencial Ag|AgCl. Foi medido o potencial de uma placa de prata de alta pureza anodizada em solução NaCl e revestida com o revestimento experimental contra outro eletrodo de referência Ag|AgCl, estando ambos os eletrodos imersos na mesma solução de cloreto.

Foram também estudadas carepas provenientes de aços AISI 304, 316 e 420 na forma de carga mineral em tintas como liberadoras de cromato e molibdato, paralelamente à solubilização de outros ânions. Para isso, foi aumentada a área superficial dessas carepas, reduzindo-as a partículas micrométricas e submicrométricas, para então serem testadas em ensaios de solubilização em soluções tampão de pH 7,0 e 2,2. O acompanhamento da solubilização dos ânions nas soluções ensaiadas foi realizado por espectrometria de absorção atômica por chama. O efeito inibidor na corrosão do aço SAE 1006 proporcionado pelas espécies liberadas de carepas foi testado por voltametria cíclica em solução dos respectivos extratos.

Por fim, a proteção promovida pela carepa liberadora de inibidores foi testada com o uso de micro células capilares em solução de NaCl 0,01 M.

ABSTRACT

One of the main challenges of modern society is to reduce waste production and accumulation. The steel industry is one of the largest producers of by-products and waste. Large amounts of oxides are generated during the steel production and forming processes, and many of them have a functional chemical composition.

Different types of steel scales were analyzed in this study as possible corrosion inhibitor sources and lamellar charges for paints. Scales industrially obtained from cold drawn SAE 1045 carbon steel were processed to have a lamellar morphology. These lamellae were added to alkyd resin for improving the barrier property of the organic coating and analyzed by electrochemical methods such as capacitance at a single frequency, potentiometry, and electrochemical impedance spectroscopy. Those methods helped to quantify water and chloride permeation through the paint. For this, a technique was developed by which an Ag|AgCl reference electrode's potential is compared against another Ag|AgCl reference coated with the modified paint, both immersed in the same solution.

Additionally, scales from the forging of AISI 304, 316, and 420 steel were tested as chromate and molybdate releaser, among other cations. For this, the scale surface area was increased, reducing them to powder particles with granulometry in the micrometric/submicrometric range and later tested in solubilization tests in buffer solutions of pH 7.0 and 2.2. The solubilized cation in the tested solutions was determined by atomic absorption spectrometry, and, subsequently, the respective extracts were used to observe the behavior of these cations as corrosion inhibitors of the SAE 1006 steel by polarization techniques.

Finally, the corrosion protection conferred by the inhibitor released by the scales was tested on the SAE 1006 steel in 0.01 M NaCl solution by the electrochemical microcapillary cell technique.

1. INTRODUÇÃO

A expansão de áreas urbanas e a necessidade permanente de materiais de construção e bens de consumo incitam a um aumento constante da demanda industrial de forma global. Diversos setores industriais estão atualmente com seus esforços direcionados para a sustentabilidade na produção, previamente obrigada por duríssimas multas das legislações locais. Hoje, o pensamento é diferente. Como forma de gerar simpatia perante clientes e comunidade, empresas têm buscado, por meio do marketing, mostrar suas posições amigáveis em relação ao meio ambiente. Ser ambientalmente correto se tornou importante diante da evolução da conscientização da sociedade e da mudança da postura das organizações.

No Brasil, a Lei nº 12.305/10, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), é bastante atual e contém instrumentos importantes para permitir o avanço necessário para o uso sustentável dos recursos disponíveis. Essa lei prevê a prevenção e a redução da geração de resíduos, tendo como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos e da destinação ambientalmente adequada dos rejeitos.

Indústrias de diversos setores tiveram que se adequar a essas regras de produção e, claro, não seria diferente para aquelas do setor siderúrgico, responsáveis por grande impacto ambiental devido às operações que vão desde a exploração dos minérios de metais até o reprocessamento de sucatas metálicas. De acordo com estimativas do Instituto Aço Brasil [1], cerca de 450 kg de “subproduto e resíduos” são originados nas usinas a cada tonelada de aço produzida. Este valor está relacionado à rota tecnológica empregada e já chegou a superar a marca de 700 kg. Se todo esse material fosse destinado a aterros, estaríamos diante de um grande problema ambiental, mas felizmente boas ideias têm dado destino a esses subprodutos siderúrgicos com muito sucesso, como na aplicação em asfalto e na pavimentação de estradas, na recuperação paisagística, empregados também como lastro ferroviário e no insumo da lã mineral de corretivos de solo e fertilizantes. Ainda que recebam um destino como os citados acima e possam salvar uma parte da receita do setor siderúrgico, é pouco explorado pela engenharia de materiais como material de aplicabilidade mais tecnológica, deixando de enobrecer e agregar maior

valor ao uso deste subproduto. Grande quantidade destes subprodutos são óxidos gerados nos processos de produção e conformação do aço, muitos deles com composição química de importante valor e que podem ser recuperados pelo emprego de novas tecnologias.

Metais, como o aço ou o alumínio, são frequentemente protegidos da corrosão atmosférica por revestimentos orgânicos, na maioria das vezes, por um simples efeito de barreira entre a superfície metálica e o meio. Mas esses revestimentos não são impermeáveis e podem ser saturados por água, abrindo um caminho de fácil difusão aos cloretos e corrosivos. Essa falha nos revestimentos tem sido contornada com a aplicação de óxidos micáceos naturais que possuem a função de aumentar o caminho de difusão para estes oxidantes, quando aplicados na formulação de tintas. Neste trabalho, são realizadas análises que verificam a eficácia da aplicação de carepas de aço SAE 1045 produzidas na decapagem mecânica do fio máquina, durante processo de trefilação, conforme previsto na patente BR 102015004203-5 A2 com a autoria de Dick e Fraga [2] e também na dissertação de Fraga [3].

A patente, assim como a dissertação [2, 3], versam sobre a substituição dos óxidos micáceos de origem mineral atualmente utilizados como pigmentos na indústria de produção de tintas, para bloquear a permeação de agentes corrosivos através do revestimento, por estes subprodutos siderúrgicos, quando utilizados *in natura* como carga anticorrosão. Além da patente e da dissertação citadas anteriormente, outros trabalhos de mesma autoria [4], no mesmo sentido, dão suporte ao uso destas carepas como tecnologia viável na indústria de revestimentos. Por outro lado, também estão suscetíveis a falhas, caso uma pequena área deste revestimento, que possua propriedade de proteção apenas por barreira, seja danificada e venha a expor o substrato metálico à corrosão atmosférica. Depois de iniciada a corrosão, o polímero não poderá proteger a zona afetada, sem possibilidade de inibir a progressão do defeito.

Então, como solução para esse problema, podemos pensar no uso de tintas com propriedades auto cicatrizantes. O objetivo da auto cicatrização (*self healing*) é recobrir áreas metálicas expostas por pequenos danos no revestimento, sem a necessidade de sua detecção e correção. Para isso, inibidores de corrosão para emprego em tintas de proteção têm sido desenvolvidos. Os inibidores de corrosão podem ser empregados em tintas que eventualmente irão liberá-los, por meio de diferentes mecanismos aprimorados que

reagem em ocasiões distintas, como a mudança do pH de um eletrólito que repouse sobre o revestimento ou esteja presente no sítio do defeito no revestimento. Nesse sentido, outras carepas de laminação e forja de aços poderiam ser empregadas com a função de liberadoras de inibidores de corrosão por demanda, especialmente as que possuam em sua composição elementos como o Cr e Mo.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de dois tipos de carepa, uma proveniente dos aços inoxidáveis AISI 304, 316 e 420 para a liberação de inibidores anódicos de corrosão (cromato e molibdato) e outro do aço carbono SAE 1045 como carga lamelar para o aumento de efeito de barreira contra a difusão de cloretos. Neste trabalho essas carepas serão estudadas separadamente, adicionadas a um revestimento alquídico e testadas, principalmente, por técnicas de análises eletroquímicas.

Foram utilizadas diversas técnicas de análise, tanto da morfologia das partículas de pós produzidos, como também da composição química, fases sólidas existentes nos óxidos, presença de impurezas nos óxidos, solubilização de cátions metálicos e análises eletroquímicas para a avaliação da corrosão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mecanismo da corrosão metálica

A corrosão é definida como uma degradação do metal por ataque eletroquímico, ou processo de oxidação.

Em metais, a corrosão, ou oxidação é acompanhada pela redução de oxidantes presentes no meio e próximas da superfície do metal [5 – 8]. As reações de oxidação e redução podem ser descritas, eletroquimicamente, como reações de transferência de carga na interface metal/eletrólito, ou seja, solubilização de cátions metálicos e corrente de elétrons para áreas adjacentes à dissolução.

A corrosão eletrolítica de metais ocorre, em um primeiro momento, pela reação de dissolução anódica e, por exemplo, com a formação de um óxido metálico hidratado como produto de corrosão na interface com o eletrólito:



Para manter a condição de neutralidade, são consumidos os elétrons produzidos na reação anterior pela redução na mesma superfície ou em área adjacente à anódica no caso da corrosão localizada. Em solução aquosa, uma reação típica de redução é o desprendimento de hidrogênio por meio da redução do hidrônio (H^{+} , H_3O^{+}) ou da água:



Os potenciais de equilíbrio das reações de redução acima são iguais entre si pois se relacionam pela reação química de dissociação da água.

Quando o metal sob corrosão eletrolítica é o aço, seja imerso em meio aquoso, ou na corrosão atmosférica com filme de eletrólito sobre a superfície, as reações eletroquímicas de oxidação do Fe (anódicas) e de redução do oxigênio (catódicas) são apresentadas na forma semelhante à equação 1, supracitada [6 – 9]:



Íons ferrosos e hidroxilas se precipitam como hidróxido ferroso:



O hidróxido de Fe (II) é, então, oxidado a óxido de Fe (III) hidratado, segundo:



2.1.1 Hidrólise do ferro (II)

Em revestimentos avançados, nos quais a liberação de agentes inibidores de corrosão ocorre sob demanda, a variação do pH do meio pode ser o mecanismo ativador ou *gatilho* da liberação desses inibidores. Ions metálicos provenientes de processo corrosivo podem contribuir para a acidificação do meio pela hidrólise e acionar o *gatilho*. Conhecer a constante de hidrólise para algumas espécies metálicas é, então, importante para o desenvolvimento de revestimentos assim inteligentes (*smart coating*).

Normalmente em meios aquosos, a corrosão do aço produz apenas ferro (II) que hidrolisa a um pH \approx 4. No entanto, sob condições específicas e elevada oferta de oxigênio na área cathódica, o cátion ferro (III) é produzido na área anódica livre de oxigênio, podendo levar o pH neste meio a um valor mais baixo, próximo de 2 por meio de hidrólise [10].

Segundo Lemire *et al.* [11], o equilíbrio predominante que poderia ser estudado por técnicas clássicas é o primeiro passo da hidrólise:



no qual, os valores da constante de hidrólise $\log_{10} \beta_{1,1}$ resultantes foram obtidos em uma variedade de meios a temperatura de 25 °C. O valor usual da constante de hidrólise para a reação escrita como a reação (9) acima é obtido dividindo-se o valor $\log_{10} \beta_{1,1}$ pelo produto iônico da água. Alguns destes valores são citados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados experimentais de equilíbrio (valores logarítmicos) para a primeira hidrólise de Fe (II) em algumas soluções.

Meio	pH observado	Referência
NaClO ₄	- 9.5 ± 0.2	Hedström [12]
KCl	- 7.17	Gayer e Woontner [13]
NaCl	- 9.5	Takashi e Posey [14]
HCl	- 9.58 ± 0.08	Mesmer [15]

As incertezas experimentais relatadas pelos pesquisadores nos trabalhos anteriormente citados levam à uma abordagem conservadora na consideração de uma constante de hidrólise para o Fe²⁺. Em obter o valor para $\log_{10} \beta_{1,1} = - (9,49 \pm 0,16)$, Baes e Mesmer [16] recomendam um valor de - 9,51 e - 8,84 ± 0,10 das três titulações relatadas por Johnson e Bauman [17]. O valor conservador recomendado com base apenas nesses dois estudos é: $\log_{10} \beta_{1,1} = - 9,1 \pm 0,4$ a 298,15 K (Lemire *et al.*) [11].

Tomando o valor: $\log_{10} \beta_{1,1} = 9,5$ obtemos para a constante de hidrólise do Fe (II) na reação (9)

$$K_{hidrólise} = 10^{-14} / \log_{10} \beta_{1,1} = 10^{-14} / 10^{-9,5} = 10^{-4,5} \quad (9a)$$

Assim, teremos

$$K \approx 10^{-4,5} = [Fe(OH)^+].[H^+] / [Fe^{2+}] \quad (9c)$$

$$pK = 4,5 = - \log [Fe(OH)^+] / [Fe^{2+}] - \log [H^+] \quad (9d)$$

Logo:

$$\log\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{OH})^+]}\right) = 4,5 - \text{pH} \quad (9e)$$

Em outras palavras, quando $\text{pH} = 4,5$ então:

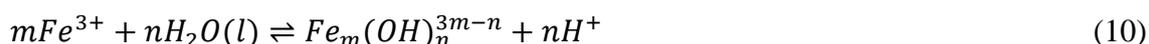
$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}(\text{OH})^+] \quad (9f)$$

Em $\text{pH} = 3,5$, 10 % do Fe II já está hidrolisado a $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ sendo que o pH 4 pode ser tomado como um pH possível de ocorrer na superfície do aço, corroendo em condições que restringem o acesso de oxigênio.

2.1.2 Hidrólise do Fe (III)

Houve vários estudos iniciados a partir do século XIX [18], com avanços significativos em meados do século XX, com o objetivo de definir uma constante de hidrólise para o sistema Fe (III). Experimentos associados a essas investigações incluem a propensão do Fe^{3+} a hidrolisar mesmo em pH baixo, de modo que a concentração de hidrogênio livre seja alta em comparação à das espécies de Fe (III), sendo que para este trabalho, essa é uma observação importante.

A hidrólise do Fe (III) pode ser representada pela reação



na qual é possível haver as espécies aquosas como (m,n) : (1,1); (2,1); (3,1); (4,1); (2,2); e (4,3). Devido à insolubilidade das fases sólidas de hidróxido/óxido de ferro (III), as constantes de hidrólise para as espécies (3,1) e (4,1) estão disponíveis apenas em estudos de solubilidade e, portanto, não são conhecidas com precisão, principalmente porque esses sólidos, geralmente, não são cristalinos a baixas temperaturas e, também, as taxas de dissolução são muito lentas, principalmente, devido às dificuldades de obtenção de constantes de solubilidade para espécies metálicas multi-hidrolisadas [11]. Na **tabela 2** são apresentadas algumas constantes de hidrólises para o sistema Fe^{3+} em temperatura de 25 °C.

Segundo os trabalhos citados anteriormente e a **tabela 2**, uma média para a constante de hidrólise para o Fe (II) está aproximadamente $10,1 K_h$, produzindo $Fe(OH)_2$ e levando o $pH \approx 4,5$. Para o Fe (III), apontar com segurança uma constante universal de hidrólise não parece ser algo simples. As reações possíveis para esse sistema, conforme a equação (10) e suas variáveis (m, n) que são: (1,1); (2,1); (3,1); (4,1); (2,2); e (4,3), possuem constantes de hidrólise experimentais bastante adversas, conforme a **tabela 2** e, neste caso, podemos afirmar apenas que, com a formação do produto de corrosão Fe^{2+} para esse sistema, se terá um $pH \approx 4,5$ e no caso de Fe^{3+} , de $pH \approx 2$. Em meios aerados ou na corrosão atmosférica com exposição alternada ao ar (ciclos de seco e molhado) haverá a presença de O_2 e oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} e , portanto pH inferior ou em torno de 2.

Como visto, a corrosão do aço em meio aquoso ou úmido geralmente envolve a reação de redução do hidrogênio, ou mesmo da água. Se for possível eliminar ou ao menos reduzir as reações de oxidação e redução que ocorrem na interface metal/meio, a corrosão do metal também será reduzida.

Tabela 2: Dados experimentais de equilíbrio (valores logarítmicos) para a hidrólise de Fe (III) em algumas soluções.

Meio	pH observado	Autoria
$Fe^{3+} + 2H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+$		
HCl	- 2,75	Lamb e Jacques [19]
KNO ₃ /KCl	- 2.76 ± 0.00	Brosset [20]
NaClO ₄	- 2.53	Olson e Simonson [21]
HClO ₄	- 2.5 ± 0.1	Hashimoto [22]
$Fe^{3+} + 2H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + 2H^+$		
NaClO ₄	- 6.18 ± 0.09	Hedström [23]
KNO ₃	- 6.57 ± 0.11	Khoe <i>et al.</i> [24]
KCl	- 6.70 ± 0.09	
$2Fe^{3+} + 2H_2O(l) \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$		
NaClO ₄	- 2.85 ± 0.08	Hedström [23]
KCl	- 4.03 ± 0.11	Khoe <i>et al.</i> [24]
KNO ₃	- 3.14 ± 0.03	

Meio	pH observado	Autoria
$3Fe^{3+} + 4H_2O(l) \rightleftharpoons Fe_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$		
NaClO ₄	-5.64 ± 0.27	Schlyter [25]
KNO ₃	-6.94 ± 0.11	Khoe <i>et al.</i> [24]
KCl	-7.55 ± 0.13	

2.2 Revestimentos protetores

Revestimentos orgânicos são o método mais amplamente aplicado para proteção de materiais metálicos. Exemplos comuns estão no transporte (automóveis, aeronaves, navios etc.) e na infraestrutura (tubulações, pontes, edifícios, etc.). Além da função decorativa, também possuem a particular importância de retardar a corrosão metálica desses ativos. No entanto, os revestimentos falham em sua função de proteção por vários motivos, como: a degradação causada pelo meio ou por choques que venham a danificar o revestimento e expor o substrato metálico à atmosfera. O fato é que essa barreira de proteção requer manutenções periódicas.

Segundo pesquisadores [26 – 28], os revestimentos orgânicos de proteção são produtos complexos que consistem em vários aditivos funcionais sólidos descontínuos, comumente conhecidos como "pigmentos", que estão contidos em uma fase polimérica contínua conhecida como "aglutinante". Os pigmentos contribuem para a funcionalidade do revestimento de várias maneiras e que nem sempre são comprovadas experimentalmente. Por exemplo: inibição de corrosão por espécies pouco solúveis lixiviadas de pigmentos (para os quais existe um bom suporte) e um efeito de barreira aos pigmentos que exclui o ambiente externo (para o qual existem evidências mais limitadas). O aglutinante polimérico também é importante e supõe-se que contribua para a adesão do revestimento ao substrato (para o qual existem algumas evidências, particularmente como uma ligação mecânica em superfícies ásperas ou jateadas).

Dessa forma, se define a tinta, ou revestimento, como uma dispersão de pigmentos em um aglomerante que, aplicado a uma superfície, deve formar uma camada aderente. Os componentes básicos de uma tinta são: veículo (resina ou aglomerante), solvente (componente volátil) pigmentos e aditivos. As resinas mais usuais constituintes destes

revestimentos são as alquídicas, epoxídicas, poliuretânicas, acrílicas, poliéster, vinílicas e nitrocelulose.

A resina alquídica é um polímero obtido pela esterificação de poliácidos e ácidos graxos com poliálcools, são usadas em tintas que secam por oxidação ou polimerização por calor [29]. Esta é a resina utilizada para a confecção dos revestimentos testados neste trabalho.

Solventes são utilizados na maioria dos revestimentos. Constituem a parte volátil de baixo peso molecular responsável por dar fluidez à tinta durante sua aplicação. Este componente evapora durante e após a aplicação, permitindo a formação do filme [30].

Pigmentos são partículas sólidas insolúveis que são dispersas no veículo e permanecem suspensas na matriz antes e durante a formação do filme. Geralmente, a função do pigmento é apenas dar cor e opacidade ao filme. Contudo, os pigmentos também são responsáveis por substanciais efeitos sobre as características de aplicação e nas propriedades do filme [31]. Eles podem melhorar as propriedades de barreira e, inclusive, a sua própria resistência. Nesse caso, o desempenho anticorrosão do revestimento dependerá do tipo, tamanho médio de partículas, dosagem e sua compatibilidade com a resina [32]. Os pigmentos mais comuns utilizados com essa finalidade são os óxidos micáceos de ferro, eles são sólidos insolúveis de formato lamelar que aumentam o caminho de difusão.

Aditivos são aqueles componentes adicionados à tinta em pequenas quantidades para modificar algumas propriedades do revestimento. Exemplos de aditivos são os catalisadores da reação de polimerização, os estabilizadores e os modificadores de fluidez [32].

Os revestimentos orgânicos, mesmo sem a adição de cargas, funcionam como uma barreira parcial à permeação de água e de oxigênio e, por consequência, aqueles íons agressivos, como Cl^- ou íons de metais alcalinos, têm sua ação bloqueada dificultando as reações catódicas sob o filme. Como já visto anteriormente, o desempenho desses revestimentos orgânicos pode ser melhorado quando acrescentadas cargas como micas de óxidos, formando uma barreira àqueles íons corrosivos e, ainda, essa proteção pode ser

potencializada com o uso de proteção específica do substrato, proporcionada por aditivos anticorrosivos, como os inibidores de corrosão [33].

Contudo, as tintas falham quando estão saturadas com umidade, levando à ocorrência comum de bolhas. Normalmente, os *primers* não são desenvolvidos de forma que permitam o retorno da água através do filme até a interface com o ambiente. Como consequência, o filme pode não resistir à formação de bolhas, resultando em perda de adesão local [34]. Segundo algumas pesquisas, o mecanismo de proteção por barreira pelo qual o revestimento protege o metal ainda é discutido. Mayne [35] mediu a quantidade de água e oxigênio que permeia através de diversas tintas com espessura de 100 μm . Ele encontrou muito mais água e oxigênio nessas tintas do que a média necessária para a corrosão do aço desprotegido. A conclusão de Mayne, a princípio, contraria os demais trabalhos a seguir, dizendo que, embora a água e o oxigênio sejam essenciais para haver corrosão, não são fatores determinantes. Então Guruviah [36] afirmou que a permeabilidade da água através do filme polimérico seria muito maior do que a relatada por Mayne, enquanto a permeabilidade do oxigênio estaria bem abaixo do limite necessário para haver corrosão. Posteriormente, Funke e Haagen [37] concluíram que a permeação de água é necessária para a corrosão, mas que não determina a taxa de corrosão; por outro lado, é determinante para a falha da adesão do revestimento ao substrato.

2.2.1 Cargas com propriedade de barreira

Revestimentos que protegem o substrato apenas por mecanismo de barreira podem possuir cargas que aumentam esse efeito. Essas cargas, normalmente, são de formato lamelar que auxiliam no efeito de barreira do revestimento, retardando ou impedindo que reagentes da reação catódica alcancem a superfície metálica, bloqueando a passagem, por exemplo, de oxigênio e água, como mostrado na **Fig. 1**. Revestimentos que agem por mecanismo de barreira são vantajosos devido ao baixo custo, à facilidade na fabricação e na aplicação [38].

Óxidos micáceos de ferro (*MIO*) são exemplos de cargas lamelares. Esses óxidos são amplamente utilizados em tintas, particularmente em revestimentos de barreira anticorrosiva [34, 39, 40], devido à baixa toxicidade, estabilidade química, longa

durabilidade e baixo custo. Por exemplo, o óxido Fe_2O_3 de cor cinza metálica com baixo brilho é quase exclusivamente usada em revestimentos de proteção contra corrosão [41] e difere dos demais pigmentos da família de óxidos de ferro, como os óxidos vermelhos, os amarelos e os marrons [42]. As propriedades físicas do *MIO* mudam significativamente com o tamanho e formato da partícula. Por exemplo, a carga com menor tamanho e alta razão de aspecto de partículas, ou morfologia semelhante a uma folha com grande área superficial e fina espessura, elenca este ao melhor desempenho anticorrosivo em comparação com aqueles de diâmetros médios acima de $28\ \mu\text{m}$ [34].

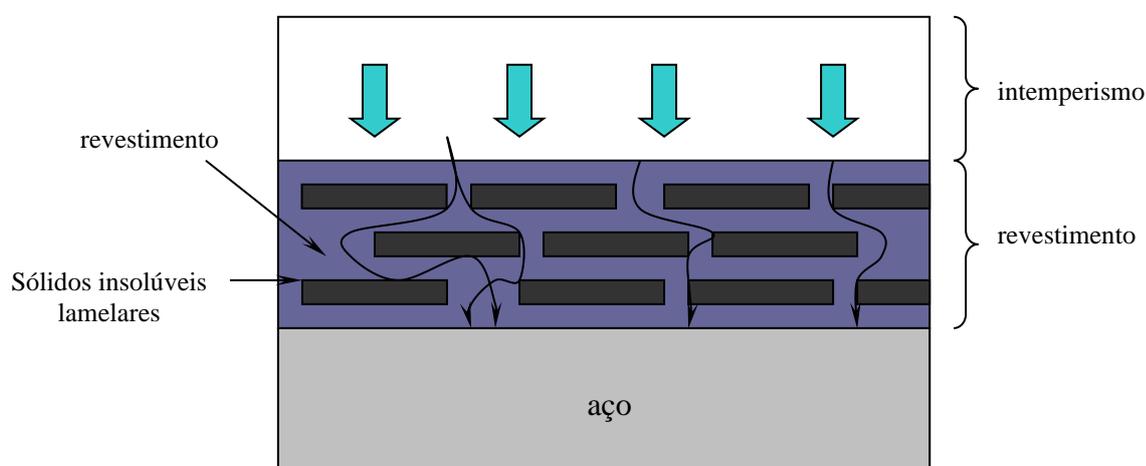


Fig. 1: Representação esquemática do mecanismo para a discutida ideia de proteção por barreira.

A demanda por proteção aprimorada e recursos limitados em relação aos minérios micáceos demanda o desenvolvimento de novas rotas para a obtenção destes com a finalidade de formular revestimentos de barreira [43, 44].

Quando incorporadas aos revestimentos em volume apropriado, as micas se alinham paralelamente à superfície do substrato (**Figs. 1 e 2**), produzindo um escudo ou barreira de placas sobrepostas. Este alinhamento pode aumentar a impermeabilidade e, também, a resistência físico-química do revestimento. Essa maior resistência pode ser entendida como: barreira à absorção de raios ultravioletas; aumento da adesão da tinta ao substrato; reforço nas propriedades mecânicas do filme; melhor adesão da camada de tinta de acabamento.

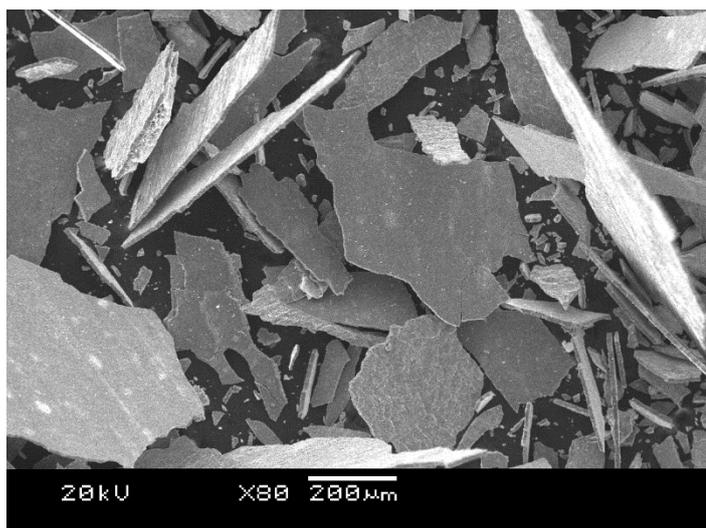


Fig. 2: Óxidos micáceos de ferro obtidos por meio da decapagem mecânica de fio máquina, durante processos siderúrgicos. Patentado por UFRGS [2]. Fonte: realizado pelo autor.

2.2.2 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são compostos químicos que, quando adicionados a um fluido, conferem uma redução na taxa de corrosão de um determinado material, geralmente um metal ou uma liga metálica em contato com o meio eletrolítico. A eficácia de um inibidor de corrosão depende da composição do meio, quantidade de água e regime de fluxo (convecção). Um mecanismo comum para inibir a corrosão envolve a aplicação de um revestimento, geralmente uma camada protetora, que impede o acesso da substância corrosiva ao metal [45].

Quando os inibidores de corrosão são utilizados em formulação de tintas, estes pigmentos quimicamente ativos devem se dissolver de forma contínua e controlada na água que permeia o revestimento orgânico para, então, formar uma solução inibidora, atingindo a interface metal /revestimento e influenciando as reações eletroquímicas [46 – 48]. Por outro lado, se a solubilidade do pigmento inibidor for muito alta, poderão ocorrer bolhas no revestimento devido à pressão osmótica gerada na interface revestimento/água (eletrólito) [49 – 50]. Por exemplo, íons oxidantes de metais de transição que compõem algumas tintas possuem a função de inibir a corrosão, como o cromato, o vanadato e o molibdato. A umidade absorvida pelo filme dissolve esses íons inibidores de corrosão, auxiliando a passivação do metal no caso de falha do revestimento, como em riscos que exponham o substrato metálico.

Pesquisas realizadas mostraram que a inibição da corrosão em riscos ou áreas danificadas na pintura é mais controlada pela taxa de liberação do inibidor do que pela sua solubilidade na pintura [47]. Então, a solubilidade do inibidor é necessária, porém não é uma condição suficiente para a proteção contra a corrosão. No entanto, a quantidade de água absorvida pelo revestimento determina a taxa de lixiviação, controlando, assim, o mecanismo e tempo de proteção.

O volume de água absorvido pelo revestimento pode ser determinado indiretamente pela capacitância. Os trabalhos realizados por Bierwagen *et al.* [51] e Castela e Simões [52] com líquidos iônicos para determinação de volume de H₂O em filmes poliméricos apresentam expressões para a determinação do volume de H₂O permeado no filme polimérico. A capacitância de um capacitor de placas paralelas por exemplo constituído de revestimento orgânico, é dado *pela* equação

$$C = \varepsilon_{rel} \varepsilon_0 A/d \quad (11)$$

em que ε é a constante dielétrica relativa mista, ε_0 é a permissividade do vácuo, $8,854 \times 10^{-14}$ F/cm, A é a área do capacitor e d , a espessura do revestimento. Valores de capacitância para um revestimento podem ser obtidos por medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) e os resultados convertidos por meio da equação

$$C = -1(\omega Z_i)^{-1} \quad (12)$$

em que a capacitância é o inverso negativo do produto entre a frequência angular ω e a parte imaginária da impedância Z_i , para um capacitor ideal.

As respostas de impedância são governadas pela constante dielétrica do revestimento. A permeação da água através do revestimento muda a constante dielétrica, sendo a constante dielétrica da H₂O em relação ao vácuo $\varepsilon_{(rel)H_2O} = 78,3$, muito diferente da constante dielétrica relativa do polímero, entre $\varepsilon_{(rel)pol} \approx 3 - 8$, permitindo medir o volume de água por medidas de capacitância realizadas em função de tempo [52]. Na década de 50, Brasher e Kingsbury [53] desenvolveram equações para prever a

constante dielétrica de compósitos, propondo um modelo que pudesse estimar a fração instantânea do volume de água ϕ em um revestimento:

$$\phi = \frac{K \log\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{\log 78,3} \quad (13)$$

Em que C_t é a capacitância no instante t , C_0 é a capacitância do revestimento seco e K , (espessura final/espessura inicial) o aumento de espessura do revestimento pela umidade, com $K = 1$ se não houver inchaço do revestimento. Esta equação é derivada de uma outra, proposta por Hartshorn *et al.* [54] para uma constante dielétrica mista ε_r

$$\varepsilon_r = \varepsilon_c^{(V_c/V)} \varepsilon_{H_2O}^{(V_{H_2O}/V)} \varepsilon_a^{(V_a/V)} \quad (14)$$

em que ε_c é a constante dielétrica relativa do revestimento, ε_a para o ar e V o volume para cada fase.

Foram propostas diversas equações para determinar o volume de H₂O contido num polímero, mas ainda a equação 13 é a que apresentou resultados mais próximos daqueles mensurados experimentalmente.

Um modelo mais recente, proposto por Castela e Simões [51, 55], apresentou números que mais se aproximam dos resultados gravimétricos. Para avaliar este modelo proposto, é necessário fazer algumas considerações:

- O polímero é uma fase sólida, excluindo a existência de ar e umidade.
- A solução que permeia o filme polimérico é H₂O pura.
- O revestimento é uma mistura dos anteriores, formado por polímero, ar e solução.

Castela *et al.* ainda destacam que, para a dedução da equação abaixo, são feitas as seguintes suposições: os componentes do filme são insolúveis entre si; durante sua umidificação não ocorrem diferenças na espessura (*swelling*) com a espessura constante; a tinta é homogênea, sem partículas sólidas e insolúveis como as cargas aplicadas à resina

base; por último, o comportamento elétrico do revestimento pode ser considerado como um circuito em série de resistências e capacitores (RC), cada RC correspondendo a uma camada de filme, com certa fração de ar, polímero (resina alquídica neste caso) e água (H_2O Milli- Q). Feitas as considerações, Simões e Castela descrevem a permissividade da água em polímeros para definir a fração volumétrica de H_2O no revestimento ϕ .

$$\phi = (C_t - C_0)/C_{sol} \quad (15)$$

em que C_{sol} é a capacitância de uma camada de água com as mesmas dimensões do revestimento.

2.2.3 Revestimentos inteligentes

Os materiais capazes de adaptarem dinamicamente suas propriedades a um estímulo externo são chamados inteligentes. O conceito de revestimento inteligente refere-se a revestimentos capazes de sentir seu ambiente e iniciarem respostas adequadas a esse estímulo.

Os esforços em desenvolver materiais que possam prevenir falhas de forma autônoma e manter suas propriedades inalteradas a longo prazo têm sido prioridades no âmbito das tecnologias de revestimentos [56 – 57]. A estes esforços somam-se também as preocupações em relação à segurança ambiental, vida útil prolongada e de custos de reparo reduzidos [58]. Uma vez que o desenvolvimento de um revestimento orgânico que nunca falhe não parece ser viável, a ideia de ter revestimentos com habilidades de auto cicatrização é bastante promissora. O objetivo da auto cicatrização é recobrir áreas metálicas expostas por pequenos danos no revestimento, sem a necessidade de serem detectados ou corrigidos manualmente [59 – 60]. Isso será possível por mecanismos que possam ativar a liberação desses inibidores armazenados no revestimento, sob demanda, quando iniciada a corrosão de uma pequena área metálica exposta por algum tipo de dano ao revestimento [61].

São diversos os conceitos para mecanismos de liberação de inibidores, muitos testados experimentalmente, mas a grande maioria ainda em fase de desenvolvimento. Nesta lista, podem ser citados aqueles inibidores micro-encapsulados que podem se

romper, experimentando um ataque químico ou até mesmo por choque mecânico [62 – 67], liberando o agente anticorrosivo. Um exemplo de controle da solubilização do agente inibidor pode ser pela variação do pH na água permeada no revestimento, Xia *et al.* [63] estudaram a concentração de Cr^{6+} solubilizado durante a imersão de um revestimento de conversão com cromatos. Segundo os autores [63], a concentração de Cr^{6+} atingiria um valor de equilíbrio dependente, além das variáveis pH, força iônica e a razão entre a área da superfície do revestimento de conversão e o volume de água contida no filme.

Ainda, na mesma ideia, estudos mais recentes conduzidos por Falcón *et al.* [66] com sílicas mesoporosas como nanocontainers mostraram resultados promissores. Neste trabalho essas sílicas foram carregadas com o inibidor de corrosão dodecilamina e testadas como carga inteligente em resina alquídica aplicada sobre amostras de aço carbono. Os resultados dos experimentos revelaram maior liberação da substância inibidora em pHs baixos.

