

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

JULIANNE NEZGODA



**FORMAÇÃO DE CAMADAS CALCÁRIAS
SOB PROTEÇÃO CATÓDICA: Ensaio na
Baía de Guanabara-RJ**

RIO DE JANEIRO

2017

JULIANNE NEZGODA

**FORMAÇÃO DE CAMADAS CALCÁRIAS SOB PROTEÇÃO
CATÓDICA: Ensaio na Baía de Guanabara-RJ**

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadora: Prof^a. Simone Louise D. C. Brasil, D.Sc.

RIO DE JANEIRO

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Nezgoda, Julianne

FORMAÇÃO DE CAMADAS CALCÁRIAS SOB PROTEÇÃO
CATÓDICA: Ensaio na Baía de Guanabara-RJ/Julianne Nezgoda.
Rio de Janeiro, 2017.

xvii, 162 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2017.

Orientadora: Prof^a Simone Louise D.C. Brasil, D.Sc.

1. Corrosão. 2. Proteção Catódica. 3. Camadas calcárias. I. Brasil, S.L.C. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Formação de camadas calcárias sob proteção catódica: Ensaio na Baía de Guanabara-RJ

JULIANNE NEZGODA

**FORMAÇÃO DE CAMADAS CALCÁRIAS SOB PROTEÇÃO CATÓDICA:
Ensaio na Baía de Guanabara-RJ**

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Simone Louise D. C. Brasil, D.Sc. (EQ-UFRJ)
(orientadora)

Ladimir José de Carvalho, D.Sc. (EQ-UFRJ)

Leila Yone Reznik, D.Sc. (EQ-UFRJ)

Eduardo Alencar de Souza, D.Sc. (COPPETEC/PEMM/UFRJ)

Rio de Janeiro, 23 de Março de 2017.

Aos meu marido, familiares e amigos
que tanto me apoiaram nesta longa
e árdua etapa da minha vida.

Agradecimentos

Agradeço,

Primeiramente a Deus, por viver este momento tão especial e alcançar mais um objetivo em minha vida.

Ao meu marido Érico Tavares que esteve ao meu lado em todas as etapas deste processo, agradeço pela paciência e compreensão. Sem ele a conclusão deste projeto de vida jamais seria possível.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, que contribuíram imensamente em minha formação, ensinando e ajudando, com paciência e dedicação. Em especial, agradeço à professora orientadora Simone Louise D. C. Brasil pela orientação na elaboração desta Dissertação, aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite, ao José Victor Goudar pelo companheirismo e ajuda durante toda a pesquisa.

Aos companheiros do Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro, os quais contribuíram muito em suas áreas de expertise e permitiram que esse experimento fosse conduzido em campo, o meu eterno agradecimento.

Nezgoda, Julianne. Formação de camadas calcárias sob proteção catódica: Ensaios na Baía de Guanabara-RJ. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Proteção catódica é uma técnica amplamente usada para inibir a corrosão de estruturas submersas. Tal proteção pode se dar através de anodos galvânicos ou por corrente impressa. Em função das substâncias presentes na água do mar e da alcalinidade gerada pela corrente catódica aplicada, observa-se a formação de uma camada de depósitos calcários sobre a superfície metálica, cuja composição e características morfológicas dependem do potencial aplicado e das condições da superfície. Sendo assim, o tipo de sistema de proteção e, no caso de proteção galvânica, o anodo utilizado, pode influenciar nas características dessa camada. Visando avaliar a relação entre potencial aplicado e os depósitos calcários formados sobre superfícies metálicas protegidas catodicamente, ensaios experimentais em campo foram conduzidos na Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, durante 150 dias, simulando situações de proteção catódica por corrente impressa, galvânica com anodos de liga de zinco e de alumínio e corpos de prova sem qualquer tipo de proteção. As camadas calcárias formadas foram caracterizadas através de difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO) e espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X (EDS).

Palavras-chave: proteção catódica, corrosão, água marinha natural, depósito calcário.

Nezgoda, Julianne. Formação de camadas calcárias sob proteção catódica: Ensaios na Baía de Guanabara-RJ. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Cathodic protection is a technique widely used to inhibit corrosion of submerged structures. Such protection can be provided through galvanic anodes or impressed current. Depending on the substances in the sea water and the alkalinity generated by the applied cathodic current, a calcareous layer is produced on the metallic surface, which composition and morphological characteristics depend on the applied potential and the surface conditions. Therefore, the cathodic protection system and the type of anode, in case of galvanic protection, may influence the characteristics of the layer. Aiming to evaluate the relationship between applied potential and calcareous deposits formed on cathodically protected metal surfaces, field tests were conducted in Guanabara Bay, in Rio de Janeiro, for 150 days, simulating systems protected by impressed current, galvanic system with Zinc and Aluminum alloys anodes and coupons without any protection. The calcareous layers formed were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM) and X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS).

Keywords: cathodic protection, corrosion, natural seawater, calcareous layer.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 MATERIAIS NA INDÚSTRIA NAVAL	4
2.2 CORROSÃO METÁLICA	6
2.2.1 <i>Tipos de corrosão</i>	9
2.2.2 <i>Ação corrosiva da água</i>	10
2.2.2.1 <i>Água do Mar</i>	10
2.3 PROTEÇÃO CATÓDICA	14
2.3.1 <i>Mecanismo de proteção catódica</i>	15
2.3.2 <i>Tipos de proteção catódica</i>	16
2.3.2.1 <i>Proteção Catódica Galvânica</i>	16
2.3.2.2 <i>Proteção Catódica por Corrente Impressa</i>	19
2.3.3 <i>Critérios de proteção catódica</i>	22
2.4 TRATAMENTO E PINTURA DE SUPERFÍCIES METÁLICAS	26
2.4.1 <i>Limpeza e preparo de superfícies metálicas</i>	26
2.4.1.1 <i>Limpeza físico-química</i>	28
2.4.1.2 <i>Limpeza com ferramentas mecânicas ou manuais</i>	29
2.4.1.3 <i>Limpeza por meio de jateamento abrasivo</i>	30
2.4.1.4 <i>Limpeza por meio de hidrojateamento</i>	33
2.4.2 <i>Revestimentos</i>	34
2.4.2.1 <i>Mecanismos de proteção anticorrosiva de revestimentos</i>	35
2.4.2.1.1 <i>Mecanismo por barreira</i>	35
2.4.2.1.2 <i>Mecanismo por passivação anódica</i>	36
2.4.2.1.3 <i>Mecanismo eletroquímico</i>	37
2.4.2.2 <i>Tipos de revestimentos orgânicos – Tintas e Polímeros</i>	38
2.4.2.2.1 <i>Seleção do esquema de pintura</i>	40
2.5 DEPÓSITOS CALCÁRIOS	42
2.5.1 <i>Polimorfos do carbonato de cálcio</i>	45
2.5.2 <i>Formação e crescimento dos depósitos calcários em água do mar</i>	50
2.5.3 <i>Depósitos calcários e Densidade de Corrente de Proteção Catódica</i>	55
2.5.4 <i>Efeito da velocidade da água do mar</i>	57
2.5.5 <i>Efeito da superfície metálica</i>	58
2.5.6 <i>Ensaio em campo</i>	60
2.5.7 <i>Técnicas analíticas de análise dos depósitos calcários</i>	62
2.5.7.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	62
2.5.7.2 <i>Espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X (EDS)</i>	64
2.5.7.3 <i>Difração por Raios-X (DRX)</i>	66
3. MATERIAIS E MÉTODOS	70
3.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	70
3.1.1 <i>Tratamento de superfície</i>	70
3.1.2 <i>Aplicação de revestimento</i>	72
3.2 BANCADAS DE EXPOSIÇÃO EM CAMPO	76

3.2.1	<i>Sistemas de proteção catódica galvânica</i>	76
3.2.2	<i>Sistema de proteção catódica por corrente impressa</i>	79
3.3	MEDIÇÃO DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO	81
3.4	ANÁLISE DOS DEPÓSITOS CALCÁRIOS	82
3.4.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X</i> 82	
3.4.2	<i>Difração por Raios-X</i>	85
3.4.3	<i>Microscopia óptica</i>	85
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO.....	86
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
4.1	ANÁLISES POR DRX	88
4.2	ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	93
4.2.1	<i>MEV - Sistema galvânico com anodos de Al</i>	93
4.2.2	<i>MEV - Sistema galvânico com anodos de Zn</i>	96
4.2.3	<i>MEV - Sistema de proteção catódica por corrente impressa</i>	99
4.2.4	<i>MEV - Sistema sem proteção catódica</i>	102
4.3	ANÁLISES POR EDS.....	106
4.4	IMAGENS POR MICROSCOPIA ÓPTICA.....	111
4.5	ACOMPANHAMENTO DO POTENCIAL ELETROQUÍMICO.....	116
5.	CONCLUSÕES	120
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
	APÊNDICE A – MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO	127
	APÊNDICE B – ESPECTROS DAS ANÁLISES DE EDS	135
B.1	ANÁLISE EDS - SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA GALVÂNICO COM ANODOS DE ALUMÍNIO	135
B.1.1	<i>Corpos de prova com revestimento</i>	135
B.1.2	<i>Corpos de prova sem revestimento</i>	137
B.2	ANÁLISE EDS - SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA GALVÂNICO COM ANODOS DE ZINCO.....	140
B.2.1	<i>Corpos de prova com revestimento</i>	140
B.2.2	<i>Corpos de prova sem revestimento</i>	142
B.3	ANÁLISE EDS - SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA POR CORRENTE IMPRESSA.....	145
B.3.1	<i>Corpos de prova com revestimento</i>	145
B.3.2	<i>Corpos de prova sem revestimento</i>	147
B.4	ANÁLISE EDS - SISTEMA SEM PROTEÇÃO CATÓDICA	150
B.4.1	<i>Corpos de prova com revestimento</i>	150
B.4.2	<i>Corpos de prova sem revestimento</i>	152
	APÊNDICE C – DIFRATOGRAMAS DA ANÁLISE DE DRX	155
C.1	– SISTEMA COM PROTEÇÃO CATÓDICA GALVÂNICA COM ANODOS DE ALUMÍNIO	155
C.2	– SISTEMA COM PROTEÇÃO CATÓDICA GALVÂNICA COM ANODOS DE ZINCO	157
C.3	– SISTEMA COM PROTEÇÃO CATÓDICA POR CORRENTE IMPRESSA.....	159
C.4	– SISTEMA SEM PROTEÇÃO CATÓDICA	161

Lista de Figuras

Figura 1 – Série galvânica referente à água do mar (Fonte: Kasten, 1997).	8
Figura 2 – Esquema simplificado do mecanismo de corrosão eletroquímica em meio aquoso (Fonte: http://www.cathodicprotection101.com/).	15
Figura 3 – Esquema simplificado do sistema de proteção catódica galvânica (Fonte: http://www.cathodicprotection101.com/).	16
Figura 4 – Instalação de anodos galvânicos na região de turbulência do eixo de transmissão de uma embarcação.	17
Figura 5 - Esquema simplificado do sistema de proteção catódica por corrente impressa (Fonte: http://www.cathodicprotection101.com/).	20
Figura 6 – Esquema simplificado da aplicação de proteção catódica em uma embarcação (Fonte: http://www.cathodicprotection101.com/).	20
Figura 7 – Esquema de proteção catódica de Fe lançada no diagrama E-pH do sistema Fe-água (Dutra, 2011).	22
Figura 8 – Diagrama de Pourbaix esquemático para a água (Dutra, 2011).	24
Figura 9 – Diagrama esquemático do equilíbrio para o sistema Fe-H ₂ O a 25°C (Dutra, 2011).	24
Figura 10 – Padrões fotográficos dos graus de intemperismo segundo as normas SIS 05 5900 e ISO 8501 (Fonte: Norma ISO 8501).	28
Figura 11 - Padrões fotográficos dos graus de preparação de superfície (Norma ISO 8501).	31
Figura 12 – Comparação da altura do perfil de rugosidade (Fonte: Manual Sherwin Williams).	32
Figura 13 – Mecanismo de proteção corrosiva por barreira – comparação entre revestimentos com pigmento limitante (A) e convencional (B) (Fonte: Nunes e Lobo, 2012).	36
Figura 14 – Esquema do mecanismo de proteção corrosivo por inibição anódica (Fonte: Manual WEG).	37
Figura 15 – Mecanismo de proteção eletroquímica de um revestimento rico em zinco (Fonte: Nunes e Lobo, 2012).	37
Figura 16 – Representação esquemática das tintas que, em geral, compõem um esquema de pintura (Fonte: Manual WEG).	39
Figura 17 – Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema Mg – água, a 25°C (Fonte: Pourbaix, 1974).	43
Figura 18 – Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema Ca – água, a 25°C (Fonte: Pourbaix, 1974).	44
Figura 19 – Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema C – água, a 25°C (Fonte: Pourbaix, 1974).	45
Figura 20 – MEV de amostra de calcita (Fonte: Francisco e Teixeira, 2014).	46
Figura 21 - MEV de amostra de aragonita (Fonte: Moura, 1999).	46
Figura 22 – MEV de amostra contendo vaterita (Fonte: Francisco e Teixeira, 2014).	47
Figura 23 – Arranjo molecular e coordenação dos polimorfos de cálcio (Fonte: Bryce, Bultz e Aebi, 2008).	48
Figura 24 – (a) Estrutura cristalina ortorrômbica da aragonita, com o detalhe da coordenação atômica igual a 9 em (b). (c) Estrutura cristalina triangular da calcita, com o detalhe da coordenação atômica igual a 6 em (d) (Fonte: Soldati et al, 2016).	49
Figura 25 – Diagrama de fluxo para determinação da natureza dos depósitos calcários (Fonte: Hartt et al, 1984).	51
Figura 26 – Apresentação esquemática da saturação do CaCO ₃ no oceano Pacífico (Fonte: Fischer, 1996).	56
Figura 27 – Esquema do funcionamento de um revestimento <i>self-cleaning</i> (Fonte: Cheong, 2012).	60
Figura 28 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de arredura (Fonte: Maliska, 2003).	63
Figura 29 - Equipamento utilizado para recobrimento com carbono ou deposição metálica sobre as amostras não condutoras.	64
Figura 30 - Detector de raios-X usado para espectroscopia por dispersão de energia (Adaptado de Dedavid, 2007).	65
Figura 31 - Exemplo de espectro obtido por micro-análise de raios-X característicos por EDS (Dedavid, 2007).	66
Figura 32 - Faixas de comprimento de onda do espectro eletromagnético (Kanaan e Nunes, 2009).	67
Figura 33 - Esquema de um sistema de emissão de raios-X (Kanaan e Nunes, 2009).	67
Figura 34 - Espectro de difração de raios-X de uma amostra de calcita (Fonte: Kjellin, 2002).	68
Figura 35 - Difratoograma de raios-X do óxido de níobio hidratado (Fonte: Tagliaferro, 2011).	69
Figura 36 – Corpos de prova com e sem revestimento.	70
Figura 37 – Comparação entre o corpo de prova antes e depois do jateamento abrasivo com esferas de vidro.	71
Figura 38 – Medição do perfil de rugosidade dos corpos de prova após jateamento abrasivo com granalhas de aço angulares.	72
Figura 39 – Instrumento para medição das condições do ambiente da câmara de pintura.	73
Figura 40 – Aplicação da tinta utilizando pistola convencional.	74
Figura 41 – Medição da temperatura do substrato metálico com termômetro infravermelho.	74

Figura 42 – Medição de espessura da camada de tinta úmida.	75
Figura 43 – Medição da espessura da camada de tinta seca.	75
Figura 44 – Placa A: exposição dos corpos de prova.	76
Figura 45 – Placa B: anodos galvânicos de Al e Zn.	77
Figura 46 – Lançamento da placa A (a) e da placa B (b) na Baía de Guanabara.	77
Figura 47 – Local de exposição dos corpos de prova na Baía de Guanabara.	78
Figura 48 – Exposição das placas A e B para ensaios em campo.	78
Figura 49 – Diagrama elétrico do sistema de <i>backup</i> da proteção catódica por corrente impressa. (a) quando a fonte de corrente alternada estava ligada e (b) quando não há fornecimento de energia elétrica do cais.	80
Figura 50 – Esquema das ligações elétricas entre os corpos de prova e os sistemas de proteção catódica por corrente impressa e com anodos galvânicos.	80
Figura 51 – Kit para leitura de potencial eletroquímico em água do mar.	81
Figura 52 – Caixa de junção selada para medição de potencial.	81
Figura 53 – CP retirados após um mês de exposição.	82
Figura 54 – CP após 150 dias de exposição.	82
Figura 55 – Corte de uma amostra do CP para ensaio de MEV e EDS.	83
Figura 56 – Metalizador EMITECH e amostras após processo de metalização.	83
Figura 57 – Gráfico de <i>sputtering</i> do metalizador EMITECH utilizado.	84
Figura 58 – Microscópio eletrônico de varredura.	84
Figura 59 – Estruturas cristalinas da calcita e da dolomita (Fonte: Soldati et al, 2016).	90
Figura 60 – Diferença entre as estruturas cristalinas dos minerais (Fonte: http://www.geologyin.com).	92
Figura 61 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	93
Figura 62 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	93
Figura 63 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	94
Figura 64 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	94
Figura 65 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	95
Figura 66 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	95
Figura 67 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	95
Figura 68 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	95
Figura 69 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	96
Figura 70 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	96
Figura 71 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	97
Figura 72 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	97
Figura 73 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	97
Figura 74 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	97
Figura 75 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	98
Figura 76 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	98
Figura 77 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	98
Figura 78 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	98

Figura 79 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).....	99
Figura 80 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	99
Figura 81 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	100
Figura 82 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	100
Figura 83 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	100
Figura 84 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	100
Figura 85 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	101
Figura 86 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	101
Figura 87 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	101
Figura 88 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	101
Figura 89 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	102
Figura 90 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	102
Figura 91 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	103
Figura 92 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	103
Figura 93 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	104
Figura 94 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	104
Figura 95 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	104
Figura 96 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	104
Figura 97 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	105
Figura 98 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	105
Figura 99 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	105
Figura 100 – Imagens de MEV dos corpos de prova <i>não revestidos</i> e <i>sem proteção catódica</i> em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).	105
Figura 101 – Avaliação da composição dos depósitos calcários resultantes das diferentes condições aplicadas.	110
Figura 102 – Variação da razão Ca:Mg dos depósitos calcários em relação à densidade de corrente aplicada (Fonte: Humble, 1948).	111
Figura 103 – Depósitos calcários formados sobre o aço carbono <i>sem revestimento</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>alumínio</i> : (a) 60 dias e (b) 150 dias.	112
Figura 104 – Depósitos calcários formados sobre o aço carbono <i>sem revestimento</i> e com proteção catódica galvânica com anodos de <i>zinco</i> : (a) 60 dias e (b) 150 dias.	112
Figura 105 – Destaque para a estrutura de uma micro-alga encontrada nos depósitos calcários formados sob a proteção catódica galvânica com anodos de Zn e tempo de exposição de 150 dias.	113
Figura 106 – Depósito calcário formado sobre a superfície sem revestimento do aço carbono sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco (t=60 dias, 112x).....	113
Figura 107 – Depósitos calcários formados sobre o aço carbono <i>sem revestimento</i> e com proteção catódica por <i>corrente impressa</i> : (a) 60 dias e (b) 150 dias.	114

Figura 108 – Depósitos calcários formados sobre o aço carbono <i>sem revestimento e sem proteção catódica</i> : (a) 60 dias e (b) 150 dias.	115
Figura 109 – Camadas calcárias formadas sobre o CP sem proteção catódica, intercaladas pela formação dos óxidos de ferro, produtos da corrosão. (a) 60 dias e (b) 150 dias.....	115
Figura 110 – Acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico dos corpos de prova submetidos à proteção catódica galvânica com anodos de Zn.....	116
Figura 111 - Acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico dos corpos de prova submetidos à proteção catódica galvânica com anodos de Al.	117
Figura 112 – Acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico dos corpos de prova submetidos à proteção catódica por corrente impressa.	117
Figura 113 – Acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico dos corpos de prova sem proteção catódica.	118
Figura 114 – Comparação entre os potenciais eletroquímicos nos quatro sistemas durante os 150 dias de experimento.	118
Figura B.1.1-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	135
Figura B.1.1-2 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	135
Figura B.1.1-3 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	136
Figura B.1.1-4 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	136
Figura B.1.1-5 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	137
Figura B.1.2-1 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	137
Figura B.1.2-2 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	138
Figura B.1.2-3 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	138
Figura B.1.2-4 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	139
Figura B.1.2-5 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.	139
Figura B.2.1-1 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	140
Figura B.2.1-2 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	140
Figura B.2.1-3 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	141
Figura B.2.1-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	141
Figura B.2.1-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	142
Figura B.2.2-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	142
Figura B.2.2-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	143
Figura B.2.2-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	143
Figura B.2.2-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	144
Figura B.2.2-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.....	144
Figura B.3.1-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	145
Figura B.3.1-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	145

Figura B.3.1-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	146
Figura B.3.1-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	146
Figura B.3.1-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	147
Figura B.3.2-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	147
Figura B.3.2-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	148
Figura B.3.2-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	148
Figura B.3.2-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	149
Figura B.3.2-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.	149
Figura B.4.1-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 30 dias e sem proteção catódica....	150
Figura B.4.1-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 60 dias e sem proteção catódica....	150
Figura B.4.1-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 90 dias e sem proteção catódica....	151
Figura B.4.1-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 120 dias e sem proteção catódica..	151
Figura B.4.1-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 150 dias e sem proteção catódica..	152
Figura B.4.2-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 30 dias e sem proteção catódica.	152
Figura B.4.2-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 60 dias e sem proteção catódica.	153
Figura B.4.2-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 90 dias e sem proteção catódica.	153
Figura B.4.2-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 120 dias e sem proteção catódica.	154
Figura B.4.2-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 150 dias e sem proteção catódica.	154
Figura 155 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 30 dias de exposição.	155
Figura 156 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 60 dias de exposição.	155
Figura 157 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 90 dias de exposição.	156
Figura 158 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 120 dias de exposição.	156
Figura 159 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 150 dias de exposição.	156
Figura C.2-1160 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Zn e 30 dias de exposição.	157
Figura C.3-1161 – Difratoograma do sistema de PCCI e 30 dias de exposição.	159

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição da água do mar sintética (Fonte: ASTM D 1141-98, 2003).....	11
Tabela 2 – Materiais para anodos inertes e suas aplicações (Gentil, 2012).....	19
Tabela 3 - Relação entre a granulometria do material abrasivo e perfil de rugosidade resultante (Manual Sherwin Williams).....	33
Tabela 4 – Propriedades físicas da calcita e da aragonita (Fonte: Bessler e Rodrigues, 2007).	48
Tabela 5 – Valores de referência de solubilidade dos compostos em água do mar a 25°C e 1 atm (Fonte: Neville, 2002).....	51
Tabela 6 – Porcentagem de aragonita e calcita formadas em relação da razão Mg:Ca na solução (Adaptado de Zhang et al, 2012).	54
Tabela 7 – Esquema de pintura aplicado aos corpos de prova.	72
Tabela 8 – Propriedades físico-químicas da água do mar utilizada no experimento.	86
Tabela 9 – Compostos identificados nos depósitos calcários através da técnica de DRX.....	88
Tabela 10 – Composição mássica superficial das amostras submetidas ao sistema de proteção catódica galvânico com anodos de alumínio.	106
Tabela 11 – Composição mássica superficial das amostras submetidas ao sistema de proteção catódica galvânico com anodos de zinco.	107
Tabela 12 – Composição mássica superficial das amostras submetidas ao sistema de proteção catódica por corrente impressa.....	107
Tabela 13 – Composição mássica superficial das amostras sem sistema de proteção catódica.....	108
Tabela 14 – Razão Ca:Mg para as diferentes configurações de proteção catódica estudadas sob corpos de prova não revestidos.	109
Tabela A.1 – Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema de proteção catódica galvânico com anodos de alumínio.	127
Tabela A.2 – Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema de proteção catódica galvânico com anodos de zinco.	129
Tabela A.3 – Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema de proteção catódica por corrente impressa.....	131
Tabela A.4 – Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema sem proteção catódica.	133

Lista de Abreviaturas e Siglas

CP	Corpo(s) de prova
CI	Corrente impressa
DRX	Difração por Raios-X
E	Potencial eletroquímico
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X
ETD	Detecção por elétrons secundários
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
NR	Não revestido(s)
PC	Proteção Catódica
PCCI	Proteção catódica por corrente impressa
pH _s	pH de saturação
pK _s	Produto de solubilidade
Rev	Revestido(s)
SCE	Eletrodo de referência de calomelano saturado
SP	Sem proteção

1. Introdução

O material amplamente utilizado na indústria naval é o aço carbono, também conhecido como aço comum. Seu emprego deve-se à sua trabalhabilidade, sendo um material que apresenta fácil manuseio e boa soldabilidade, proporcionando grande versatilidade de emprego. Além disso, a preferência na utilização deste material em detrimento de outros materiais com melhores propriedades mecânicas e químicas é em decorrência de seu baixo custo aliado à sua característica como material estrutural. Porém, para o emprego do aço carbono, deve-se levar em consideração um fator de grande importância: sua baixa resistência à corrosão.