Outra possibilidade de armazenamento do agente inibidor da corrosão, que também se vale da ideia de encapsulamento, são os *nanocontainers* de conjunto de camadas *layer-by-layer (LbL)* [68 – 71]. O *LbL* é uma alternativa que permite o controle da lixiviação, sendo esta estimulada pela corrosão metálica. Nesse exemplo, a liberação inteligente de inibidor de corrosão é controlada pela permeabilidade do conjunto polieletrólito do *LbL* por causa de mudança do pH local, devido ao desenvolvimento de processos corrosivos.

Outra rota seria os pigmentos inibidores por troca de íons (*ions-exchange pigments*) representados pelos pigmentos trocadores de ânions, como o vanadato-hidrotalcita (*HT/V*) e os trocadores de cátions, como a cálcio-sílica (*Ca/Si*) [64, 72 – 75], mas o desempenho desses pigmentos trocadores de íons, segundo Chico *et al.* [76] ainda é discutível. Chico concluiu que os *HT/V* e *Ca/Si* não superam o desempenho dos cromatos, como o ZnCrO_4 . Em seus experimentos ficou claro que, durante experimentos de voltametria em solução de NaCl 0,5 M, as curvas de polarização obtidas para a solução contendo pigmento de ZnCrO_4 possui E_{corr} maior do que os pigmentos *HT/V* e *Ca/Si*.

Portanto, alguns revestimentos inteligentes possuem, em meio a sua matriz polimérica, inibidores de corrosão que podem agir após choque mecânico sobre o

revestimento ou propagação de micro trincas no filme orgânico e também por processos eletroquímicos. No entanto, tal conceito seria mais bem empregado àqueles revestimentos que são sensíveis à variação de pH. Neste trabalho, a liberação de inibidor ocorreria somente pela variação do pH na região afetada pela corrosão.

2.2.4 Mobilidade iônica em revestimentos poliméricos

Ao buscar referências sobre o assunto de difusão de H₂O em meio a redes poliméricas pode-se encontrar, sem dificuldades, alguns trabalhos já realizados no sentido de elucidar os mecanismos e inclusive para a quantificação da umidade absorvida, mas é importante lembrar também que o assunto pode ainda não estar esgotado, basta surgirem trabalhos com novas técnicas de análise que possam ser aplicados neste campo de pesquisa. Aqui neste trabalho, são supracitadas técnicas que são realizadas por meio de *EIS* [51, 52, 55]. Nestes também é citado a possibilidade de se verificar a fração volumétrica de H₂O absorvida pelo polímero, se for conhecida a dinâmica da capacitância do sistema.

Contudo, estudos sobre permeação de cloretos em meio a redes poliméricas umedecidas ainda são escassos. Podemos encontrar poucos exemplos de trabalhos, como o trabalho de M. Ferreira *et al.* [77], que estuda a mobilidade iônica através de filme PVC Plastisol imerso em soluções de NaCl, KCl e CsCl, todos na concentração de 0,5 M, por meio de técnicas de *EIS*, analisando a segunda constante de tempo que é observada em seus diagramas de *Bode* e as compara com circuitos equivalentes.

Nogueira *et al.* [78] também procuraram determinar a difusão de cloretos em filme orgânico umedecido, em célula com duas câmaras separadas por membrana que recebeu uma fina camada de revestimento polimérico, numa das câmaras contendo solução de NaCl 2.5 M, a outra câmara contendo H₂O destilada e deionizada, em volume menor. Neste experimento, investigaram dois tipos de revestimentos comerciais, um à base de água com a resina emulsionada e outro com resina solubilizada em solvente orgânico, sendo o objetivo do estudo determinar a permeabilidade de cloretos em revestimentos de aplicação em concreto armado.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Preparação das carepas em pó

Carepas provenientes de aços inoxidáveis AISI 304, AISI 316, AISI 420 e do aço carbono SAE 1045, obtidas por meio da decapagem mecânica de processos metalúrgicos de forjaria e trefilação foram processadas seguindo as etapas a seguir.

3.1.1. Moagem das carepas

As carepas de aços inoxidáveis foram fornecidas pela Gerdau Aços Finos Piratini e a carepa de aço carbono foi fornecida pela unidade Gerdau Siderúrgica Rio-grandense. No caso dos óxidos oriundos de aços inox, foram escolhidas carepas do processo de forjamento em detrimento às da laminação devido a um menor teor de contaminantes encontrados nestas. Já no caso da carepa de aço SAE 1045, foram coletadas diretamente abaixo do decapador mecânico, ligeiramente antes do processo de trefilação, o que garantiu a obtenção de carepas com baixo grau de impurezas.

As carepas de forjaria, como as fornecidas pela Gerdau AEP, foram desengraxadas e suas impurezas, retiradas. Primeiro, foi feita uma seleção visual, removendo-se manualmente sujeiras mais grosseiras. Após, as carepas foram lavadas com acetona PA, álcool etílico 99 % e água destilada, sequencialmente. As carepas foram desengraxadas em duplo banho de acetona, com agitação mecânica durante o enxágue por 5 minutos. Em seguida, foi realizado banho com álcool etílico, também agitado durante 5 minutos. A limpeza foi finalizada com um último enxágue em água destilada. Utilizou-se, para isto, pote plástico de polipropileno de 3,6 L, no qual foram depositados aproximadamente 500 g de carepa para 1 L de solvente por banho.

O excesso de água foi retirado das carepas que, em seguida, foram depositadas em uma forma de vidro. A secagem completa foi realizada em estufa a uma temperatura de 110 °C, na qual as carepas permaneceram durante 3 h.

Após o processo de limpeza, as carepas de aço AISI 304, 316 e 420 foram, primeiramente, moídas em moinho de bolas em bateladas de 300 g durante 15 min.

Depois de moídas, foram classificadas por tamanho de grão em peneiras de #400 ($\approx 37 \mu\text{m}$).

O moinho de bolas era composto por um cilindro de 170 mm de diâmetro e 250 mm de altura, sendo que a tampa possuía o mesmo diâmetro. Esse moinho continha aproximadamente 20 esferas com diâmetros entre 10 e 20 mm.

Após esta moagem, o pó obtido posteriormente ao peneiramento em tela de #400 foi submetido a outra moagem, agora em moinho excêntrico de disco. Esse moinho era composto por três peças, uma sendo um cilindro em aço endurecido com diâmetro externo de 130 mm e altura de 55 mm, diâmetro interno de 100 mm e uma das faces cega com espessura de parede de 15 mm, reproduzindo um rebaixo concêntrico em uma das faces, com profundidade de 40 mm. Em conjunto a este cilindro uma tampa, também em aço endurecido, com diâmetro semelhante à primeira peça e espessura de 15 mm, ambos montados formavam uma câmara onde era depositado o pó para a moagem. Junto ao pó para a moagem, também era acrescentado um disco em metal duro com diâmetro de aproximadamente 50 mm e espessura de 30 mm, responsável pela redução do tamanho de partículas do pó por meio de choques e fricções contra as paredes da câmara. Esse moinho de disco era montado em um equipamento apropriado para uma agitação excêntrica.

Os pós de carepas eram moídos no moinho excêntrico em bateladas de aproximadamente 100 g, eram agitados a uma frequência próxima de 10 Hz durante períodos de 10 s x 5 tempos, totalizando um período de 50 s de agitação. Foi dispensado o peneiramento após essa última moagem.

Durante o processo de preparação das carepas em pó, a segunda moagem em moinho excêntrico se mostrou mais eficiente para a redução do tamanho de partículas das carepas, segundo as análises de tamanho por difração dinâmica de luz que é apresentado na seção 4.1.

3.1.2. Limpeza das carepas moídas

O processamento da carepa envolveu, inicialmente, sua lavagem para remoção de

impurezas mais grosseiras naquelas carepas provenientes de aços inoxidáveis, nesses incluem contaminantes oleosos e sais solúveis.

Para a sua utilização posterior em tintas, as carepas devem ter um teor de cloretos muito baixa. Dessa forma, foi realizado um novo procedimento de limpeza após os processos de moagem para essas mesmas carepas AISI 304, AISI 316 e AISI 420.

Para a carepa de aço carbono, na sua preparação foi dispensado o processo de moagem para a preservação da morfologia original como coletada no processo de decapagem, então recebeu apenas este banho final para eliminação de sais solúveis. Os melhores resultados foram obtidos, conforme o esquema da **Fig. 3**.

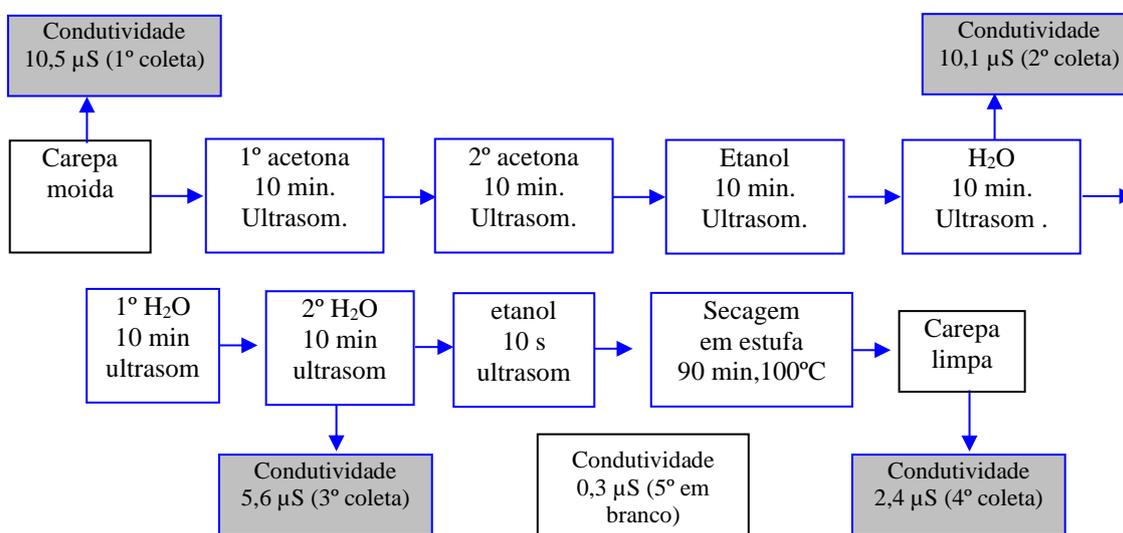


Fig. 3: Fluxograma para o segundo processo de limpeza

Antes do início desse novo procedimento de limpeza foi feita uma extração com água destilada e deionizada (1 g carepa / 50 mL H₂O) em ultrassom por 10 min e a condutividade medida com o condutivímetro portátil digital Ion, modelo COM-500. Obteve-se uma condutividade inicial de 10,5 µS para a extração da carepa após a limpeza anterior. Em novas lavagens de dupla imersão em acetona e etanol, agitadas por ultrassom durante 10 minutos, a condutividade reduziu-se a 10,1 µS e, após as lavagens em H₂O e secagem, esta condutividade caiu para 5,6 µS. A condutividade final após lavagem com álcool e secagem reduziu-se ainda mais para um valor de 2,4 µS, baixo suficiente para se considerar isenta de sais solúveis.

Os laudos analíticos para a presença de cloretos e as medições de condutividade realizados nos pós de carepas de aços inoxidáveis e carbono durante o processo de limpeza final atestam a ausência destes íons Cl⁻.

3.2. Calcinação das carepas

As carepas foram calcinadas com o objetivo de acelerar a difusão de cátions e ânions na substância sólida, no sentido de aumentar o percentual daquelas fases mais estáveis.

A calcinação das carepas dos aços AISI 304, 316, 420 e SAE 1045 foi realizada em pequenas porções à temperatura de 1.150 °C para cada tipo, durante um período de 120 minutos e para fins de análise das fases geradas. Estes pós de carepas foram acomodados em pequenos cadinhos de cerâmica de aproximadamente 10 mL e levados a um forno tubular sob atmosfera normal. Após o período de calcinação, as carepas foram resfriadas em temperatura ambiente sob mesma atmosfera. Em paralelo, foram realizadas análises de Termogravimétrica (*TGA*) e Diferencial Térmico (*DTA*) para observar a evolução das fases para os tipos de carepas citadas, verificando as perdas e ganhos de massa.

Para a caracterização das mudanças de fases ocorridas durante o processo de calcinação, foram utilizadas as técnicas de Difratomia de Raios-X (*DRX*) juntamente com a técnica de análise quantitativa por refinamento Rietveld e Micro Análise Elementar (*EDS*), de forma comparativa entre antes e após a calcinação.

Também foi observado a evolução das fases por ensaios paralelos pela técnica de análise Termogravimétrica (*TGA*) e análise de Diferencial Térmico (*DTA*) para os tipos de carepas citadas, verificando as perdas e ganhos de massa.

3.3. Parâmetros para Difratomia de Raios-x

Na *DRX*, as amostras também foram comparadas entre antes e depois da calcinação. As amostras calcinadas e não calcinadas dos pós de carepas de aços AISI 316, AISI 420 e SAE 1045 foram analisadas em equipamento da marca Phillips, modelo

X'Pert MDP (tubo de Raios-x com radiação Cu K α). A varredura foi realizada com um avanço de passo de 0,020° no intervalo de 2° a 72°, com tempo de contagem por passo de 1 segundo.

As análises quantitativas por difração são baseadas na medida da intensidade de um padrão de difração de uma determinada fase cristalina em uma mistura de fases, dependendo, então, da concentração da fase na solução sólida. A relação entre intensidade e concentração geralmente não é linear, porque a intensidade difratada depende significativamente do coeficiente de absorção da mistura e isso, em si, varia de acordo com a concentração [79]. Assim, explica-se a dificuldade de sobrepor curvas medidas no equipamento às curvas obtidas por cartas padrão comparativas das fases analisadas. As fases encontradas nos pós de carepas foram quantificadas pelo método Rietveld. Rietveld é um método de refinamento de dados de difratometria de raios-x, neste método se utiliza padrões de difração constituídos por reflexões (picos de difração) que se encontram em posições angulares 2θ . A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usadas para determinar a estrutura do material. O método matemático utilizado é o de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração e comparar com os perfis de picos medidos, então quantificar as fases em percentuais [80]. O software utilizado neste trabalho para o refinamento foi o PowderCell 2.4.

Foram usadas cartas padrões da *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)* e *AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database)* para a identificação dos óxidos neste trabalho [81, 82]. Os padrões utilizados foram:

- Padrão wustita (AMCSD 0018042)
- Padrão magnetita (AMCSD 0000945)
- Padrão hematita (ICSD 66756)
- Padrão nicromita (AMCSD 0012951)
- Padrão ferro reduzido (AMCSD 0018042)

3.4. Preparação das amostras e parâmetros para análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva

A análise por *EDS* (*Energy Dispersive Spectroscopy*) foi usada para complementar as análises realizadas por *DRX*. Com a ajuda do *EDS* pode-se confirmar a existência de Cr e Ni nas fases de óxidos de metais, já que a difratometria possui sensibilidade apenas para identificar os arranjos atômicos das fases, mas não a composição química. Quando analisados por *DRX*, alguns óxidos geram difratogramas muito semelhantes, como o caso dos espinélios Fe_3O_4 em comparação com $(\text{Fe, Ni})(\text{Cr, Fe, Mo})_2\text{O}_4$.

As análises de *EDS* e imagens foram geradas em um *MEV Zeiss EVO MA15* com alta definição de imagens, realizadas em colaboração com o laboratório francês *ICB* (Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne).

Nas análises de *MEV* e *EDS*, as amostras em pó foram acondicionadas em stubs sobre fita carbono adesiva e posteriormente recobertas por carbono pelo processo de evaporação, para melhorar a condução eletrônica nas superfícies das partículas de pó.

As análises de *EDS* sobre os pós de carepas foram realizadas com tempo de contagem de 50s, com 15kV.

3.5. Preparação das lixívias de carepa

Inicialmente, os ensaios de lixiviação foram realizados tanto naquelas carepas calcinadas como nas não calcinadas, com o objetivo de comparar quantitativamente a solubilização de íons metálicos na solução por meio de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (*FAAS*).

Foram feitos dois tipos de ensaios de lixiviação: o primeiro foi realizado com as carepas de aço AISI 304, 316 e 420 e foram lixiviadas em dois tipos de soluções tampão, uma de fosfato e ácido clorídrico com pH 2,2 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50 mMol + HCl 15,7 mMol + NaCl 84,3 mMol) e outra solução de fosfato e hidróxido de sódio com pH 7,0 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 mMol + NaOH 2,91 mMol + NaCl 0,1 Mol), ambos numa razão de

0,5 g carepa / 50 mL de solução, agitadas mecanicamente em mesa de agitação orbital da marca ISB modelo OXY-301, com frequência de 140 rpm, durante 384 h. As medições de solubilização de cátions metálicos por *FAAS* ocorreram nos períodos de 1 h, 4 h, 16 h, 25 h, 120 h, 144 h e 384 h. Foram preparadas amostras para cada coleta de análise, ou seja, sete amostras de carepa de aço AISI 304 em solução tampão pH 2,2 e outras sete amostras em solução tampão pH 7,0. Sendo assim, também para ambas as outras duas carepas de aços AISI 316 e AISI 420, totalizando 42 amostras. Os resultados para a dinâmica de solubilização para os metais Cr e Mo nas lixívia dos óxidos de AISI 304, 316 e 420 em pH 2,2 e pH 7,0 estão plotados como gráficos de concentração (mg.L^{-1}) vs. tempo de lixiviamento. Também foi medido o pH daquelas amostras com maior tempo de lixiviamento. Os resultados são apresentados na seção 4.5 em Resultados e Discussões.

3.6. Ensaio de permeação de cloretos

São poucas as referências encontradas para a determinação da permeabilidade no revestimento polimérico em relação ao íon cloreto. É de conhecimento que íons cloretos podem ser transportados através de um filme polimérico quando umedecido em água ou por um mecanismo de troca iônica, mas não é possível controlar o transporte de íons cloreto simplesmente controlando a permeabilidade da água líquida, portanto há a necessidade de medir essa permeabilidade.

Revestimentos de proteção possuem cargas que podem modificar essa permeabilidade e determinar um coeficiente, mas para isso depende-se de uma tarefa exaustiva. Existe uma gama gigante de produtos que podem compor uma determinada receita para a fabricação de uma tinta, como exemplo, óxidos micáceos que podem ser adicionados a uma tinta para melhorar as propriedades de barreira do revestimento. Apenas a variação do tamanho médio de partículas deste componente já seria suficiente para modificar a permeabilidade de cloretos em uma tinta. Esse é apenas um exemplo de variável entre centenas que podem contribuir no sentido de bloquear ou, como também, aumentar a mobilidade iônica dentro de um filme polimérico. Devido a isso, trabalhos já realizados neste sentido sugerem que o revestimento seja tratado como um material homogêneo para simplificar o tratamento dos dados [55, 77]. Por esses motivos, a obtenção de um coeficiente de transporte iônico para revestimentos de proteção ainda é questionável.

Para este trabalho, a permeação de H₂O e cloretos em filme alquídico com e sem carga, foram observados por técnicas de eletroquímica como espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) e análises diversas de voltametria, como escrito nos próximos subitens.

3.6.1. Preparação das amostras para ensaios de permeação de Cl⁻ e análises por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Foram preparadas amostras com o objetivo de quantificar a permeação de H₂O e, na sequência, a difusividade de cloreto através de filmes poliméricos alquídicos para revestimento metálico. Realizaram-se análises de *EIS* entre os ensaios de permeabilidade de H₂O e difusividade de Cl⁻ e, também, após o ensaio de difusividade.

Foi utilizado pequenas placas planas do metal prata (Ag) de alta pureza (99,99 %) em dimensões aproximadas de 1,5 cm x 1,5 cm e espessura regular de 0,1 cm. A cada placa de Ag foi unido um fio de cobre e o adesivo utilizado para uni-los foi cola prata. Os fios eram revestidos por esmalte e tinham a função de conectar as amostras ao terminal da fonte elétrica, necessária para os processos de preparação das mesmas e, posteriormente, poderem ser conectadas ao potenciostato para a realização dos experimentos.

Antes de aplicar o revestimento, as placas de Ag foram submetidas a uma limpeza eletrolítica, uma a uma. Cada placa de Ag foi imersa em solução de HCl 0,01 M contra um eletrodo de platina ligado ao pólo positivo de uma fonte elétrica de 0 – 20 V, com capacidade de 10 mA. A amostra de Ag foi conectada ao pólo negativo da mesma fonte, como eletrodo catódico para redução de H⁺. Foi aplicada uma densidade de corrente de 1 mA durante alguns segundos.

Após a limpeza, cada placa de Ag foi anodizada em solução NaCl 1 M com densidade de corrente de 1 mA.cm⁻², como realizado na preparação do eletrodo de referência de Ag|AgCl fabricado no laboratório.

Nesses experimentos, algumas amostras foram revestidas com resina alquídica natural (Base super intensa da PPG Renner RV1193 lote 2237991) e, também, outras

amostras revestidas com a mesma resina alquídica, mas com carga lamelar (carepas provenientes da decapagem mecânica da trefilação de aço carbono SAE 1045). Na **Fig. 4** é apresentada a morfologia da carga citada acima, com espessura variando entre 8,2 à 10 μm e com razão de aspecto de aproximadamente 0,01 [2]. Essas microplacas de óxidos foram usadas in-natura, com apenas cuidados de limpeza para remoção de sais solúveis.

A resina alquídica sem carga foi aplicada sobre as placas de Ag por aspersão. Para essa aplicação, a resina alquídica foi preparada com diluição de 25 % em massa com acetona P.A. Nas amostras preparadas com carga lamelar, utilizou-se apenas o composto resina/carga, com 40 % em massa de carga, para maior viscosidade e estabilidade da carga imersa na resina alquídica.

Ambos os revestimentos foram aspergidos a uma distância das amostras de aproximadamente 30 cm. A pressão de saída no fim de linha de ar foi regulada no manômetro com aproximadamente 2 kgf.cm^{-2} .

Os revestimentos aplicados por meio de aspersão sobre as placas de Ag anodizadas foram curados em ambiente climatizado a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e as amostras repousaram durante 72 horas. Após esse período de cura, as amostras foram mantidas em dessecador sob vácuo durante 24 h para, então, serem experimentadas por técnicas eletroquímicas.

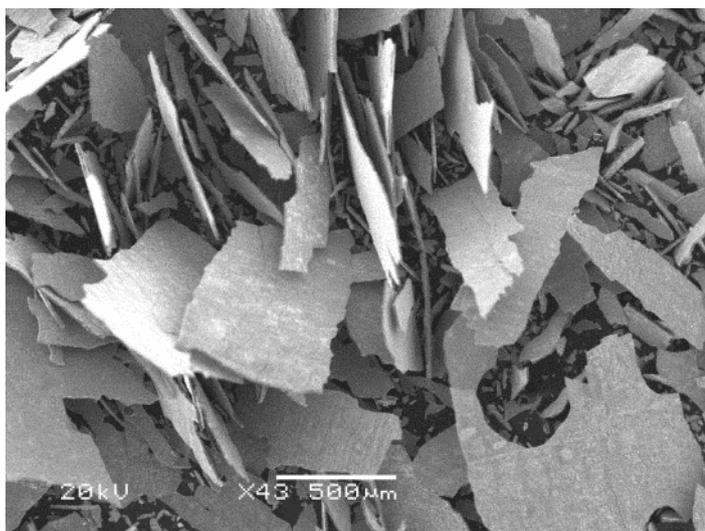


Fig. 4: Óxidos de aço SAE 1006 produzidos pela decapagem mecânica do fio máquina previamente à trefilação.

As espessuras dos revestimentos foram medidas por técnica própria, desenvolvida no laboratório Eletrocorr (Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão). As medições foram realizadas por meio do colar graduado no manípulo do microscópio ótico (MO). A diferença, em μm , entre o foco sobre a superfície metálica, realizada por observação através do filme translúcido aplicado sobre a placa de prata e a superfície externa deste mesmo filme, é quantificada no colar graduado em escala micrométrica. O resultado dessa diferença fornece uma medida que não representa a realidade da espessura do filme, devido à refração da luz dentro desse filme polimérico translúcido. A dimensão real x é dada pela seguinte equação:

$$y = x.0,73 - 13,3 \quad (16)$$

Em que o y é a dimensão medida em μm usando a distância focal entre a superfície do metal e a superfície externa do filme. Essa equação de reta foi criada pela extrapolação da reta, que segue uma sequência de pontos sobre coordenadas cartesianas. Esses pontos foram obtidos por diversas medidas experimentais, realizadas por meio da focalização de imagem sobre o mesmo tipo de filme, mas com espessuras variadas e referenciadas pelo foco inicial sobre a superfície do mesmo substrato com a ausência do filme polimérico. No caso em que se meça um filme já permeado pela água, ou até mesmo úmido, o coeficiente angular da reta mudará e com isso, se terá uma nova equação, que é apresentada abaixo, deve ser usada.

$$y' = x.0,611 + 0,03 \quad (17)$$

Em que y' é a dimensão medida com a distância focal entre a superfície do metal e a superfície externa do filme úmido.

Esse esforço tornou conhecidas as equações apresentadas acima, permitindo a correção do erro de medição causado pela refração de luz na resina alquídica quando realizado o foco na interface atmosfera/polímero e polímero/metal. As medidas obtidas são apresentadas na **tabela 3**:

Tabela 3: Medições de espessuras para as amostras, em primeiro momento secas e após úmidas.

amostra	seco	Após 72 h de imersão em H₂O
Amostra sem carga (1)	26 µm	10 µm
Amostra sem carga (2)	28 µm	11 µm
Amostra sem carga (3)	29 µm	(não medido) (com 48 h de imersão em H ₂ O)
Amostra c/carga (1)	58 µm	63 µm (apenas impedância)
Amostra c/carga (2)	58 µm	63 µm (amostra inutilizada)
Amostra c/carga (3)	45 µm	63 µm
Amostra c/carga (4)	48 µm	63 µm

3.6.2. Procedimentos para os experimentos de permeação de cloreto

Foi monitorada a permeação de cloretos nas amostras citadas anteriormente e os resultados são apresentados para a resina com e sem carga lamelar. As cargas adicionadas foram carepas da trefilação de um aço carbono SAE 1045 a uma tinta alquídica. Os revestimentos foram aplicados sobre placas de Ag (99,99 %) anodizadas em solução de NaCl 1 M para o crescimento superficial de camada AgCl.

A célula eletroquímica utilizada em ambas as imersões foi um recipiente construído com chapa de acrílico na espessura de 6mm. A geometria da célula possui base quadrada com dimensões laterais de aproximadamente 5cm e altura de 3,6 cm, com volume líquido de aproximadamente 62 mL. Esse pequeno recipiente possui um furo com diâmetro de 0,6 cm em uma das quatro laterais que possibilitou a interface revestimento/água ou revestimento/solução quando a amostra é montada a ele. Por meio de um dispositivo de mola comprimida que era montado concentricamente ao furo, a amostra era pressionada contra um vedante que estava posicionado na superfície externa da parede do recipiente, cobrindo o furo de 0,6 cm. O vedante utilizado para evitar fuga de água/eletrólito foi uma vedação tipo “O” ring alojado em cavidade concêntrica ao furo na parte externa do recipiente e, como supracitado, fica comprimido entre a amostra e a parede do recipiente. Como exemplificado na **Fig. 5**, com a célula eletroquímica utilizada.

Esta célula eletroquímica foi montada dentro de uma gaiola de Faraday, com um eletrodo de referência de Ag|AgCl 1 M fabricado no próprio laboratório, com o fio de Ag (99,99 %) expondo uma de suas pontas ao eletrólito e o restante guardado por tubo de vidro borossilicato. No interior desse vidro, havia uma união entre a Ag e outro fio de Cu. Havia um capacitor de $10\mu F$ ligado em série a este eletrodo de referência. O terminal desse eletrodo foi conectado paralelamente ao terminal do contra eletrodo. A amostra era conectada por meio de cabo ao terminal do eletrodo de trabalho de um potenciostato *AutoLab* modelo *PGSTAT 128N*, controlado pelo software *NOVA versão 2.1.4*.

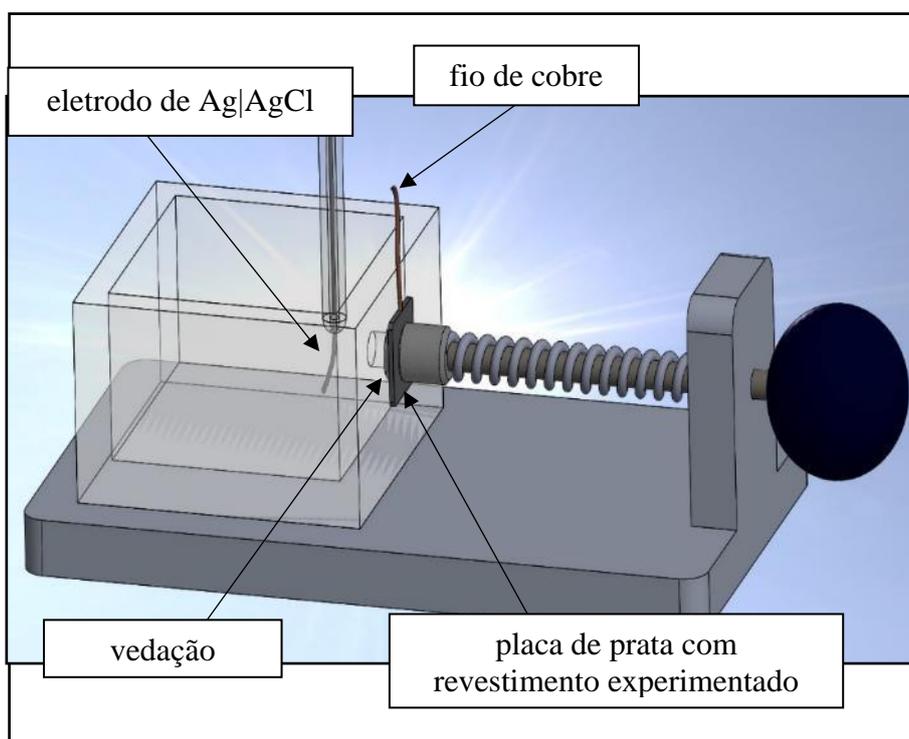


Fig. 5: Célula eletroquímica para as análises de capacitância, cronopotenciometria e *EIS*.

Anterior à imersão em solução salina, foi medida a capacitância C em uma frequência única de 10 kHz *versus* o tempo durante a imersão de 72 h em água pura, observando-se o aumento de C devido à permeação de H_2O . A frequência de 10 kHz foi escolhida por apresentar melhor resposta para a presença de H_2O . Os experimentos de imersão foram realizados em sala climatizada a 25 °C e os dados foram tratados como descrito na seção 2.2.2 e 4.6.1 [52 – 54].

As medidas de impedância em solução NaCl 1 M foram realizadas no potencial de corrosão (*OCP*) com amplitude de sinal de 10 mV e faixa de frequência de 3×10^{-3} a

10^6 Hz, com 10 pontos de medições por década. Estas medições também foram realizadas em sala climatizada a 25 °C.

3.7. Preparação das amostras para as análises de voltametria com extrato lixiviado

Para as análises de voltametria foram usadas chapas de aço SAE 1006LF com espessura de 1 mm. A composição química do material das amostras é apresentada na **tabela 4**. Essas amostras foram preparadas com dimensões de aproximadamente 1 cm x 1 cm e foi polido apenas um dos lados de cada amostra que recebeu acabamento espelhado, realizado com abrasivo de granulometria de 0,5 μ m. O outro lado das amostras foi revestido com resina epóxi e o fio de cobre, usado para a conexão entre a amostra de aço e o terminal do potenciostato, foi guarnecido da solução por um tubo de vidro borossilicato de 6 mm, como mostrado na **Fig. 6**.

Tabela 4: Composição química para o aço SAE 1006LF.

Placa	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Sn	Al	N	Nb	Ti	B	C eq
SAE 1006LF	0,043	0,319	0,013	0,012	0,006	0,005	0,005	0,011	0,001	0,055	0,002	0,002	0,001	0,0001	0,099

A célula eletroquímica (**Fig. 7**) usada para as voltametrias foi montada com um pequeno cilindro de vidro borossilicato com capacidade volumétrica de aproximadamente 60 mL, completamente vedada com tampas de teflon que garantiram a hermeticidade em pressões próximas de 1 atm. A célula era composta por um contra eletrodo de Ag e uma ponte salina entre o lugim da célula eletroquímica e a garrafa com o eletrodo de referência de calomelano em solução de KCl saturado.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados de forma comparativa entre as lixívia de carepa dos aços AISI 304 e 316 calcinados e não calcinados realizados com solução tampão de fosfato e ácido clorídrico com pH 2,2 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50 mMol + HCl 15,7 mMol + NaCl 84,3 mMol), contra a própria solução tampão isenta de lixiviamento. As lixívia com pouca solubilização de metais, como aquelas em solução tampão de fosfato e hidróxido de sódio com pH 7,0 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 mMol + NaOH

2,91 mMol + NaCl 0,1 Mol) e também as carepas de aço AISI 420 calcinadas e não calcinadas não foram utilizadas neste experimento.

A célula foi desareada com gás nitrogênio durante 30min. Na **Fig. 7** mostramos esquematicamente a célula eletroquímica utilizada.

Após o período de desaeração da célula, foi realizado um procedimento de cronopotenciometria com um período de 600 s para a verificação do potencial de circuito aberto (*OCP*). Na sequência, foi iniciado o procedimento de ciclovoltametria com velocidade de $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dentro de uma janela de potencial de 250 mV, partindo do *OCP* e, inicialmente, para o sentido catódico até 200 mV e invertendo o sentido até 50 mV acima da *OCP* ou até potenciais em que se alcançava corrente de 1 mA, então retornando ao potencial de corrosão medido inicialmente.

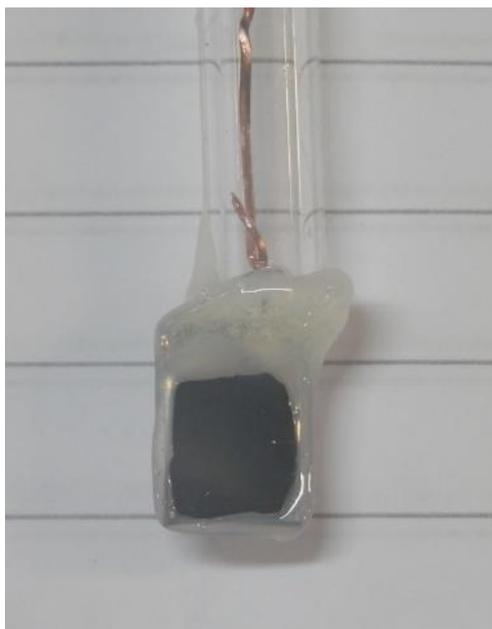


Fig. 6: Exemplo de amostra produzida com aço SAE 1006 para os ensaios de voltametria em soluções lixiviadas nos pós de carepa AISI 304, 316 e 420.

3.8. Preparação das amostras para as análises eletroquímicas pontuais por microcélula.

As amostras para os experimentos de micro análise eletroquímica foram preparadas no laboratório Eletrocorr na UFRGS, em Porto Alegre. No preparo, foi usado aço SAE 1006 e, antes de serem embutidas em resina epóxi, receberam um cabo elétrico

para contato com o potenciostato que foi unido por solda capacitiva (**Fig. 8**). Essas amostras foram embutidas em resina epóxi e então polidas até a lixa 2000 e depois revestidas com o revestimento experimental. O revestimento experimental era composto por resina de base alquídica chamada de base super intenso e foi fornecido pela PPG Renner. Essa resina recebeu a adição daqueles pós de carepa de aços inoxidáveis AISI 304, 316 e 420 tratados neste trabalho e que estão descritas na seção 3.1.1 em diante.

A mistura e dispersão das cargas na resina alquídica foram realizadas por agitação mecânica simples, com bastão de vidro, durante alguns segundos.