É de conhecimento geral que o aço carbono tem baixa resistência à corrosão, especialmente em ambientes salinos. A corrosão do aço carbono gera enormes prejuízos todos os anos, nos mais diversos ramos da indústria. Além do prejuízo financeiro, falhas em equipamentos podem levar a acidentes e a perdas de vidas, cujo prejuízo é inestimável. Desta maneira, para que o aço carbono seja uma opção viável e confiável para aplicação na Indústria Naval, deve-se usá-lo em associação com técnicas de proteção à corrosão, como aplicação de revestimentos e de proteção catódica.

A proteção catódica vem sendo utilizada nas últimas décadas e seu princípio de funcionamento é completamente conhecido. A densidade de corrente requerida para polarizar o metal a um dado potencial eletroquímico é o principal fator estudado. Este fato deve-se ao custo que a demanda de densidade de corrente gera ao sistema de proteção catódica. Os desafios enfrentados atualmente na pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias são nos campos do controle e monitoração do processo corrosivo e na aplicação das técnicas já conhecidas em condições diferenciadas, como nas altas pressões encontradas no campo de exploração de petróleo no pré-sal. São diversos os fatores que influenciam a proteção catódica, seja ela por anodos galvânicos ou por corrente impressa. Entre eles estão a concentração de oxigênio dissolvido, a temperatura, o pH, a salinidade, a pressão e a composição da água no local.

Especificamente tratando-se da água do mar, existe um fator atenuante à corrosão, que é a formação de depósitos sobre o substrato metálico, os quais se interpõem entre o eletrólito e a superfície metálica como uma barreira, diminuindo a

taxa de corrosão através da diminuição da difusão do oxigênio até a superfície, diminuindo, conseqüentemente, a taxa da reação de redução do mesmo. Este processo leva a uma diminuição da demanda de densidade de corrente, até que se atinja um estado estacionário onde a densidade de corrente é diferente de zero. O valor da densidade de corrente demandada pelo sistema de proteção catódica dependerá das características dos depósitos calcários formados, tais como sua estrutura, composição química e porosidade. Estes depósitos normalmente são compostos por carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio e são formados naturalmente sobre a superfície do aço, sendo chamados de depósitos calcários. Alguns fatores influenciam a formação destes depósitos, modificando sua composição, morfologia, porosidade e uniformidade, como pH, temperatura e pressão, velocidade das correntes marinhas e a composição da água do mar.

Quando a proteção catódica é aplicada, adicionam-se aos fatores já citados: a variação de pH devido às reações catódicas, o potencial resultante da corrente fornecida ao sistema e sua variação ao longo do tempo. Estes últimos parâmetros têm se mostrado ainda mais significativos na formação destes depósitos.

Alguns experimentos vêm sendo conduzidos com o objetivo de estudar a influência dos depósitos calcários no desempenho da proteção catódica e os efeitos sinérgicos entre todos os fatores mencionados, obtendo resultados significativos que têm contribuído para a melhor compreensão do fenômeno e para a evolução das técnicas de proteção contra corrosão.

Sabendo-se que os fatores físicos, químicos e hidrodinâmicos do meio exercem grande influência na formação dos depósitos, o objetivo deste trabalho foi avaliar a formação das camadas calcárias sobre o aço carbono em água do mar, sob diferentes sistemas de proteção catódica.

Os ensaios foram conduzidos de forma a ser possível verificar a influência da proteção catódica na formação das camadas calcárias. Com essa finalidade, foram montados sistemas experimentais constituídos de corpos de prova em quatro diferentes condições: sem proteção catódica, com proteção por corrente impressa e com fornecimento de corrente através de anodos de ligas de zinco e de alumínio. Corpos de prova de aço carbono com e sem revestimento, totalizando quarenta corpos de prova, foram submetidos a cada condição estudada. Os ensaios tiveram a duração de 150 dias e

nesse período o potencial eletroquímico dos corpos de prova foi medido para permitir a avaliação da polarização destes com o tempo. Em intervalos de trinta dias, corpos de prova foram retirados e os depósitos calcários foram caracterizados por meio de técnicas de DRX, MEV, EDS e microscopia óptica.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais na indústria Naval

Os principais materiais empregados na construção naval e *offshore* são o aço carbono e o concreto. Estes materiais devem apresentar um bom desempenho em meios altamente agressivos, sujeitos às ações corrosivas e erosivas do ambiente marinho, sob condições de impactos cíclicos e dinâmicos da água do mar. Desta maneira, conclui-se que os requisitos e critérios impostos para seleção e controle destes materiais são rigorosos, existindo diversas regulamentações que estabelecem aplicações e limitações no emprego destes materiais, tais como o Instituto Americano de Petróleo (API), o Instituto Americano para Construções em Aço (AISC), entre outros (Gerwick, 2007).

A natureza cíclica das cargas, associada ao meio corrosivo, promove a propagação de trincas, o que pode levar a sérios acidentes. Soma-se a este fato a complexidade na fabricação de estruturas de grande porte, como as plataformas *offshore*. Estruturas de tais dimensões tornam o controle e manutenção das estruturas metálicas tarefas difíceis, além do fato de efeitos térmicos causarem distorções na estrutura, agravando problemas de tensões mecânicas, que podem associar-se aos processos corrosivos, causando falhas no material. Sendo assim, durabilidade é uma propriedade de suma importância em um ambiente marinho (Gerr, 2000 e Gerwick, 2007).

Em um contexto industrial, além das considerações sobre a segurança do material, existem outras questões, como por exemplo, a econômica. Os processos corrosivos podem causar degradação de estruturas e equipamentos, assim como perda de recursos valiosos, contaminação de produtos, redução de eficiência ou altos custos de manutenção. Assim, tolerâncias permitidas para perda de espessura, espessura nominal e soldabilidade são variáveis importantes durante a construção de uma embarcação, por exemplo. Em alguns casos a prática de projetar uma estrutura com sobre-espessura é empregada, estipulando um limite máximo para perda de espessura por corrosão, levando em consideração o tempo de vida útil desejado. Entretanto, esta não é uma prática economicamente viável quando outros fatores estão envolvidos, como consumo de combustível para deslocamento de toneladas através dos mares, como por exemplo em embarcações de transporte marítimo interoceânicas. (Cortec Corporation, 2012).

Como já mencionado, a grande maioria dos navios, sejam mercantes, para transporte de pessoas ou de guerra, é construída com aço carbono. Em um ambiente marinho altamente agressivo, a corrosão é uma preocupação constante. Cerca de 30% das falhas em navios é relacionada a problemas causados pela corrosão (Abdel-Samad, 2014).

Em meados de 1990, a Marinha Americana identificou que os custos envolvidos na manutenção e no reparo dos tanques de fundo de seus navios devido ao processo corrosivo consumia mais de 250 milhões de dólares por ano. Nos casos onde os tanques somente são acessados em uma doca seca, os custos são consideravelmente aumentados. Desta maneira, projetos estão sendo desenvolvidos de maneira a aumentar a vida útil dos materiais empregados nestes tanques (Ingle, 2011).

Em 2013, os custos diretos da corrosão de metais na indústria naval somaram U\$500,7 bilhões. Assumindo que custos indiretos podem representar um valor igual ou superior ao relativo aos custos diretos, o custo total estimado para a corrosão seria de aproximadamente U\$ 1 trilhão (Cortec Corporation, 2012).

Dados de outra fonte mostram que, levando-se em consideração dados do mundo inteiro, estima-se que em 2014 os gastos totais com corrosão na indústria naval em ambientes *offshore* chegaram a 800 bilhões de dólares anuais. Estes valores não levam em consideração perdas de produtividade por conta de paradas para manutenção ou ocasionadas por falhas dos equipamentos, nem os danos ambientais ou corporais consequentes de um acidente causado por um fenômeno corrosivo (Abdel-Samad, 2014).

Os efeitos decorrentes do processo corrosivo levam a altos gastos para um navio. Paradas para manutenção e reparos implicam em interrupção da produção e operação, ocasionando perdas diárias enormes para as companhias. Acidentes ocorridos em navios que transportam cargas perigosas, tais como óleo combustível, provocam consequências severas ao meio ambiente, muitas das quais levam décadas para serem totalmente revertidas. Na grande maioria destes acidentes, a estrutura do navio havia sido enfraquecida pela ação da corrosão. Estes problemas têm desafiado a indústria através dos anos a encontrar meios eficazes de controle e prevenção da corrosão. Desta maneira, a prevenção da corrosão é uma prioridade para a segurança na operação destes navios. Esta prevenção pode ser feita através do emprego de revestimentos, tanto

orgânicos quanto metálicos, emprego de ligas de materiais resistentes à corrosão, uso de inibidores de corrosão e aplicação de proteção catódica (Abdel-Samad, 2014).

O maior desafio encontrado para a completa mitigação do processo corrosivo se encontra no fato de existirem vários tipos de processos corrosivos em um ambiente marinho. O aço está sujeito a uma variedade de fenômenos corrosivos e possivelmente existe uma interação entre estes processos, levando a uma maior complexidade do sistema. Assim, destaca-se a importância durante o projeto do equipamento, na seleção dos materiais, nos procedimentos de construção, operação e recomendações para manutenção.

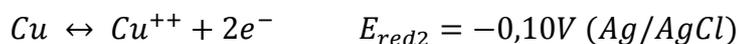
2.2 Corrosão metálica

Os materiais metálicos são utilizados em projetos de engenharia, pois se considera que os mesmos possuem integridade para o emprego desejado. Porém, a deterioração precoce pode levar à ocorrência de falhas e à perda prematura do equipamento. Um dos tipos de deterioração mais comuns nos materiais metálicos é a corrosão. Para evitar o desgaste excessivo do material é preciso conhecer e controlar este processo.

Segundo Gentil:

"Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos."

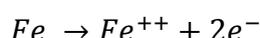
Quando dois materiais estão em contato com um dado eletrólito, cada metal desenvolve seu próprio potencial, de acordo com as reações reversíveis, e que não é o potencial padrão. Este potencial é denominado de potencial de corrosão (Dutra, 2011). Como exemplos, abaixo estão apresentadas as reações reversíveis dos metais Fe e Cu:



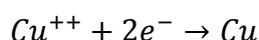
Por meio dos valores de potenciais de cada reação, percebe-se que o ferro é mais ativo que o cobre, resultando assim em um potencial mais negativo do que do cobre em água do mar. Se uma ligação elétrica for feita entre os dois metais, tem-se como resultado a formação de uma pilha eletroquímica, cuja força eletromotriz é dada pela diferença entre os potenciais de cada um dos metais:

$$f. e. m. = E_{red2} - E_{red1} = (-0,10) - (-0,50) = 0,40V$$

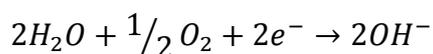
A força eletromotriz faz com que os elétrons retidos no ferro se desloquem para o cobre, formando uma corrente elétrica, que elimina a reversibilidade da reação anódica do Ferro, ou seja, o ferro passa a dissolver-se continuamente:



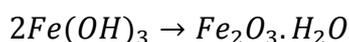
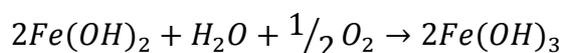
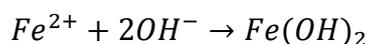
Por esta razão, o ferro recebe a denominação de anodo da pilha galvânica, o que significa que é neste metal que ocorre a reação anódica. Por outro lado, no metal cobre, predomina a reação de redução, como consequência do suprimento de elétrons provenientes do ferro:



Estas reações ocorrerão, sendo que a redução do cobre ocorrerá enquanto houver disponibilidade de íons Cu^{2+} no meio. Isto não significa que o suprimento de ferro cessará, então uma nova reação de redução surge no sistema. Considerando um sistema aquoso neutro e aerado, a reação de redução será:



Pode-se notar que as reações de redução, ou reações catódicas, por produzirem íons OH^{-} , tendem a elevar o pH do eletrólito na região adjacente, através da produção de íons hidroxila no caso mostrado anteriormente. Estes íons OH^{-} reagem com os íons Fe^{2+} formando o hidróxido ferroso, o qual, em meio aerado, reage até a formação da "ferrugem", segundo as reações:



Analisando o fenômeno de corrosão mostrado anteriormente, observa-se que o cobre funciona como um suporte para a reação de redução permanentemente ocorrer, sem participar efetivamente dela. Enquanto elétrons chegarem à superfície do cobre ele não será corroído. Esta é a essência do mecanismo da proteção catódica, que será detalhado na Seção 2.3.