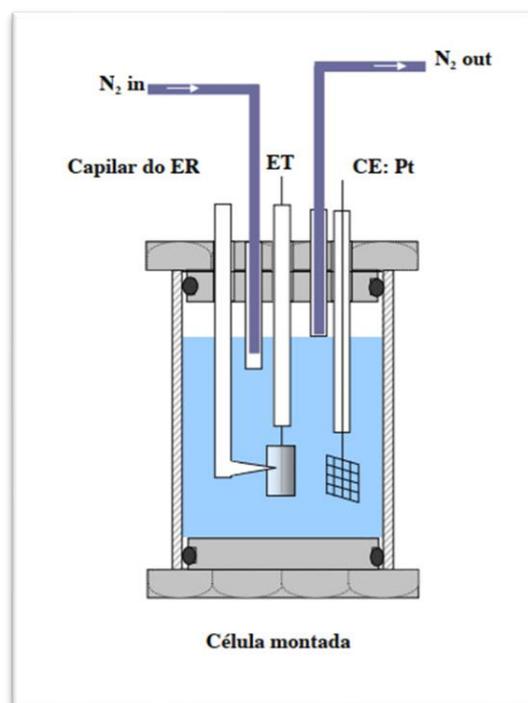


Fig. 7: Célula eletroquímica utilizada para as medições de voltametria em soluções lixiviadas de óxidos.

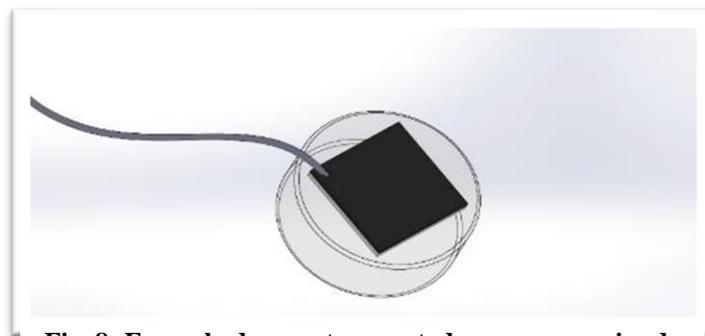


Fig. 8: Exemplo de amostra montada para os ensaios de microcélula.

Os três tipos de revestimento, agora descritos como: alquídica 20 % AISI 304; alquídica 20 % AISI 316; alquídica 20 % AISI 420, foram aplicados por aspersão nas amostras de aço SAE 1006 embutidas em resina epóxi, a uma distância das amostras de aproximadamente 30 cm. A pressão de saída no fim de linha de ar foi regulada no manômetro com aproximadamente 2 kgf.cm^{-2} .

Os revestimentos aplicados por meio de aspersão sobre as amostras embutidas foram curados em ambiente climatizado a temperatura de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, repousando durante 72 horas. Após esse período de cura, as amostras foram mantidas em dessecador sob vácuo durante poucos dias até serem armazenadas cuidadosamente em estojos plásticos para seguirem viagem e serem experimentadas por técnica de micro-análise eletroquímica no Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB, França.

A microcélula eletroquímica utilizada era construída em policarbonato e seu desenho contava com uma câmara onde era guardado o eletrólito e, imerso neste, se encontravam um mini-eletrodo de referência de Ag|AgCl e também um fio de platina como contra-eletrodo. O componente que era responsável por conter o eletrólito na câmara, a tampa, possuía um furo concêntrico ao seu perímetro circular. Nele, era cruzado um microcapilar com a função de conduzir o eletrólito até o contato com a superfície metálica da amostra. A **Fig. 9** são imagens representativas da microcélula. A microcélula era montada numa das posições para objetivas de um microscópio metalúrgico da marca Olympus, que estava acomodado sobre uma mesa de absorção de vibrações, no interior de uma gaiola de Faraday. O potenciostato utilizado foi um *AutoLab* modelo *PGSTAT 128N*, controlado pelo software com a interface *GPES*.

Conforme Dick e Vignal [83, 84], a técnica de micro-análise eletroquímica por microcélula permite fazer análises pontuais sobre micro-áreas. Foram criados micro defeitos pontuais nos revestimentos com carga que guardavam a superfície polida das amostras SAE 1006, de forma a expor uma micro-área da superfície metálica. Esses defeitos foram realizados com auxílio de agulhas subcutâneas com diâmetro aproximado de 0,04 cm. Foram feitos doze micros defeitos em cada amostra: três para análises iniciais, três para análises pós período de exposição de 20 h em solução NaCl 0,01 M, outros três defeitos para análises com período de 48 h de exposição em mesma solução e os últimos três furos para 67 h de exposição. A exposição desses micros defeitos à solução NaCl

0,01 M durante os períodos relatados acima só foram possíveis por meio de deposição de pequeníssimas gotas de solução salina sobre os defeitos. Essas gotas foram depositadas com a ajuda de uma seringa médica e agulha subcutânea. Para que essas gotas permanecessem sobre os defeitos sem volatilizarem, as amostras eram guardadas em dessecador fechado e com atmosfera ultra úmida, que era garantida pela deposição de H₂O destilada ao fundo do mesmo. Sobre o nível de H₂O, havia uma plataforma telada que mantinha as amostras afastadas da água. Antes de realizar as medições de voltametria, as amostras eram lavadas com H₂O destilado e enxugadas com papel toalha.

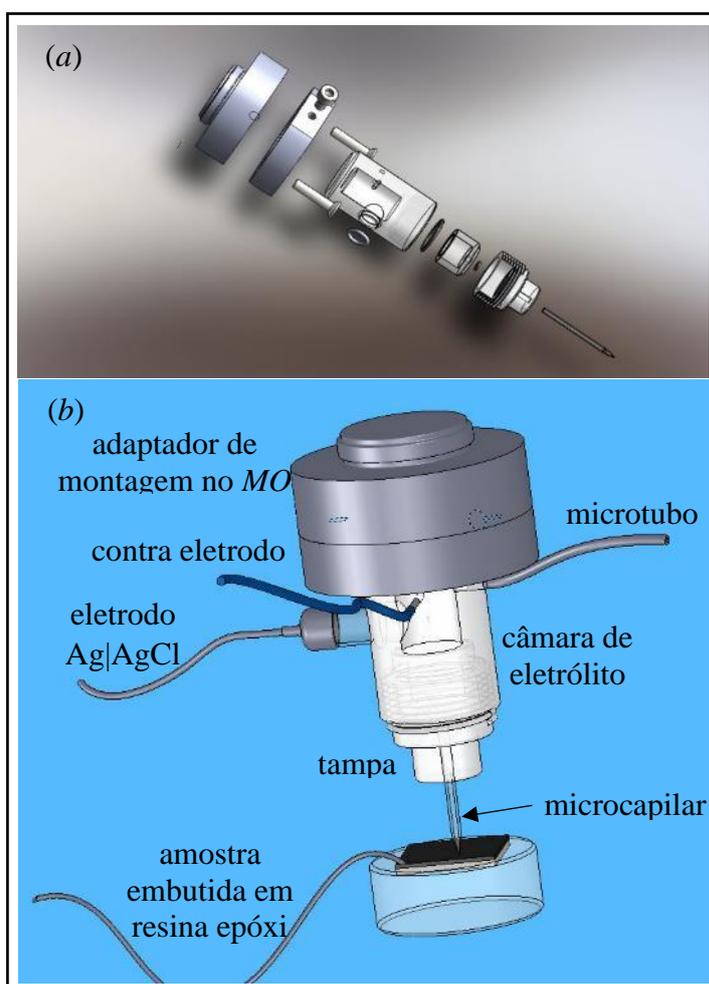


Fig. 9: Imagens representativas da microcélula: (a) detalhamento da montagem; (b) representação da microcélula em procedimento de medição, com o microcapilar em contato com a amostra.

Os defeitos foram observados por *MO* e seus diâmetros mensurados. As análises de imagens foram realizadas com a ajuda do software *ImageJ*. Na **Fig. 10** é mostrada a técnica utilizada para medir o diâmetro do furo e quantificar a área metálica exposta. O diâmetro de ponta do microcapilar para a promoção de contato do eletrólito com a

superfície da amostra durante as análises eletroquímicas precisava ser ligeiramente maior do que o diâmetro do defeito criado pela manipulação da agulha sobre o revestimento. Então, para isso, se produziu um microcapilar com diâmetro de furo de 280 μm , como apresentado na **Fig. 11**.

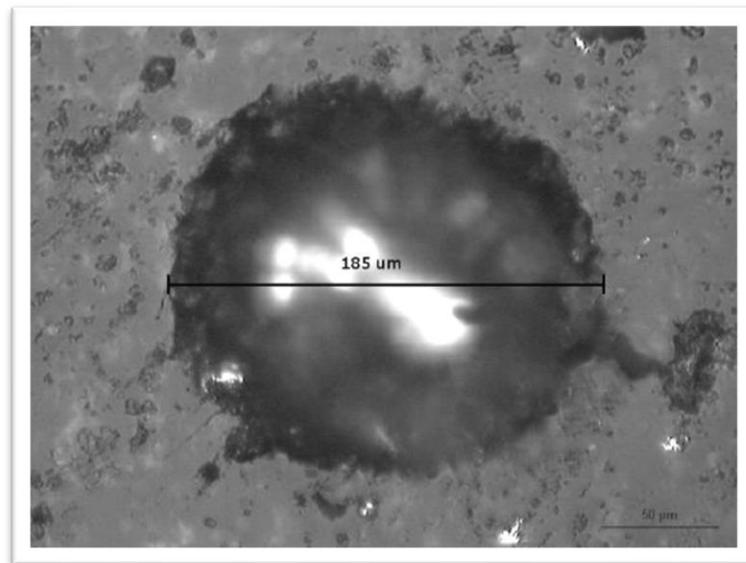


Fig. 10: Defeito criado no revestimento expondo o metal para os ensaios de micro-análise eletroquímica.

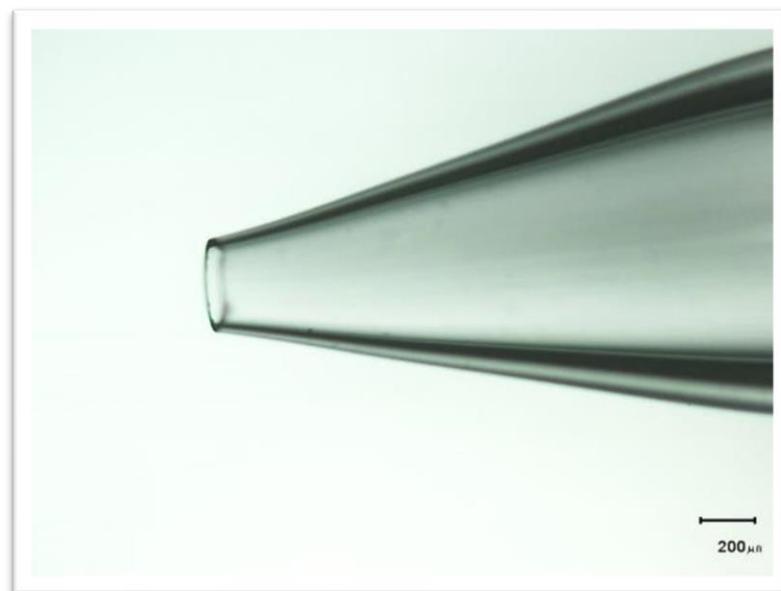


Fig. 11: Microcapilar fabricado com diâmetro interno de 250 μm .

Os procedimentos de voltametria foram realizados numa janela com potencial de -0,515 mV à 0,600 mV, com velocidade de 0,1 mV.s⁻¹ avançando no sentido anódico. Os gráficos foram plotados com a densidade de corrente i em função do potencial E . Para os cálculos de i , foi considerado o diâmetro do defeito criado no revestimento (**Fig. 10**). Os valores para a densidade de corrente estão apresentados em A.cm⁻² e o potencial em relação ao hidrogênio (*SHE*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análises termogravimétrica e diferencial térmico

Os gráficos, tanto para AISI 304 como para AISI 316 (**Figs. 12(a)** e **(b)**), apresentam curvas semelhantes de *TGA* e *DTA*. Na temperatura (*DTA*), é observada uma pequena queda numa faixa em torno de 380 °C, isso ocorre em ambas as curvas e possivelmente indica a perda endotérmica de água de cristalização. Também, na mesma faixa de temperatura, ambas as curvas para a variação de massa apresentam uma pequena inclinação positiva, mostrando ligeiro aumento nos valores de massa. Essa pequena inclinação positiva na faixa de temperatura de 380° °C se apresenta pouco perceptível porque ocorrem, em paralelo, outras reações químicas podendo ser reações exotérmicas, ao contrário daquelas endotérmicas para a perda de água de cristalização e perda de massa. Na reação exotérmica está ocorrendo a liberação de calor devido às reações de oxidação dos elementos metálicos existentes no óxido para a forma de maior oxidação, como Fe²⁺ para Fe³⁺. Assim, a não estequiometria da fase Fe_{1-x}O metaestável à temperatura ambiente seria o maior responsável pelo aumento da massa nas carepas calcinadas pela incorporação de O:



Esta fase de óxido de Fe não estequiométrico, Fe_{1-x}O, se encontra com aproximadamente 23 % de oxigênio em massa, contra 30 % de oxigênio na fase Fe₂O₃. Durante a calcinação, esses óxidos Fe_{1-x}O estariam se transformando em sequência a Fe₃O₄ e depois, Fe₂O₃, aumentando a massa pela absorção de oxigênio.

Acima da temperatura de perda da água de cristalização, as amostras AISI 304, 316 e 420, de forma geral, experimentam aumento de massa mais veloz. O início desta maior taxa ocorre na temperatura de 450° e é identificada no gráfico *m (%) vs. T (°C)* como uma quebra da reta, passando a ter uma inclinação mais positiva e acentuada até temperatura de 850° C. Neste intervalo, as reações exotérmicas passam a governar as mudanças de massa, com as curvas de *DTA* apresentando sutil inclinação positiva e,

portanto, o aumento de massa acaba sendo expressivo pelo consumo de oxigênio pela difusão deste elemento na solução sólida cristalina, até alcançar temperaturas acima de 850°C, e voltam a acontecer reações endotérmicas significativas e, além de 900°C, esse tipo de reação passa a governar a inclinação da curva da variação de massa. Segundo Kofstad [85], pode haver, sob condições normais de oxidação à alta temperatura, volatilização de óxido de cromo CrO₃. Isso ocorre pela oxidação de Cr₂O₃.

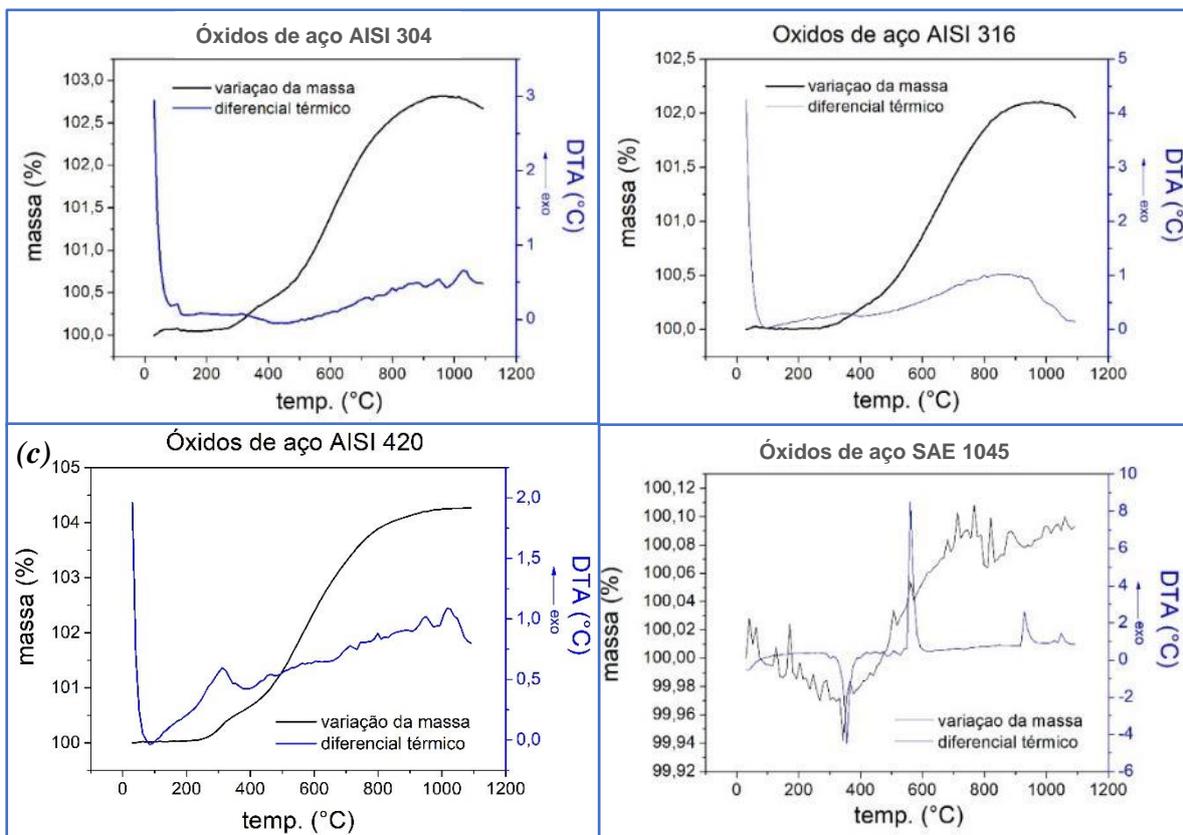


Fig. 12: Análises de TGA e DTA para as carepas estudadas.

É possível também a volatilização do óxido MoO₃ na carepa produzida pelo aço AISI 316, o que pode acontecer mesmo a temperaturas moderadas [86]. A queda mais acentuada de massa da carepa do aço AISI 316 em temperatura de 950° C indica que essa perda nesta temperatura está principalmente associada à volatilização de MoO₃, assim como também o óxido CrO₃, promovendo a flexão da curva para uma inclinação negativa.

Já nas análises para os óxidos formados pelo aço AISI 420 (**Fig. 12 (c)**) as curvas de *TGA* e *DTA* se mostram também semelhantes àquelas supracitadas, com ligeira diferença na curva *DTA* que apresenta reações exotérmicas já no início do aquecimento durante a análise, podendo indicar reações de oxidação mesmo a baixas temperaturas e sugerindo que este aço, durante seu processo metalúrgico de conformação, possa produzir óxidos iniciais de menor estabilidade termodinâmica, além de serem de maior quantidade. As mudanças de fases são confirmadas pelas análises de *DRX* realizadas nos óxidos antes e após a calcinação. Se analisadas separadamente dos outros óxidos possíveis nestas carepas, as mudanças de fases dos óxidos de ferro explicam o maior aumento da massa para o pó de carepa do aço AISI 420 depois de calcinado. O aço AISI 420 possui menor quantidade de elementos de liga, com aproximadamente 16 %, contra 38 % e 36 % em elementos de liga nos aços AISI 316 e AISI 304, respectivamente. É possível que o aço AISI 420 produza carepa com maior concentração de óxido $Fe_{1-x}O$ do que os aços AISI 316 e AISI 304, como sugerido nos difratogramas dos pós não-calcinados.

Já nas análises de *TGA* e *DTA* para as carepas de aço SAE 1045 (**Fig. 12 (d)**), de forma global, houve pouca variação na massa. Além daquela perda de H_2O de cristalização, também pode ter ocorrido a degradação de impurezas, como a queima de óleos e outras impurezas que volatilizaram simultaneamente à absorção de oxigênio necessária para as mudanças de fases dos óxidos de Fe. Essa interpretação poderia também explicar os ruídos que estão na curva *TGA* até 400° C. Se havia impurezas a serem volatilizadas na carepa, isso ocorreu durante a corrida da análise até a temperatura de 400 °C. O gráfico massa vs. temperatura para a carepa de aço SAE 1045 mostrou que a volatilização de substâncias de impureza e também de água cristalizada governaram a curva para este gráfico. Depois da marca de 400 °C de temperatura, há um sutil aumento na massa de 0,1 % para uma estabilização em temperaturas mais altas, como é mostrado na curva da **Fig. 12 (d)**. Na curva de análise térmico diferencial, está claro que há um consumo grande de calor, revelando que uma significativa quantidade de massa de água cristalizada volatilizou e, ainda na mesma curva, em aproximadamente 585° C, um pico exotérmico bastante agudo, possivelmente causado pela oxidação do Fe (II) para Fe (III).

É importante ressaltar também que esta carepa é proveniente de fio máquina e após o seu processamento na laminação siderúrgica, poderá aguardar longo período exposto a intempéries até que seja processado novamente na trefilação. Já no processo de

trefilação, o fio máquina ainda passará pela decapagem mecânica, ou seja, por roletes que dobrarão o fio máquina em diversas direções para que destaque a carepa da superfície do fio e este dispositivo é constantemente lubrificado, podendo contaminar a carepa com óleo.

4.2. Difratometria de raios-x e refinamento Rietveld

Na **Fig. 13** são apresentados difratogramas realizados antes e depois da calcinação a 1.150 °C para o pó de carepa de aço AISI 420. Como os espinélios cúbicos podem ter composição variável, com pouquíssima diferença nos parâmetros de rede para variações na composição, apenas a porcentagem do espinélio genérico (Me_3O_4) pode ser determinada pelo método empregado. O mesmo acontece com os óxidos do tipo Me_2O_3 . Os difratogramas a seguir identificam os índices de planos cristalográficos em picos de maior difração para cada fase verificada. Na **tabela 5** está apresentado os valores (%) para a composição química por norma dos aços AISI 304, 316 e 420 que originaram os óxidos contidos nas carepas examinadas por pelas técnicas de raios-x e EDS.

Tabela 5: Composição química dos aços, valores em porcentagem de massa (%)

Aço AISI	C	Cr	Mo	Ni	Mn (máx.)	Si (máx.)
304	0,08 (máx.)	18,0-20,0		8,0-10,0	2,0	0,75
316	0,08 (máx.)	16,0-18,0	2,0-3,0	10,0-14,0	2,0	0,75
420	0,15 (min.)	12,0-14,0			1,0	1,0

O difratograma, **Fig. 13 (a)**, para o pó de carepa do aço AISI 420 não calcinado apresenta uma mistura de fases de óxidos: a wustita (FeO) com concentração de 13,3 %, espinélio $(\text{Fe,Cr})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ com 67,3 % e também o óxido $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, nas concentrações de 19,4 % em volume.

O difratograma, **Fig. 13 (b)**, confirma a conversão das fases menos oxidadas para $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, sugerida pela análise de *TGA* para o ganho de massa durante o aquecimento em atmosfera normal.

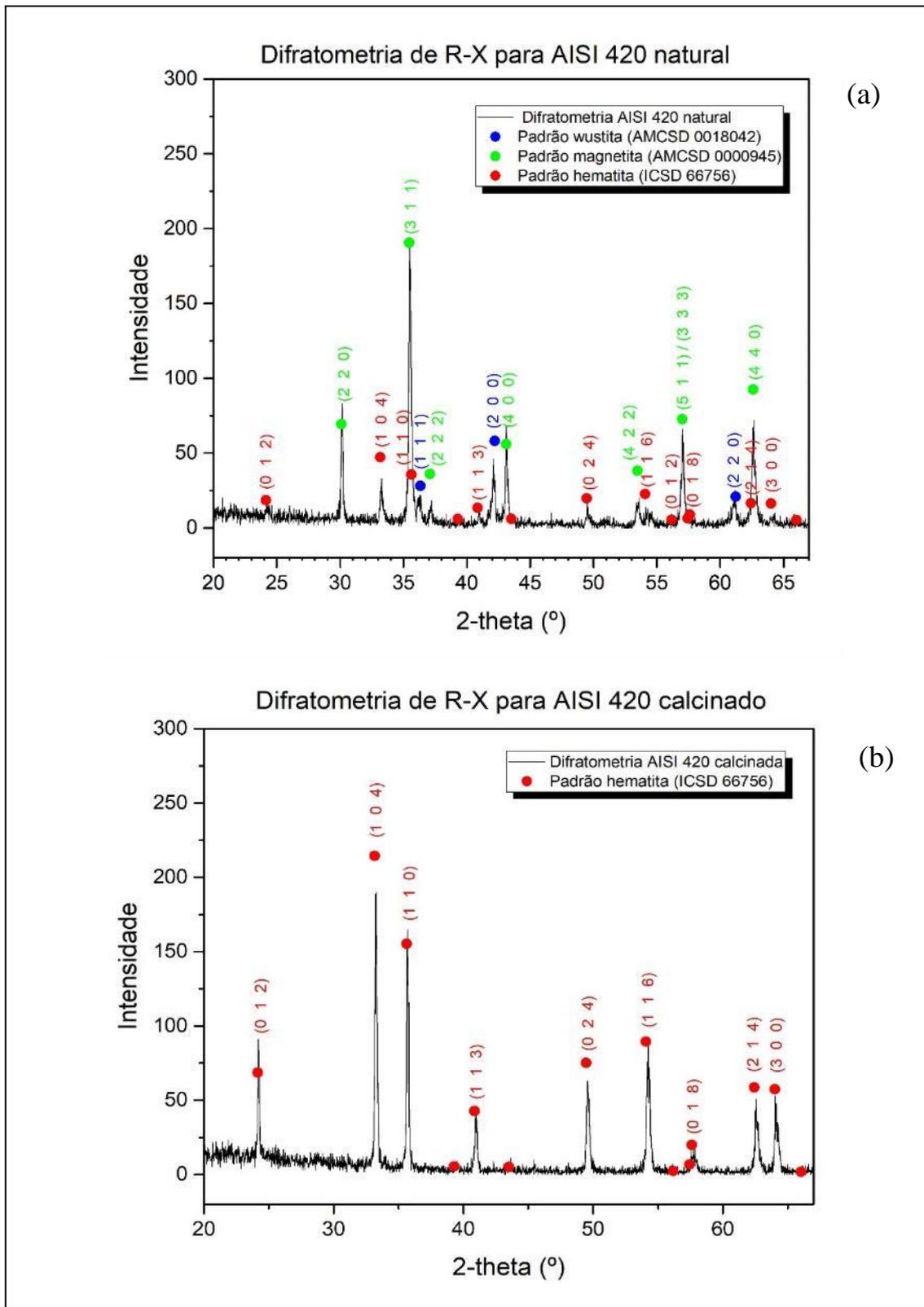
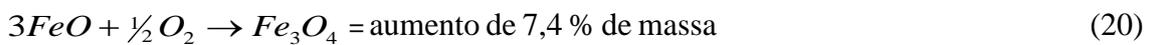


Fig. 13: Difratogramas realizados antes (a) e depois (b) da calcinação do pó de carepa do aço AISI 420. Na carepa não calcinada verifica-se três fases de óxidos – $Me^{\prime}Me_2O_4$, $Me_{1-x}O$ e Me_2O_3 –, depois oxidação para um único óxido – Me_2O_3 .

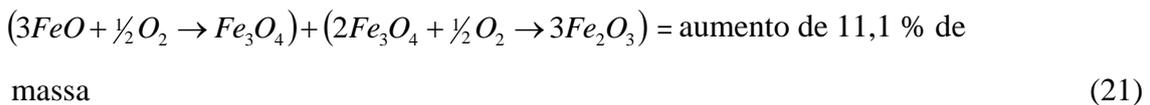
No difratograma do pó de carepa AISI 316 não calcinado, **Fig. 14 (a)**, são apresentadas duas fases de óxidos, $(\text{Fe, Ni})(\text{Cr, Fe, Mo})_2\text{O}_4$ e $(\text{Fe, Cr, Mo})_2\text{O}_3$ e também uma fase metálica reduzida de Fe.

Na carepa de aço AISI 316 não calcinada não é identificada a fase Fe_{1-x}O . Este é o pó de carepa de aço inoxidável que apresentou menor aumento na massa durante a calcinação. Como já visto, a transformação da wustita para hematita é a maior responsável pelo aumento de masa durante a oxidação. Isso é representado a seguir:

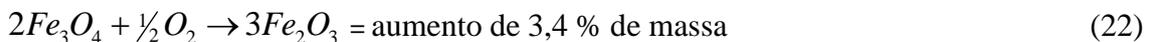
wustita para magnetita:



wustita para hematita:



magnetita para hematita:



A ausência da fase Fe_{1-x}O nos óxidos da carepa AISI 316 justifica o menor aumento da massa, em relação à carepa de aço AISI 420.

Diferente da carepa de aço AISI 420, a carepa AISI 316 não apresenta a fase FeO antes da calcinação. Tal resultado está em acordo com o encontrado por Wang Xu *et al.* [87] quando caracterizaram carepas de aço AISI 316L produzidas a 1.000 °C. Os resultados, obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e DRX, não apontaram a presença de Fe elementar nos óxidos, excluindo assim a presença dessa forma oxidada de Fe [87].

Além da ausência da fase wustita, os difratogramas dessa carepa não apresentam uma conversão total na calcinação dos óxidos existentes para óxido do tipo Me_2O_3 , como o ocorrido na carepa de AISI 420, o que também contribui para um menor aumento da massa. Para a carepa de aço AISI 316, apenas uma parcela do espinélio $(\text{Fe, Ni})(\text{Cr, Fe,$

Mo)₂O₄ foi oxidada à Me₂O₃. A concentração do espinélio (Fe, Ni)(Cr, Fe, Mo)₂O₄ antes da calcinação era de 57,4 %, do óxido Me₂O₃ era de 41,0 %, e do ferro reduzido, 1,6 %.

Após calcinação à temperatura de 1.150 °C, obteve-se a oxidação do 1,6 % de ferro e apenas uma oxidação parcial da fase menos oxidada (Fe, Ni)(Cr, Fe, Mo)₂O₄. As concentrações das fases de óxidos mudaram para 22,2 % e 77,8 % de (Fe, Ni)(Cr, Fe, Mo)₂O₄ e (Cr, Fe)₂O₃, respectivamente, representando um aumento teórico de massa aproximado de 1,9 % durante aquecimento até 900 °C, presumindo-se que aquele 1,6 % de ferro reduzido tenha se oxidado a Fe₂O₃. O resultado experimental (**Fig. 12 (b)**) para o aumento da massa da carepa de aço AISI 316 é semelhante ao calculado.

A variação percentual da massa total da transformação de Fe metálico em outra fase de óxido de Fe, como Fe metálico para FeO e desta para Fe₃O₄, até Fe₂O₃, pode ser calculada como segue:

$$M_{trans} = \left(\frac{m \cdot p}{100} \right) \cdot \kappa \quad (23)$$

Em que *m* é a massa de carepa, *p* o percentual da fase quantificada pelo refinamento Rietveld usando o difratograma e *κ* é o coeficiente para o aumento da massa, que é distinto para cada transformação do Fe. Esses coeficientes podem ser conferidos na **tabela 6**.

Tabela 6: Coeficientes de aumento de massa para a transformação do Fe a óxido e entre fases de óxidos de Fe

Transformações	Coeficiente de aumento de massa (<i>κ</i>)
Fe _{metal} → FeO	1,28
FeO → Fe ₃ O ₄	1,07
Fe ₃ O ₄ → Fe ₂ O ₃	1,03
Fe _{metal} → Fe ₂ O ₃	1,41
FeO → Fe ₂ O ₃	1,10

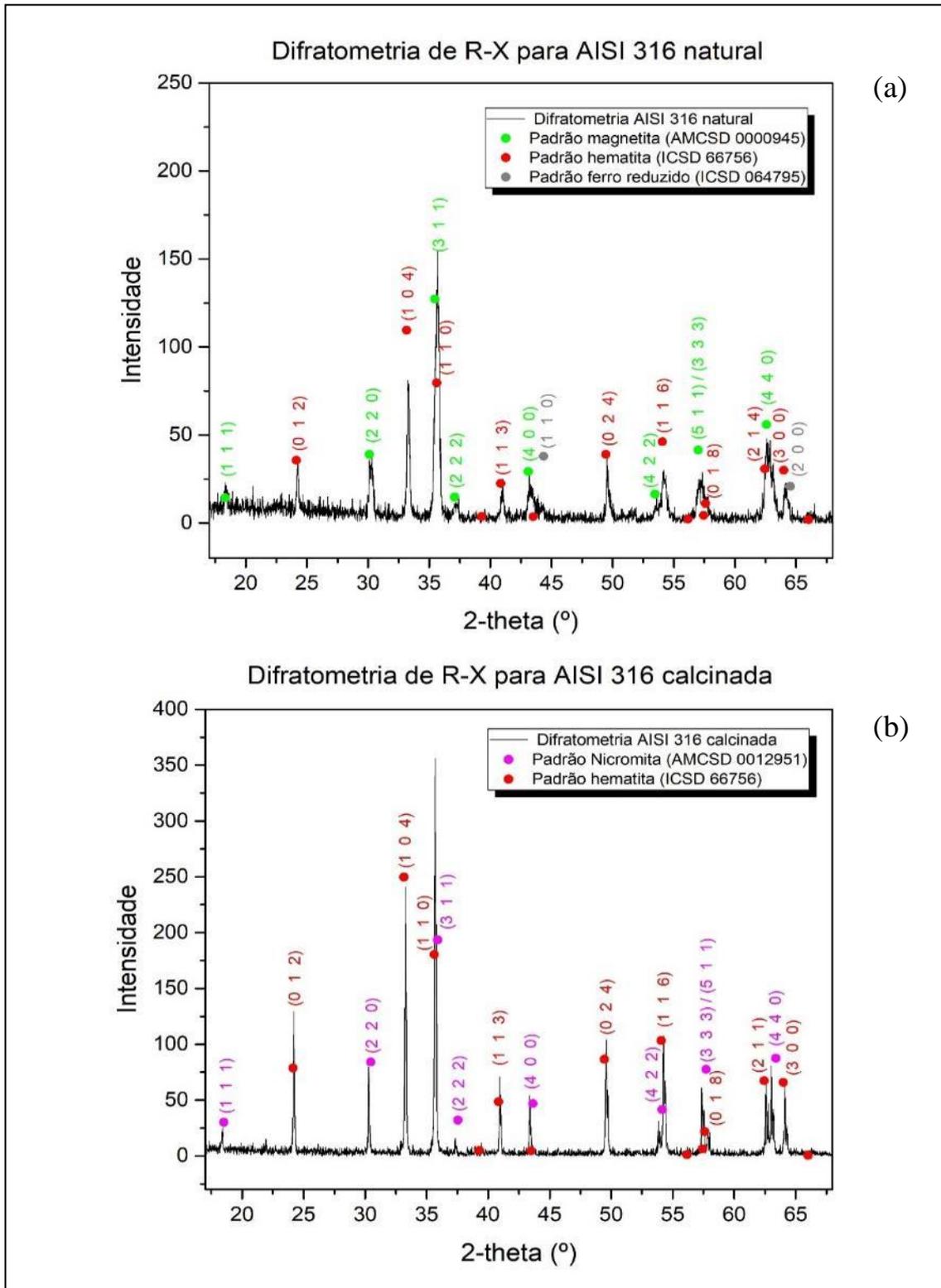


Fig. 14: Difratogramas realizados antes (a) e depois (b) da calcinação do pó de carepa do aço AISI 316. Na carepa não calcinada foram verificadas duas fases de óxidos – $(\text{Fe, Ni})(\text{Cr, Fe, Mo})_2\text{O}_4$ e $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ – e uma fase Fe reduzido. Depois da calcinação, dois tipos de óxidos – $(\text{Fe, Ni})(\text{Cr, Fe, Mo})_2\text{O}_4$ e $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$.

Para as carepas de aço AISI 1045 não é esperado encontrar óxidos de metais na carepa em quantidade significativa além daqueles óxidos de Fe formados a alta temperatura. A quantidade de metais existentes nessas carepas é quantificada pelos espectrogramas de *EDS* na seção 3.4. Consequentemente, aquele espinélio Me_3O_4 identificado pela *DRX* no pó de carepa, **Fig. 15 (a)**, será necessariamente de composição apenas de Fe-O, chamado então de *magnetita* (Fe_3O_4). O mesmo se aplica à fase *hematita* (Fe_2O_3) identificada no mesmo difratograma, por se tratar de carepas geradas por um aço que não contém elementos de liga. Ambos os difratogramas da **Fig. 15** identificam a fase Fe_2O_3 . Após a calcinação, as fases wustita e magnetita são totalmente convertidas em hematita.