Desta maneira, é possível concluir que se dois metais estiverem conectados eletricamente em meio a um eletrólito condutor, como exemplo a água do mar, o material menos nobre irá sofrer deterioração, enquanto que o material mais nobre permanecerá íntegro. Na prática, existe uma ferramenta útil para determinar qual o material é menos nobre em relação a outro, a série galvânica. Esta série é composta de materiais metálicos de emprego mais amplo na indústria. Os metais são relacionados em função do comportamento relativo, no meio em questão. Ela é específica para cada meio, como exemplo segue um gráfico que ilustra a série galvânica relativa à água do mar:

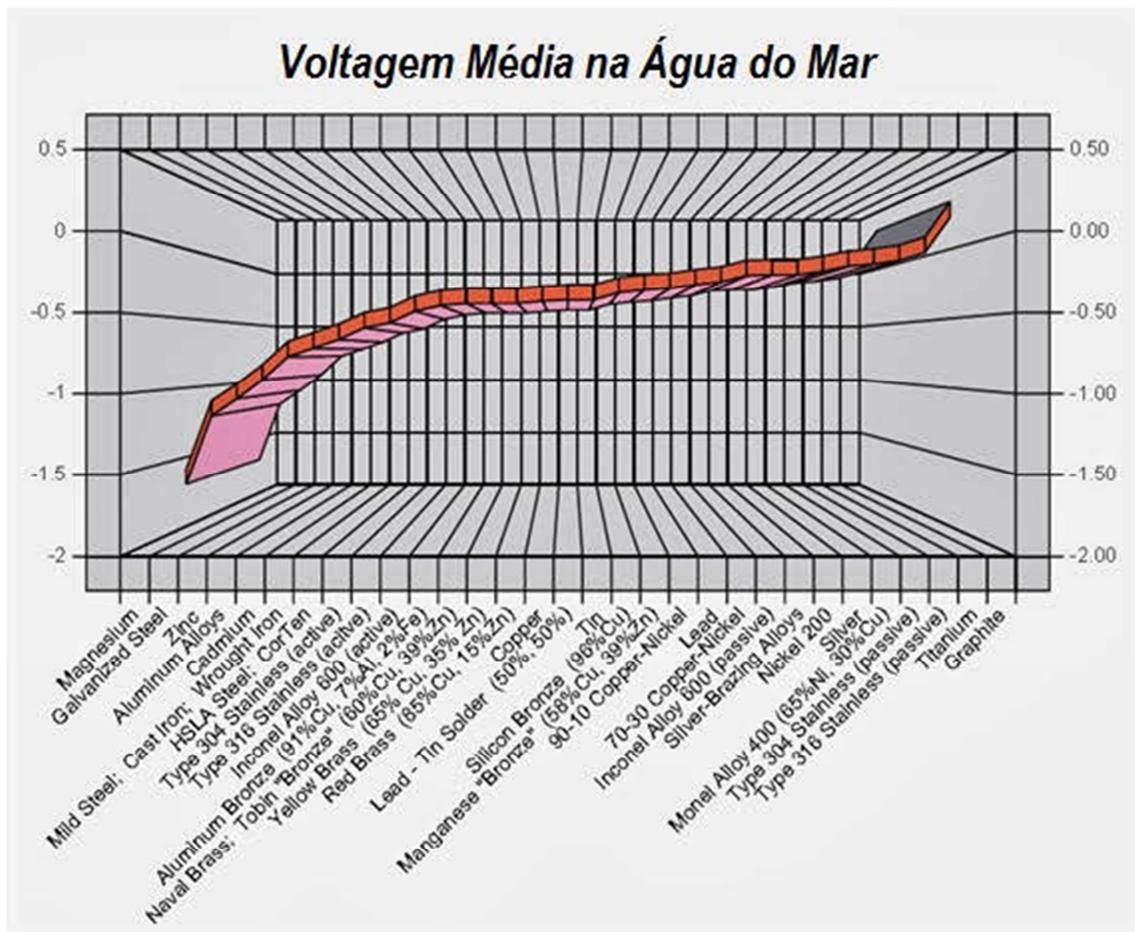


Figura 1 – Série galvânica referente à água do mar (Fonte: Kasten, 1997).

A série galvânica é importante para uma avaliação qualitativa do comportamento relativo dos materiais. De uma maneira geral, quando dois materiais estiverem ligados entre si, o material que na série galvânica tiver um potencial mais negativo do que o outro se comportará como anodo e sofrerá corrosão. Através da interpretação da série também é possível avaliar a intensidade do processo corrosivo. Quanto mais distante um metal estiver do outro na série, mais intensa será a corrosão do material anódico. Na proteção catódica com anodos galvânicos são utilizadas comumente as ligas de alumínio e zinco para aplicações em água do mar, e de magnésio para aplicações em solos.

2.2.1 Tipos de corrosão

Existem diferentes tipos de corrosão eletroquímica, de acordo com as condições específicas em que se processam, com a natureza do meio corrosivo, com o tipo de material e até mesmo com o aspecto da corrosão. A seguir serão apresentados alguns tipos de corrosão mais usuais relacionados aos problemas verificados em estruturas em água do mar.

Corrosão galvânica é a forma de corrosão que ocorre por meio do contato elétrico de materiais diferentes, na presença de um eletrólito. Será mais intensa quanto mais distante forem os comportamentos eletronegativos dos materiais envolvidos (Dutra, 2011).

Os metais estão sujeitos à corrosão por aeração diferencial e por concentração diferencial nas frestas. Este último fenômeno leva à intensificação da corrosão em regiões específicas e é denominado de corrosão em frestas. É comum ocorrer esta pilha quando se tem superfícies metálicas sobrepostas e em contato, havendo entre elas pequenas frestas que permitem que o eletrólito penetre. Neste caso, a fresta deve ser suficientemente pequena para manter o meio corrosivo estagnado, e suficientemente aberta para permitir que o meio corrosivo penetre através dela. Este tipo de corrosão também é conhecido como corrosão por crêvice.

Se o meio corrosivo for a água do mar, a concentração de íons Cl^- no interior da fresta é de 3 a 10 vezes maior que no seu exterior, levando a um pH na ordem de 2 a 3.

Estes fatores aceleram a oxidação do metal no interior da fresta, levando a um processo corrosivo autocatalítico que progride em uma taxa sempre crescente (Gentil, 2012).

Os casos de corrosão apresentados anteriormente foram devidos principalmente à ação do meio corrosivo. Entretanto, se houver uma associação do meio corrosivo a solicitações mecânicas, o material pode sofrer um processo de deterioração acelerado, podendo ocorrer fraturas, trincas ou outros tipos de falhas. Isso significa que podem ocorrer falhas repentinas, sendo de grande dificuldade sua detecção pelos métodos convencionais de inspeção. São exemplos de corrosão associada a esforços mecânicos: corrosão sob fadiga, corrosão sob erosão, corrosão sob atrito, fragilização por metal líquido, fragilização pelo hidrogênio, fendimento por álcali e corrosão sob tensão (Gentil, 2012).

2.2.2 Ação corrosiva da água

Denominam-se de corrosão pela água os processos corrosivos observados em estruturas em contato com meios aquosos, como por exemplo, estacas de píeres, tubulações submersas, embarcações, instalações de água de refrigeração, de geração de vapor e de tratamento e distribuição de água.

Materiais metálicos quando em contato com a água sofrem corrosão naturalmente, e a severidade do processo corrosivo dependerá de diversos parâmetros, entre eles a composição química dos contaminantes presentes na água. Entre os mais frequentes têm-se: gases e sais dissolvidos, matéria orgânica, bactérias, sólidos suspensos. Estas impurezas poderão ocasionar a deterioração dos equipamentos e tubulações onde há circulação de água.

2.2.2.1 Água do Mar

Nas estruturas submersas as taxas de corrosão irão depender da quantidade de sais, ácidos ou bases dissolvidos. Entretanto, as estruturas submersas em água salgada

estarão sempre sujeitas a elevadas taxas de corrosão, que poderão ainda ser agravadas pela presença de poluentes.

A água do mar é um sistema químico complexo e a sua corrosividade é afetada por diversos fatores: salinidade, atividade biológica, composição, pH, temperatura, concentração de oxigênio, presença de poluentes, entre outros. Levando isso em conta, a ação corrosiva da água do mar não pode ser restringida à ação corrosiva de uma solução salina, mas sim como a ação conjunta destes diversos fatores. Por esta razão, a água do mar não é facilmente simulada em testes realizados em laboratório. Normalmente utiliza-se uma solução 3,5% de NaCl, mas sabe-se que seus efeitos corrosivos são mais agressivos que a água do mar natural. A principal razão para que as águas naturais não sejam tão agressivas é a capacidade de formar depósitos calcários sobre a superfície do metal, criando uma barreira protetora capaz de reduzir a difusão de oxigênio e assim, diminuir as taxas de corrosão (Möller, 2006).

Alguns trabalhos experimentais são conduzidos em meio à água do mar sintética, com composição apresentada na Tabela 1, a qual é preparada segundo normas, reproduzindo em laboratório alguns resultados encontrados em ensaios em campo.

Tabela 1 – Composição da água do mar sintética (Fonte: ASTM D 1141-98, 2003).

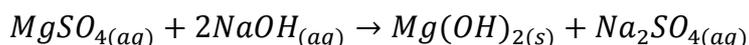
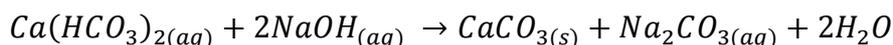
Composto	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,20
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003
Ba(NO ₃) ₂	0,0000994
Mn(NO ₂) ₂	0,0000340
Cu(NO ₃) ₂	0,0000308
Zn(NO ₃) ₂	0,0000096
Pb(NO ₃) ₂	0,0000066
AgNO ₃	0,00000049

Dentre as substâncias presentes na água e que influenciam na sua corrosividade, uma das mais importantes quando se tem água do mar é a salinidade. Em oceanos pode-se considerar que a salinidade é praticamente constante, mas para mares interiores e águas restritas, este parâmetro pode variar.

A natureza química e bioquímica da água do mar e suas características biológicas justificam as discrepâncias encontradas entre observações feitas em laboratório com água do mar artificial e feitas no mar. Em decorrência destas divergências procura-se realizar os ensaios nas condições naturais, ou o mais próximo possível destas condições, a fim de poder interpretar com maior confiança os resultados encontrados e prever o comportamento do material nas condições operacionais a que serão submetidos.

Notam-se com maior frequência em meios marinhos as formas de corrosão uniforme, por placas, por pite e alveolar. Quando o material se encontra em imersão, outros fatores devem ser citados, tais como a presença de íons de metais como o cobre, áreas de estagnação e a deposição de sólidos. Quando a imersão em água do mar permite o crescimento de depósitos sólidos, têm-se condições favoráveis para o fenômeno de corrosão em frestas e corrosão por aeração diferencial.

O mecanismo de corrosão em água é eletroquímico e, assim sendo, a presença de sais dissolvidos na água do mar a torna um eletrólito muito forte, aumentando seu caráter corrosivo. Apesar deste fato, não existe apenas cloreto de sódio na água do mar. Sais de cálcio e magnésio, como por exemplo, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e MgSO_4 , podem agir como atenuantes catódicos. O mecanismo pelo qual estes sais atenuam o processo de corrosão se deve ao fato de que na área catódica ocorre a formação de íons OH^- , elevando o pH. A elevação do pH favorece a formação de compostos insolúveis de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio, como demonstrado nas reações a seguir:



Se estes depósitos insolúveis se depositarem sobre as superfícies metálicas eles podem vir a reduzir a etapa catódica do processo corrosivo, conseqüentemente atenuando o processo de deterioração do material (Gentil, 2012).

Outro fator importante para o processo corrosivo em água do mar é a temperatura. De maneira geral, a temperatura e a taxa de corrosão são diretamente proporcionais, pois o aumento da temperatura aumenta a condutividade do eletrólito e diminui a polarização. Porém, com o aumento da temperatura a atividade biológica também aumenta, levando à alteração no equilíbrio químico envolvido na precipitação do CaCO_3 , facilitando sua deposição devido à decomposição do bicarbonato de cálcio presente na água por meio do aquecimento:



Conclui-se então que não se deve afirmar qual será o efeito da temperatura no processo corrosivo em água do mar, pois há mais variáveis envolvidas no processo que devem ser levadas em consideração, tornando necessária uma avaliação específica em cada caso.

O efeito das incrustações sobre o processo corrosivo pode ser atenuante ou agravante. Em algumas situações o crescimento de depósitos acelera o processo corrosivo, como por exemplo, se a formação não for uniforme e apresentar descontinuidades, então haverá regiões com diferentes concentrações de oxigênio, ocorrendo a corrosão por aeração diferencial. Adicionalmente, alguns micro-organismos modificam a composição da água nas suas adjacências, podendo tornar o meio ainda mais corrosivo. Este é o caso de algumas bactérias que produzem H_2S como resultado do seu metabolismo, acelerando o processo corrosivo, que é um dos tipos de corrosão microbiológica.

Por outro lado, há condições onde o depósito retarda o processo de corrosão, como por exemplo, através da formação da camada contínua e protetora de compostos de cálcio, silício e magnésio. Apesar de existir esta possibilidade, deve-se considerar a dificuldade em se conseguir um filme uniforme e coeso de depósitos. Se a camada não for uniforme tem-se novamente uma condição agravante de corrosão por aeração diferencial, como explicado anteriormente.

Conclui-se então que há a necessidade de se controlar a formação desta camada. Este objetivo é alcançado utilizando-se medidas para impedir ou evitar o crescimento biológico nas instalações metálicas submersas. Uma das medidas mais eficientemente usadas é a aplicação de um revestimento com tintas anti-incrustantes ou *antifouling*.

2.3 Proteção Catódica

Sendo o processo corrosivo um fenômeno espontâneo na maioria dos casos, está constantemente transformando materiais metálicos, de maneira que a durabilidade e desempenho destes possam deixar de satisfazer aos critérios anteriormente estabelecidos e deixem de ser adequados aos fins a que se destinaram. Sendo assim, se não houvesse o emprego de mecanismos protetores, a destruição completa dos materiais metálicos ocorreria.

Segundo Nunes:

"Os processos de deterioração são de modo geral ocasionados por fenômenos de superfícies, por este fato pode-se utilizar técnicas que, aplicadas sobre materiais de fraca resistência, torna-os com suas resistências ampliadas."

O campo de aplicação da proteção catódica é vasto, tendo como pré-requisito a necessidade da estrutura a se proteger encontrar-se em contato com um eletrólito, no qual se instala o anodo ou conjunto de anodos, por meio dos quais a corrente necessária à proteção é provida.

Dentre as instalações mais comuns nas quais se aplica a proteção catódica encontram-se tubulações enterradas e submersas, além de uma vasta gama de estruturas marítimas, como por exemplo, píeres, boias de sinalização, amarras, embarcações metálicas e plataformas.

Proteção catódica também é aplicada em partes internas de equipamentos, como tubulações que transportam água, trocadores de calor, tanques de armazenamento de água, entre outros.

Além dos exemplos já mencionados, existe um ramo de aplicação da proteção catódica na engenharia civil, na proteção da armadura de aço e reforço de concretos, especialmente nos casos onde estas estruturas trabalham submersas, como o caso de pontes ou canalizações para transporte de água.

2.3.1 Mecanismo de proteção catódica

O mecanismo de proteção catódica se baseia nos fundamentos da corrosão eletroquímica. Como já foi dito, a corrosão eletroquímica ocorrerá em uma estrutura metálica em contato com um eletrólito, na qual aparecem pilhas ou células de corrosão, formadas pelas áreas anódicas e catódicas. Estas regiões anódicas e catódicas sempre existem, seja por motivos relacionados ao metal ou ao meio. Com o aparecimento das áreas anódicas e catódicas, tem-se um fluxo de corrente através do eletrólito, conforme ilustrado na Figura 2 a seguir:

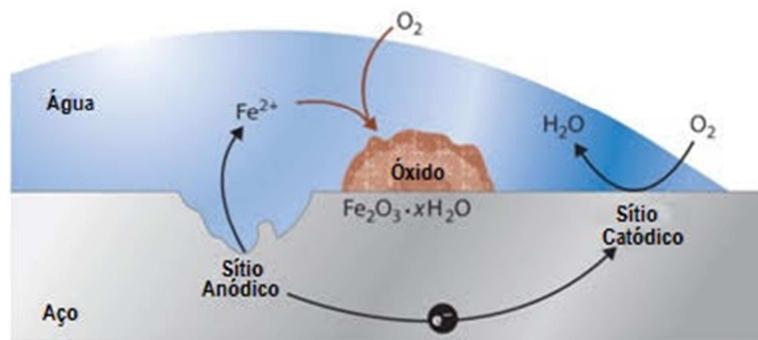


Figura 2 – Esquema simplificado do mecanismo de corrosão eletroquímica em meio aquoso (Fonte: <http://www.cathodicprotection101.com/>).

Tem-se então o objetivo de mitigar a existência das áreas anódicas da estrutura que se deseja proteger. Este objetivo é alcançado transportando a área anódica para uma nova estrutura concebida para este fim, eliminando desta maneira o processo corrosivo na estrutura metálica principal (Dutra, 2011).

Com a utilização da proteção catódica é possível manter instalações metálicas completamente livres da corrosão por um período indeterminado, mesmo que as condições do meio sejam agressivas e não seja aplicado sobre suas superfícies nenhum tipo de revestimento. Entretanto, na prática a proteção catódica é uma aliada na proteção das estruturas metálicas, agindo em complementação ao revestimento aplicado. Isso permite a aplicação de densidades de correntes mais baixas, tornando o projeto economicamente mais viável. A grande vantagem desta prática é garantir o controle da corrosão em instalações que, por estarem enterradas ou imersas, não podem ser inspecionadas periodicamente, como acontece com as estruturas aéreas.

2.3.2 Tipos de proteção catódica

Existem dois processos através dos quais é possível aplicar a proteção catódica em estruturas metálicas, são eles proteção catódica galvânica ou por anodos galvânicos ou de sacrifício e proteção catódica por corrente impressa ou forçada. Ambos estão fundamentados no mesmo princípio, ou seja, injeção de uma corrente elétrica na estrutura, através do eletrólito, suficiente para eliminar as regiões anódicas da mesma, fazendo com que toda a superfície do metal a ser protegido adquira comportamento catódico.

2.3.2.1 Proteção Catódica Galvânica

No tipo de proteção catódica galvânica, a corrente elétrica é promovida pela força eletromotriz existente entre o metal a ser protegido e outro metal designado como anodo, como resultado de seus diferentes potenciais eletroquímicos. A Figura 3 ilustra de maneira simplificada a instalação de um sistema de proteção catódica.

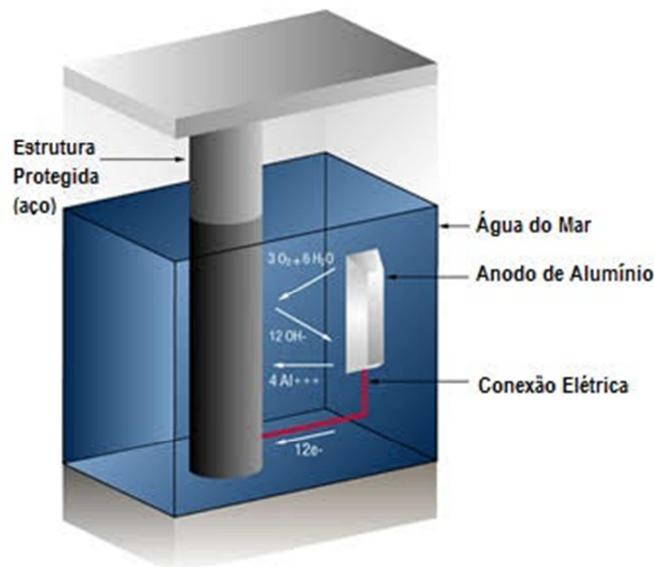


Figura 3 – Esquema simplificado do sistema de proteção catódica galvânica (Fonte: <http://www.cathodicprotection101.com/>)

A escolha do metal a ser utilizado como anodo galvânico no sistema pode ser feita analisando a série galvânica referente ao meio em questão, como a apresentada na Figura 1. Na prática utilizam-se como anodos ligas de Zn, Mg e Al, pois são materiais que apresentam maior diferença de potencial em relação aos materiais metálicos usados comumente em estruturas, principalmente o aço. A Figura 4 exemplifica a aplicação de anodos galvânicos em uma embarcação.



Figura 4 – Instalação de anodos galvânicos na região de turbulência do eixo de transmissão de uma embarcação.

Um material para ser considerado um bom anodo galvânico deve satisfazer alguns pré-requisitos:

- Bom rendimento teórico da corrente em relação à massa consumida;
- A corrente não deve diminuir com o tempo, ou seja, o metal não deve sofrer passivação;
- O rendimento prático da corrente não deve ser muito inferior ao teórico.

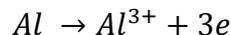
Por conceito, a proteção catódica galvânica é alcançada quando a diferença de potencial entre os dois materiais conectados gera uma corrente capaz de proteger a estrutura. Como esta diferença de potencial é geralmente pequena, não ultrapassando 1,2V na maioria dos casos, para que seja possível a condução de eletricidade através do eletrólito é necessário que a resistividade deste seja baixa. Consequentemente, conclui-se que a proteção catódica será eficaz em eletrólitos de baixa resistividade elétrica, como a água do mar e solos de até 6.000 ohm.cm (Dutra, 2011).

Além da limitação estabelecida pela resistividade do meio, a proteção catódica galvânica é limitada a estruturas de pequeno porte. No caso de estruturas grandes, a massa de anodos requerida pode ser muito grande e inviabilizar o projeto. Outra desvantagem do sistema de proteção catódica galvânico é a necessidade de reposição dos anodos com o tempo de utilização. Geralmente são programados períodos de docagem a cada dois anos para reposição de anodos galvânicos nas embarcações. Por outro lado, como principal vantagem está a alta confiabilidade aliada a menor chance de interrupções no seu funcionamento.

Devido ao fato de que a corrente elétrica é gerada pela diferença de potencial entre os metais conectados, os sistemas galvânicos não permitem regulagem da corrente injetada, não sendo recomendados para estruturas sujeitas a fortes correntes de interferência.

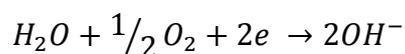
As reações envolvidas no sistema galvânico são:

- **Área anódica:**

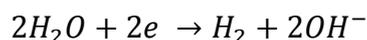


- **Área catódica:**

a) Aerada:



b) Não aerada:



Ao final das reações, obtêm-se como produtos de corrosão, de acordo com o metal utilizado como anodo galvânico: $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ e $Zn(OH)_2$.

2.3.2.2 Proteção Catódica por Corrente Impressa

Também conhecida como proteção catódica por corrente forçada, este tipo de proteção catódica baseia-se no fluxo de corrente sendo fornecido por uma fonte geradora de corrente elétrica contínua. Os retificadores são equipamentos largamente utilizados para este fim, transformando corrente alternada em corrente contínua necessária para a proteção da estrutura metálica. Para a dispersão da corrente elétrica proveniente da fonte geradora de corrente (retificador, bateria ou gerador) são utilizados anodos inertes, com características e aplicações que dependem do eletrólito onde serão utilizados. A Tabela 2 relaciona os materiais de uso mais comum para anodos inertes nos sistemas de proteção catódica por corrente impressa (PCCI) e suas aplicações.

Tabela 2 – Materiais para anodos inertes e suas aplicações (Gentil, 2012).

Material do anodo	Aplicação
Grafite	Solos, água doce e água do mar
Ferro-Silício	Solos e água doce
Ferro-Silício-Cromo	Solos, água doce e água do mar
Chumbo-Antimônio-Prata	Água do mar
Titânio platinizado	Água do mar
Titânio revestido*	Solos, água doce e água do mar
Nióbio platinizado	Água do mar
Magnetita	Solos, água doce e água do mar

* Estes anodos são revestidos com óxidos de metais nobres.

A Figura 5 demonstra de forma esquemática o sistema de proteção catódica por corrente impressa.

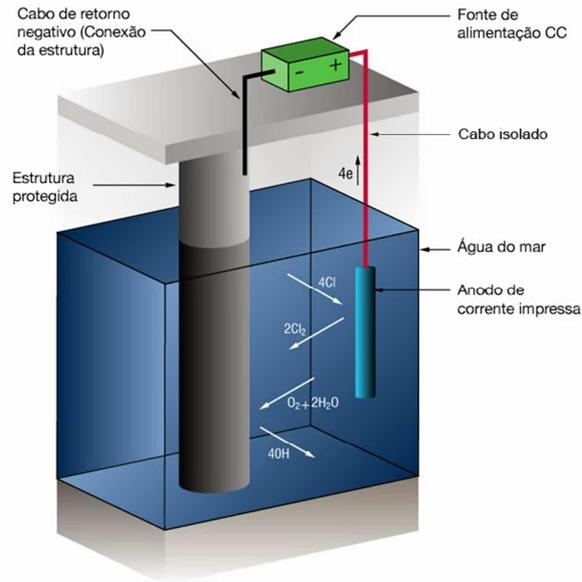


Figura 5 - Esquema simplificado do sistema de proteção catódica por corrente impressa (Fonte: <http://www.cathodicprotection101.com/>).

A principal vantagem do sistema de proteção catódica por corrente impressa é a não limitação à resistividade elétrica do meio, pois a fonte geradora de corrente elétrica pode ter a potência e a tensão de saída adaptadas à necessidade. Assim, este método aplica-se à proteção de estruturas metálicas em contato com eletrólitos de baixa, média, alta ou altíssima (acima de $100.000 \Omega \cdot \text{cm}$) resistividades elétricas (Gentil, 2012). A Figura 6 apresenta um exemplo da aplicação de proteção catódica por corrente impressa em uma embarcação.