A carepa de aço AISI 304 não foi analisada pela técnica de *DRX*.

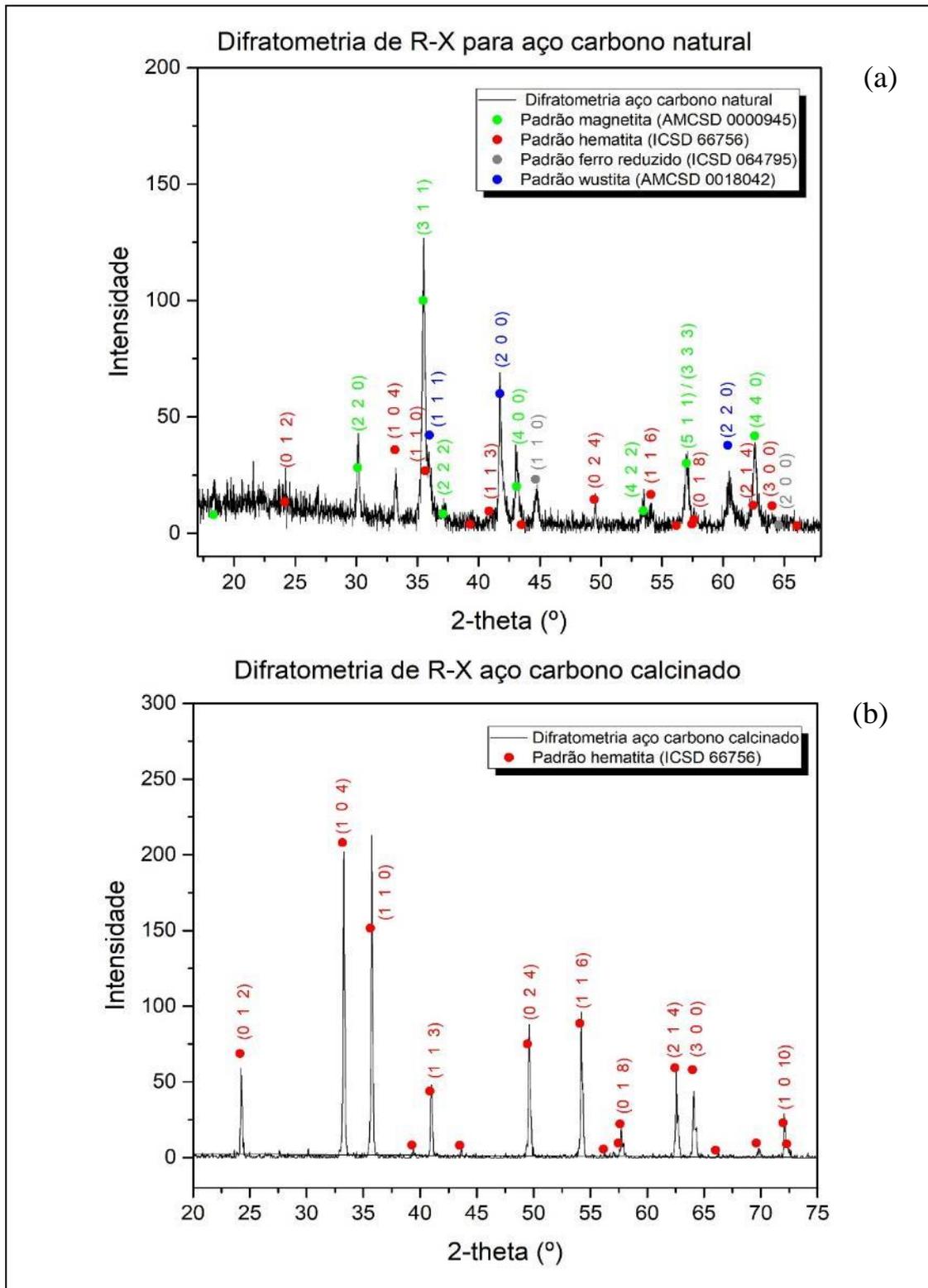


Fig. 15: Difratogramas realizados antes (a) e depois (b) da calcinação do pó de carepa do aço AISI 1045. Na carepa não calcinada foi verificada três fases de óxidos, sendo elas wustita, magnetita e hematita, e uma fase de Fe reduzido. Após, transformação para apenas uma fase de Fe_2O_3 .

4.3. Análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva

A **Fig. 16** é uma micrografia gerada por *FEG* e apresenta partículas de óxidos da carepa de aço AISI 304 antes da calcinação. As análises de *EDS* foram pontuais e apontaram ligeira diferença de composição entre aquelas partículas menores e claras contra as maiores. Segundo as análises realizadas sobre as menores partículas, espectros 1, 2 e 3, a leitura aponta para um enriquecimento dos elementos Ni, Mn e também uma pequena quantidade de Al, diferentemente das partículas maiores, espectros 4, 5 e 6. Nessas partículas maiores é identificado o elemento Fe em quantidade maior que nas anteriores e quase ausência do elemento Ni. O Cr é identificado em todas as medições com média de 11,3 % da massa. Manganês e alumínio não são identificados nestas últimas analisadas. A quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 304, em percentual de massa, é apresentada na **tabela 7**.

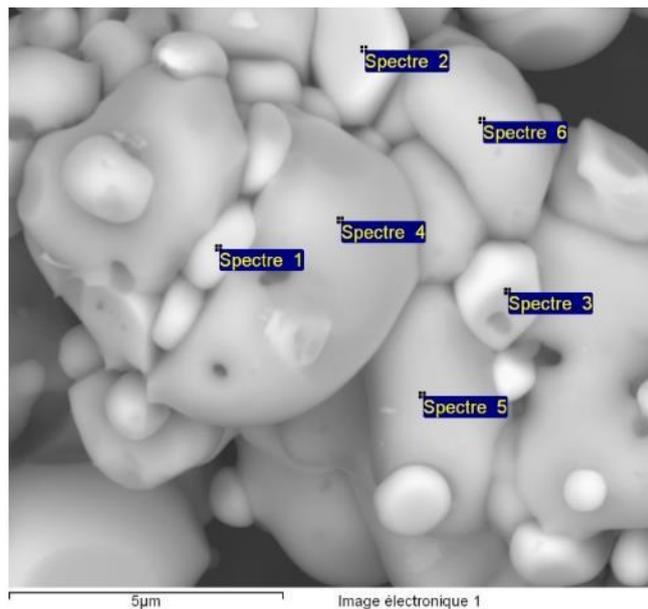


Fig. 16: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 304 não calcinadas.

Observando as análises das carepas de aço AISI 304 calcinada (**Fig. 17**) se percebe, por meio do retro-espalhamento de elétrons, que as fases que se apresentam mais claras são ricas em Ni, com aproximadamente 47 % nessas regiões claras, como mostrado no espectro 2 (**tabela 8**), ao passo que se quantifica um empobrecimento de Cr. O empobrecimento de Cr pode estar relacionado à volatilização de CrO_3 . O elemento Fe, por consequência daquele empobrecimento de Cr, também se eleva percentualmente, registrando máxima de aproximadamente 74 %. Os resultados estão normalizados.

Tabela 7: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 304, percentuais medidos em massa

Espectros	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Espectro 1	27.79	0.54		10.05	3.35	40.16	18.11	100.00
Espectro 2	30.88	0.56		9.91	3.45	37.61	17.60	100.00
Espectro 3	24.84	0.45	0.55	10.70	3.77	41.40	18.30	100.00
Espectro 4	33.72			12.15		53.66	0.47	100.00
Espectro 5	26.70			12.47		60.04	0.78	100.00
Espectro 6	32.90			10.95		55.63	0.52	100.00
Max.	33.72	0.56	0.55	12.47	3.77	60.04	18.30	
Média	29.47			11.03	3.53	48.08	9.29	
Mín.	24.84	0.45	0.55	O	3.35	37.61	0.47	

resultados em % mássico

A redução da massa verificada no elemento Cr após calcinado corrobora com as afirmações de Kofstad [85] sobre a volatilização de Cr. Também explica a redução de massa em altas temperaturas durante a análise de *TGA* para a mesma carepa de aço AISI 304.

Nas análises de *EDS* para a carepa de aço AISI 316 não calcinada, estranhamente não foi identificado o elemento Mo nas análises pontuais, como revela a **tabela 9**. Talvez o mais correto seria uma análise global sobre a amostra, **Fig. 18**.

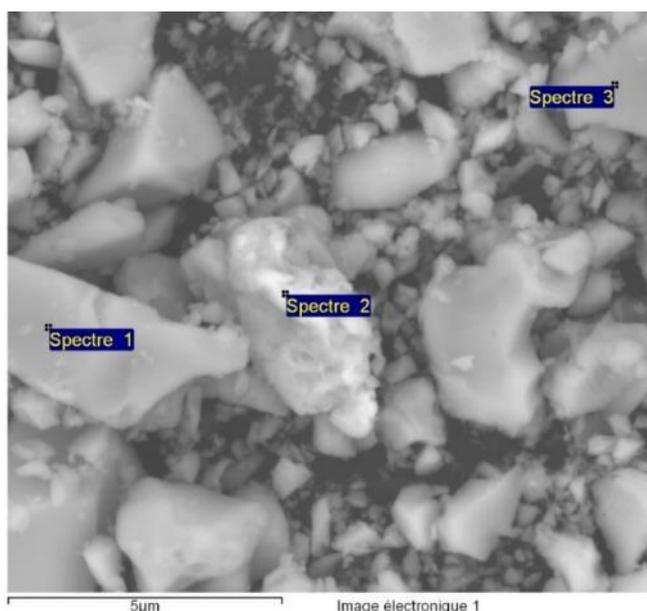


Fig. 17: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 304 calcinadas.

Tabela 8: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 304 calcinada, percentuais medidos em t.

Espectros	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Total
Espectro 1	24.10		1.13		74.57	0.20		100.00
Espectro 2	10.72	0.42	1.80		36.02	47.84	3.20	100.00
Espectro 3	16.07	0.24	13.03	0.85	57.45	12.36		100.00
Max.	24.10	0.42	13.03	0.85	74.57	47.84	3.20	
Média	16.96		5.32		56.01	20.13		
Min.	10.72	0.24	1.13	0.85	36.02	0.20	3.20	

resultados em % mássico

Nessas amostras de carepa de aço AISI 316 calcinadas (**Fig. 19**), em comparação com as análises realizadas por *EDS* nas amostras não calcinadas de mesma carepa, não é identificada aquela redução em massa para o elemento Cr, como visto nas análises anteriores para a carepa de aço AISI 304. Ao contrário, as análises apontam para um enriquecimento de Cr após a calcinação como visto na **tabela 10**, contrariando o entendimento de volatilização de óxido de cromo.

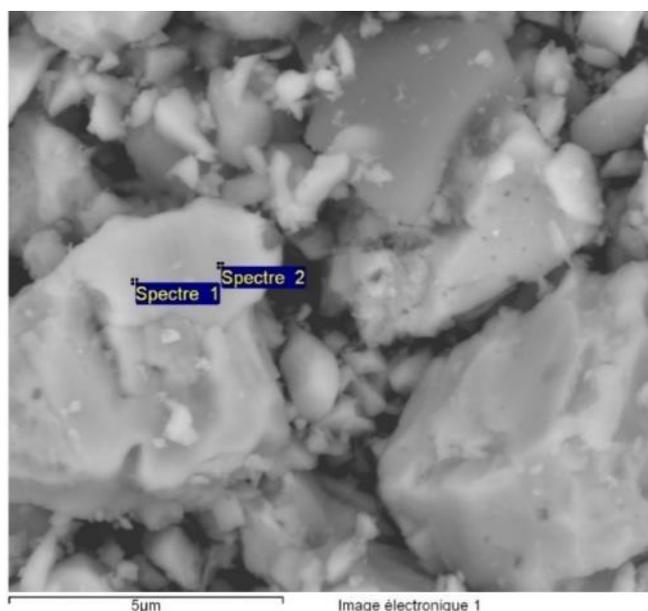


Fig. 18: Micrografia por MEV da carepa de aço AISI 316 não calcinada

Tabela 9: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 316 não calcinada, percentuais medidos em massa.

Espectros	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Espectro 1	33.33	4.74	3.07	41.06	17.80	100.00
Espectro 2	32.09	4.53	2.97	42.69	17.72	100.00
Max.	33.33	4.74	3.07	42.69	17.80	
Média	32.71	4.63	3.02	41.87	17.76	100.00
Min.	32.09	4.53	2.97	41.06	17.72	

resultados em % mássico

A carepa gerada pelo aço AISI 420 tem apenas o Cr como elemento metálico de liga, outros metais encontrados podem ser considerados impurezas. A **Fig. 20** mostra os pontos em que foram realizadas as análises de *EDS* e, na sequência, a **tabela 11** apresenta a quantificação dos elementos identificados nesta carepa.

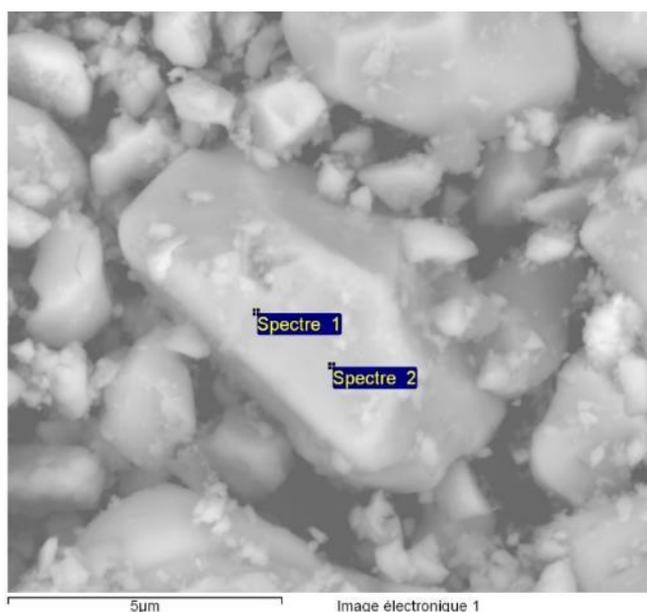


Fig. 19: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 316 calcinadas.

Nos espectros da **Fig. 20** para o pó de carepa de aço AISI 420 não calcinada, o *EDS* identificou a presença dos metais Fe e Cr, com respectivos percentuais de elementos metálicos em concentrações mássica de 57,5 % e 7,8 %. Coerente com a composição do aço AISI 420, considerando a proporcionalidade à presença do O nos óxidos.

Tabela 10: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 316 calcinada, percentuais medidos em massa.

Espectros	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Espectro 1	25.84	10.93	3.36	43.37	16.51	100.00
Espectro 2	19.65	11.22	3.34	47.61	18.19	100.00
Max.	25.84	11.22	3.36	47.61	18.19	
Média	22.74	11.07	3.35	45.49	17.35	100.00
Min.	19.65	10.93	3.34	43.37	16.51	

resultados em % mássico

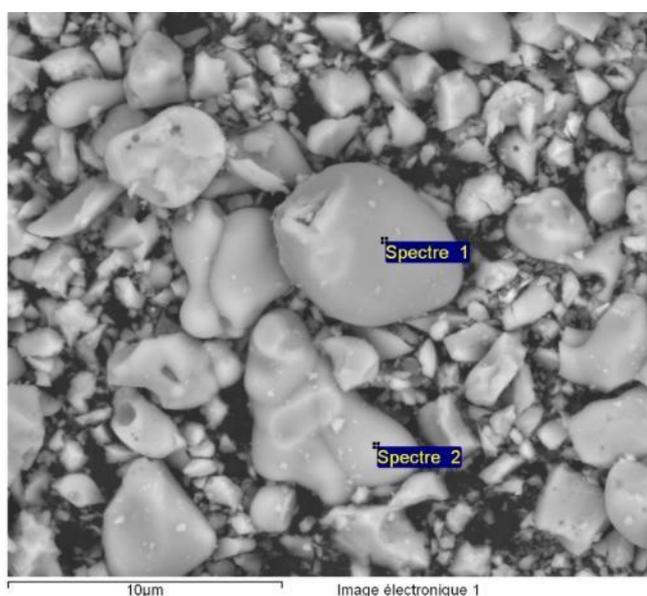


Fig. 20: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 420 não calcinadas.

Tabela 11: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 420 não calcinada, percentuais medidos em massa.

Espectros	O	Cr	Fe	Total
Espectro 1	34.58	5.68	59.74	100.00
Espectro 2	34.71	9.99	55.30	100.00
Max.	34.71	9.99	59.74	
Média	34.65	7.83	57.52	100.00
Min.	34.58	5.68	55.30	

resultados em % mássico

Após a calcinação a 1.150°C, a análise por *EDS* apontou para um aumento de 13 % na massa de Cr para a carepa do aço AISI 420. Importante observar que essa carepa é aquela que, durante a análise de *TGA*, foi a única carepa de aço inoxidável que não

apresentou perda aparente de massa na curva *TGA*, próximo a temperatura de 900°C, como ocorreu para as carepas AISI 304 e AISI 316, conforme **Fig. 12**.

A leitura para a quantificação do elemento Cr entre antes e após a calcinação para a carepa de aço AISI 420 (**Fig. 21** e **tabela 12**) mostra um aumento percentual do metal Cr bastante significativa, o que contraria as afirmações de Kofstad [85] sobre a volatilização de óxido formado pelo metal Cr. Por outro lado, Kofstad não falou sobre óxidos formados de aços com composição semelhante ao AISI 420 e, neste caso, talvez as condições termodinâmicas para esta carepa não sejam apropriadas para a formação de óxido de CrO_3 que volatiliza próximo à temperatura de 900°C. Percebe-se isso ao analisar os dados registrados no difratograma da **Fig. 13**, em que os óxidos desta carepa, em sua totalidade, se transformam em M_2O_3 , sem haver perda aparente de massa.

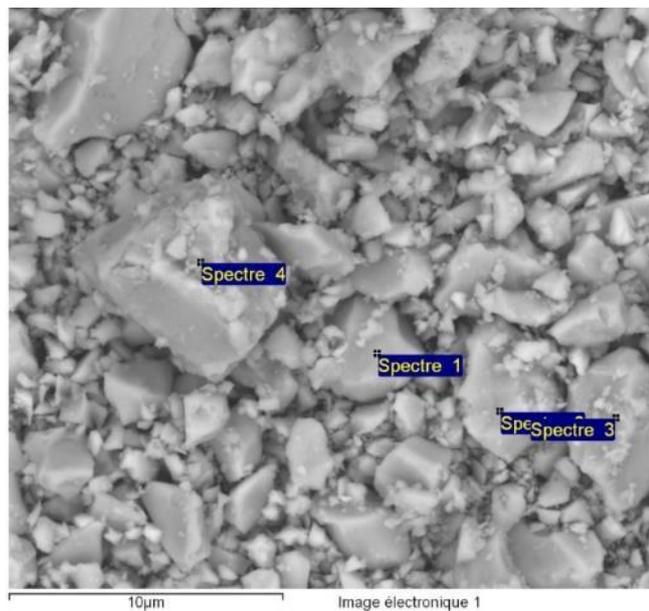


Fig.21: Micrografia por MEV das partículas de óxidos de carepa de aço AISI 420 calcinadas.

Tabela 12: Quantificação dos elementos para a carepa do aço AISI 420 calcinada, percentuais medidos em massa.

Espectros	O	Si	Cr	Mn	Fe	Total
Espectro 1	32.53		29.58		37.89	100.00
Espectro 2	24.37	0.43	19.30		55.90	100.00
Espectro 3	31.71		34.06		34.23	100.00
Espectro 4	20.20		1.02	0.61	78.17	100.00
Max.	32.53	0.43	34.06	0.61	78.17	
Média	27,20	0.43	20,99	0.61	51,54	
Min.	20.20	0.43	1.02	0.61	34.23	

resultados em % mássico

4.4. Análise de tamanho de partículas por dispersão de luz

A carepa de aço AISI 420 foi moída primeiramente em moinho de bolas e logo classificada por peneira de tela de #400, a com menor abertura disponível comercialmente para peneiras produzidas com telas tecidas com fio de aço inoxidável. A carepa apresentou após moagem uma distribuição de tamanhos de partícula com razoável dispersão para dimensões maiores que 6,0 μm . É possível identificar três picos no gráfico para a distribuição de tamanhos de partículas, o maior ligeiramente acima dos 10 μm , o intermediário em 5,5 μm e o pico menor em 0,9 μm , resultando em um diâmetro médio de 6,22 μm (Fig. 22).

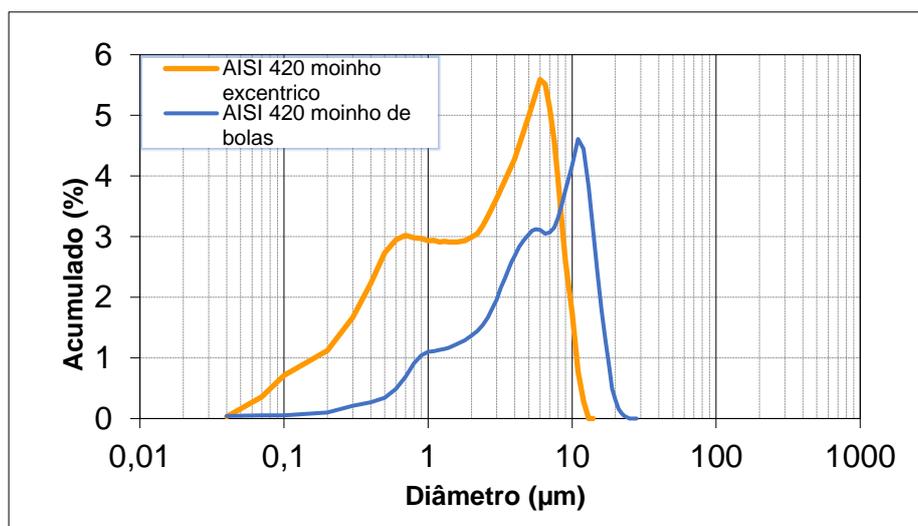


Fig. 22: Comparativo da distribuição de tamanho de partículas da carepa de aço AISI 420 entre ambos os processos de moagem por bolas sob gravidade e agitação excêntrica.

A segunda moagem foi realizada em moinho excêntrico de disco e produziu partículas ainda menores. Neste processo, se dispensou a classificação por peneiras porque o produto inicial era oriundo do peneiramento anterior em tela de #400. Esta última moagem produziu um pó com partículas com excelente dispersão para escalas abaixo de 1,0 μm e com diâmetro médio para a dispersão de partículas de 2,77 μm . Os resultados comparativos entre a primeira e a segunda moagem pode ser verificada na **Fig. 22** do gráfico para o percentual de distribuição *versus* o diâmetro de partículas, e se identifica no gráfico para o produto da segunda moagem uma curva mais à esquerda em relação aos dados obtidos para a primeira moagem. A presença destes picos pode estar relacionada com os três diferentes tipos de estruturas cristalinas para as fases de óxidos encontradas nesta carepa de aço AISI 420. As análises de fases poderão ser vistas na seção 4.3, difratometria de raios-X.

Os mesmos resultados foram obtidos pela análise de dispersão de luz no equipamento *Cilas 1180*, amostras em pó diluídas em água.

A solubilização de íons metálicos durante a lixiviação ocorre nas superfícies das partículas, então a redução do tamanho dessas é muito importante para uma maior velocidade de dissolução dos óxidos, melhorando a eficiência massa de carepa/solubilização de espécies metálicas. Para a função de inibição contra a corrosão da chapa de aço SAE 1006 pretendida neste trabalho, uma maior solubilização de cátions de cromo e molibdênio garante a viabilidade técnica do trabalho.

A análise das fases apresentadas na seção 4.2, difratometria de raios-X para o pó de carepa do aço AISI 420 não calcinado apresentou uma mistura de três tipos de estruturas cristalinas: cúbica, espinélio e do tipo corundum. A composição de óxidos mais provável é: 13,3 % cúbica $(\text{Fe,Cr})\text{O}$, o espinélio $(\text{Fe,Cr})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ com 67,3 % e também os óxidos com estrutura do tipo corundum com Cr, $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, na concentração de 19,4 % em volume. Esta formação de picos para diferentes tamanhos de partículas também pode estar relacionada com a dureza e fragilidade para cada uma das fases de óxidos. Abaixo são listados os tipos de estruturas cristalinas identificadas pelo método e os prováveis óxidos para estas, além dos valores de dureza Mohs, para cada uma delas.

MeO (estrutura cúbica)

*FeO → 5 - 5,5 Mohs

MeMe₂O₄ (estrutura espinélio)

*Fe₃O₄ → 5 - 5,5 Mohs

*FeCr₂O₄ → 5,5 - 6 Mohs

Me₂O₃ (estrutura corundum)

*Fe₂O₃ → 5 - 6,5 Mohs

*Cr₂O₃ → 8 - 8,5 Mohs

A curva para a dispersão de partículas, **Fig. 22**, sugere a separação de três faixas de dureza, a mais dura com média de 8,2 Mohs (Cr₂O₃), em seguida os óxidos com dureza média de 5,7 Mohs (FeCr₂O₄; Fe₂O₃) e a menos dura com média de 5,2 Mohs (FeO; Fe₃O₄). As fases menos duras e portanto menos frágeis, considerando aqueles que não possuem Cr em sua composição, podem representar uma faixa na quantificação para os óxidos de AISI 420 que parte de 13,3 % à 80,6 % dos óxidos identificados pelo raios-X (veja mais na seção 4.3) e estes podem corresponder ao pico mais alto no gráfico da **Fig. 22**, enquanto que uma parcela de óxidos de maior dureza, daquela fase cristalina com estrutura do corundum quantificada em 19,4 %, corresponderia ao óxido Cr₂O₃, representando o pico de menor intensidade para o mesmo gráfico.

4.5. Análises por espectrometria de absorção atômica com chama

Os diagramas de solubilização de Cr e Mo (**Fig. 23**), de forma geral, mostram maior solubilidade destes metais naquela solução de pH 2,2. Depois será visto que a maior solubilidade de Cr⁶⁺ acontecerá nos óxidos não calcinados da carepa AISI 304 e 420 (**Fig. 23 (a)** e **23 (b)**), enquanto que a maior solubilização deste íon na carepa AISI 316 (**Fig. 23 (c)**) será na amostra calcinada. Também foi medida a concentração de H⁺ nas soluções de lixívia após o período de 384 h de agitação, os resultados estão apresentados na **tabela 13**.

Quanto à velocidade de solubilização, nos óxidos da carepa AISI 304 se percebe uma solubilização inicial de aproximadamente $0,3 \text{ mg.l}^{-1}/\text{h}$ durante as primeiras quatro h e então diminui a velocidade de solubilização. Nos óxidos AISI 420, a velocidade inicial para a solubilização é de $0,67 \text{ mg.l}^{-1}/\text{h}$, reduzindo um pouco sua velocidade à medida que avança o tempo, mas alcança o dobro da solubilização em relação à carepa AISI 304 após período de 120 h em lixiviação. A carepa do aço AISI 316 apresentou um comportamento particular e sua maior taxa de solubilização de Cr aconteceu para os óxidos calcinados em uma taxa maior que na carepa de aço AISI 304. A carepa AISI 316 não calcinada também apresentou uma solubilidade boa, sendo ligeiramente menor que a calcinada.

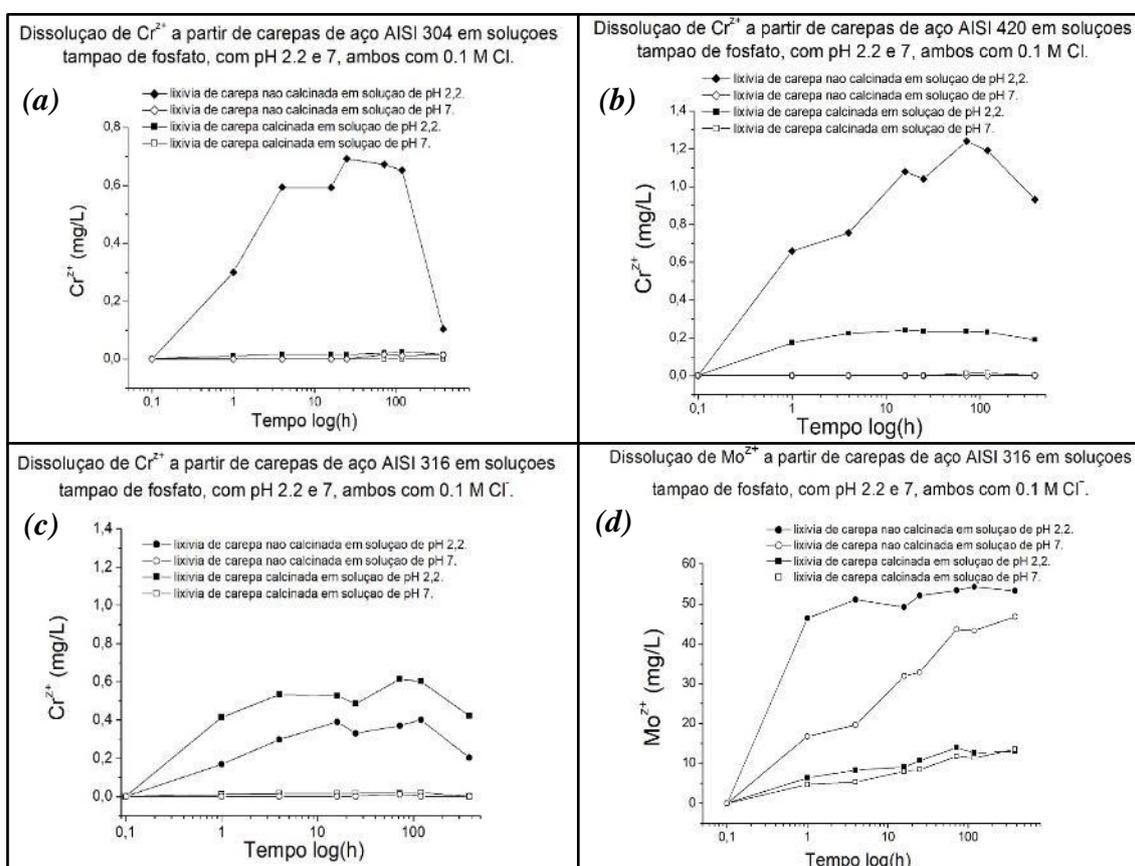


Fig. 23: Lixívias dos óxidos AISI 304, 316 e 420 em solução tampão de pH 2,2 e 7,0: concentração de Cr^{2+} e Mo^{2+} solubilizados em função do tempo de lixívia.

Foi quantificado também a solubilização de Mo (**Fig. 23 (d)**), mas apenas na carepa do aço AISI 316 devido à sua composição química. Esse elemento apresentou maior solubilização e quantificou valores muito superiores àquelas mensuradas para o Cr, inclusive no pH 7,0. O pico de solubilização foi alcançado em pouco tempo de exposição, mostrando alta taxa de solubilidade nas soluções experimentadas. A velocidade foi de $48 \text{ mg.l}^{-1}/\text{h}$ na solução com pH 2,2.

Tabela 13: Quantificação do pH das soluções de lixívia após 384 h de agitação para 0,5 mg de óxidos em 50 mL de solução tampão.

solução	tratamento	tipo de carepa	pH pós exposição
solução buffer pH 7	ñ calcinado	AISI 304	6,68
		AISI 316	6,67
		AISI 420	6,66
	calcinado	AISI 304	6,67
		AISI 316	6,64
		AISI 420	6,67
solução buffer pH 2.2	ñ calcinado	AISI 304	3,66
		AISI 316	3,1
		AISI 420	2,31
	calcinado	AISI 304	2,17
		AISI 316	2,2
		AISI 420	2,19

Olhando para os resultados de *DRX* (**Figs. 13 e 14**) das carepas de aços AISI 420 e 316 novamente, observa-se uma conversão total dos óxidos da carepa AISI 420 para a forma Me_2O_3 , ao contrário da carepa de aço AISI 316. Dessa carepa, 22,2 % permaneceram como espinélio $(Fe, Ni)(Cr, Fe, Mo)_2O_4$ após calcinação a 1.150 °C. Dessa observação, poderia se concluir que os espinélios de óxidos compostos por Ni e Cr teriam uma menor solubilização de Cr durante a lixiviação, em relação aos óxidos Me_2O_3 na solução de fosfato e ácido clorídrico com pH 2,2 como demonstrado nos gráficos da **Fig. 23**.

Após esse experimento de lixiviação e verificação dos resultados, foi planejado e executado um novo procedimento de lixiviação. Foram montadas novas amostras apenas com aqueles em que se verificou maiores taxas de solubilização de metais e/ou disponibilidade de recursos. Por esse motivo, as novas lixívias foram montadas apenas com a solução de fosfato e ácido clorídrico com pH 2,2 ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 50 mMol + HCl 15,7 mMol + NaCl 84,3 mMol) com o objetivo de alcançar maior concentração de metais solúveis e, para mais adiante, estas lixívias serem usadas como eletrólito nos experimentos de potenciometria.

Agora as carepas de aço AISI 304, 316 e 420 foram lixiviadas apenas na solução tampão de fosfato e ácido clorídrico com pH 2,2 ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 50 mMol + HCl 15,7

mMol + NaCl 84,3 mMol) numa razão de 40 g carepa/50 mL de solução, sendo nomeadas como lixívia concentradas. Foram agitadas mecanicamente na mesma mesa utilizada no experimento anterior e também na mesma frequência de 140 rpm. O experimento durou 146 h porque se verificou, pelos resultados anteriores, a baixa taxa de solubilização dos metais após esse período.

No período de 72 h de agitação, foi realizada a primeira medição do pH das lixívia, foram observadas mudanças de pH naquelas que eram lixiviadas em solução com pH 2,2 e sempre para o sentido alcalino. A lixívia de carepa de aço AISI 420 mudou de pH 2,2 para pH 4,3, a carepa de aço AISI 316 mudou de 2,2 para pH 5,4 e também a carepa de aço AISI 304 que mudou dos mesmos pH 2,2 para pH 7,43. A partir deste momento, de 72 h de agitação, o pH das lixívia foi corrigido diariamente com HCl 0,1 M. Foram três correções de pH nas lixívia até o final do período de 146 h de agitação. As lixívia foram filtradas, primeiramente em papel filtro *Macherey-Nagel 640m* para retenção das partículas maiores e, na sequência, com película de policarbonato com filtração à vácuo para a retenção de partículas maiores de 200 nm. Após o término da filtração, foram verificadas colorações que se apresentaram com ligeira diferença entre as lixívia, sendo a lixívia de carepa de aço AISI 420 translúcida sem cor, a lixívia da carepa de aço AISI 304 assumiu uma coloração esverdeada translúcida e a lixívia da carepa de aço AISI 316 produziu uma solução levemente azulada e também translúcida.

Os pHs finais medidos nas soluções após a filtração foram de: pH 2,7; 2,8; 2,9, nas lixívia de carepas de aços AISI 420, 304 e 316, com volume final de 65,8 mL; 83 mL e 71 mL, todos na mesma sequência.

Se observou modificações no pH das soluções sempre no sentido alcalino ao longo do período de agitação, apresentando diferentes taxas entre os tipos de lixívia.

Foi extraída uma amostra de 10mL de cada lixívia e diluída com água destilada e deionizada até alcançar 5 vezes o volume inicial da amostra, resultando no produto de 50 mL para a verificação quantitativa dos cátions: Cr^{z+} para as amostras de lixívia AISI 304, 316 e 420; Ni^{z+} para as amostras de lixívia AISI 304 e 316; Mo^{z+} apenas para a lixívia AISI 316. Para comparação, também foi medida a quantidade total de metais solúveis na solução tampão pH 2,2 como amostra em branco. Os resultados das medições das

amostras lixíviadas são apresentados em mg/L na **tabela 14**. A carepa de aço SAE 1045 não foi analisada por essa técnica.

Tabela 14: Dados obtidos por FAAS para a quantificação das espécies metálicas nas lixívias das carepas AISI 420, 304 e 316.

Pó de carepa	Cr (mg/L)	Mo (mg/L)	Ni (mg/L)
420 calcinada	0.085	ND	ND
304 calcinada	ND	ND	575
316 calcinada	22.5	1885	244.5
branco	ND	2.89	0.32

4.6. Experimentos eletroquímicos

4.6.1. Medidas de Transientes de Capacitância e Potencial para Determinação da Permeabilidade da Tinta sobre placas de Ag.

Determinação da Permeabilidade à água: A permeabilidade da água no revestimento foi determinada por medições de capacitância em uma frequência única de 10 kHz. As medições foram realizadas imediatamente após a imersão das amostras em água ultra pura e cada experimento durou até 72 horas. Os eventos de maior relevância ocorreram já nos primeiros segundos de imersão do revestimento a base de resina alquídica, dispensando períodos de medição muito longos, como pode ser visto na **Fig. 24**.

Na **Fig. 24**, percebe-se que inicialmente, até 200 s, há uma capacitância maior, depois ascendem com menor inclinação, tendendo ao infinito para as amostras 1 e 2, que são aquelas sem carga lamelar e com espessuras menores que as amostras 3 e 4, com carga lamelar proveniente de carepas obtidas por decapagem mecânica do fio de trefila do aço SAE 1045. Além dessa observação, também fica claro que as capacitâncias das amostras com carga lamelar (3 e 4) alcançaram platôs de $4,4 \times 10^{-10}$ e $3,8 \times 10^{-10} F.cm^{-2}$, respectivamente, em menor tempo.

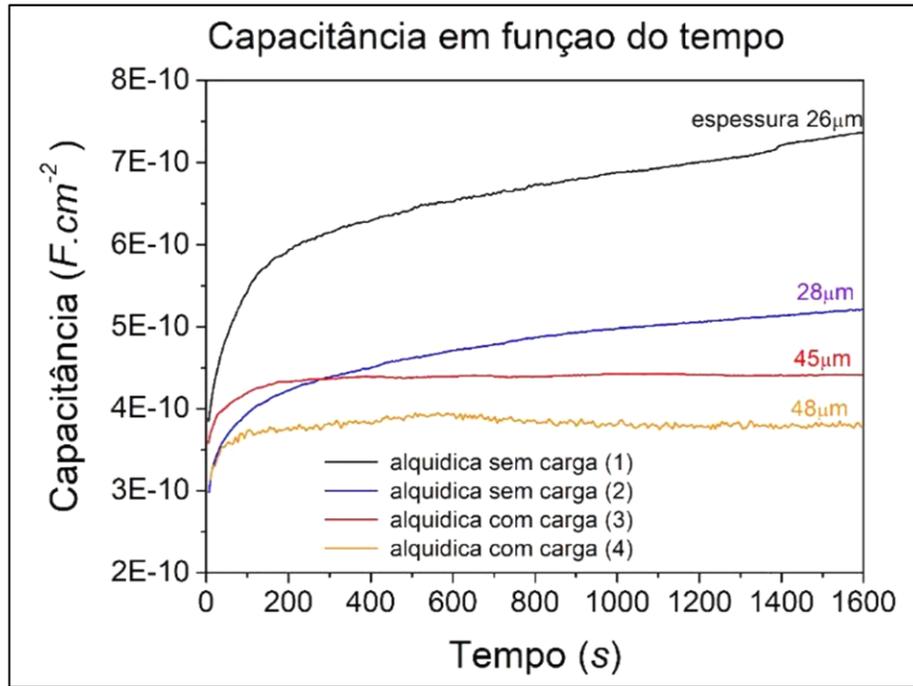


Fig. 24: Medições de capacitâncias em frequência única de 10kHz realizadas com as amostras de revestimento alquídico sem (1 e 2) e com (3 e 4) carepa de sae 1045 sendo imersas em H₂O ultra pura.

Simões e Bierwagen [51], expressaram a fração volumétrica da água no filme de tinta f_{H_2O} como:

$$f_{H_2O} = k \cdot \log(C_t/C_0) / \log(\epsilon_{(rel)H_2O}) \quad (24)$$

em que K é uma constante que denota o aumento de espessura da tinta pela absorção de H₂O (=1, se não houver inchamento), C_t , C_0 , capacitâncias no tempo t e inicial e $\epsilon_{(rel)H_2O}$, a constante dielétrica relativa da água (≈ 80). Castela Simões e Mário Ferreira [77], obtiveram boa aproximação com uma expressão mais simples:

$$f_{H_2O} = (C_t/C_0) / C_{H_2O} \quad (25)$$

em que C é a capacitância de filme equivalente em espessura d , mas de água (originalmente de solução).

Expandindo a eq. 25 acima, com a expressão da capacitância, obtemos:

$$f_{H_2O} = ([\varepsilon_t \cdot \varepsilon_0 \cdot A]/d) - ([\varepsilon_{t=0} \cdot \varepsilon_0 \cdot A]/d) / [(\varepsilon_{H_2O} \cdot \varepsilon_0 \cdot A)/d] \quad (26)$$

$$f_{H_2O} = (\varepsilon_t - \varepsilon_{t=0})/\varepsilon_{H_2O} \quad (27)$$

que é semelhante à equação original 24.

O coeficiente de difusão pôde ser obtido pelos autores [77] por

$$(X - X_s)/(X_0 - X_s) = \text{erf}[x \cdot (4Dt)^{-1/2}] \quad (28)$$

onde, X é a concentração de H_2O , X_s , a concentração na superfície de entrada, X_0 , a concentração de H_2O uniforme no filme no tempo $t = \text{zero}$, erf , a função erro, t , o tempo de imersão, x , a distância da superfície externa e D , o coeficiente de difusão de água no filme de tinta.

O fluxo de água que penetra o filme M' , pode ser obtida por:

$$\partial M/\partial t = M' = D \cdot (X_0 - X_s) / (4Dt)^{1/2} \quad (29)$$

A quantidade total de água absorvida, M , é obtida por integração da eq. 29 em t .

Acrescentando-se as eqs. 25 a 29 teremos:

$$M_t/M_\infty = f_{H_2O}/f_{H_2O_\infty} = (C_0 - C_t) / (C_\infty - C_0) = (1/d) / (4Dt/\pi)^{1/2} \quad (30)$$

que pode ser transformada em

$$C_t = C_0 + (C_\infty - C_0) \cdot [(1/d)/(4Dt/\pi)^{1/2}] \quad (31)$$

Plotando-se, então, a variação da capacitância normalizada $\Delta C_t = C_t - C_0$ pela variação máxima observada $\Delta C_\infty = (C_\infty - C_0)$ versus $t^{1/2}$

$$\Delta C_t/\Delta C_\infty = (4D/\pi)^{1/2} / (d \cdot t^{1/2}) \quad (32)$$

a inclinação da curva = $\vartheta(\Delta C_t / \Delta C_\infty) / \vartheta t^{1/2} = (4D/\pi)^{1/2} / d$ fornecerá o coeficiente efetivo de difusão da água na tinta. O coeficiente angular para os revestimentos alquídica sem carga 1, 2 e com carga 3, 4 são apresentados no gráfico da **Fig. 25**.

$$D = (\text{inclinação} \cdot d)^2 / (4/\pi) \quad (33)$$

Substituindo os termos *inclinação* e *d* da eq. (33) pela média dos valores de inclinação encontrados na Fig. 25 e também das espessuras dos revestimentos alquídica sem carga

$$D_{sc} = (0,00053 \cdot 0,0026)^2 / (4/\pi) = 1,49 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (34a)$$

se obtém um valor de $1,49 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ para D_{sc} , coeficiente efetivo de difusão da água na tinta sem carga.

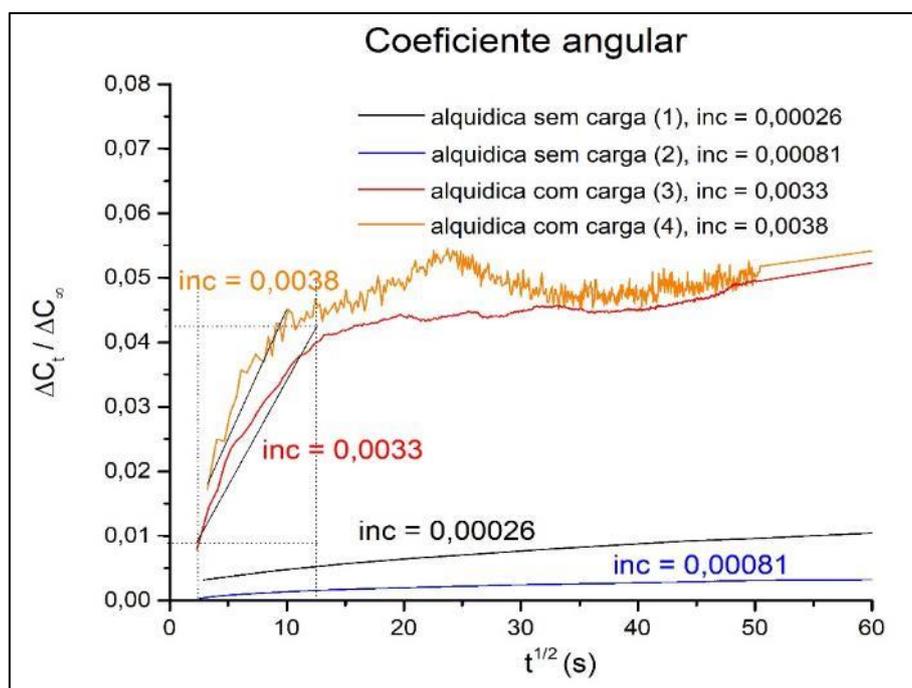


Fig. 25: Gráfico para o coeficiente efetivo de difusão de água na tinta.

Determinação de permeabilidade de Cloretos: Pode-se em princípio determinar a concentração de Cl^- em placas de Ag cobertas por AgCl e, após secagem, pintadas com a tinta a ser analisada. Pretendeu-se assim, determinar coeficientes de permeação e solubilidade de cloreto nas tintas.

Posteriormente, as placas de Ag pintadas e encharcadas com H₂O foram imersas em solução NaCl 1 M, medindo-se a diferença de potencial (ΔE) da placa versus o potencial de um eletrodo de referência Ag/AgCl (1 M Cl⁻). Pode-se observar a redução de diferença de potencial ΔE em consequência da difusão do cloreto.

Na **Fig. 26** é apresentada a atividade de cloreto ao longo da tinta sobre a placa de Ag no tempo $t = \text{zero}$ (linha pontilhada vermelha), no tempo t qualquer (linha cheia vermelha) e no tempo infinito $t = \infty$ (linha pontilhada preta).

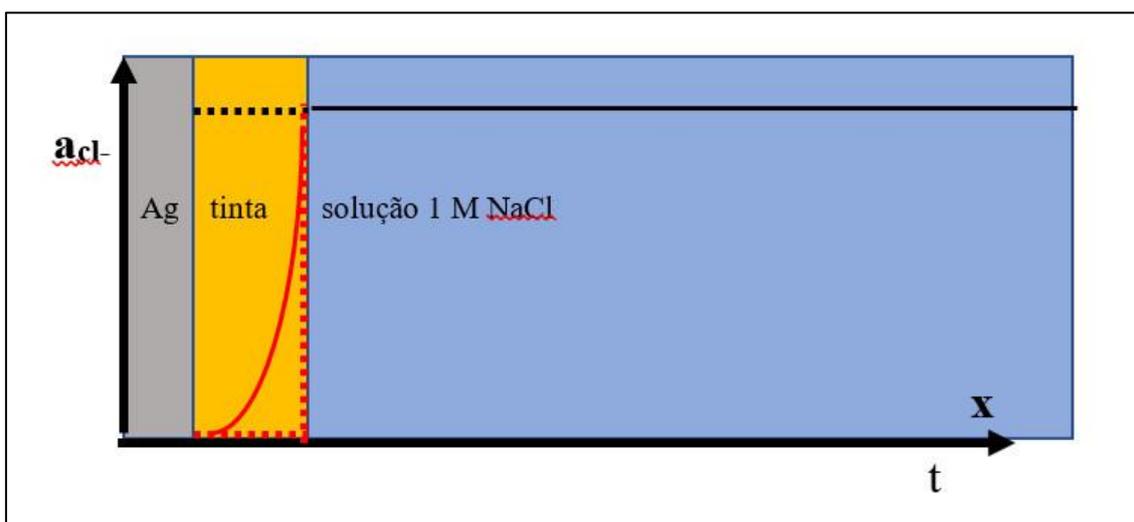


Fig. 26: Representação esquemática do perfil de cloreto no tempo t e no tempo infinito ($\Delta E=0$).

A atividade de cloreto que permeou o filme de tinta durante o tempo t até a superfície da prata é determinada pela equação de Nernst para esta situação, admitindo-se que o eletrodo Ag/AgCl na superfície da prata é operante. Observa-se que a placa de Ag foi inicialmente exposta a solução de cloreto 1 M, seca e só então pintada.

As medições de cronopotenciometria ocorreram durante imersão em NaCl 1 M. Pode-se verificar que os revestimentos com carga ofereceram maior barreira para a difusão de ânions Cl⁻ até a interface revestimento/Ag (**Fig. 27**). A atividade de cloreto sobre a placa obtida pela Eq. de Nernst foi monitorada no tempo para o conhecimento do coeficiente de difusão do cloreto na tinta.

$$\Delta E = [E_0 - 59mV \cdot \log a_{Cl^-}]_{tinta} - [E_0 - 59mV \cdot \log a_{Cl^-}]_{ref} \quad (34)$$

Em que $a_{Cl^-}_{tinta}$ é a atividade do cloreto na tinta e $a_{Cl^-}_{ref}$, a do cloreto na solução onde o eletrodo de referência está imerso. Considerando que a concentração da solução é de NaCl 1 M, onde o eletrodo de referência está imerso, então se terá entre a placa de Ag pintada e a referência:

$$\Delta E = -59mV \cdot \log(a_{Cl^-})_{tinta} + 59mV \cdot \log(\gamma)_{ref} \quad (35)$$

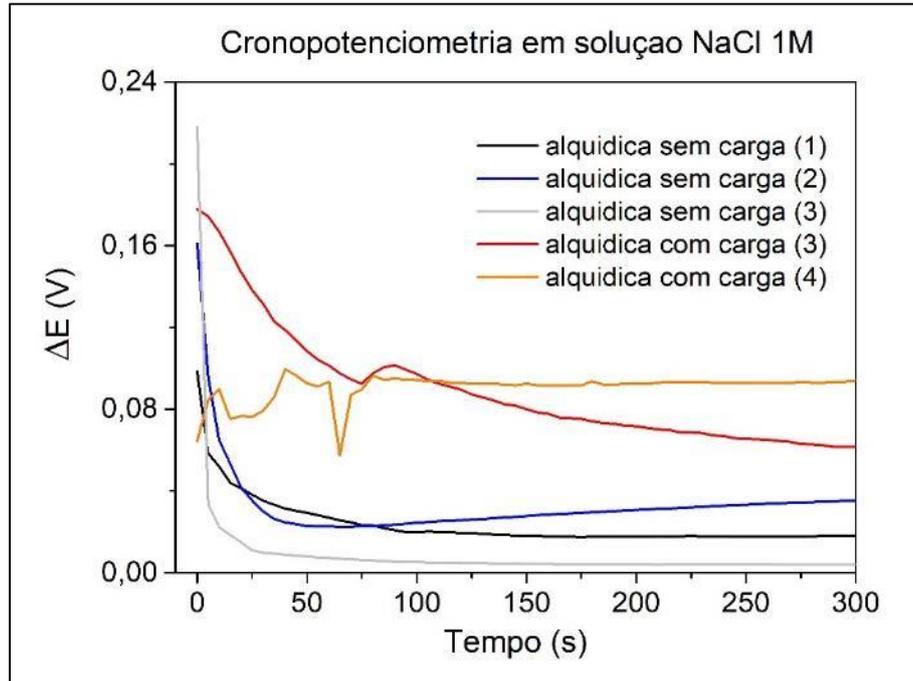


Fig. 27: Cronopotenciometria comparando os revestimentos com e sem carga lamelar.

Acima $a_{Cl^-}_{ref}$ é substituída pelo coeficiente de atividade do Cl^- (γ) vezes a concentração de 1 M NaCl .

Obtém-se para as duas componentes de ΔE :

$$\Delta E_{tinta} = -59,2 (\log[Cl^-]_{tinta} + \log \gamma_{tinta}) \quad (36)$$

$$\Delta E_{ref} = 59,2 \log 1 + \log \gamma_{ref} \quad (37)$$

Sendo assim, chegamos à equação final para a determinação da concentração de cloreto em função do potencial tempo (ΔE_t) medido:

$$\log[Cl^-]_{tinta} = \log\gamma_{tinta} / 59,2 + \log\gamma_{ref} - \Delta E_t / 59,2 \quad (38)$$

Considerando o coeficiente de atividade de cloreto na tinta γ_{tinta} como sendo 1, pois a determinação de D na tinta é feita utilizando a parte inicial da curva, quando $[Cl^-]$ tende a zero e γ , tende a 1 [88].

$$\log[Cl^-]_{tinta} = 0 + \log\gamma_{ref} - \Delta E_t / 59,2 \quad (38a)$$

$$\log[Cl^-]_{tinta} - \log\gamma_{ref} = -\Delta E_t / 59,2 \quad (38b)$$

$$\log([Cl^-]_{tinta} / \gamma_{ref}) = -\Delta E_t / 59,2 \quad (38c)$$

Portanto, no início do teste vale a aproximação com $\gamma_{tinta} \approx 1$ e $[Cl^-] \approx a_{Cl^-}$

$$[Cl^-]_{tinta} / \gamma_{ref} = 10^{-\Delta E / 59,2} \quad (39)$$

Em que $(a_{Cl^-})_{tinta}$ é a atividade do cloreto no tempo t em $x = 0$, ΔE , a diferença de potencial medida e γ , o coeficiente de atividade do cloreto na concentração 1 M, que é 0,657. [88].

$$[Cl^-]_{tinta} = 0.657 \cdot 10^{-\Delta E / 59,2} \quad (39a)$$

Observa-se que para valores maiores de $[Cl^-]_{tinta}$, próximo a 1 M, o coeficiente de atividade será menor do que 1, e para valores menores de $[Cl^-]_{tinta}$, próximo a zero, o coeficiente de atividade será 1 [88].

À medida que a atividade de cloreto na superfície da prata tender ao valor na solução, ΔE tenderá a zero e γ_{tinta} tende a 0,657.

Observa-se que deste modo, na eq (36) parecerá $-\log 0,657$ e na eq (37), respectivamente $+\log 0,657$ anulando-se e a equação (38) será: $[Cl^-]_{tinta} = 10^{-\Delta E / 59,2}$.

Semelhante à eq. 29, pode-se expressar a variação da concentração de cloreto na superfície no tempo por:

$$(M_{Cl})_t / (M_{Cl})_\infty = f_{Cl_t} / f_{Cl_\infty} \approx [(a_{Cl})_t - (a_{Cl})_0] / [(a_{Cl})_\infty - (a_{Cl})_0] = [(4D_{Cl}/\pi)^{1/2} / d] \cdot t^{1/2} \quad (40)$$

em que D_{Cl} é coeficiente de difusão de cloreto na tinta e f_{Cl} , a fração de cloreto.

O D_{Cl} a ser extraído da inclinação inicial do gráfico pode ser obtido em $(a_{Cl})_t / (a_{Cl})_\infty$ vs $t^{1/2}$ (**Fig. 28**), em que a inclinação λ será:

$$\lambda = 1/d \cdot (4D_{Cl}/\pi)^{1/2} \quad (41)$$

Isolando a equação para a atividade de cloreto se tem

$$[10^{(\Delta E/59,2 + \log \gamma)}]_t / [10^{(\Delta E/59,2 + \log \gamma)}]_\infty \approx 1/d (4D_{Cl}t/\pi)^{1/2} \quad (42)$$

$$10^{(\Delta E_\infty - \Delta E_t)/59,2} \cdot 10^{(\log \gamma_t / \gamma_\infty)} = 10^{(\Delta E_\infty - \Delta E_t)/59,2} \cdot (\gamma_t / \gamma_\infty) \approx (1/d)(4D_{Cl}t/\pi)^{1/2} \quad (43)$$

e finalmente:

$$[Cl^-]_t \approx 10^{(\Delta E_\infty - \Delta E_t)/59,2} = (0,657/d)(4D_{Cl}t/\pi)^{1/2} \quad (44)$$

Sendo γ_0 coeficiente de atividade e considerando o coeficiente de atividade inicial na tinta para uma concentração muito baixa como sendo 1, o termo $(\gamma_t / \gamma_\infty) \approx 1/0,657 = 1,522$. Por meio do gráfico de $10^{-\Delta E_t/59,2}$ versus $t^{1/2}$ (**Fig. 28**) obtemos D_{Cl} da inclinação $\lambda = (0,657/d)(4D_{Cl}/\pi)^{1/2}$, como a seguir:

$$D_{Cl} = 1,8195 \cdot \lambda^2 \cdot d^2 \quad (45)$$

Na **Fig. 28** é representada a inclinação inicial para as curvas das amostras com revestimento alquídico sem carga, amostras 1, 2 e 3, obtidas pela equação $10^{(\Delta E_{\infty} - \Delta E_t)/59,2} \text{ vs } t^{1/2}$. O valor considerado para ΔE_{∞} é *zero*.

Substituindo os valores na eq. (45) temos:

$$D_{Cl} = 1,8195 \cdot (4,44 \times 10^{-2} \text{ s}^{1/2})^2 \cdot (2,7 \times 10^{-3} \text{ cm})^2 \quad (45a)$$

Então é obtido um valor para o coeficiente de difusão de cloreto na tinta sem carga D_{Cl} de $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. A espessura d considerada neste cálculo é a média das espessuras dos revestimentos alquídicos sem carga, $27 \mu\text{m}$ e o λ é a inclinação inicial das curvas extrapoladas à 1 M no gráfico, na **Fig. 28**.

Nos revestimentos sem carga experimentados ocorreu a permeação quase total de Cl^- e se pode afirmar que o sistema revestimento/solução eletrolítica se aproximou do equilíbrio de concentração de cloretos entre ambos, levando a ΔE para faixas bastante próximas de zero V, registrando mínima de 4,5 mV. Diferentemente do ocorrido para os revestimentos que possuem carga lamelar. Estes mantiveram uma média de ΔE em torno de 77 mV. Isso revela um fortalecimento na ação de barreira à Cl^- por conta da carga lamelar de óxidos contida neste revestimento, durante o tempo em que foi medido sob temperatura controlada de 25°C . Os resultados são apresentados na **Fig. 27**.

O gráfico da atividade de cloreto em função do tempo dos revestimentos umedecidos (**Fig. 29**) foi obtido por meio de modelo matemático (equação 39), utilizando-se os resultados da cronopotenciometria. Pode-se perceber que os revestimentos sem carga (1, 2 e 3) tiveram desempenho de barreira à difusão do cloreto bastante pobres. A amostra sem carga 3, inclusive, esteve bastante próxima de igualar a concentração de 1 M para íons Cl^- no interior do revestimento, alcançando resultado aproximado de $a_{Cl} = 0,9$. Já os revestimentos que continham carga lamelar apresentaram um melhor desempenho de barreira aos íons cloreto. Ambos os revestimentos alquídicos com carga (3 e 4) atingiram uma atividade de cloreto na interface Ag/tinta abaixo de 0,15, em destaque o alquídico com carga 4, ficando mais próximo de zero. A concentração de cloreto em função do tempo é mostrada na **Fig. 29**.

Também foram realizadas análises de *EIS* para estes revestimentos com e sem carga lamelar. As análises por *EIS* foram realizadas, em grande maioria, primeiramente em H₂O, que ocorreram entre as medições de capacitância e medições de cronopotenciometria e, também, medições de *EIS* em solução de 1 M NaCl que aconteceram após as análises de cronopotenciometria. Nem todas as amostras seguiram nessa sequência de análises, devido a perdas de amostras por vazamento de eletrólito através do vedante e outros acontecimentos inerentes a processos experimentais.

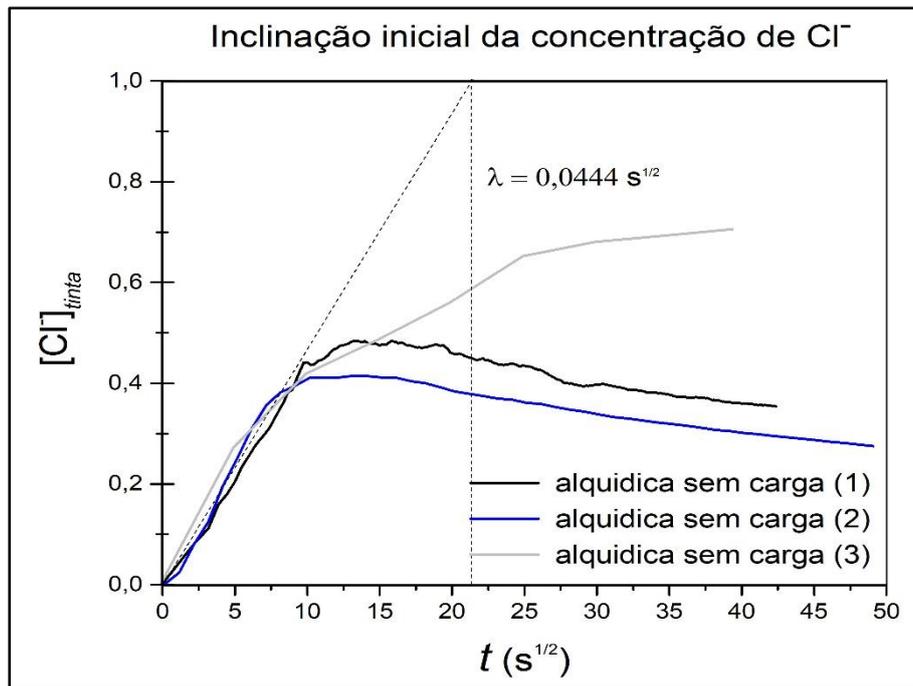


Fig. 28: Gráfico da concentração de cloreto vs $t^{1/2}$ para a inclinação inicial.

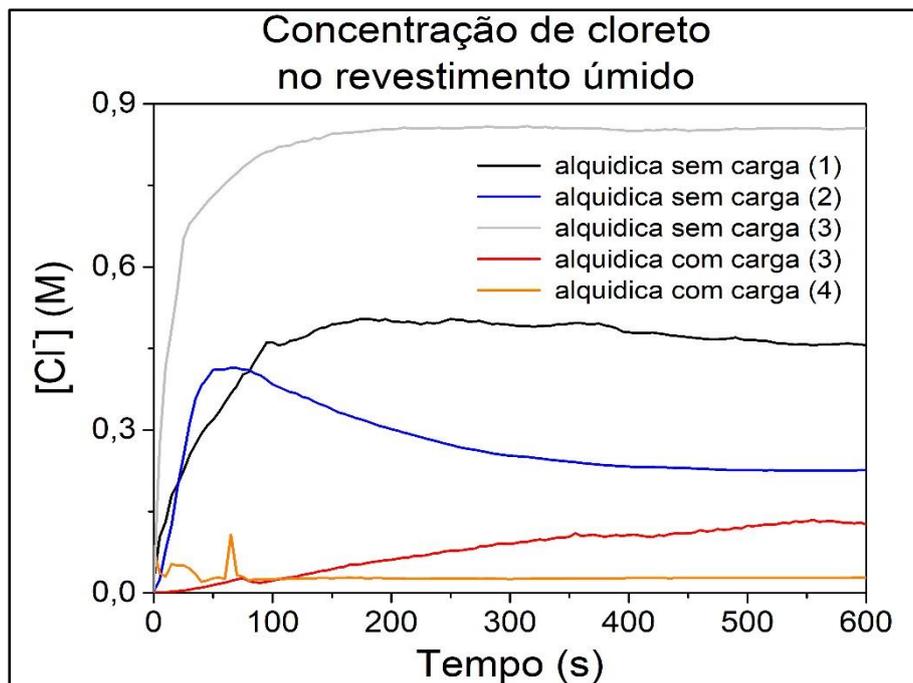


Fig. 29: Curvas para a atividade de cloreto nos revestimentos úmidos testados.

4.7. Espectros de Impedância (EIS) durante as medidas de permeação de H₂O e Cl.

Os resultados de EIS em H₂O ultra pura foram apresentados na forma de diagramas de Nyquist e *Bode*. Os melhores resultados para as interpretações físicas que ocorreram nas amostras com e sem carga e tempo de imersão de 72 h em H₂O ultra pura e também imersão sequencial em NaCl 1 M foram ajustados com três diferentes circuitos, chamados de circuito 1 (RC_1), circuito 2 (RC_2) e circuito 3 (RC_3), representados pelos diagramas da **Fig. 30**.

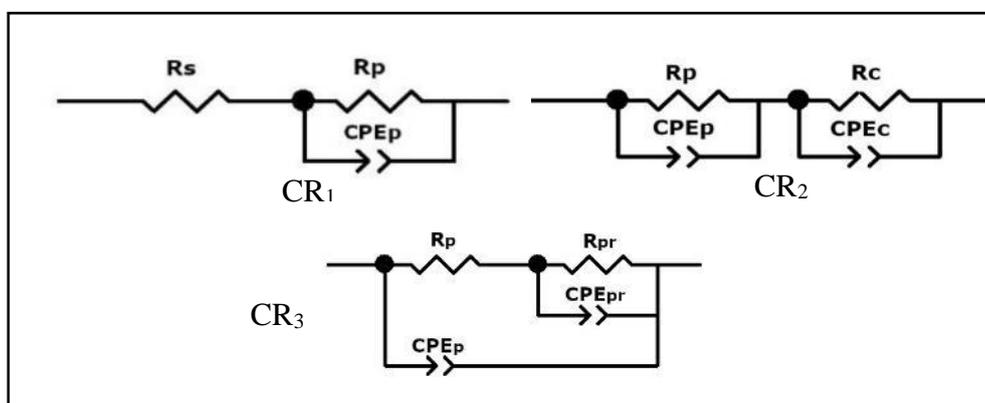


Fig. 30: Circuitos equivalentes utilizados para as simulações.

Nos circuitos apresentados acima, em CR_1 o elemento R_s representa a resistência de solução, enquanto que R_p , é a resistência de polarização do revestimento polimérico alquídico com poros saturados com H₂O e a CPE_p a capacitância do mesmo revestimento. Já os elementos R_c e CPE_c do 2º RC_2 são, possivelmente, a impedância do filme inorgânico de AgCl sobre a prata. No CR_3 o R_{pr} e CPE_{pr} representam a resistência de polarização de poros e capacitância de poros, respectivamente.

O uso de elementos de fase constante CPE , em vez de capacitores, se ajusta melhor aos resultados reais do *EIS* devido à falta de homogeneidade microscópica, segundo Schiller e Strunz [89]. Também foi observado por Ferreira [77] que há melhor correlação com o uso de elemento de fase constante na simulação de filmes poliméricos com tempo de imersão acima de três horas, quando comparados com o circuito tradicional de uma resistência em paralelo a um capacitor.

A forma que está apresentado o gráfico de Nyquist na **Fig. 31**, da impedância medida na amostra sem carga (2) logo ao final do ensaio de imersão em água (72 h de imersão) não permite identificar a resistência de transferência de carga da solução entre a interface AgCl/filme ou Ag/AgCl até o contra-eletródo, é necessária uma observação pontual na zona de maior frequência no gráfico Nyquist, **Fig. 32**, para se quantificar uma resistência de solução de $11,5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Nesta medição a resistência da solução é extremamente alta, pois se trata de água pura na ordem de $10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$. A resistência do revestimento polimérico é na ordem de $42 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, mas há aqui um efeito sinérgico em que se tem os poros do filme alquídico saturados em H_2O pura.

Observando o gráfico do ângulo de fase versus log da frequência que está centrado em torno de $\approx 3.10^2 \text{ Hz}$ e ainda o $|Z'|$ versus frequência (F), se percebe apenas uma constante de tempo (CTE) que pode ser associada à capacitância do revestimento testado. O gráfico apresenta uma alta resistência de transferência de carga de $42 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$, que pode ser o efeito sinérgico do filme polimérico saturado com H_2O e o circuito equivalente nesta análise é o CR_1 da **Fig. 30**, com uma capacitância específica de $2,4 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$ (**tabela 15**). Nesta análise foi considerado apenas um elemento, além da resistência de solução, que é o revestimento contendo água pura.

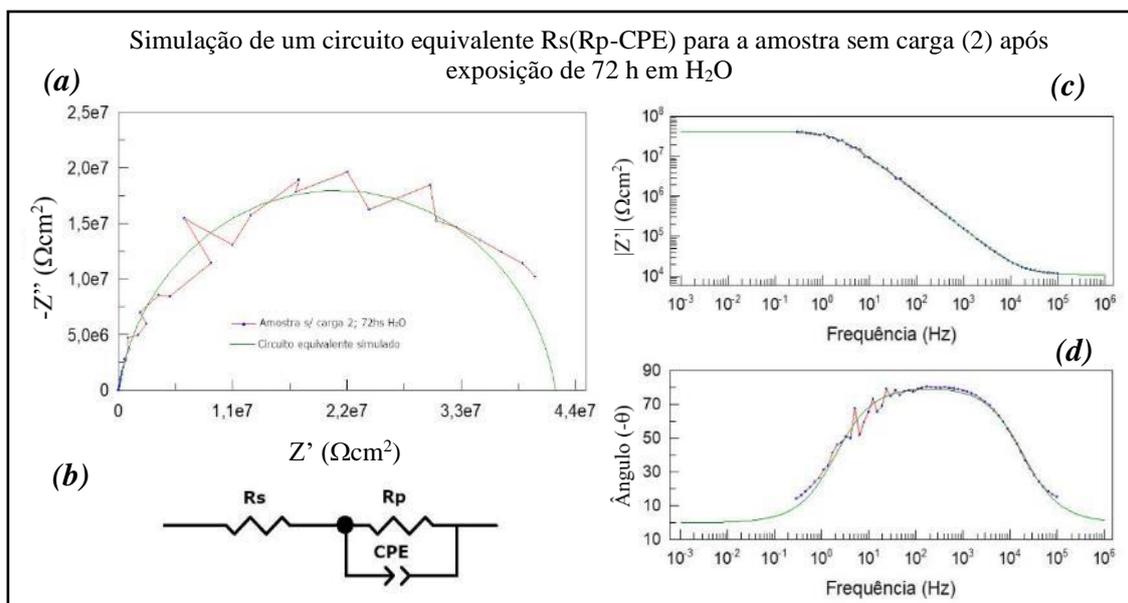


Fig. 31: Dados de impedância e sobreposição da simulação nos gráficos de Nyquist (a) e Bode para Log de $|Z'|$ (c) e ângulo de fase (d), realizado com o circuito RC_1 (b) para a amostra sem carga (2) com 72 h de imersão em H_2O .

Tabela 15: Valores para os elementos do circuito equivalente CR₁ em simulação para a amostra sem carga (2), realizado em H₂O após a primeira imersão de 72 h.

Elemento	unidade	Valor
Rs	Ωcm^2	11.046
Rp	Ωcm^2	$4,20 \times 10^7$
CPEp	F/cm^2	$2,402 \times 10^{-9}$
n		0,901
τ	s	0,101

Na tabela 15 ainda teremos n, que é a constante de fase e τ , a constante de tempo.