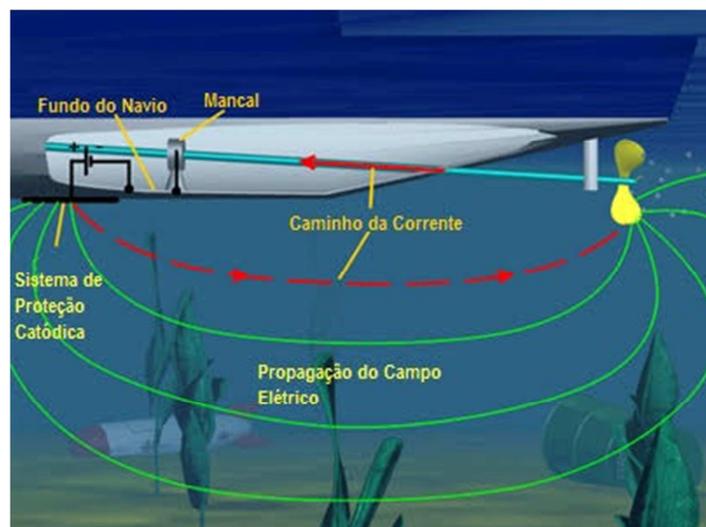
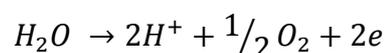


Figura 6 – Esquema simplificado da aplicação de proteção catódica em uma embarcação (Fonte: <http://www.cathodicprotection101.com/>).

Além da versatilidade quanto ao meio corrosivo, os sistemas por corrente impressa têm a vantagem de serem apropriados para aplicação em estruturas sujeitas às correntes de interferência, permitindo, através dos retificadores, ampla regulação da corrente elétrica injetada no sistema. Entretanto, como principal desvantagem deste método tem-se a necessidade de inspeção e manutenção nos equipamentos geradores de corrente, ficando sujeitos a interrupções no funcionamento.

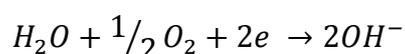
As reações envolvidas no sistema de proteção catódica por corrente impressa são:

- **Área anódica:**

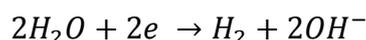


- **Área catódica:**

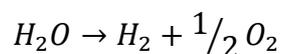
a) Aerada:



b) Não aerada:



Pode-se verificar que as reações envolvidas no sistema por corrente impressa podem ser resumidas à reação de eletrólise da água:



Deve-se tomar a precaução de se estabelecer a corrente elétrica adequada a cada sistema de maneira a não provocar a superproteção da estrutura metálica, pois como demonstrado acima, pode ocorrer a formação do gás hidrogênio através da reação catódica, que poderá atingir uma concentração tal que promova a fragilização por hidrogênio ou empolamento da estrutura protegida, ou descolamento do revestimento aplicado (Dutra, 2011).

2.3.3 Critérios de proteção catódica

Após a aplicação da proteção catódica, faz-se necessário verificar se a estrutura encontra-se realmente protegida contra a corrosão em toda a sua extensão. Existem vários critérios adotados para se comprovar que a estrutura encontra-se isenta de riscos de corrosão, sendo os mais usuais os critérios de densidade de corrente e do potencial da estrutura. O critério mais aceito e universalmente aplicado é o potencial negativo mínimo entre a estrutura e o eletrólito adjacente, medido com um eletrodo de referência (Dutra, 2011).

O critério de potencial negativo mínimo estabelece que, para que a estrutura seja considerada protegida contra corrosão, ela deverá estar sempre mais negativa do que aquele valor mínimo estabelecido em normas específicas (Dutra, 2011). Este valor mínimo é estabelecido tendo como referência o eletrólito em questão e a termodinâmica das reações de corrosão. Para isso, na prática, utilizam-se diagramas de potencial versus pH, denominados de Diagramas de Pourbaix.

Pourbaix desenvolveu um método gráfico que relaciona potencial e pH, através do qual é possível prever as condições sob as quais podem-se ter corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação.

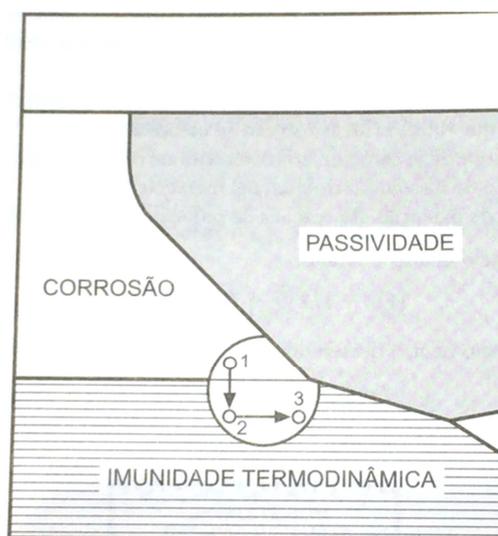
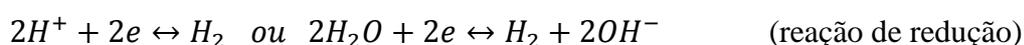


Figura 7 – Esquema de proteção catódica de Fe lançada no diagrama E-pH do sistema Fe-água (Dutra, 2011).

Os Diagramas de Pourbaix são representações gráficas das reações possíveis, sob condições ambientes de 25°C e pressão atmosférica dos metais em meio aquoso. Estes diagramas representam os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos possíveis entre o metal e o eletrólito. A base para a construção dos diagramas é termodinâmica, o que significa que não se podem obter informações sobre a cinética das reações através da leitura direta dos diagramas.

Tratando-se de um sistema aquoso, tem-se que os constituintes da água, H^+ e OH^- , podem ser reduzidos (produzindo H_2) ou oxidados (produzindo O_2). As reações envolvidas neste processo são:



Por meio da aplicação da Equação de Nernst, e considerando temperatura de 25°C, chega-se a seguinte equação da reta para a reação de redução:

$$E = 0 - 0,0591 \text{ pH} \quad \text{Equação 1}$$

Esta reta está representada no diagrama da Figura 8 pela reta *a*. Para a reação de oxidação, é possível deduzir a equação da reta abaixo, utilizando as mesmas condições anteriores e a Equação de Nernst:

$$E = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} \quad \text{Equação 2}$$

A reta da Equação 2 é representada no Diagrama de Pourbaix pela reta *b*. Estas duas retas definem um campo importante no diagrama. Abaixo da linha *a*, a água tende a se decompor por redução, gerando gás hidrogênio (H_2). Acima da linha *b* a água tende a se decompor por oxidação, gerando gás oxigênio (O_2). A região compreendida entre as duas retas é o domínio de estabilidade termodinâmica da água (Gentil, 2012).

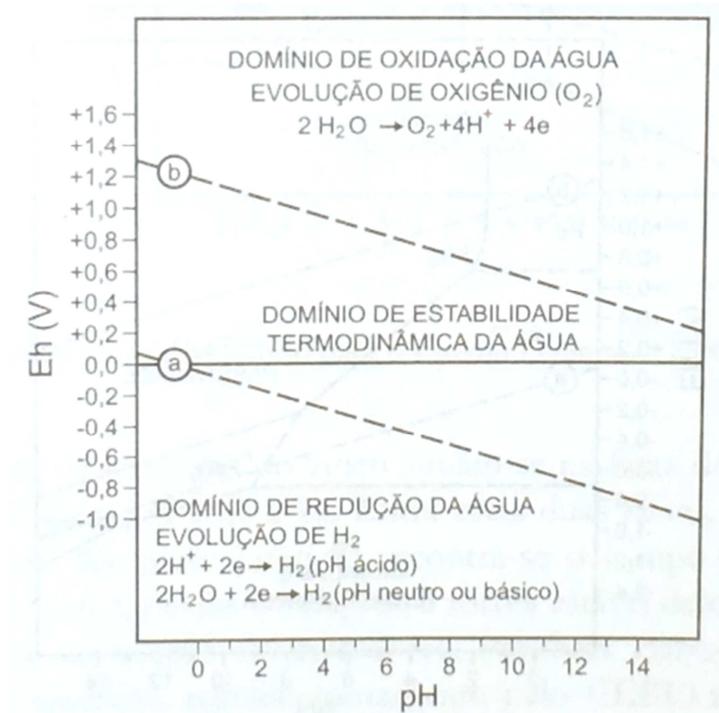


Figura 8 – Diagrama de Pourbaix esquemático para a água (Dutra, 2011).

A Figura 9 representa o diagrama de equilíbrios eletroquímicos E-pH relativos ao sistema aquoso do metal ferro, a 25°C, utilizando uma semicélula de Ag/AgCl.

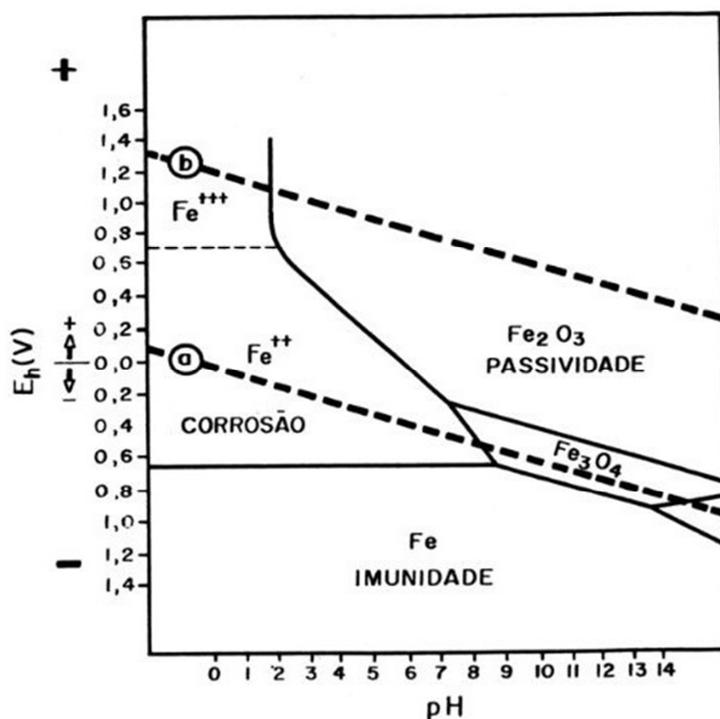


Figura 9 – Diagrama esquemático do equilíbrio para o sistema Fe-H₂O a 25°C (Dutra, 2011).

Através da análise do Diagrama pode-se observar que nas regiões onde as formas estáveis do ferro são Fe^{++} e Fe^{+++} tem-se o processo corrosivo, formando íons do metal. Nesta região as reações de corrosão serão espontâneas. Na região onde a forma estável é o óxido de ferro, Fe_2O_3 , considera-se que há passivação do metal. Caso a camada de óxido não seja rompida, não haverá corrosão do metal, estando protegido. Por fim, na região do diagrama onde a forma estável é o Fe, tem-se a imunidade do metal, estando ele protegido catodicamente.

Então, na proteção catódica deseja-se manter o metal na região de imunidade, onde o processo corrosivo não acontecerá. Analisando a Figura 7, deseja-se passar do ponto 1 para o ponto 3.

Considerando uma estrutura metálica de aço imersa em água do mar, o critério de proteção do potencial negativo mínimo estabelece que esta estrutura estará protegida em potenciais inferiores a -800mV , em relação à semicélula de Ag/AgCl , ou -850mV , em relação à semicélula de Cu/CuSO_4 (Norma ISO 15589-2, 2004; RP B401, 1993).

Existem outros critérios de proteção catódica, como o critério de decaimento, desenvolvido mais recentemente pelo comitê de proteção catódica da *NACE International*, que consiste em assegurar um decaimento mínimo de 100mV no potencial da estrutura em um determinado período de despolarização (NACE SP0169, 2007).

Por fim, ao estabelecer um critério para proteção catódica, deve-se respeitar o limite de superproteção da estrutura. A superproteção ocorre quando a densidade de corrente está muito elevada. Em estruturas não revestidas, a superproteção não implica em danos à estrutura, mas resulta em gastos energéticos desnecessários, levando ao consumo acelerado do leito de anodos no caso da proteção catódica galvânica ou sobrecarga do sistema de proteção catódica por corrente impressa. Nos casos de estruturas revestidas, a incidência de densidades de correntes muito elevadas pode causar o empolamento do revestimento, podendo causar sua ruptura e, conseqüentemente, perda da eficiência.

2.4 Tratamento e pintura de superfícies metálicas

Em geral, o controle do processo corrosivo por proteção catódica é empregado em associação com o uso de revestimentos protetores. Esta prática do uso de revestimentos reduz, de forma substancial, a superfície exposta à corrosão, diminuindo então a intensidade da corrente necessária para proteção da estrutura (Dutra, 2011).