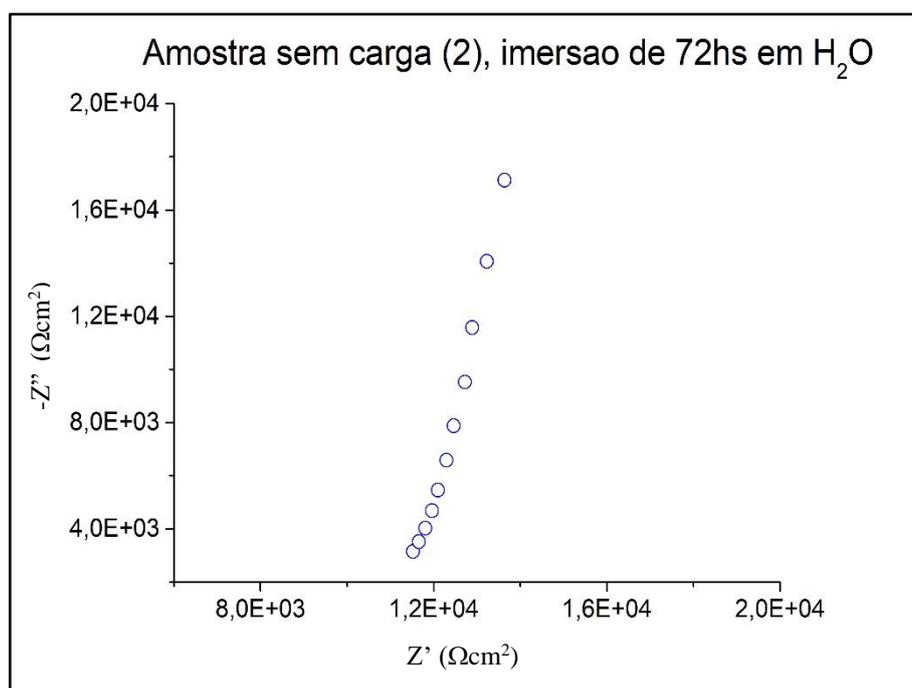


Fig. 32: Gráfico de Nyquist em maiores frequências após 72 h de imersão em H₂O, detalhe da Fig 31.

Após uma hora de imersão em 1M NaCl para acompanhamento da permeação de cloreto por medida de capacitância a uma frequência, foi feita análise de *EIS* em todo espectro de frequências. O espectro se deixa simular por dois conjuntos em série de resistência em paralelo com *CPE*, como o circuito 2 (*CR*₂) apresentado na mesma **Fig. 30**. O resultado pode ser conferido pelo espectro da **Fig. 33**. Neste, a resistência da solução de NaCl 1 M pode ser estimada em $10^2 \Omega.\text{cm}^2$, devido à sua maior condutividade, como mostrado nos gráficos de Nyquist e Bode da **Fig. 33 (a), (c) e (d)**. Neste período, uma hora após imersão na solução de NaCl, o revestimento já se encontrava com concentração de NaCl bastante alta, de acordo com o apontamento das análises de cronopotenciometria e concentração de cloreto (**Fig. 27 e 29**) para essa amostra sem carga

(2). Nessa análise se percebe duas *CTE*, o que explica a escolha pelo CR_2 supracitado. A combinação filme polimérico/eletrólito pode ser identificada na zona de maior frequência, com resistência aproximada de $7 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, enquanto que a resistência do filme de AgCl interno, apontado aqui como R_c , e depositado antes da amostra ser pintada é mensurada na zona de menor frequência, apresentando uma menor resistência, que é observado no menor semicírculo do gráfico de Nyquist (a) da **Fig. 33**, de aproximadamente $5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Os resultados para a simulação dessa impedância são apresentados na **tabela 16**. Esse resultado, medido em zonas de menor frequência é atribuída à camada de AgCl, corrobora com outros autores, como o trabalho de Zhongping Yao [90] que analisou revestimentos inorgânicos sobre ligas de Ti por EIS em faixas de frequência mais baixas, entre 0,01 Hz à 10 kHz. O mesmo também é descrito por Revilla RI *et al.* [91] quando analisaram os óxidos sobre a superfície do aço AISI 316L.

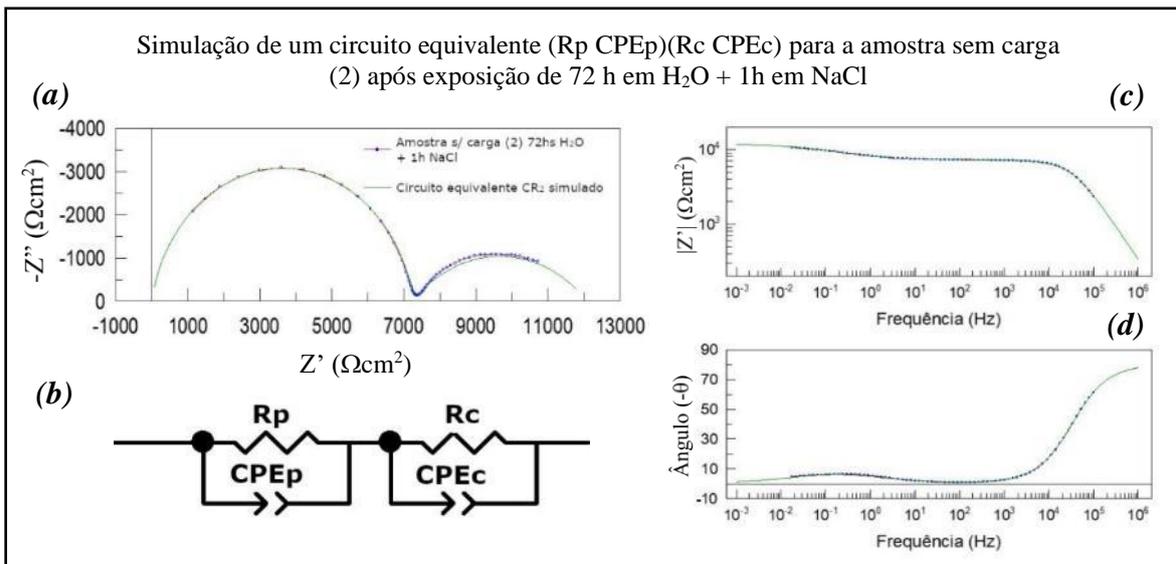


Fig. 33: Dados de impedância e sobreposição da simulação nos gráficos de Nyquist (a) e Bode para Log de $|Z|$ (c) e ângulo de fase (d), realizado com o circuito RC_2 (b) para a amostra sem carga (2) com 72 h de imersão em H_2O + 1h em solução NaCl 1 M.

Este mesmo CR_2 é utilizado também para aquelas amostras que foram submetidas à análise de *EIS* imediatamente após a imersão em solução salina, após retirada da imersão de 72 h em H_2O . Na **Fig. 34** é apresentada a amostra sem carga (1) imersa na solução de NaCl 1 M e medido, em tempo zero, a impedância.

Tabela 16: Valores para os elementos do circuito equivalente em simulação para a amostra sem carga (2), realizado após uma hora de imersão da amostra em NaCl 1 M, depois da primeira imersão de 72 h em H₂O ultra puro.

Elemento	Unidade	Valor
Rp	Ωcm^2	7.204
CPEp	F/cm^2	$2,32 \times 10^{-9}$
n		0,898
τ_p	s	$1,6 \times 10^{-5}$
Rc	Ωcm^2	5.332
CPEc	F/cm^2	$2,74 \times 10^{-5}$
n		0,471
τ_c	s	0,146

Como na análise anterior realizada em solução de NaCl, a resistência R_p e CPE_p representa o polímero e está localizada na faixa de maior frequência no gráfico de impedância (**Fig. 34**). Essa é a maior resistência para essa medição, medindo aproximadamente $64 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Essa resistência se estende até a frequência de aproximada 10^2 Hz e o $-\theta$ tendendo a zero, assim permanece em ângulos rasos até 100 Hz . Neste momento se inicia uma segunda constante de tempo (CTE) que pode ser mais facilmente observada no eixo Z' do gráfico de Nyquist (**Fig. 34 (a)**) à $64 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, alcançando um ângulo $-\theta$ de 10° na frequência de 2 mHz , indicando um máximo armazenamento de carga até atingir uma zona de transferência novamente e que se soma com a resistência do revestimento polimérico, chegando a aproximadamente $100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Essa segunda CTE é analisada como R_c e CPE_c e representa também o fino filme de AgCl na superfície da placa de Ag. Os resultados para os valores dos elementos do circuito equivalente estão quantificados na **tabela 17**.

Foram utilizados dois circuitos equivalentes diferentes para as interpretações de EIS nas amostras que continham carga lamelar, um sendo o CR_1 e, portanto, já usado em análises anteriores, outro ainda não citado até o momento que é o CR_3 . Este conta com duas CTE , mas arranjadas em $([R(RQ)]Q)$. Foi elencado este CR_3 nas análises devido à melhor aproximação entre a curva simulada e a obtida pelo experimento de EIS para as amostras com carga lamelar após imersão em solução de NaCl. Esse novo circuito 3 (CR_3) está representado graficamente na **Fig. 30**.

Nas próximas análises para as amostras com carga que serão apresentadas é necessário que se observe a maior espessura do revestimento que contém a carga lamelar

(**tabela 13**) e considerar que o dielétrico de revestimento com carga é muito superior àqueles das amostras sem carga lamelar já analisados e, por este motivo, compreender os sistemas de forma diferente. Para explicar a diferença nestas medições é preciso reconhecer que o altíssimo dielétrico do revestimento ocultará aquele menor do filme de AgCl e mais, as modificações físicas que ocorrem durante o permeio da solução podem causar perturbações nos resultados e muitas vezes esses sinais são interpretados como não-estacionários.

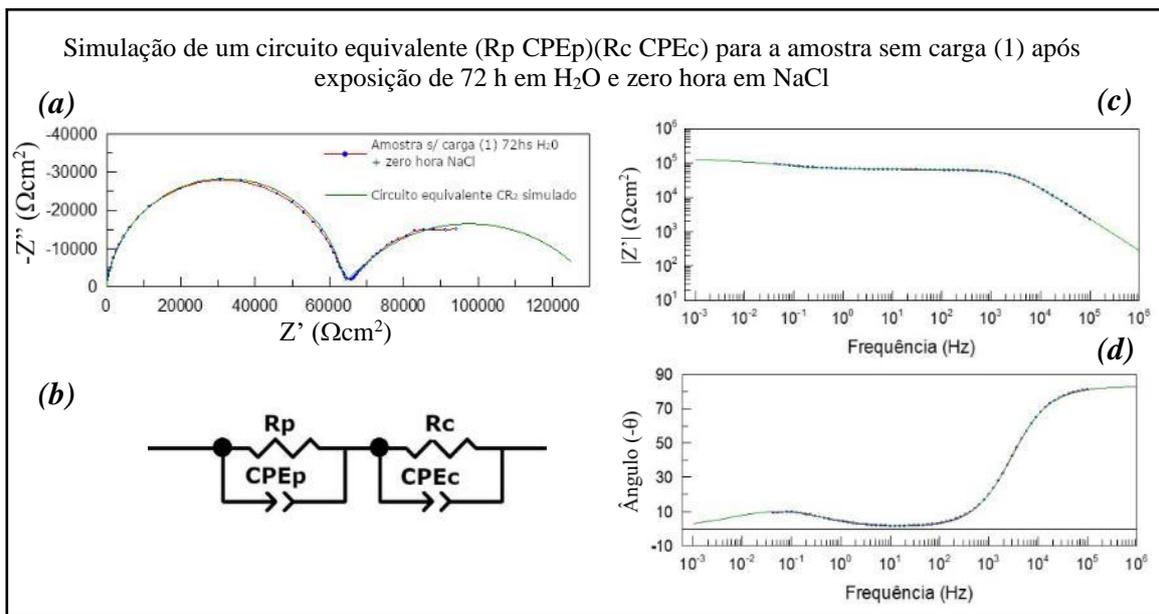


Fig. 34: Simulação do circuito equivalente e sobreposição do simulado à curva obtida experimentalmente na amostra sem carga (1) medido imediatamente à imersão em sol. NaCl 1 M.

Tabela 17: Valores para os elementos do circuito equivalente em simulação para a amostra sem carga (1), impedância realizada imediatamente após a imersão da amostra em NaCl 1 M, depois de ficar imersa durante 72 h em H₂O ultra puro.

Elemento	Unidade	Valor
R_p	Ωcm^2	63.719
CPE $_p$	F/cm^2	$1,83 \times 10^{-9}$
n		0,925
τ_p	s	$1,16 \times 10^{-4}$
R_c	Ωcm^2	67.735
CPE $_c$	F/cm^2	$4,09 \times 10^{-5}$
n		0,577
τ_c	s	2,77

Os resultados apontados pelas simulações para a amostra com carga (3) e imerso 72 h em H₂O (**tabela 18** e **Fig. 35**) apresentam um R_s e R_p de $105 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ e $140 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ respectivamente, enquanto que para a mesma amostra após a mesma imersão em H₂O e

ainda submetida a uma nova imersão de 1 hora em solução de NaCl 1 M (**Fig. 36**), desprezando o dielétrico desta solução, os valores para R_p e R_{pr} (resistência de poros) são de $43,3 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ e $62,4 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$, consecutivamente, conforme **tabela 19**.

Aqui é necessário diferenciar partes de uma tinta entre: polímero de massa homogênea; e a outra como um revestimento heterogêneo no qual são encontradas partículas sólidas de óxidos e H_2O ocupando os espaços dentro dos poros, tornando complexa a compreensão e representação dos dados obtidos.

Na medição de *EIS* para a imersão em apenas H_2O para as amostras com carga será analisada a impedância entendendo o revestimento como um polímero saturado com H_2O ultra pura com baixíssima condutividade, então, neste caso, um elemento único e portanto, uma constante de tempo. Como já foi citado que a água não possui condutividade, a resistência para H_2O apresentada nesta medição foi de $105 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, como apresentado na **tabela 18** em R_s . Neste caso, o ângulo $-\theta$ próximo à 10° nas frequências mais altas do gráfico *Bode* (**Fig. 35 (d)**) evidencia uma pequena janela que não pode ser percebida no gráfico de Nyquist entre a origem e o início do semicírculo, este representa a própria resistência da solução. O Gráfico de Nyquist (**Fig. 35 (a)**) segue como um semicírculo que poderia ser entendido como perfeito, caso não fosse pelo ligeiro achatamento que é verificado durante a simulação com o CR_1 , apontando um elemento de fase constante (CPEp) com um índice n de 0,85.

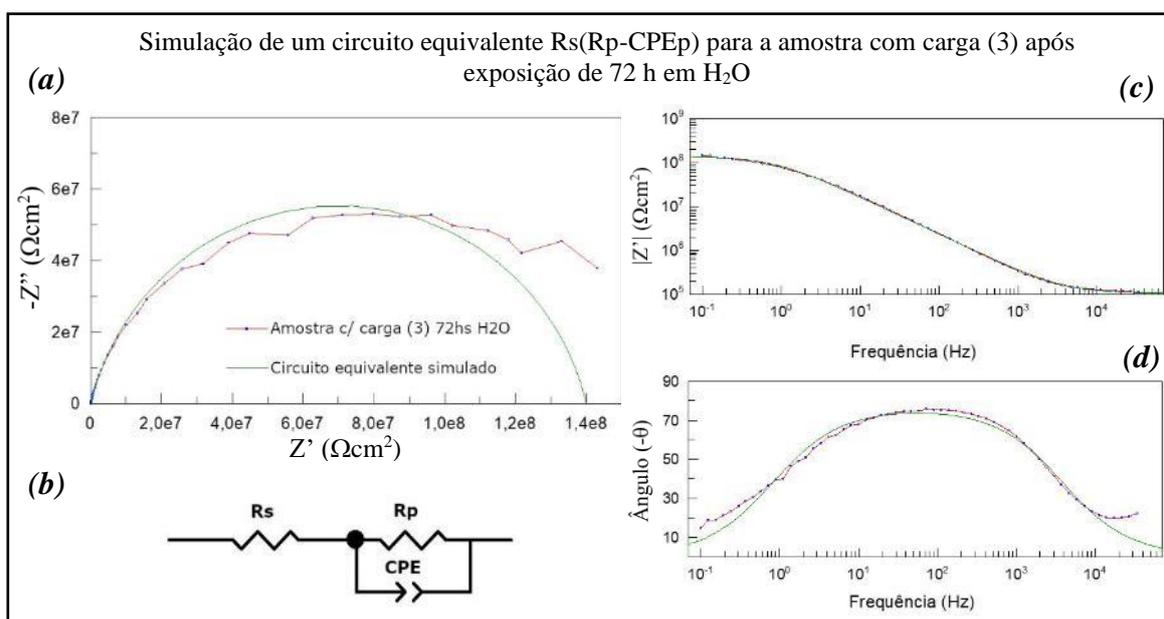


Fig. 35: Dados de impedância e sobreposição das simulações, com o CR_1 , para a amostra com carga (3) e 72 h de imersão em H_2O .

Tabela 18: Valores para os elementos do circuito equivalente em simulação para a amostra com carga (3), realizado para a imersão de 72 h da amostra em H₂O.

Elemento	Unidade	Valor
R _s	Ωcm^2	$1,05 \times 10^5$
R _p	Ωcm^2	$1,4 \times 10^8$
CPE _p	F/cm^2	$1,75 \times 10^{-9}$
n		0,852
τ_p		0,245

Já na medição de *EIS* na mesma amostra com carga (3) em NaCl 1 M, ocorrida após o tempo de 72 h em H₂O e mais uma hora imersa na solução de NaCl 1 M, são encontradas duas constantes de tempo, sendo a primeira somente perceptível pela simulação por circuito equivalente e a segunda, localizada no centro da janela de frequências, a um ângulo $-\theta$ de 70° aproximadamente, e descreve um platô na curva simulada entre as frequências de 10⁵ hz e 10² hz, apresentado na **Fig. 36 (d)**. Este platô que representa baixa variação de ângulo entre seu início e denuncia uma interpolação de dois semicírculos de Nyquist (**Fig. 36 e Fig. 37 (a), (b)**) com centros muito próximos. O resultado desta interpolação é uma curva semelhante à descrição de uma geometria semi-oval, com corte longitudinal ao eixo que aproxima os centros desses semicírculos. Essa descrição pode ser melhor compreendida com a representação gráfica da **Fig. 37 (c)** e as coordenadas dos centros dos semicírculos são apresentados abaixo. Os dados de coordenadas e também as representações gráficas para os semicírculos foram obtidas por meio do software *Nova*.

- Semicírculo (R_p-CPE_p) de menor resistência 43,3 M Ω com coordenada X=3,74111x10⁷ Ω ; Y=1,3289x10⁷ Ω .
- Semicírculo (R_{pr}-CPE_{pr}) de maior resistência 62,4 M Ω com coordenada X=5,5337x10⁷ Ω ; Y=1,6137x10⁷ Ω .

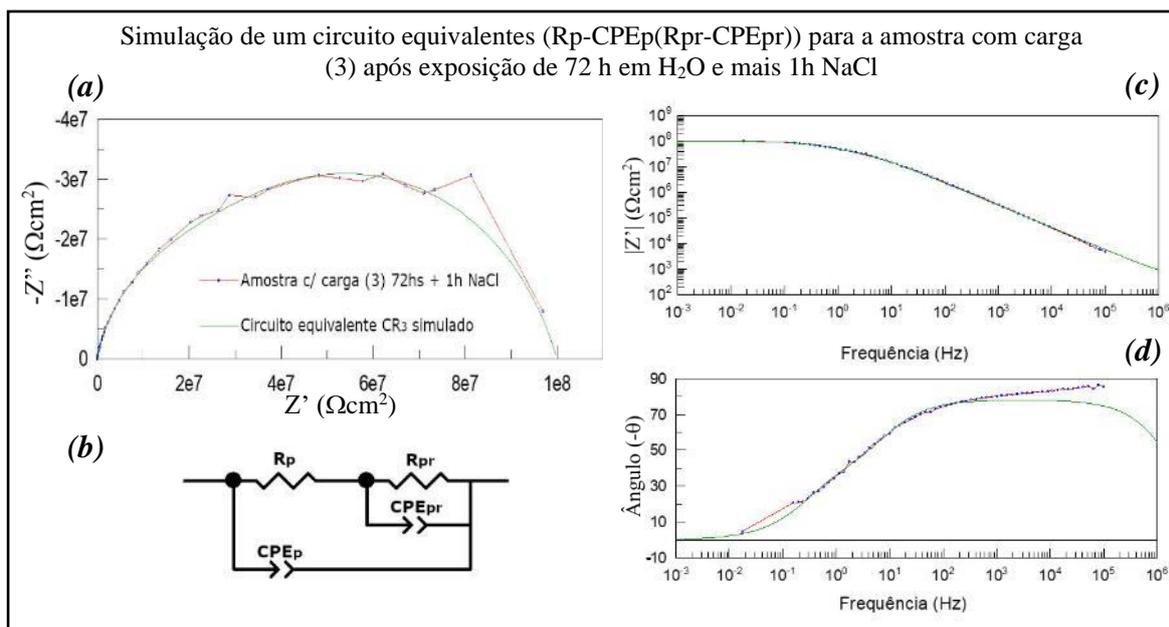


Fig. 36: Dados de impedância e sobreposição das simulações, com o CR_3 (b), para a amostra com carga (3) e 72 h de imersão em H_2O e mais 1h em $NaCl$.

A primeira constante de tempo pode estar relacionada com uma parte saturada em $NaCl$ do revestimento, onde já ocorreram as mudanças físicas impostas pela difusão do Cl^- .

A segunda CTE é mais complexa para análise e pode estar relacionada ao conjunto de componentes existentes no filme polimérico. É a heterogeneidade que por consequência produz espaços vazios no revestimento, estes são os poros que podem ser preenchidos com ar e/ou H_2O , segundo Fanceschetti *et al* [92, 93]. Os poros podem ser o principal caminho para o fluxo de maior velocidade para a transferência de carga, quando o revestimento estiver saturado de H_2O . Todavia, há elementos no revestimento que propiciam certa barreira física que retarda a difusão de Cl^- , as lamelas de óxidos por exemplo. Estas lamelas podem ainda contribuir com a segunda CTE numa sinergia com o polímero no qual está disperso como placas sobrepostas umas às outras, configurando um revestimento íntegro. Então, a mobilidade iônica não poderia ser facilmente explicada neste caso. Esse tipo de CTE só pode estar presente enquanto houver uma pequena quantidade de solução dentro do filme e/ou baixa concentração iônica [77]. Essas afirmações estão de acordo com a baixa condutividade da H_2O dentro do filme neste experimento.

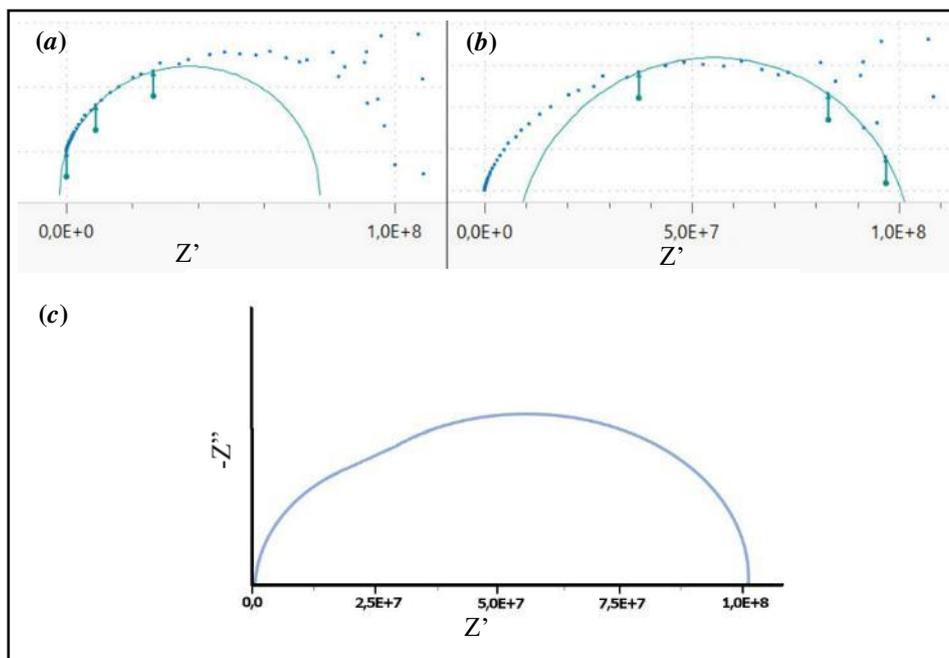


Fig. 37: Demonstração gráfica para a sobreposição de dois semicírculos: semicírculo (R_p -CPE $_p$) de menor resistência $43,3M\ \Omega$ (a); semicírculo (R_{pr} -CPE $_{pr}$) de maior resistência $62,4M\ \Omega$ (b); sobreposição de ambos semicírculos (c).

Verificando novamente a **Fig. 31** e **tabela 15**, em que temos um dielétrico inicial em R_p medido em H_2O após 72 h de imersão para a amostra sem carga (2) de $42\ M\Omega\text{cm}^2$, essa resistência de transferência de carga representa a heterogeneidade do revestimento. Após imergir a mesma amostra na solução de $NaCl\ 1\ M$, percebe-se uma grande queda na resistência à transferência de carga e isso demonstra a altíssima taxa de difusão dos íons através do revestimento. Ou seja, pelos espaços internos do revestimento que estão preenchidos por H_2O .

Ao comparar os resultados de *EIS* entre as amostras com carga lamelar e aquelas sem carga, analisando as medições realizadas entre antes e após o mergulho em solução de $NaCl\ 1\ M$, se pode observar uma grande redução na perda de resistência elétrica naquelas amostras que possuem carga lamelar em sua composição. Esse resultado, somado àqueles dos experimentos de cronopotenciometria (**Fig. 27**) e também às análises para a concentração de atividade de Cl^- (**Fig. 29**), reforçam a ideia de que as carepas provenientes da decapagem do aço SAE 1045 durante o processo de trefilamento, quando usadas como carga lamelar no revestimento alquídico, produzem excelentes resultados como barreira para a difusão de cloreto.

A perda de resistência elétrica no revestimento da amostra sem carga (2) representou uma queda de aproximadamente 98 % da resistência elétrica quando imergida em solução NaCl 1 M, enquanto que a queda na resistência para a condução elétrica no revestimento amostra com carga (3) foi de apenas 25 %. A equação utilizada para mensurar a perda de resistência pelos revestimentos é apresentada abaixo:

$$\omega = 1 - \left(\frac{100.Rp_{NaCl}}{(Rp_{H_2O} - Rc_{NaCl})} \right) \quad (46)$$

Os valores para a resistência de revestimento polimérico Rp_{NaCl} e resistência de filme AgCl Rc_{NaCl} medido na amostra sem carga (2) em solução NaCl 1 M são encontrados na **tabela 16**, já o valor de resistência de revestimento polimérico medido em água Rp_{H_2O} pode ser visto na **tabela 15**.

A quantificação da perda de resistência na amostra com carga (3) pode ser verificada pela mesma equação (46), com os valores de Rp_{H_2O} e Rp_{NaCl} encontrados nas **tabela 18** e **19** respectivamente, com a diferença de que a identificação da resistência de filme AgCl como Rc para essa amostra não está sucinta em seus resultados *EIS*, neste caso se tomou como referência o mesmo valor da amostra sem carga (2), sendo ele 5.332 Ωcm^2 .

Como apresentado, há uma grande redução da perda de resistência do revestimento alquídico quando preparado com as microplacas de óxidos, ou carepas, do aço SAE 1045 oriundas da decapagem mecânica da trefilação. Isso pode ser o resultado para um possível efeito de barreira ou de retardo à difusão de Cl^- promovida pelas lamelas de óxido de ferro. A **Fig. 1** exemplifica esse mecanismo de bloqueio.

Tabela 19: Valores para os elementos do circuito equivalente em simulação para a amostra com carga (3), realizado para a imersão da amostra em NaCl 1 M após a primeira imersão de 72 h em H₂O ultra puro.

Elemento	Unidade	Valor
Rp	Ωcm^2	$4,33 \times 10^7$
CPEp	F/cm^2	$1,57 \times 10^{-9}$
n		0,87
τ_p	s	0,067
Rpr	Ωcm^2	$6,24 \times 10^7$
CPEpr	F/cm^2	$3,34 \times 10^{-9}$
n		0,73
τ_{pr}	s	0,208

4.8. Análises de voltametria com as lixívias

Com o objetivo de verificar a liberação de íons das carepas e sua influência na proteção contra a corrosão, foram realizados ensaios de imersão do aço em eletrólito contendo uma suspensão sólida das carepas preparadas e descritas na seção 3.5. Espera-se que da lixiviação contínua desta carepa sólida sejam liberados ânions cromato e molibdato em função do pH, numa razão de 0,5 g de carepa moída por 50 mL de solução tampão. Uma liberação mais intensa em pH's menores significaria um efeito de revestimento inteligente, uma vez que a hidrólise de cátions metálicos dissolvidos por corrosão cause a diminuição do pH.

Os resultados para as cronopotenciometrias de circuito aberto são apresentados em curvas de potencial (E) em relação ao potencial padrão de hidrogênio (SHE) em função do tempo (s) e podem ser conferidos na **Fig. 38**. Segundo os resultados apresentados na **Fig. 38**, as amostras que foram imersas em solução de fosfato e ácido clorídrico com pH 2,2 e lixiviada em óxidos do aço AISI 304 apresentaram um OCP de aproximadamente 60 mV acima das amostras imersas nos outros dois tipos de eletrólitos, aquele de fosfato e ácido clorídrico com pH 2,2 lixiviada em óxidos do aço AISI 316 e também em solução de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2 sem lixívia. As amostras imersas na lixívia de aço AISI 316 apresentaram potenciais mais negativo, estão ligeiramente acima dos potenciais apresentados para aquela solução de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2 sem lixiviação e pode estar ligado à presença de maior concentração de ânions que se adsorvem sobre o metal e baixam o valor de potencial de OCP nesta lixívia. As médias dos $OCPs$ (SHE) medidas foram, -293 mV, -347 mV e -358 mV para

as lixívia de 304, 316 e solução tampão (solução de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2), respectivamente. Os valores mais negativos de *OCP* para podem estar ligados à presença de maior concentração de ânions que se adsorvem sobre o metal e baixam o valor de potencial de *OCP* na lixívia

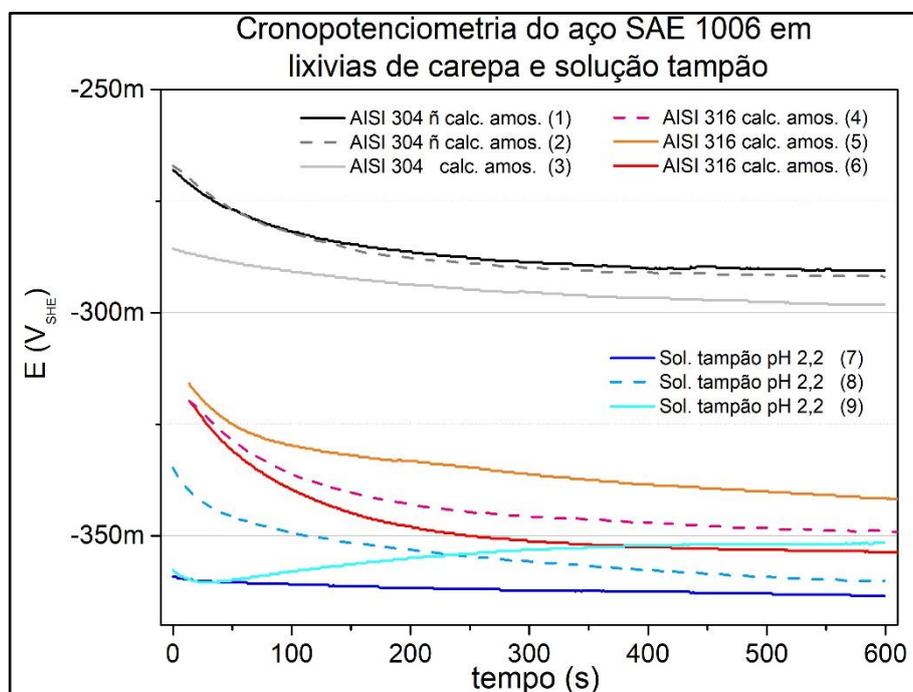


Fig. 38: Cronopotenciometria para amostras SAE 1006 realizadas em solução de fosfato e ácido clorídrico lixiviada em óxidos de aços AISI 304 e 316 e em mesma solução sem lixívia.

Ao final da medição de cronopotenciometria, iniciou-se o procedimento de voltametria cíclica, partindo do *OCP* e os resultados são apresentados em curvas de polarização de densidade de corrente (*i*) versus potencial (*E*) e podem ser vistos na **Fig. 39**.

O procedimento de voltametria foi realizado com velocidade de $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dentro de uma janela de potencial de 250 mV, partindo do *OCP* e, inicialmente, para o sentido catódico até 200 mV e invertendo o sentido até 50 mV acima da *OCP* ou até potenciais em que se alcançava corrente de $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, então retornando ao potencial de corrosão medido inicialmente.

De forma geral, nas amostras de lixívia de 304 e 316, durante a varredura no sentido catódico, **Fig. 39, 40 e 41**, se observou inicialmente correntes passivas até a inversão para o sentido anódico, em que há subida rápida de corrente após -350 mV com

histerese na volta, mais evidente nas amostras AISI 304, caracterizando comportamento semelhante a nucleação e repassivação de corrosão localizada (pite).

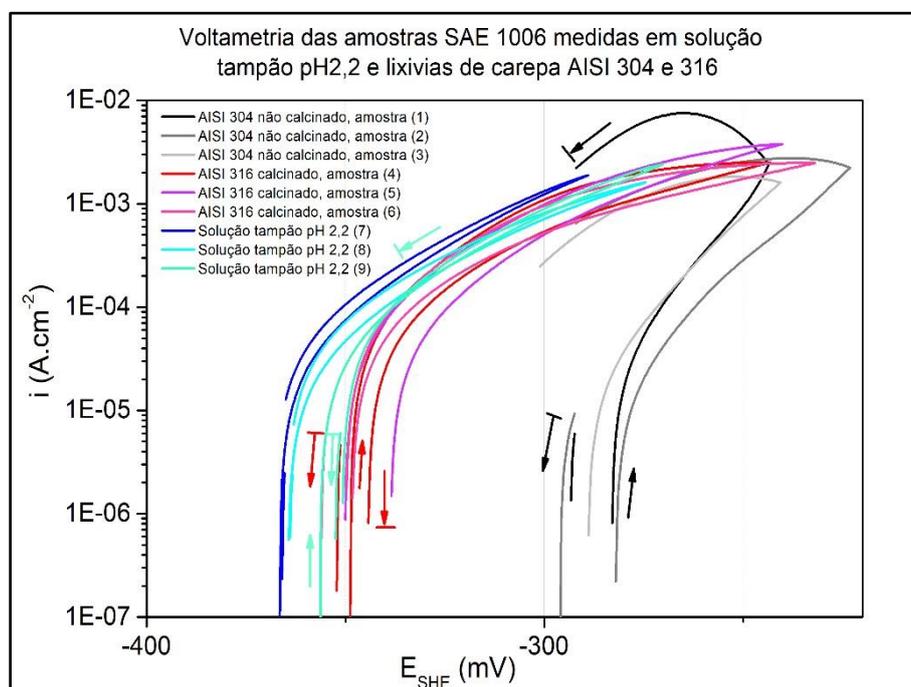


Fig. 39: Voltamtria de amostras de aço SAE 1006 imersas em solução tampão de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2 e lixívia de óxidos de aço AISI 304 e 316.

As curvas de polarização para as amostras imersas em lixívia AISI 304 (**Fig. 40**) apresentaram um típico comportamento de metal passivado por filme inorgânico. A faixa de proteção é observada da *OCP* com varredura inicial para o sentido catódico até o potencial de aproximadamente -490 mV, quando ocorre a inversão da varredura para o sentido anódico até ocorrer o aumento da densidade de corrente, em média, no potencial de -260 mV, 37 mV acima da *OCP*, indicando a transferência de carga para a oxidação [94].

Nas amostras imersas na lixívia de AISI 316 (**Fig. 41**) ocorreu o aumento de corrente de corrosão, em média, no potencial de -330 mV, apenas 17 mV acima da *OCP*, enquanto que as amostras medidas em solução tampão, **Fig. 42**, apresentaram comportamento de corrosão generalizada e que pode ser confirmado pelas imagens das amostras após o ensaio de voltametria, na **Fig. 43 (c)**.

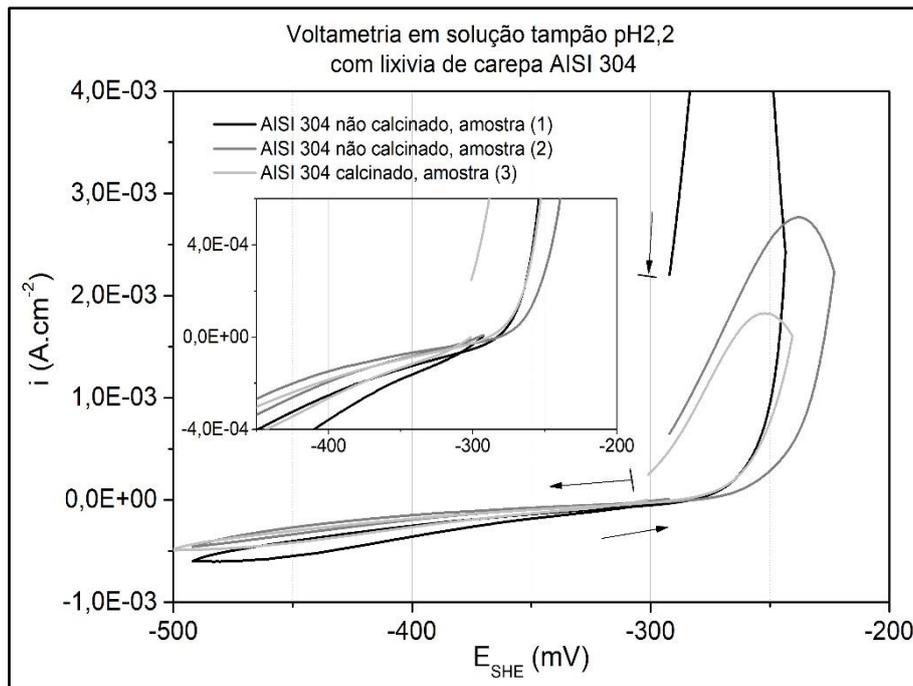


Fig. 40: Voltametria de amostras de aço SAE 1006 imersas em solução tampão de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2 com lixívia de óxidos de aço AISI 304.

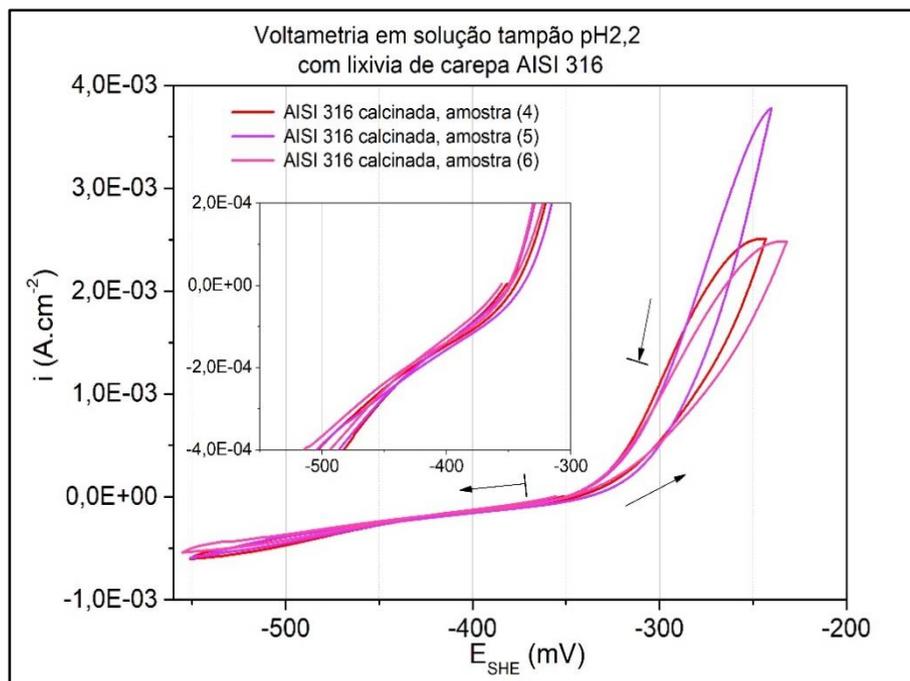


Fig. 41: Voltametria de amostras de aço SAE 1006 imersas em solução tampão de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2 com lixívia de óxidos de aço AISI 316.

As imagens das amostras após os ensaios de voltametria mostram as superfícies com mudanças particulares para cada tipo de imersão. A amostra imersa em lixívia de óxidos AISI 304 (**Fig. 43 (b)**) apresenta um leve amarelamento da superfície, enquanto que na amostra imersa em lixívia de óxidos AISI 316 (**Fig. 43 (a)**) se pode ver alguns

pequenos poros. Diferente das anteriores, a amostra imersa em solução tampão sem lixívia (**Fig. 43 (c)**) apresenta superfície uniformemente porosa e escurecida. Importante recordar que as amostras receberam acabamento especular durante o polimento.

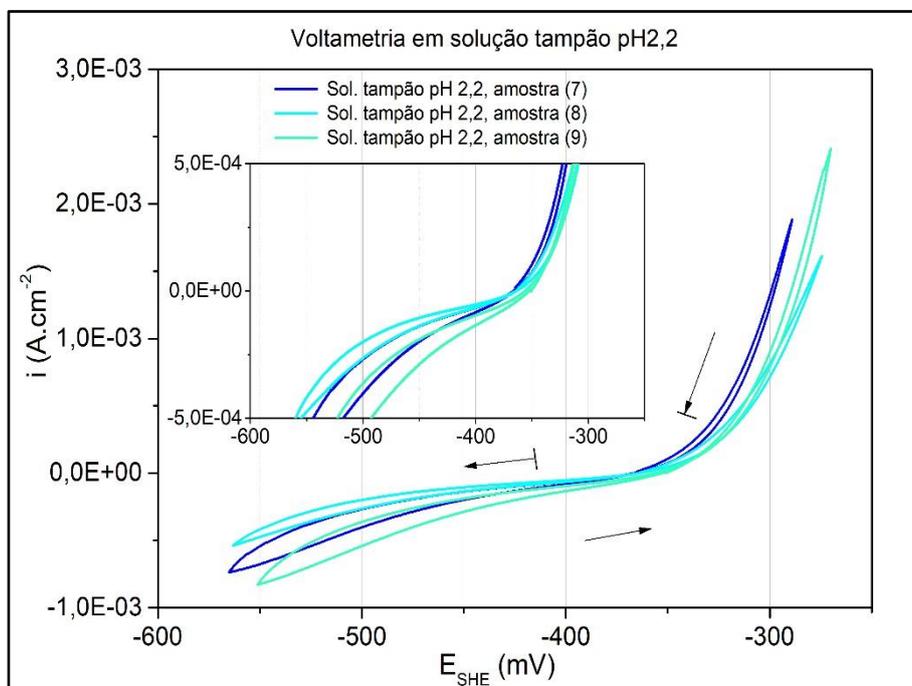


Fig. 42: Voltametria de amostras de aço SAE 1006 imersas em solução tampão de fosfato e ácido clorídrico de pH 2,2.

Para este experimento é necessário considerar a presença de fosfato na solução, este pode se converter em revestimento protetor sobre a superfície metálica das amostras, criando uma fina película inorgânica [95 – 97] que pode proteger o aço. Por outro lado, também há a presença de cloreto do ácido HCl na solução, que promove a dissolução do mesmo revestimento de fosfato aderido à superfície metálica [98]. O voltamograma cíclico das **Fig. 39 e 40** também deixa nítido o comportamento eletroquímico diferente das amostras imersas em lixívia de óxidos AISI 304, mostrando maior resistência à quebra da camada que o protege durante a progressão anódica da curva. A diferença entre os eletrólitos está na quantidade de metal solubilizado, segundo a **tabela 14**, que quantifica os íons de Cr, Mo e Ni nas lixívias por meio da técnica de FAAS. Esses resultados revelam valor apreciável de $22,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr^{z+} na lixívia do óxido AISI 316, enquanto que na lixívia de óxido AISI 304 não foi detectada a presença destes íons. Por outro lado, essa lixívia apresentou valores acima do dobro para os íons Ni^{z+} em relação ao contabilizado na lixívia de óxidos AISI 316. O deslocamento do E_{corr} para regiões mais positivas na curva de polarização para a amostra imersa em lixívia AISI 304 sugere maior resistência

ao processo de transferência de carga. Diferente dos cromatos, os íons de Ni não são reconhecidos por formarem camadas de defesa contra a corrosão sobre superfícies metálicas. Porém, trabalhos realizados por M. Abdallah [99] mostram um deslocamento da curva no sentido menos negativo para o E_{corr} em concentrações maiores do íons Ni em potenciometria de polarização, quando experimentava a ação inibidora do cátion Ni^{2+} e da 3-metil pirazolona (3-MP), bem como uma mistura deles sobre o comportamento à corrosão do aço carbono na solução de H_2SO_4 0,5 M. Efeito semelhante foi percebido por Ali *et al* [100]. Nesse caso, foi sugerido um efeito sinérgico entre as moléculas de extrato de melia azedarach linn (FB-MAL) e os íons Ni^{2+} durante experimento em solução agressiva de HCl 2 M.

Também foram analisadas as correntes de corrosão i_{corr} para as amostras submetidas a voltametria nos três diferentes eletrólitos e os mesmos são apresentados nas imagens das **Fig. 44, 45 e 46**. As duas relações lineares entre o sobrepotencial e o logaritmo da densidade de corrente são chamadas de lei de Tafel. As curvas para a cinética de oxidação e redução controlada pela transferência de carga podem ser representadas graficamente no logaritmo da densidade de corrente, por meio da extrapolação de retas sobre essas curvas se determina o i_{corr} [101].

As análises de i_{corr} para as curvas de Tafel que são apresentadas nas **Fig. 44; 45; 46**, contrariam as análises anteriores de cronopotenciometria e voltametria e apontam maior velocidade de transferência de carga para as amostras imersas em lixívia de óxido AISI 304, se comparadas as amostras imersas em solução tampão sem lixívia. A primeira aponta para um i_{corr} de $51 \mu A.cm^{-2}$ (**Fig. 44**), enquanto que a solução tampão de fosfato e ácido clorídrico (**Fig. 46**) mensura $38 \mu A.cm^{-2}$. As amostras imersas em lixívia de óxidos AISI 316 (**Fig. 45**) apresentaram um maior i_{corr} , com $83 \mu A.cm^{-2}$ e, portanto, uma maior velocidade de transferência de carga.



Fig. 43: Amostras de aço SAE 1006 após experimentos de voltametria em soluções de: (a) *lixívia* de óxidos AISI 304; (b) *lixívia* de óxidos AISI 316; (c) solução tampão sem *lixívia*.

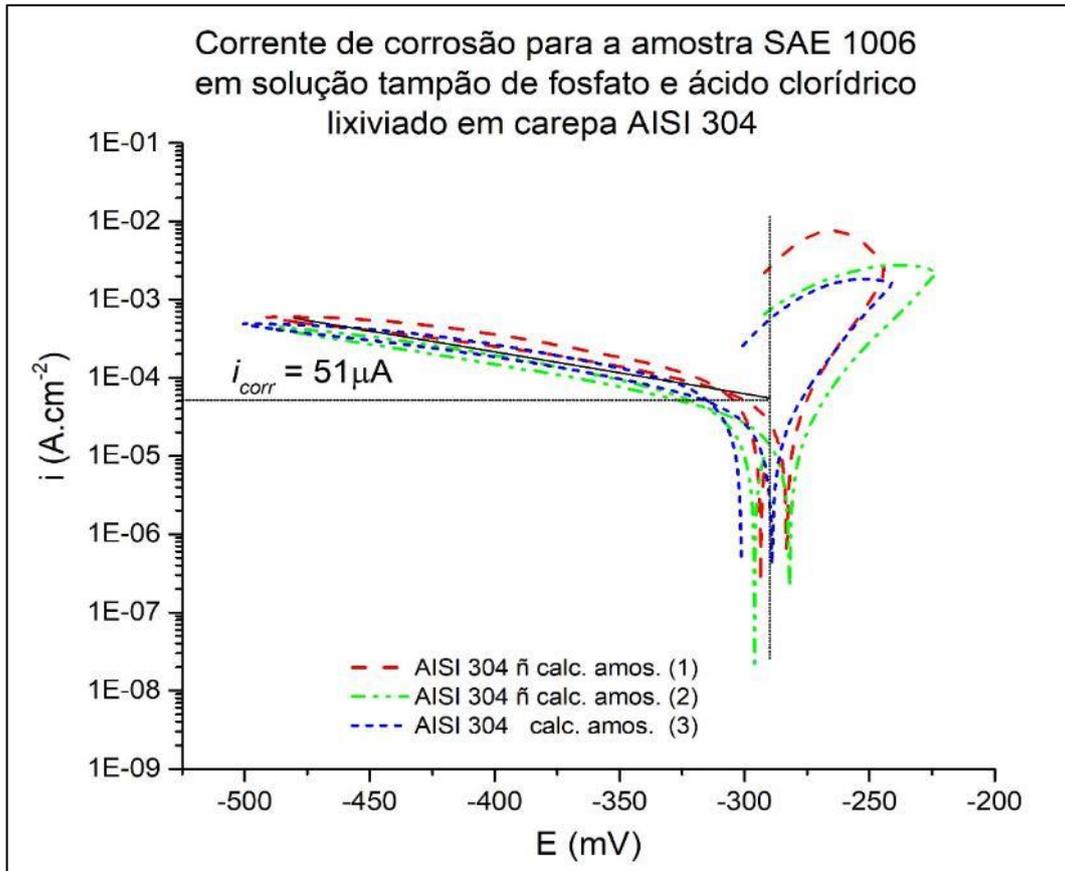


Fig. 44: i_{corr} para a amostra aço SAE 1006 imerso em lixívia de óxido AISI 304.

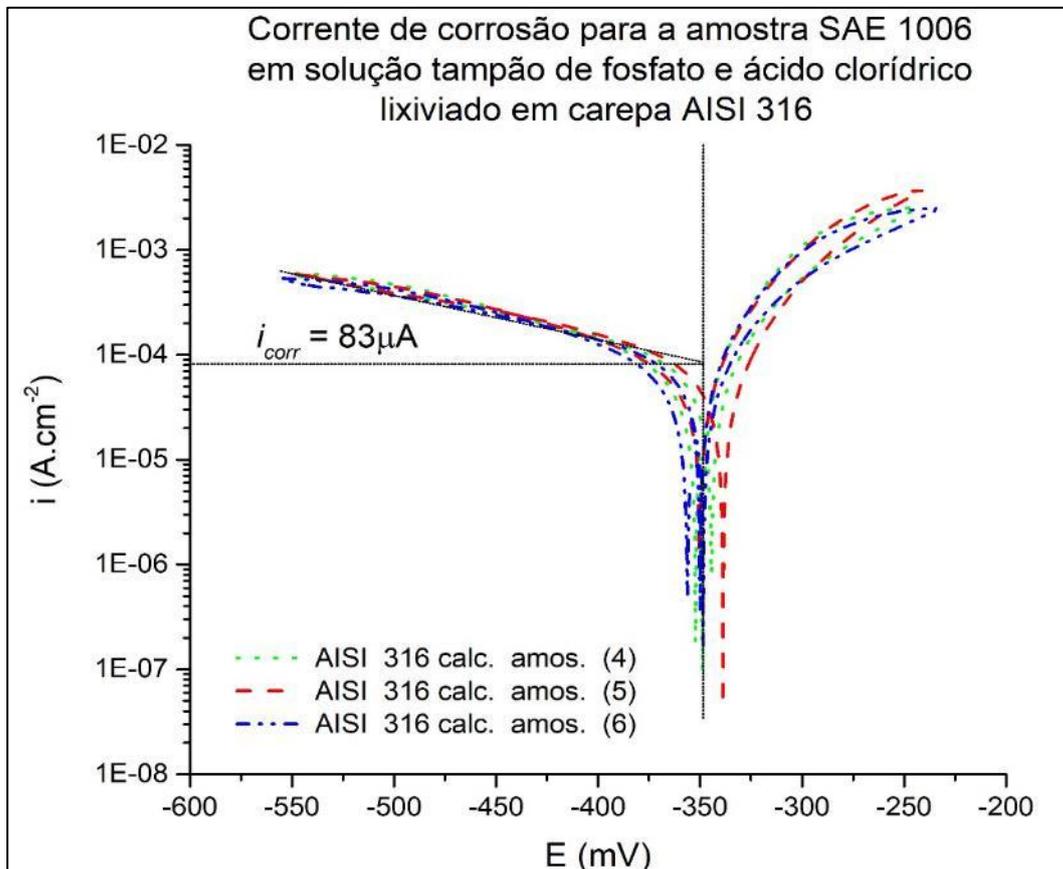


Fig. 45: i_{corr} para a amostra SAE 1006 imerso em lixívia de óxido AISI 316.

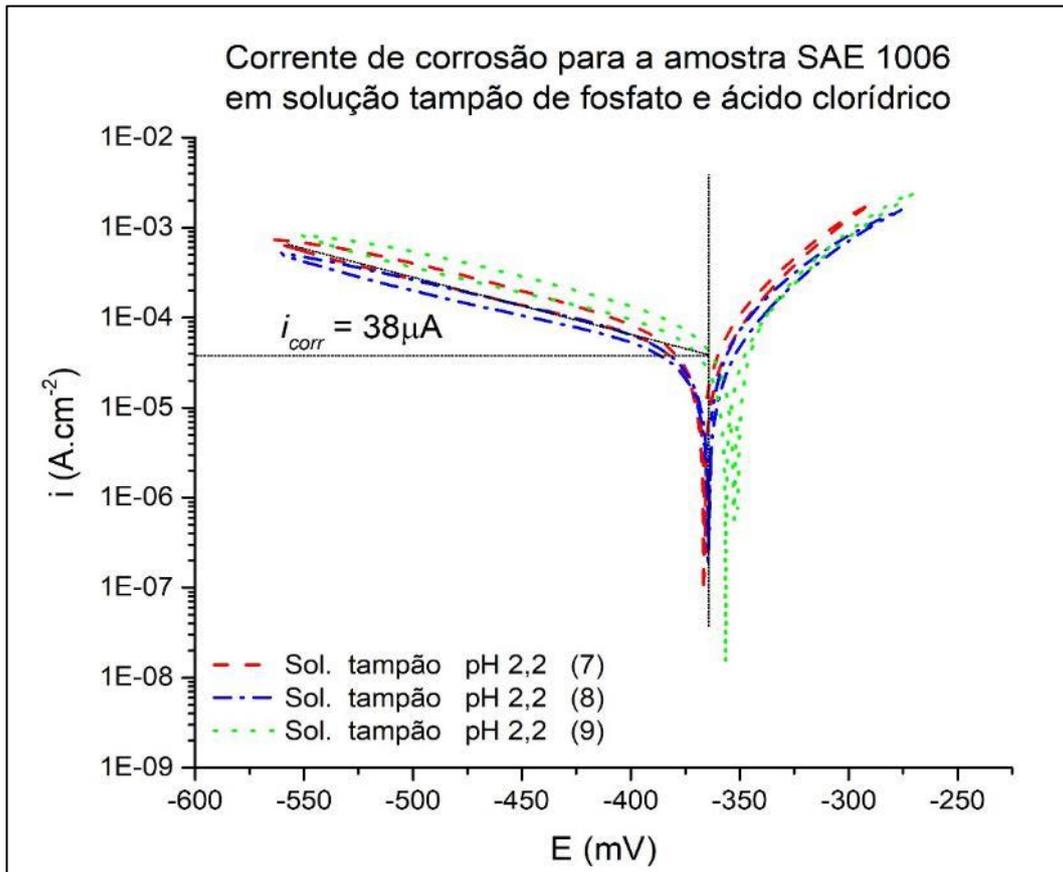


Fig. 46: i_{corr} para a amostra de aço SAE 1006 imerso em solução tampão sem lixívia.

4.9. Análises eletroquímicas pontuais por microcélula

A técnica de micro-análise eletroquímica por microcélula permite fazer análises bastante pontuais sobre micro-áreas.

Inicialmente, para essas análises, foram criados três pequenos defeitos no revestimento de cada amostra expondo micro-áreas da superfície metálica, essas foram medidas por meio de microcélula eletroquímica, exatamente como descrito na seção 3.8. Os dados de voltametria são apresentados na **Fig. 47** em voltamograma i vs E para as amostras revestidas com alquídica 20 % AISI 304, AISI 316 e AISI 420, incluindo também a amostra sem revestimento. Inicialmente as amostras apresentaram comportamentos semelhantes, com E_{corr} variando numa janela de apenas 75 mV e um i_{corr} em média de $80 \mu A.cm^{-2}$

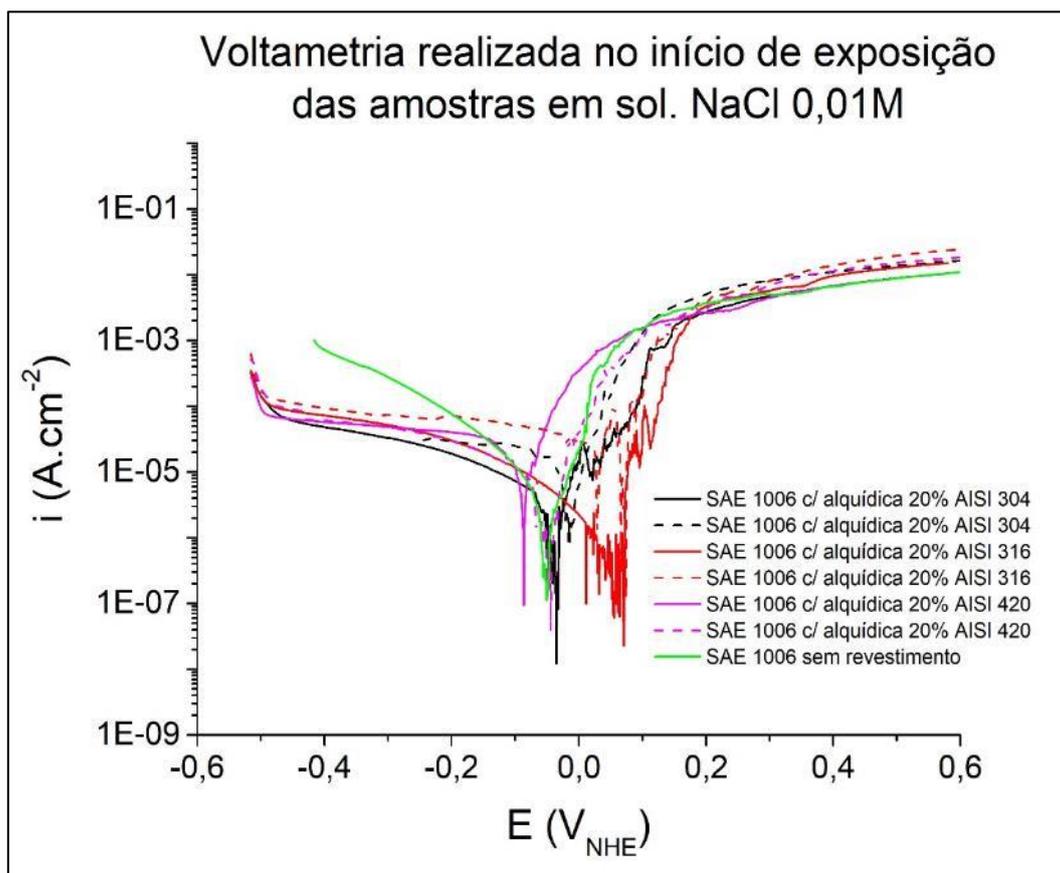


Fig.47: Voltametria inicial para as amostras revestidas com cargas AISI 304, 316 e 420 e também amostra sem revestimento.

Já aquelas medições que foram realizadas nos defeitos expostos durante 20 h em solução NaCl 0,01 M apresentaram resultados pouco diferentes, são comparados com as primeiras medições nos gráficos das **Fig. 48, 49 e 50** para as amostras revestidas com alquídica 20 % AISI 304, 316 e 420, respectivamente.

A amostra revestida com resina alquídica 20 % AISI 304 (**Fig. 48**) apresentou resultados para 20 h de exposição com ligeiro aumento de resistência à transferência de carga. Uma das amostras apresentou um comportamento típico de metais que passivam (linha tracejada azul) dentro de uma janela de potencial que está além dos 600 mV para o aumento de i , sem poder definir o potencial para o início do aumento de densidade de corrente de corrosão.

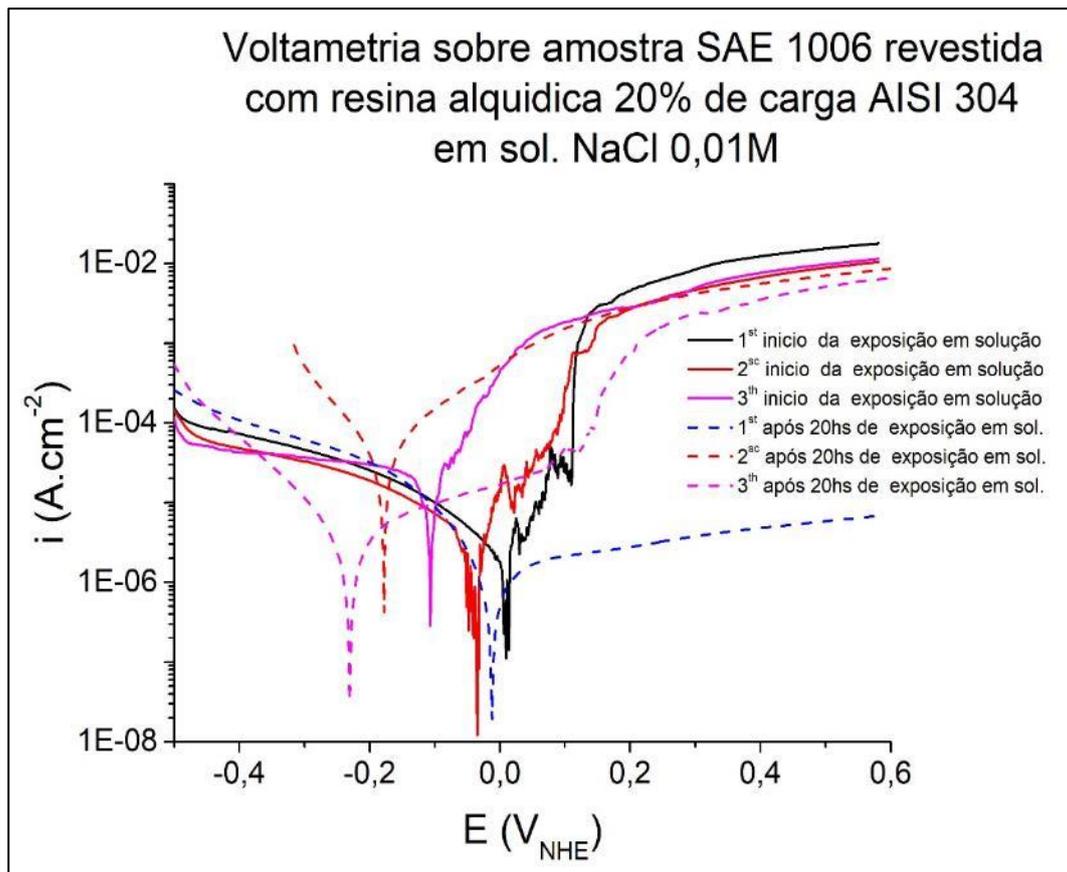


Fig. 48: Voltamograma comparativo entre tempo zero e 20 h para as medições realizadas na amostra SAE 1006 revestida com alquídica 20 % AISI 304.

As medições de 20 h para as amostras revestidas com resina alquídica 20 % AISI 316, **Fig. 49**, apresentaram resultados bastante superiores àquelas revestidas com resina alquídica 20 % AISI 304. As três medições para o período de 20 h apresentaram comportamento semelhante como a de um metal passivado, descrevendo uma janela de potencial entre 150 mV a 500 mV, com corrente de troca abaixo de $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Na sequência, ocorre um aumento instantâneo de corrente, sugerindo a destruição da camada de proteção, acima de 500 mV.

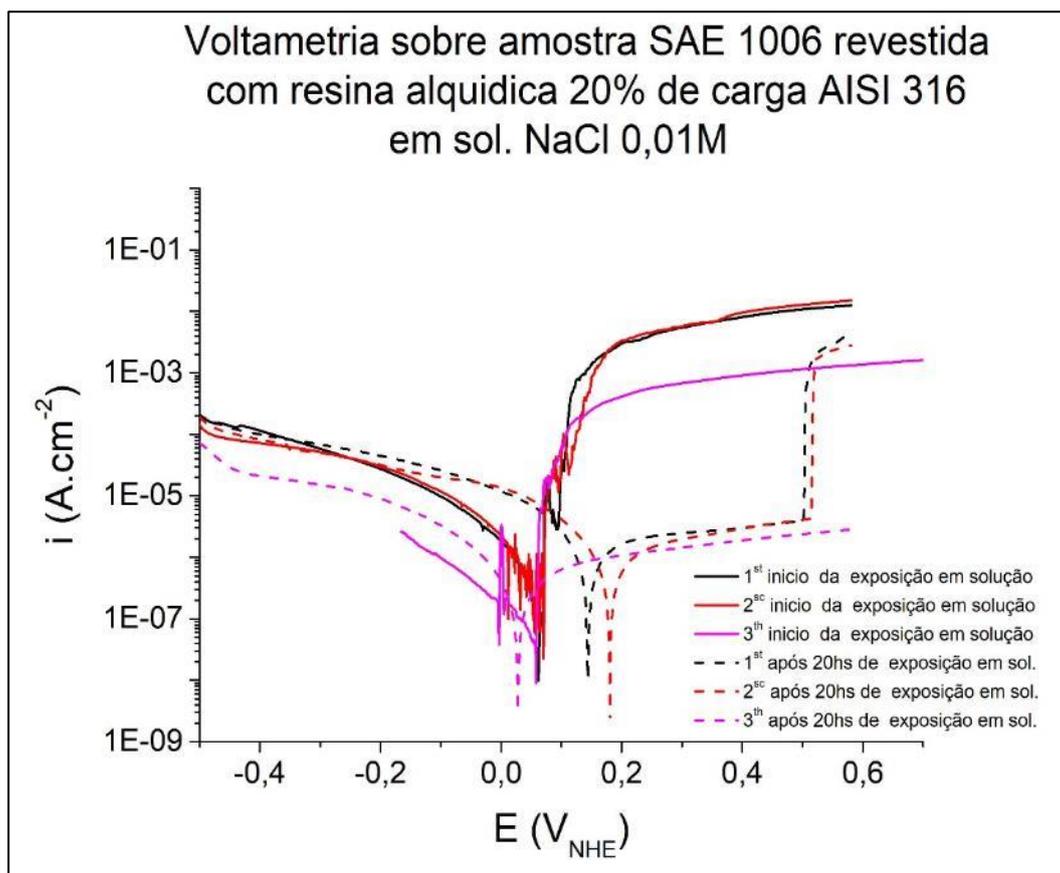


Fig. 49: Voltamograma comparativo entre tempo zero e 20 h para as medições realizadas na amostra SAE 1006 revestida com alquídica 20 % AISI 316.

As medições de 20 h para as amostras revestidas com resina 20 % AISI 420, **Fig. 50**, não apresentaram resultados suficientemente satisfatórios para supor uma proteção eletroquímica promovida pela carga do revestimento. Se pode identificar apenas uma curva com tímida demonstração de proteção por filme inorgânico protetor na superfície, mas em seguida descreve um aumento súbito de densidade de corrente, no potencial de 200mV.

As áreas sobre as amostras que foram analisadas por voltametria não puderam ser avaliadas como prova de proteção contra corrosão ou corrosão generalizada. Aquele processo para a criação de micro defeitos no revestimento gerou, por consequência do contato da agulha com a superfície polida da amostra, micro riscos que dificultaram a análise por microscopia ótica. A **Fig. 51** evidencia as dificuldades relatadas para a verificação de corrosão nas amostras avaliadas com 20 h de exposição à solução NaCl 0,01 M. A única informação possível de se obter por meio destas imagens da **Fig. 51** é referente a micrografia (*a*), que pela coloração laranja apresentada sobre a superfície metálica, representa ser a formação de produto de corrosão.

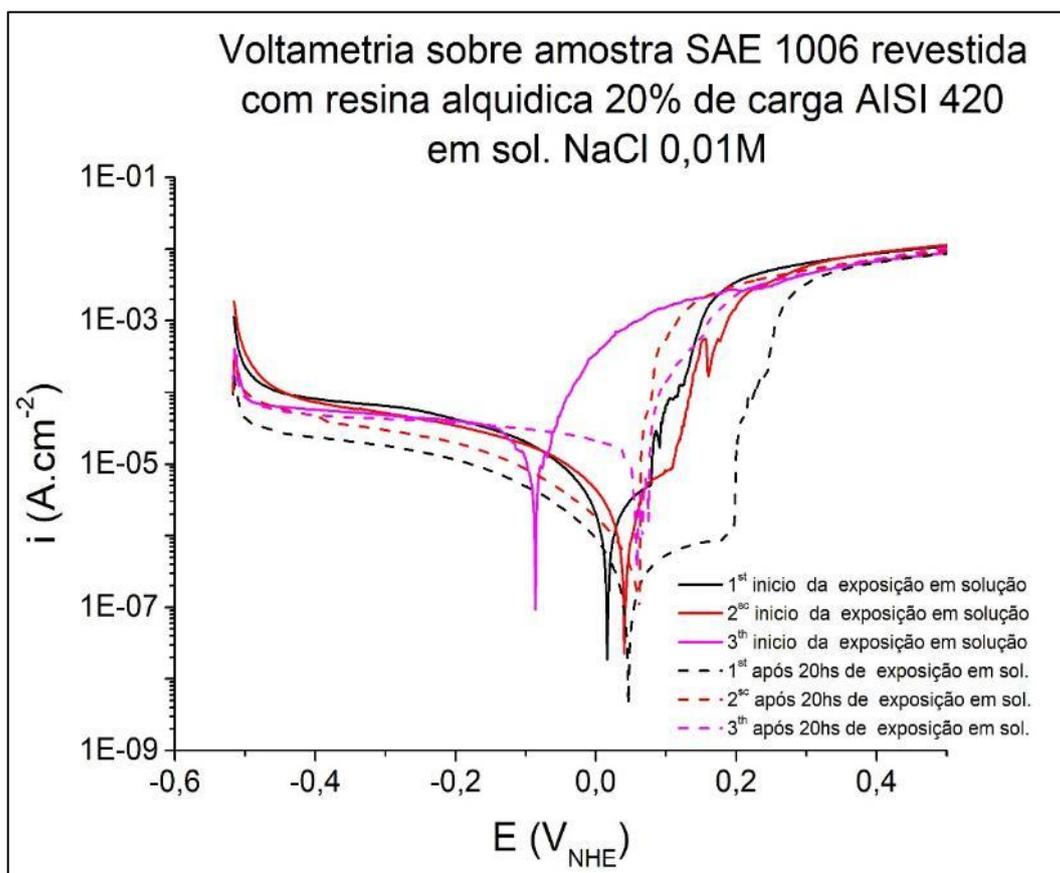


Fig. 50: Voltamograma comparativo entre tempo zero e 20 h para as medições realizadas na amostra SAE 1006 revestida com alquídica 20 % AISI 420.

Foram determinadas as correntes de corrosão da amostra revestida com resina alquídica 20 % AISI 316 entre as medições iniciais e 20 h de exposição em solução de NaCl 0,01 M, foi verificada uma diferença de uma década logarítmica entre as medições iniciais e após 20 h, apontando para um bom efeito inibidor de corrente nessa amostra. As medições para a i_{corr} , como apresentado na **Fig. 52**, foram $6,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $670 \text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a exposição inicial e 20 h em sol. NaCl 0,01 M, consecutivamente.