Os revestimentos protetores são filmes aplicados à superfície metálica que dificultam o contato com o meio corrosivo. Desta maneira minimizam a degradação da superfície metálica pela ação do meio (Nunes e Lobo, 2012).

Conclui-se então que o emprego do revestimento é de fundamental importância, seja em estruturas enterradas ou submersas. As tubulações submarinas e cascos de embarcações são exemplos típicos da utilização destes revestimentos. A aplicação de técnicas de revestimentos aliadas ao uso de sistemas de proteção catódica permite o emprego de materiais sem resistência própria à corrosão, com garantias de integridade e minimização de falhas em serviço. Desta maneira, é possível selecionar materiais mais baratos, de grande disponibilidade e que possibilitam mais facilidade de fabricação de componentes, como o aço carbono (Nunes, 2012).

Em aplicações industriais, o aço carbono é de primordial importância. Entretanto, este material necessita de proteção contra corrosão, uma vez que possui baixa resistência ao processo corrosivo. O filme óxido formado em sua superfície metálica, seja em meios atmosféricos ou em meios químicos, não se comporta como os filmes óxidos auto protetores formados em outros metais. A camada óxida produzida sobre o aço é descontínua, permeável e tem a tendência natural de crescer indefinidamente até a completa degradação do material metálico (Gentil, 2012).

2.4.1 Limpeza e preparo de superfícies metálicas

O tempo de proteção conferido por um revestimento depende do tipo de revestimento (natureza química), das forças de coesão e adesão, da sua espessura e da permeabilidade ao eletrólito. Assim, a etapa de preparação de superfície é fundamental

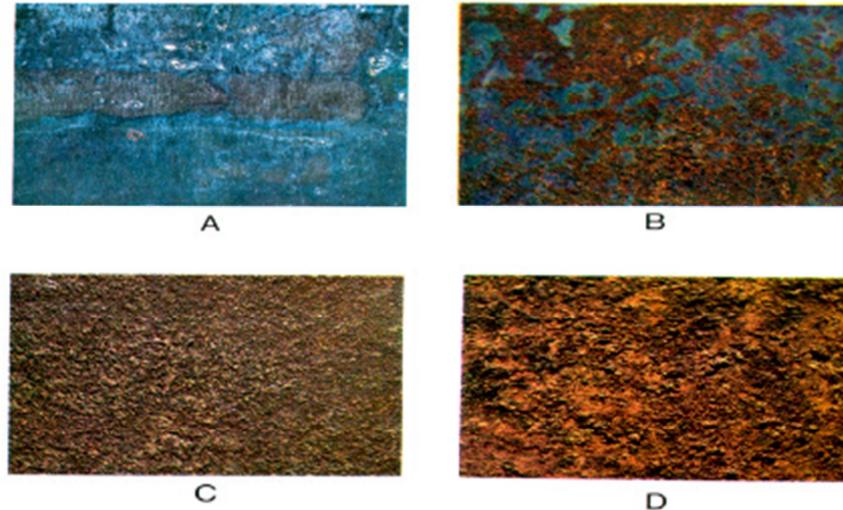
para que a aplicação do revestimento apresente o desempenho esperado (Nunes e Lobo, 2012).

Primeiramente, esta etapa tem como objetivo remover os contaminantes da superfície metálica, tais como carepas de laminação, produtos de corrosão, óleos, graxas, entre outros. Somente com a completa remoção destes contaminantes será possível alcançar uma aderência satisfatória aos revestimentos. A presença de óleos, graxas e de outros materiais gordurosos irá, além de prejudicar a aderência do revestimento, acarretar o aparecimento de defeitos graves no mesmo, como, por exemplo, crateras e porosidades. A aplicação de uma tinta sobre materiais estranhos à superfície metálica acarreta o descolamento da película de tinta quando estes materiais, que normalmente não estão suficientemente aderidos, se desprenderem da superfície metálica (Nunes e Lobo, 2012).

Sendo assim, pode-se notar a importância em se alcançar um grau de limpeza apropriado do material metálico, pois caso contrário, a durabilidade dos revestimentos poderá ser reduzida drasticamente. Grande parte das falhas prematuras em revestimentos por pintura decorre de problemas ocorridos durante a preparação das superfícies (Gentil, 2012).

Para melhor definir qual o processo de limpeza e preparo da superfície metálica mais adequado, faz-se necessário conhecer a condição preliminar do material. As normas SIS 05 5900 e ISO 8501 estabelecem quatro graus de *enferrujamento* a que uma chapa laminada a quente pode chegar durante a eliminação da carepa de laminação por exposição ao ambiente, conforme ilustrado na Figura 10:

- Grau A: superfície de aço com carepa de laminação intacta e praticamente sem corrosão;
- Grau B: superfície de aço com princípio de corrosão, onde a carepa de laminação começa a desagregar;
- Grau C: superfície de aço onde a carepa de laminação foi eliminada pela corrosão ou que possa ser removida por meio de raspagem, podendo apresentar formação leve de alvéolos;
- Grau D: superfície de aço onde a carepa de laminação foi eliminada totalmente pela corrosão com formação de severa corrosão alveolar.



**Figura 10 – Padrões fotográficos dos graus de intemperismo segundo as normas SIS 05 5900 e ISO 8501
(Fonte: Norma ISO 8501)**

O processo de limpeza e preparo da superfície metálica normalmente segue algumas etapas, dependendo do revestimento a ser aplicado e das condições da superfície metálica. Uma vez caracterizadas as sujidades que se apresentam na superfície metálica, os meios mais comuns para remoção são a limpeza com solventes e limpeza mecânica. Normalmente estes processos são empregados associados, entretanto podem ser utilizados isoladamente. Diversos são os fatores que devem ser levados em consideração, tais como o estado inicial do material a ser tratado, a aplicação a que se destina, a viabilidade econômica do processo, o prazo para execução, os equipamentos disponíveis e a agressão ao meio ambiente (Nunes, 2012).

2.4.1.1 Limpeza físico-química

Os métodos de limpeza são aplicados sobre as superfícies metálicas, sejam elas novas ou no caso de repintura, de modo a prepará-las para uma adequada aplicação do revestimento por tintas (Nunes e Lobo, 2012).

Através deste processo tem-se o objetivo de remover os filmes e agregados de sujidades que se encontrem aderidos às superfícies metálicas. A remoção de todo óleo ou graxa provenientes do contato com as mãos, óleos protetivos para armazenamento e transporte, óleos utilizados nos processos de corte, estampagem, trefilagem, pastas

desmoldantes de polimento e quaisquer outros contaminantes deste tipo é essencial e deve ser realizada antes mesmo de qualquer preparação complementar da superfície (Manual WEG).

Na maioria dos casos, a limpeza é feita por meio de solventes e é apenas uma das etapas do processo de preparo da superfície para posterior aplicação de revestimentos.

Soluções apropriadas de produtos alcalinos, emulsificantes, desengraxantes, vapor d'água e solventes são comumente utilizados. O método mais usual é por remoção com solventes. A escolha dos produtos mais adequados é função do tipo de grau de contaminação da superfície, das dimensões do material ou estrutura, das condições de acesso e da viabilidade operacional de execução. Os procedimentos recomendados estão na norma SSPC-SP1, que abrange não somente a remoção de contaminantes, mas também de outros materiais presentes na superfície, como sais e respingos de solda (Gentil, 2012).

2.4.1.2 Limpeza com ferramentas mecânicas ou manuais

Em um ambiente industrial, especialmente em serviços de manutenção, utiliza-se de processos de limpeza da superfície metálica por ação mecânica, principalmente em locais onde não é possível a utilização do jato abrasivo, como por exemplo, em locais próximos a motores, painéis elétricos e outros equipamentos sensíveis ao pó do abrasivo.

Entre as ferramentas manuais mais utilizadas estão as lixas, as escovas de aço, as raspadeiras e os martelos de impacto. Com relação às ferramentas mecânicas, as pistolas de agulha, as escovas de aço e as lixadeiras rotativas estão entre as mais usadas. Os padrões de limpeza de superfícies de aço, estabelecidos pelas Normas SIS 055900-1967 e ISO 8501, são St 2 e St 3. Deve-se ressaltar que este método de preparação de superfícies não se aplica a superfícies de aço com grau A de oxidação (com carepa de laminação intacta).

É um tipo de limpeza precária, de baixo rendimento de execução e recomendável apenas quando não é possível a aplicação de um método mais eficiente, seja por razões

técnicas ou econômicas. Conseqüentemente, a durabilidade e qualidade dos revestimentos aplicados serão inferiores àquelas que seriam obtidas se os mesmos revestimentos fossem aplicados sobre uma superfície metálica que recebeu melhor preparação de superfície. Para contornar esta questão, existem tintas próprias, tolerantes aos padrões de limpeza obtidos pelos tratamentos St 2 e St 3 (Nunes e Lobo, 2012).

2.4.1.3 Limpeza por meio de jateamento abrasivo

O jateamento abrasivo é um dos métodos mais eficientes para limpeza de superfície por ação mecânica. Este método não é somente eficaz na remoção dos contaminantes, mas também na formação de um perfil de rugosidade adequado para a aderência dos esquemas de pintura no substrato metálico.

O processo de jateamento abrasivo consiste em se fazer colidir sobre a superfície a ser preparada partículas de um abrasivo, em alta velocidade. Normalmente, a projeção do abrasivo é feita através de ar comprimido, principalmente em ambientes industriais onde este recurso está disponível. As normas ISO 8501, a SIS 055900-1967 e a SSPC descrevem quatro padrões de limpeza de superfície de aço submetidas ao jateamento abrasivo: Sa 1, Sa 2, Sa 2 ½ e Sa 3. A Figura 11 estabelece padrões de limpeza obtidos pelos métodos de limpeza mecânica com ferramentas manuais e jateamento abrasivo.

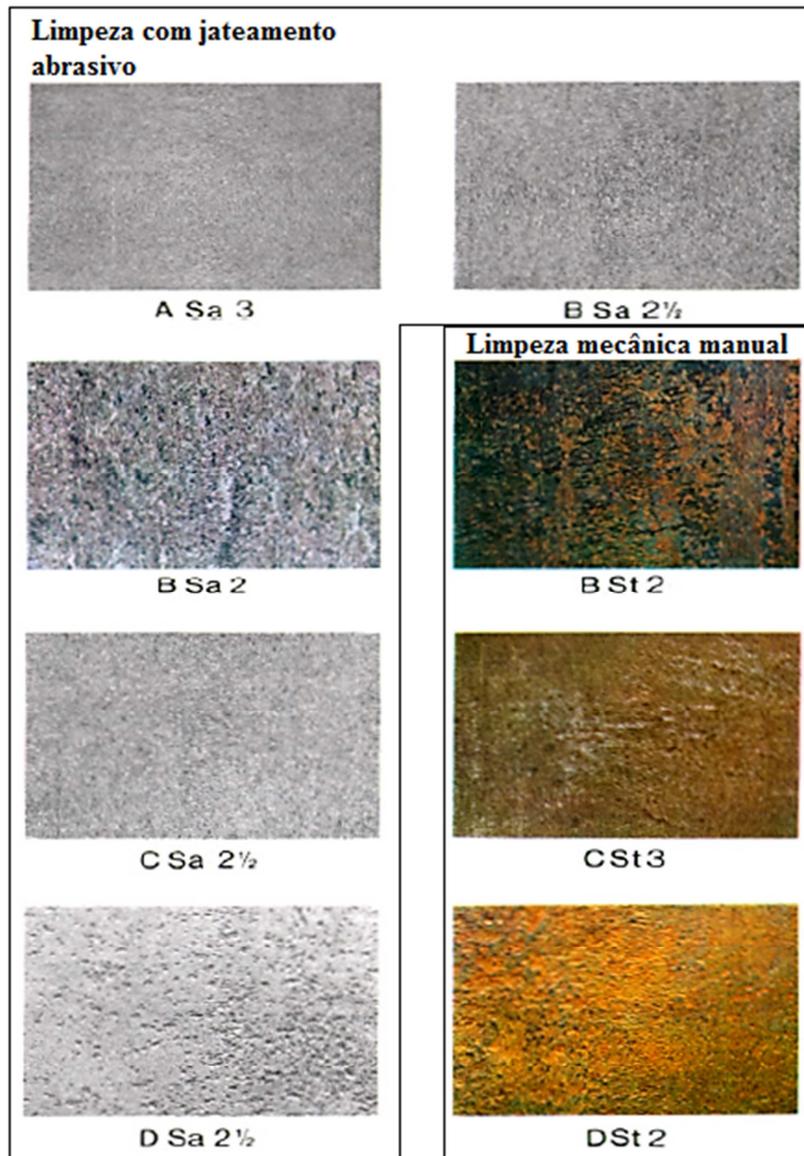


Figura 11 - Padrões fotográficos dos graus de preparação de superfície (Norma ISO 8501).