Também são apresentados os resultados em voltamograma para as medições realizadas após 67 h de exposição dos defeitos criados nos revestimentos. A **Fig. 53** apresenta um comparativo entre os três tipos de revestimentos e também da amostra sem revestimento. Os resultados neste voltamograma reforçam as análises anteriores e apresentam um efeito inibidor de corrosão na amostra revestida com resina alquídica 20 % AISI 316 com um comportamento tipicamente passivado que se estende até quase 1 V. As amostras revestidas com resina 20 % AISI 304 apresentaram proteção contra corrosão menos eficiente, enquanto que os revestimentos experimentados com os óxidos AISI 420 não evoluíram para uma proteção representativa. No mesmo voltamograma também são

apresentadas duas voltametrias para a amostra sem revestimento que, de forma comparativa, comprovam a ação protetora eletroquímica daquelas amostras com revestimentos carregados com óxidos AISI 316 e AISI 304.

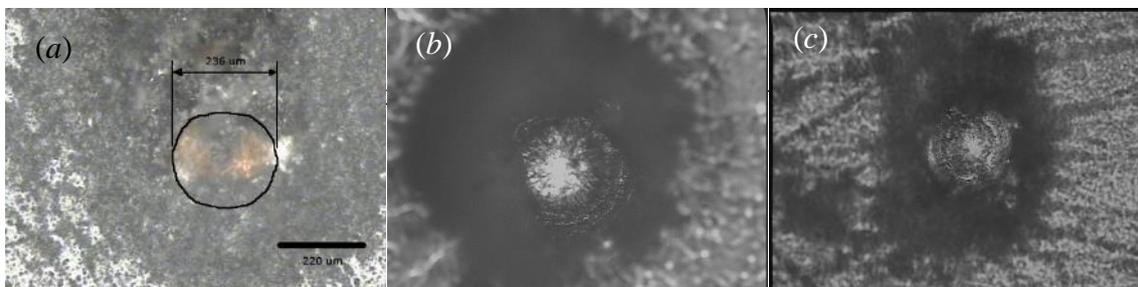


Fig. 51: Imagens dos defeitos que expuseram a superfície metálica ao eletrólito após um período de 20 h para as amostras: (a) alquídico 20 % AISI 304; (b) alquídico 20 % 316; (c) alquídica 20 % AISI 420.

Os experimentos de voltametria deste trabalho fornecem resultados técnicos que testemunham o efeito de proteção anódica na superfície do aço SAE 1006 promovida pela mistura entre resina alquídica e óxidos provenientes de aços AISI 304 e, principalmente, AISI 316. Tal resultado pode ser por consequência da existência dos óxidos de Cr, Mo e Ni nas carepas dos aços citados. A lixiviação e solubilização dos cátions Cr^{z+} , Mo^{z+} e Ni^{z+} pelo eletrólito depositado pontualmente nos defeitos criados nos revestimentos talvez seja o precursor do mecanismo para a obtenção de um efeito auto cicatrização para os revestimentos testados. Outros resultados deste trabalho atestam a solubilização destas espécies metálicas supracitadas sob meio ácido de pH 2,2, como descrito na seção 3.5. Também deve ser considerado neste mecanismo a hidrolização do ferro durante processos de corrosão eletroquímica, cátions metálicos provenientes de processos corrosivos podem contribuir para a acidificação do meio por hidrolização e, segundo diversos autores [5, 13, 14, 18, 24], a hidrolização do Fe (II) e Fe (III), sob algumas circunstâncias, pode alcançar pHs bastante ácidos, como $\text{pH} < 3$.

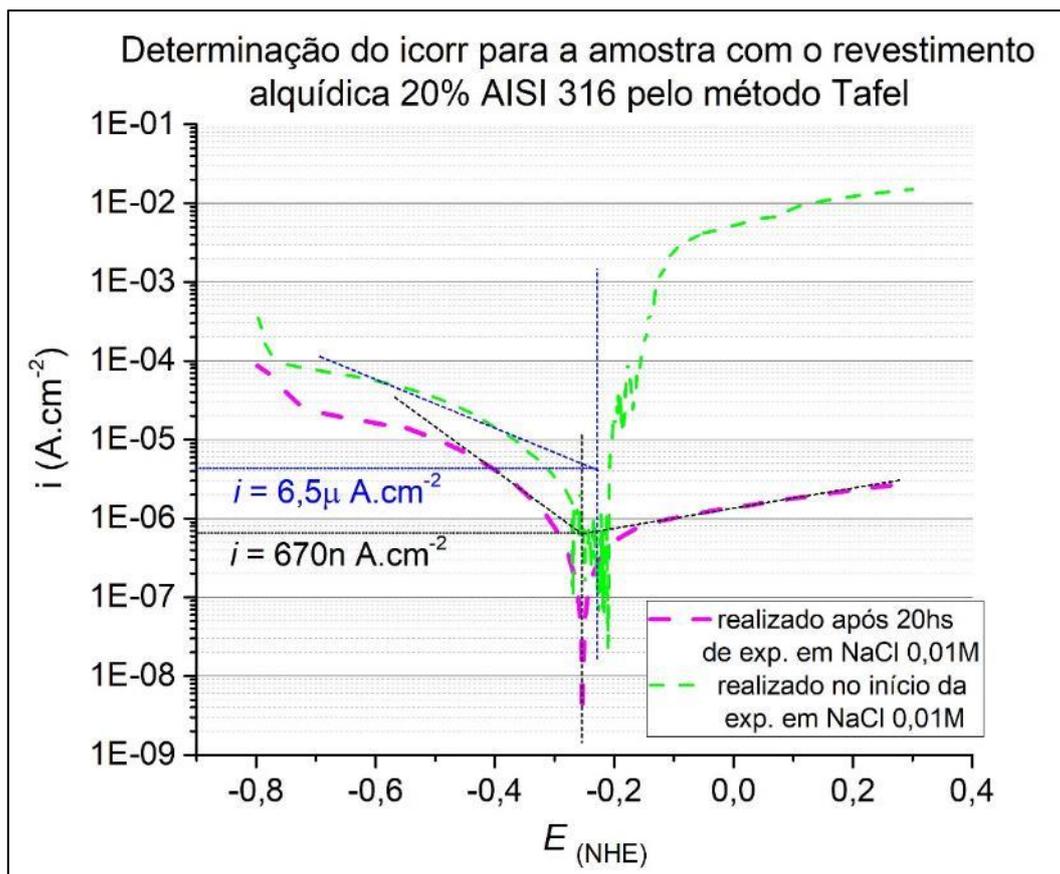


Fig. 52: Determinação do i_{corr} para a amostra com o revestimento alquídica 20 % AISI 316 pelo método Tafel para o tempo zero e 20 h de exposição em sol. NaCl 0,01 M.

Ainda para o mecanismo de self-healing sugerido para o efeito de resistência à transferência de carga observado nos voltamogramas anteriores para as amostras revestidas com alquídica 20 % AISI 304 e 316, a lixívia dos óxidos contidos nos revestimentos como carga liberariam espécies metálicas, podendo formar substâncias, sendo uma delas os cromatos que são métodos mais eficazes para evitar a corrosão de metais [102, 103] como no aço. Infelizmente, os inibidores de corrosão provenientes de cromatos hexavalentes produzem seus próprios problemas ambientais. Por outro lado, íons solubilizados durante a lixívia, como neste caso, além de serem de baixíssima concentração, são imediatamente convertidos e precipitados na forma de óxidos na superfície metálica. Outras substâncias possíveis de serem formadas como resultado das lixiviações são os molibdatos e, diferente dos cromatos, ainda são considerados atóxicos ou menos agressivos que os cromatos, podendo ser utilizados em formulações inibidoras de corrosão [104 – 109]. Os molibdatos podem precipitar sobre a superfície metálica como $Fe_2(MoO_4)_3$, segundo os resultados de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e Raman realizados por Miao Wu [110]. Talvez, por estes motivos citados e comparados ao alto volume de solubilização para o elemento metálico Mo (**tabela 14**) e mais

compostos complexos formados juntamente ou em paralelo pelos cátions Ni^{2+} , possam ser os maiores responsáveis pela proteção superior promovida por aquele revestimento alquídico 20 % AISI 316.

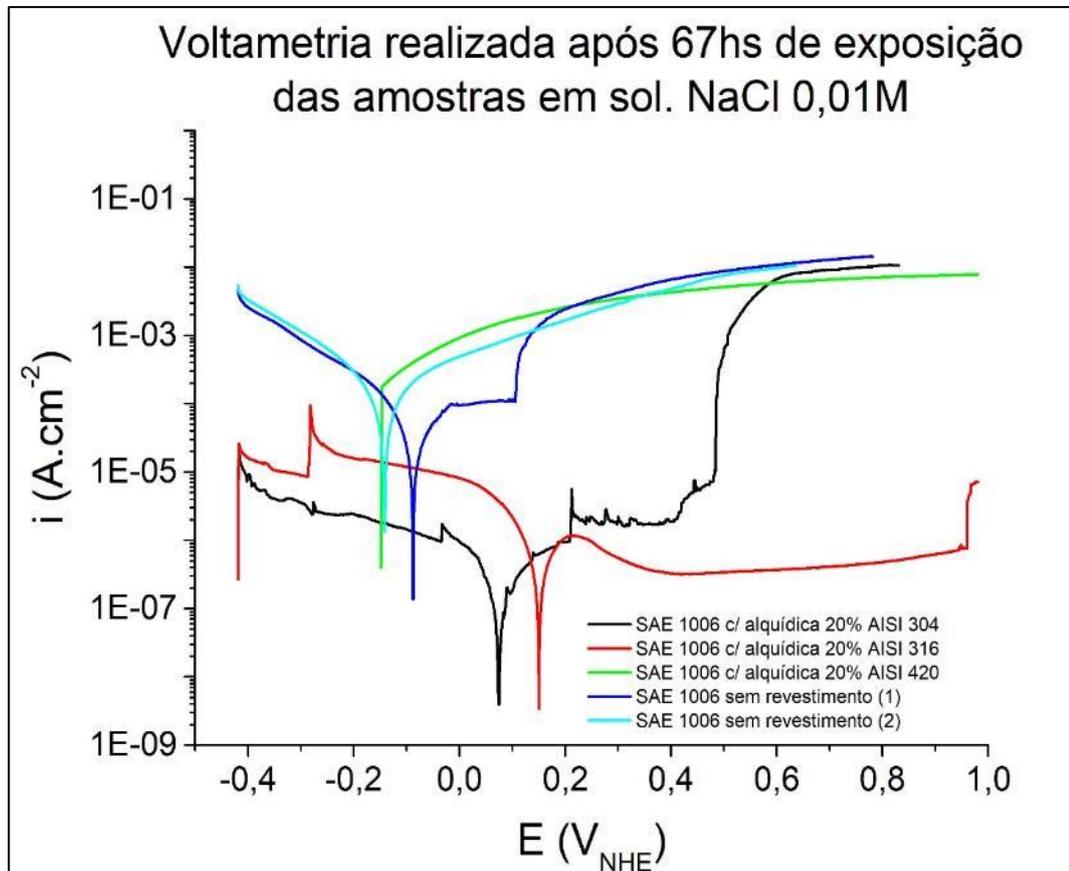


Fig. 53: Voltametria com 67 h de exposição à sol. NaCl 0,01 M para todos os três tipos de amostras revestidas e com defeito, também amostra sem revestimento.

5. CONCLUSÕES

Durante o processo de preparação das carepas em pó, a segunda moagem em moinho excêntrico foi eficaz para a redução do tamanho de partículas das carepas, segundo as análises de tamanho de partículas por difração dinâmica de luz.

As análises de *DTA* e *TGA* e mais as de *EDS* e *DRX*, juntamente com a técnica de tratamento de resultados de difratometria Rietvelt, comprovam, de forma geral, as transformações de fases menos oxidadas para aquelas de maior oxidação nos pós de carepa AISI 304, 316 e 420, além daquelas do aço SAE 1045.

A fase $Fe_{1-x}O$ é a maior responsável pelo aumento da massa nas carepas calcinadas. A carepa de aço AISI 316 possui o menor aumento de massa durante a calcinação entre as carepas de aços inoxidáveis estudadas neste trabalho devido à ausência da fase $Fe_{1-x}O$. A carepa de aço AISI 316 não é convertida totalmente a uma única fase Me_2O_3 como a carepa de aço AISI 420 e a AISI 1020.

A micrografia do pó da carepa do aço SAE 1045 comprova a morfologia lamelar deste, apresentando uma razão de aspecto de 0,01.

Foi desenvolvido um método matemático para tratar os dados de ΔE adquiridos por meio de experimentos de potenciometria entre placas de $Ag | AgCl$ 1 M revestidas com resina alquídica, contra um eletrodo de referência $Ag | AgCl$ 1 M imersos em solução de $NaCl$ 1 M, então definido o coeficiente de difusão de cloreto no filme alquídico D_{Cl} , o valor para este é $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Carepas do tipo AISI 304 e 316 liberam Cr^{z+} e Mo^{z+} solúveis com taxas iniciais relativamente altas até o período de 1 hora de lixiviação, numa média entre as lixívias de $4,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. Após este período inicial as taxas reduzem, mas seguem solubilizando cátions metálicos até um período de 120 horas. A solubilização de Mo^{z+} nos óxidos de AISI 316 é mais eficiente e veloz no pH 2,2. Os cátions Ni^{z+} também foram solubilizados nas lixívias dos óxidos AISI 304 e 316, mas com maior eficiência no AISI 304.

Durante os ensaios de permeação de H₂O, aqueles revestimentos com carga lamelar apresentaram melhor barreira à permeação de água, segundo os gráficos de capacitância vs. tempo. Esses revestimentos com carga estabilizam a capacitância logo no período inicial de imersão do revestimento em H₂O, com uma média na capacitância de $4,1 \times 10^{-10} F$.

O efeito de barreira para a difusão de cloretos também é melhorado naqueles revestimentos com carga lamelar de óxidos SAE 1045. Os gráficos de cronopotenciometria, juntamente com aquele da concentração da atividade de cloreto na tinta úmida mostraram que esses revestimentos com carga lamelar retardaram enormemente a difusão dos íons cloreto. As impedâncias também mostram a importância das placas lamelares no revestimento, barrando a troca iônica que deveria ocorrer através dos poros do revestimento. Isso é confirmado com os valores obtidos para a R e C/CPE nos circuitos equivalentes.

Os ensaios de voltametria mostraram que aquelas amostras imersas nas lixívia de carepa AISI 304 apresentam melhores resultados na proteção contra a corrosão que as lixívia de carepa AISI 316. Não está clara a função dos cátions Ni para a promoção desta proteção superior na lixívia de óxidos AISI 304, mas esta apresentou um aumento significativo na proteção anódica nestes experimentos.

Nas análises eletroquímicas pontuais por microcélula ficou evidente a proteção anódica promovida pelo efeito self-healing do revestimento alquídico 20 % AISI 316 sobre o aço SAE 1006, até mesmo nas primeiras horas de exposição à solução de NaCl 0,01 M. A alta solubilidade da espécie Mo⁺, verificado nos experimentos de lixiviação, talvez seja o promotor dessa proteção superior em relação aos outros tipos de revestimentos experimentados.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (IBS). Siderurgia Brasileira: princípios e políticas. 2007. Disponível em: <<http://www.ibs.com.br>>.
- [2] L. F. P. Dick, A. O. Fraga. Processo de Preparação de Pigmentos Lamelares para Revestimentos Anticorrosivos Obtidos de Carepas de Aços Carbono e de Baixa Liga e Processo de Preparação da Tinta com Estes Mesmos Pigmentos, patente BR 102015004203-5 A2 publicação 2016.
- [3] A. O. Fraga, Desenvolvimento de Revestimento Contendo Adições de Carepas de Laminação de Aços, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, (2012).
- [4] Fraga, A. O.; Martins, T. S.; Biasi, C. R.; Dick, L. F. P. Characterization and Processing of Scales From the Mechanical Descaling of Carbon Steels for Recycling as Coating Pigments, *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, V. 11 p. 210-215. 2014.
- [5] Wolyneec S.; *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão* Vol. 49, Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (2003).
- [7] Stansbury E.E, Buchanan R.A.; *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International, Materials Park, Ohio (2000).
- [8] Perez N.; *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publisher, Boston (2004).
- [9] Ohtsuka T, Nishikata A, Sakairi M, Fushimi K.; *Electrochemistry for Corrosion Fundamentals*, Springer Nature, Singapore (2018).
- [10] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer New York Dordrecht Heidelberg London 2009. Pag 270-278, 410-414

- [11] Lemire R. J., Berner U, Musikas C., Palmer D. A., Taylor P., Tochiyama O., Chemical Thermodynamics of Iron Part 1 Vol. 13a, OECD Nuclear Energy Agency, Issy-les-Moulineaux (2013).
- [12] Hedström B. O. A., Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. VI. The Hydrolysis of the Iron (II) ion, *Ark. Kemi*, 5, (1953), 457-468.
- [13] Gayer K. H., Woontner L., The Solubility of Ferrous Hydroxide and Ferric Hydroxide in Acid and Basic Media at 25°, *J. Phys. Chem.*, 60, (1956), 1569-1571.
- [14] Takashi M., Posey F. A., Application of the Electrochemical pH-stat to the Study of the Hydrolysis of Metal Ions, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 35, (1967), 126, 128, 550.
- [15] Mesmer R. E., Hydrolysis of Iron (II) in Dilute Chloride at 25°, *Inorg. Chem.*, 10, 4, (1971), 857-858.
- [16] Baes C. F., Jr. Mesmer R. E., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley & Sons, New York, (1976), 489 pp.
- [17] Johnson G. K., Bauman J. E., Equilibrium Constants for the Aquated Iron (II) Cation, *Inorg. Chem.*, 17, (1978), 2774-2779.
- [18] Goodwin H. M., Über die Hydrolyse des Eisenchlorids, *Z. Phys. Chem.*, 21, (1896), 1-15.
- [19] Lamb A. M., Jacques A. G., The Slow Hydrolysis of Ferric Chloride in Dilute Solution. II. The Change in Hydrogen Ion Concentration, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, (1938).
- [20] Brosset C., The Ionic Equilibrium in Acid Ferric Chloride Solutions of Fixed Ionic Strength, *Sven. Kem. Tidskr.*, 53, (1941).
- [21] Olson A. R., Simonson T. R., The Hydrolysis of Ferric ion, *J. Chem. Phys.*, 17, (1949), 1322-1325.

- [22] Hashimoto K., Misawa T., The Solubility of α -FeOOH in Perchloric Acid at 25°C, *Corros. Sci.*, 13, (1973), 229-231.
- [23] Hedström B. O. A., Studies On the Hydrolysis of Metal Ions. VII. The Hydrolysis of the Iron (III) Ion, *Ark. Kemi*, 6, (1953), 1-16.
- [24] Khoe G. H., Brown P. L., Sylvia R. N., The Hydrolysis of Metal Ions. Part 9. Iron (III) in Perchlorate, Nitrate, and Chloride Media (1 mol.dm⁻¹), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986), 1901-1906.
- [25] Schlyter K., Thermochemical Studies On the Hydrolysis of the Iron (III) Ion, *Tek. Hoegsk. Handl.*, 196, (1962).
- [26] Wicks Jr, Z. W.; Jones, F. N.; Pappas, S. P.; Wicks, D. A. *Organic Coatings Science and Technology*. Wiley Interscience, New Jersey, 2006.
- [27] Machado, G. *Estudo da Atuação de Pigmentos Anti-Corrosivos em Revestimentos Alquídicos Aplicados Sobre Substrato Ferroso Através de Técnicas Eletroquímicas*, PPGEM UFRGS, 1997.
- [28] Popa, M. V.; Drob, P.; Vasileseu, E.; Mirza-Rosca, J. C.; Lopez, A. S.; Vasileseu, C.; Drob, S. I. The pigment influence on the anticorrosive performance of some alkyd films. *Materials Chemistry and physics*, 100, (2006), 296-303.
- [29] Payne, H. F. *Organic Coating Technology*, v. 1, Jhon Wiley & Sons, New York, 1954.
- [30] Mantell, C.L. *Electrochemical Engineering*. McGraw-Hill, New York, 1960;
- [31] Machado, G. *Estudo da Atuação de Pigmentos Anti-Corrosivos em Revestimentos Alquídicos Aplicados Sobre Substrato Ferroso Através de Técnicas Eletroquímicas*, PPGEM UFRGS, 1997.

- [32] Popa, M. V.; Drob, P.; Vasileseu, E.; Mirza-Rosca, J. C.; Lopez, A. S.; Vasileseu, C.; Drob, S. I. The pigment influence on the anticorrosive performance of some alkyd films. *Materials Chemistry and physics*, 100, (2006), 296-303.
- [33] Amo, B. D.; Romagnoli, R.; Deyá, C. High Performance Water-based Paints with Non toxic Anticorrosive Pigments. *Progress in Organic Coatings*, 45, (2002), 389-397.
- [34] Giúdice, C. A.; Benítez, J. C. Optimizing the corrosion protective abilities of lamellar micaceous iron oxide containing primers. *Anti-corrosion Methods and Materials*, 47, (2000), 226 – 232.
- [35] Mayne, J.E.O. *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Techno.* 24, 1952.
- [36] Guruviah S. Relationship between permeation of oxygen and water through paint films and corrosion of painted mild steels. *Journal of the Oil & Colour Chemists Associations*, 53, (1970), 669-679.
- [37] Funke, W.; Haagen H. Prediction of corrosion protective properties of paint films by permeability data. *Journal of the Oil & Colour Chemists Associations*, 58, (1975), 359-364.
- [38] Sangaj, N. S.; Malshe, V.C. Permeability of Polymers in Protective Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50, (2004), 28-39.
- [39] Carter, E., Synthetic Lamellar Iron Oxide: A New Pigment for Anticorrosive Primers. *Pigment & Resin Technology*. 39 (1989), 43-48.
- [40] Wiktorek, S. J., Micaceous Iron-Oxide in Protective Coatings. *Oil & Colour, Chemists Association*. 69 (1986) 172-177.
- [41] Maile, F.J., Pfaff, G., Reynders, P., Effect Pigments-Past, Present and Future. *Progress in Organic Coating*. 54 (2005) 150-163.

- [42] Uchida, S., Sato, T., Okuwaki, A., Preparation of Micaceous Iron Oxide by the Oxidation of Iron With Pressurized Oxygen in Concentrated Sodium Hydroxide Solution at Elevated Temperatures. *Journal of Materials Science*. 27 (1992) 1332-1336.
- [43] Kalenda, P., Kalendová, A., Stengl, V., Antos, P., Subrt, J., Kvacá, Z., Bakardjieva, S., Effect of Addition of Clay Minerals on the Properties of Epoxy/Polyester Powder Coatings. *Progress in Organic Coating*. 49 (2004) 137-145.
- [44] Ahemd, N.M., Selim, M.M., Enhancement of Properties of Red Iron Oxide - Aluminium Oxide Solid Solutions Anticorrosive Pigments. *Pigment & Resin Technology*. 34 (2005) 256-264.
- [45] Gentil, V., *Corrosão*, ed. 3, Livros Técnicos & Científicos Editora. Rio de Janeiro, 1996.
- [46] Bedoya-Lora, F. E., Echeverría, F., Calderón, J. A., Effectiveness of Non-Fickian Diffusion Model on the Water Uptake Determination of Different Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings* 136 (2019) 105206.
- [47] Howard, R. L.; Zin, I. M.; Scantlebury, J. D.; Lyon, S. B. Inhibition of cut edge corrosion of coil-coated architectural cladding. *Progress Organic Coating*, 37, (1999), 83-90.
- [48] Payne, H. F. *Organic Coating Technology*, v. 1, Jhon Wiley & Sons, New York, 1954.
- [49] Sinko, J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. *Progress Organic Coating*, 42, (2001), 267-282.
- [50] Prosek, T.; Thierry, D. A model for the release of chromate from organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 49, (2004), 209-217.

- [51] A. M. Simões, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen. Use of Ionic Liquids for the Electrochemical Characterization of Water Transport in Organic Coatings. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (10) B60-B63 (2005).
- [52] Castela, A.S.; Simões, A.M. Water Sorption in Freestanding PVC Films by Capacitance Measurements, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 130–134.
- [53] D. M. Brasher and A. H. Kingsbury, *J. Appl. Chem.*, 4, 62 (1954).
- [54] L. Hartshorn, N.J.L. Megson, E. Rushton, *J. Soc. Chem. Ind.* 56 (1937) 266r.
- [55] A.S. Castela, A.M. Simoes, An Impedance Model for the Estimation of Water Absorption in Organic Coatings. Part I: A Linear Dielectric Mixture Equation, *Corrosion Science* 45 (2003) 1631–1646.
- [56] Vijayan, P., AlMaadeed, M.A., Containers' for Self-healing Epoxy Composites and Coating: Trends and Advances, *Express Polymer Letters*, 10, (6) (2016) 506–524.
- [57] Sun, D., An, J., Wu, G., Yang, J., Double-layered Reactive Microcapsules with Excellent Thermal and Non-polar Solvent Resistance for Self-healing Coatings, *Journal Materials Chemistry A*, 3 (2015) 4435–4444.
- [58] Mittal, V., Self-healing Anti-corrosion Coatings for Applications in Structural and Petrochemical Engineering, in: A.S.H. Makhlof (Ed.), *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*, 183, Wood head, Cambridge 2014, p. 197.
- [59] White, S.R.; Sottos, N.R.; Geubelle, P.H.; Moore, J.S.; Kessler, M.R.; Sriram, S.R.; Brown, E.N.; Viswanathan, S. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409, (2001), 794-797.
- [60] Lee, J.Y.; Buxto, G.A.; A.C. Balazs, *J. Chem. Phys.* Using nanoparticles to create self-healing composites 121, (2004), 5531-5540.

- [61] Kendig M.; Hon M.; Warren L. Smart' corrosion inhibiting coatings, *Progress in Organic Coatings*. 47, (2003),183–1892.
- [62] Mehta N. K.; Bogere M. N.; Environmental studies of smart/self-healing coating system for steel, *Progress in Organic Coatings*, 64, (2009), 419-428.
- [63] Xia, L; Akiyama, E; Frankel, G; McCreery, R.L; Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings - Equilibrium aspects of Cr-VI concentration. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000), 2556–2562.
- [64] Raps, D; Hack, T; Wehr, J.; Zheludkevich, M.L; Bastos, A.C; Ferreira, M.G.S; Nuyken O. Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024. *Corrosion. Science*, 51, (2009), 1012–1021.
- [65] F. Cotting; I. V. Aoki. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. *Surface & Coatings Technology* 303 (2016) 310–318.
- [66] J.M. Falcón; L.M. Otubo; I.V. Aoki. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. *Surface & Coatings Technology* 303 (2016) 319–329.
- [67] Yang H.; Van Ooij, W.J. Plasma-treated triazole as a novel organic slow-release paint pigment for corrosion control of AA2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, 50 (2004) 149–161.
- [68] Zheludkevich M.L.; Poznyak S.K.; Rodrigues L.M.; Raps D.; Hack T.; Dick L.F.; Nunes T.; Ferreira M.G.S.; Active Protection Coatings With Layered Double Hydroxide Nanocontainers of Corrosion Inhibitor, *Corrosion Science*, 52 (2010) 602–611.
- [69] Zheludkevich M.L.; Shchukin D.G.; Yasakau K.A; Mohwald H.; Ferreira M.G.S. Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor. *Chem. Mater.* 19 (2007) 402–411.

- [70] Shchukin D.G.; Lamaka S.V.; Yasakau K.A.; Zheludkevich M.L.; Möhwald H.; Ferreira M.G.S. Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers J. Phys. Chem. C 112 (2008) 958–964.
- [71] Shchukin D.G.; Zheludkevich M.L.; Yasakau K.; Lamaka S.; Ferreira M.G.; Möhwald H. Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection. Adv. Mater. 18 (2006) 1672–1678.
- [72] Buchheit R. G.; Mamidipally S. B.; Schmutz P.; Guan H. Active Corrosion Protection in Ce-Modified Hydrotalcite Conversion Coatings. Corrosion, 58 (2002) 3–14.
- [73] Bohm S.; McMurray H.N.; Powell S.M.; Worsley D.A.; Novel environment friendly corrosion inhibitor pigments based on naturally occurring clay minerals. Mater. Corros. 52 (2001) 896–903.
- [74] Buchheit R.G.; Guan H.; Mahajanam S.; Wong F.; Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. Prog. Org. Coat. 47 (2003) 174–182
- [75] E.V. Bendinelli, I.V. Aoki, O. Barcia, I.C.P. Margarit-Mattos. Kinetic aspects of Mg-Al layered double hydroxides influencing smart corrosion protective behavior. Materials Chemistry and Physics 238 (2019) 121883.
- [76] Chico B.; Simancas J.; Vega J.M.; Granizo N.; Díaz I.; de la Fuente D.; Morcillo M. Anticorrosive Behaviour of Alkyd Paints Formulated With Ion-exchange Pigments, Progress in Organic Coatings, 61 (2008) 283–290.
- [77] Duarte R. G.; Castela A. S.; Ferreira M. G. S. Influence of the Solution Ionic Mobility on the Impedance Response of Organic Coatings, ECS Electrochemistry Letters, 4 (2) C11-C14 (2015).

- [78] Carneiro, C.; Oliveira, F.; Nogueira, J. Permeability of Paint Films Towards Chloride Ion, *Journal of Coatings Technology Research*, Vol. 3, No. 2, April 2006.
- [79] Cullity B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, Adisson-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1956).
- [80] Young, R.A. Mackie, P.E. and Von Dreele, R.B. (1977), *J. Appl. Crystallogr.*, 10, 262-9.
- [81] <http://www.fiz-karlsruhe.de/en/produkte-und-dienstleistungen/inorganic-crystal-structure-database-icsd>.
- [82] <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.
- [83] H. Krawiec, V. Vignal, R. Oltra, Use of the Electrochemical Microcell Technique and the SVET for Monitoring Pitting Corrosion at MnS Inclusions, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 655–660.
- [84] S. M. Manhaboscoa, T. M. Manhaboscob, N. Geoffroyc, V. Vignal, L. F.P. Dick, Corrosion Behaviour of Galvanized Steel Studied by Electrochemical Microprobes Applied on Low-angle Cross Sections, *Corrosion Science*, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.026>, 2018.
- [85] Kofstad P. *High Temperature Corrosion* Amsderdam, Elsevier Applied, (1998).
- [86] Guillamet R.; Lopitiaux J.; Hannyoyer B.; Lenglet M. Oxidation of Stainless Steels (AISI 304 and 316) at High Temperature. Influence on the Metallic Substratum. *Journal de Physique IV*, Volume 3, décembre (1993).
- [87] Wang Xu, Wang Lan-fang, Zhu Mei-li, Zhang Jun-shan, Lei Ming-kai, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16, Supplement 2, s676, (2006).
- [88] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. 95, CRC Press, London (2015).

- [89] C. A. Schiller and W. Strunz, A New Experimental Approach to the Time-constants of Electrochemical Impedance: Frequency Response of the Double Layer Capacitance, *Electrochim. Acta*, 46, 3619 (2001).
- [90] Z. Yao, Z. Jiang, F. Wang, Study on Corrosion Resistance and Roughness of Microplasma Oxidation Ceramic Coatings on Ti Alloy by EIS Technique, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4539–4546.
- [91] Revilla RI, Wouters B, Andreatta F, Lanzutti A, Fedrizzi L, De Graeve I, EIS Comparative Study and Critical Equivalent Electrical Circuit (EEC) Analysis of the Native Oxide Layer of Additive Manufactured and Wrought 316 L Stainless Steel, *Corrosion Science* (2020).
- [92] J. R. Macdonald; and D. R. Fanceschetti, Theory of Small-signal AC Response of Solids and Liquids With Recombining Mobile Charge. *Journal Chemical. Physics*, 68, 1614 (1978).
- [93] J. R. Macdonald; and D. R. Fanceschetti, Diffusion of Neutral and Charged Species Under Small-signal A.C. Conditions, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 100, 583 (1979).
- [94] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*, PPUR, Lausanne (1997).
- [95] T.S.N. Sankara Narayanan, Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings – A Review, *Reviews on Advanced Materials Sciencer*, 9 (2005) 130–177.
- [96] J. Bogi, R. Macmillan, Phosphate Conversion Coatings on Steel, *Journal of Materials Science*, 12 (1977) 2235–2240.
- [97] X. Zhang, G.-Y. Xiao, B. Liu, C.-C. Jiang, Y.-P. Lu, Influence of Processing Time on the Phase, Microstructure and Electrochemical Properties of Hopeite Coating on Stainless Steel by Chemical Conversion Method, *New Journal of Chemistry*, 39 (2015) 5813–5822.

- [98] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrene'e, Understanding the Adsorption of 4H-1,2,4-triazole Derivatives on Mild Steel Surface in Molar Hydrochloric Acid, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 3696.
- [99] M. Abdallah, H.E. Meghed, M. Sobhi, Inhibiting Effect of Ni²⁺ Cation + 3-methyl Pyrazolone as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solution, *Materials Chemistry and Physics* 118 (2009) 111–117.
- [100] A. I. Ali, Y. Sh. Mahrous, Corrosion Inhibition of C-steel in Acidic Media From Fruiting Bodies of *Melia Azedarach* L Extract and a Synergistic Ni²⁺ Additive, *Royal Society of Chemistry*, 2017, 7, 23687.
- [101] Alain Laurent Marie Robin, A. L. M., *Degradação e Proteção de Materiais*, EEL-USP.
- [102] H. Luo, C.F. Dong, X.Q. Cheng, K. Xiao, X.G. Li, Electrochemical Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel in NaCl Solution With Different Chromate Contents, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21 (7) (2011) 1283–1291.
- [103] A. Bahadur, Development and Evaluation of a Low Chromate Corrosion Inhibitor for Cooling Water Systems, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 37, No. 5, p. 459 – 468, 1998.
- [104] H. Bensabra, A. Franczak, O. Aaboubi, N. Azzouz, J.P. Chopart, Inhibitive Effect of Molybdate Ions on the Electrochemical Behavior of Steel Rebar in Simulated Concrete Pore Solution, *Metallurgical and Materials Transactions*, 48A (1) (2017) 412–424.
- [105] Y. Zhou, Y. Zuo, B. Lin, The Compounded Inhibition of Sodium Molybdate and Benzotriazole on Pitting Corrosion of Q235 Steel in NaCl + NaHCO₃ Solution, *Materials Chemistry and Physics*, 192 (2017) 86–93.
- [106] Y.Q. Wang, G. Kong, C.S. Che, B. Zhang, Inhibitive Effect of Sodium Molybdate on the Corrosion Behavior of Galvanized Steel in Simulated Concrete Pore Solution,

Construction and Building Materials, 162 (2018) 383–392.

[107] Y. Zhou, Y. Zuo, The Inhibitive Mechanisms of Nitrite and Molybdate Anions on Initiation and Propagation of Pitting Corrosion for Mild Steel in Chloride Solution, Applied Surface Science, 353 (2015) 924–932.

[108] M. Saremi, C. Dehghanian, M.M. Sabet, The Effect of Molybdate Concentration and Hydrodynamic Effect on Mild Steel Corrosion Inhibition in Simulated Cooling Water, Corrosion Sci. 48 (6) (2006) 1404–1412.

[109] Y.T. Tan, S.L. Wijesinghe, D.J. Blackwood, Effect of Molybdate on the Passivation of Carbon Steel in Alkaline Solutions Under Open-circuit Conditions, Journal of The Electrochemical Society. 163 (10) (2016) C649–C658.

[110] Miao Wu, Haifeng Ma, Jinjie Shi, Enhanced Corrosion Resistance of Reinforcing Steels in Simulated Concrete Pore Solution With Low Molybdate to Chloride Ratios, Cement and Concrete Composites 110 (2020) 103589.