Pode-se observar através das imagens que a limpeza da superfície com jateamento abrasivo é mais eficaz do que com ferramentas manuais. Sendo assim, esta última só deve ser empregada em equipamentos e estruturas que estejam sujeitos a ambientes de baixa à média agressividade, ou em locais onde o jateamento abrasivo seja inviável (Gentil, 2012).

Existem vários tipos de abrasivos utilizados no jateamento, sendo suas principais características a dureza, sua granulometria uniforme e a isenção de materiais estranhos que possam contaminar a superfície a ser jateada. Dentre os abrasivos mais utilizados

estão a escória de fundição de cobre, granalha de aço, bauxita sinterizada, areia e esferas de vidro. A seleção do material abrasivo depende de vários fatores, tais como o tipo e local do serviço, uma vez que alguns abrasivos, como a granalha de aço, tem seu uso limitado a ambientes confinados, como cabines de jato. Existem também leis que limitam a utilização de alguns abrasivos, como por exemplo, a Lei Estadual do Rio de Janeiro nº 4046, de 30 de dezembro de 2002, que proíbe o jateamento abrasivo com areia e outros abrasivos que possam causar doenças crônicas quando inalados (Texto adaptado da Lei Estadual nº 4046, de 30 de dezembro de 2002).

Na aplicação de um esquema de pintura existe uma exigência de um perfil de rugosidade respectivo e a espessura da película de tinta acima dos picos, pois a durabilidade do esquema de pintura depende deste fator.

Recomenda-se que o perfil de rugosidade esteja entre $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{3}$ da espessura total do esquema de pintura, ou no máximo até $\frac{2}{3}$ da espessura da primeira demão ou do primer, segundo a norma ABNT NBR 7348. A altura do perfil de rugosidade é determinada, mediante o uso de rugosímetro com precisão de 5 μm ou com auxílio de padrão visual da norma NACE -TM-00170 (Manual WEG).

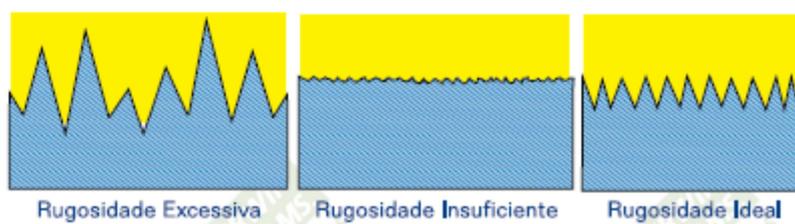


Figura 12 – Comparação da altura do perfil de rugosidade (Fonte: Manual Sherwin Williams).

O grau de jateamento abrasivo necessário para preparar a superfície metálica a qual o produto vai ser destinado, geralmente está relacionado ao tipo de revestimento e características do próprio material.

Um perfil de rugosidade muito baixo pode proporcionar base insuficiente para aderência do revestimento, enquanto que um perfil elevado pode resultar na cobertura desigual dos picos altos, deixando regiões desprotegidas onde poderá ocorrer corrosão em potencial, falha prematura e consumo elevado de tinta (Manual WEG).

Na Tabela 3 a seguir, existem alguns tipos de materiais abrasivos e a respectiva granulometria necessária para se atingir um perfil de rugosidade específico, tendo como referência a superfície de aço carbono laminado a quente.

Tabela 3 - Relação entre a granulometria do material abrasivo e perfil de rugosidade resultante (Fonte: Manual Sherwin Williams).

Granulometria do abrasivo x Perfil de rugosidade (ABNT NBR 7348)			
Abrasivo	Tamanho máximo de partícula que atravessa peneira		Altura máxima do perfil μm
	Abertura	Nota 1	
Granalha de aço (partículas angulosas) ver nota 2			
Nº 40 - G 80	425 μm	R 40/3	60
Nº 25 - G 50	710 μm	R 40/3	85
Nº 18 - G 40	1,0 mm	R 40/3	90
Nº 16 - G 25	1,18 mm	R 40/3	100
Nº 12 - G 16	1,7 mm	R 40/3	200
Granalha de aço (esférulas) Ver nota 2			
Nº S-110	600 μm	R 40/3	50
Nº S-230	1,0 mm	R 40/3	80
Nº S-280	1,18 mm	R 40/3	90
Nº S-330	1,4 mm	R 40/3	95
Óxido de Alumínio sinterizado	400 μm	R 20	80

Notas:

1 - Refere-se à peneira conforme especificação ABNT NM-ISO 565:97

2 - De acordo com a SAE RP J-444 a

2.4.1.4 Limpeza por meio de hidrojateamento

Assim como no jateamento abrasivo, o processo de limpeza de superfície por hidrojateamento acontece pela remoção dos contaminantes por meio do impacto de um corpo com a superfície metálica. Neste caso, utiliza-se água em altas pressões. Este método é bastante eficiente na remoção dos contaminantes da superfície, especialmente sais insolúveis que são os principais responsáveis pela degradação dos revestimentos e corrosão do substrato Além disso, a limpeza por hidrojateamento não gera pó durante a operação, não sendo nociva ao meio ambiente, o que é de extrema importância sob a ótica do impacto ambiental (Nunes e Lobo, 2012). Entretanto, como não há abrasivo nesse processo, a água não consegue provocar rugosidade na superfície e este método só deve ser utilizado para limpeza de superfícies que já possuam um perfil de rugosidade, como por exemplo, manutenção de embarcações que já sofreram jateamento abrasivo (Gentil 2012).

As normas SSPC-SP12/NACE nº 5 classificam o hidrojateamento em dois tipos:

- Hidrojateamento à alta pressão: a pressão varia entre 10.000 psi e 25.000 psi, sendo recomendado para remoção de incrustações marinhas e outras sujidades.
- Hidrojateamento à hiperalta pressão: a pressão é superior a 25.000 psi, existindo equipamentos capazes de operar em pressões de até 40.000 psi. Este método é recomendado para remoção de revestimentos anteriores em casos de manutenção.

Os graus de limpeza obtidos pelo hidrojateamento são definidos pelas mesmas normas que classificam os tipos de hidrojateamento, e são categorizados em contaminantes visíveis e invisíveis. Em termos de contaminantes visíveis tem-se, em ordem decrescente de limpeza: WJ1, WJ2, WJ3 e WJ4. No que diz respeito aos contaminantes invisíveis, a norma define três padrões, em ordem decrescente de limpeza: NV-1, NV-2 e NV-3 (Gentil, 2012).

Nos processos de hidrojateamento é comum ocorrer o fenômeno de *flash rusting*, que é a oxidação instantânea do aço após a limpeza e ocorre no período de secagem. As normas SSPC-VIS 4/NACE nº 7 abrangem os graus de *flash rusting* e o classificam em leve, moderado e intenso.

2.4.2 Revestimentos

A aplicação de revestimentos sobre os materiais metálicos tem diversos objetivos, podendo ter a finalidade estética, conferindo cor e brilho, por exemplo, como também para conferir propriedades desejáveis, tais como resistência à erosão, abrasão, corrosão.

Os revestimentos são películas aplicadas sobre as superfícies metálicas que dificultam o contato desta superfície com o meio, tendo como objetivo minimizar a degradação do material pela ação do mesmo. Esta proteção pode ser contra a erosão, cavitação, desgaste mecânico ou corrosão. No caso da proteção contra corrosão, o principal mecanismo de proteção dos revestimentos é por barreira, podendo também proteger através da inibição anódica ou por proteção catódica (Nunes, 2012).

Os revestimentos aplicados apresentam vários graus de eficiência média, variando até mesmo ao longo de sua vida útil, fator este que deve ser considerado durante o projeto de um sistema de proteção catódica. O tempo de proteção oferecido por um revestimento depende do tipo (natureza química), das forças de adesão, da sua espessura e da permeabilidade ao eletrólito através da película. Desta maneira, se o revestimento oferece apenas proteção por barreira, tão logo o eletrólito chegue à superfície do metal, o processo corrosivo se iniciará. Por outro lado, se houver um mecanismo adicional, como por exemplo, proteção catódica, haverá um prolongamento da vida do revestimento (Nunes e Lobo, 2012).

2.4.2.1 Mecanismos de proteção anticorrosiva de revestimentos

Os mecanismos de proteção conferidos por um esquema de pintura normalmente são tomados tendo como referência o substrato de aço carbono, uma vez que a aplicação de um esquema de pintura costuma ser realizada tendo como principal objetivo permitir a utilização de um material de menor custo e melhor trabalhabilidade, como por exemplo, o aço carbono, garantindo assim que este material atenderá os requisitos de resistência à corrosão.

De maneira resumida, existem basicamente três mecanismos de proteção conferidos por revestimentos orgânicos (tintas e polímeros): barreira, inibição (passivação anódica) e eletroquímico (proteção catódica) (Gentil, 2012).

2.4.2.1.1 Mecanismo por barreira

Os revestimentos, quando aplicados a um substrato metálico, tendem a separar a superfície metálica do ambiente corrosivo. Esta película deve ser o mais impermeável possível ao eletrólito, introduzindo desta maneira uma grande resistência ao sistema substrato-meio corrosivo, de maneira que a corrente de corrosão seja diminuída a níveis extremamente baixos. Esta proteção é denominada de proteção por barreira ou por retardamento do movimento iônico. Entretanto, sabe-se que todas as películas são parcialmente permeáveis devido à sua porosidade.

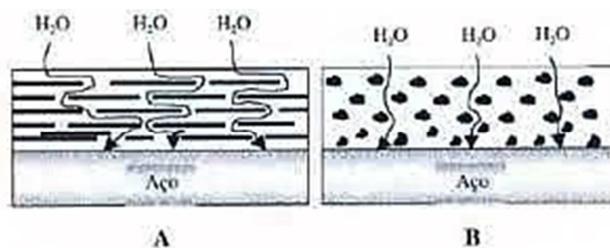


Figura 13 – Mecanismo de proteção corrosiva por barreira – comparação entre revestimentos com pigmento limitante (A) e convencional (B) (Fonte: Nunes e Lobo, 2012).

Dessa maneira, é inevitável que após algum tempo de exposição o eletrólito alcance a superfície metálica e o processo corrosivo se inicie. Portanto, neste tipo de mecanismo de proteção, a eficiência do revestimento dependerá da sua espessura e da sua resistência à permeação do eletrólito corrosivo (Gentil, 2012; Nunes, 2012).

Na Figura 13 é feita a comparação entre dois diferentes revestimentos, onde o revestimento A possui elementos que limitam a permeabilidade do eletrólito, enquanto que o revestimento B forma uma barreira convencional. Pode-se concluir que o revestimento A será mais eficiente na proteção corrosiva por barreira que o revestimento B.

2.4.2.1.2 Mecanismo por passivação anódica

A durabilidade de um revestimento pode ser ampliada adicionando à sua constituição um componente inibidor, o qual dará origem a uma camada passiva sobre a superfície do metal, retardando o processo corrosivo. Este é o caso das tintas de fundo contendo zarcão, cromatos e fosfatos de zinco, elementos estes que conferem um mecanismo de inibição anódica ao revestimento. A Figura 14 apresenta um esquema do mecanismo de proteção por passivação anódica.

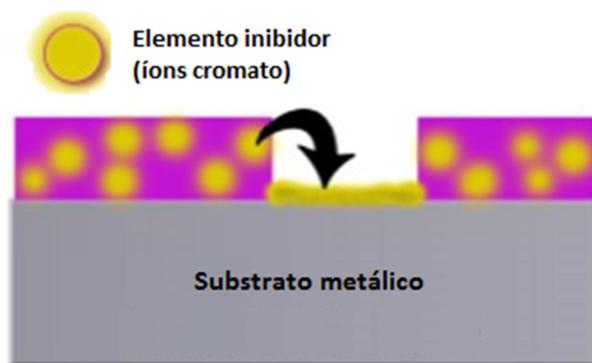


Figura 14 – Esquema do mecanismo de proteção corrosiva por inibição anódica (Fonte: Manual WEG).

2.4.2.1.3 Mecanismo eletroquímico

Outra maneira de aumentar a eficiência de um revestimento é adicionando a ele um elemento que proporcione um mecanismo adicional por proteção catódica. Sabe-se que, para proteger catodicamente um material metálico, deve-se conectar a ele outro metal que lhe seja anódico. Assim, tintas formuladas com altos teores de zinco, alumínio ou magnésio, por exemplo, irão conferir proteção catódica ao serem aplicadas sobre o aço. Nestes casos, será formada uma pilha galvânica entre o metal de base ou o pigmento metálico do revestimento e o metal a se proteger, conforme ilustrado na Figura 15 (Nunes, 2012).

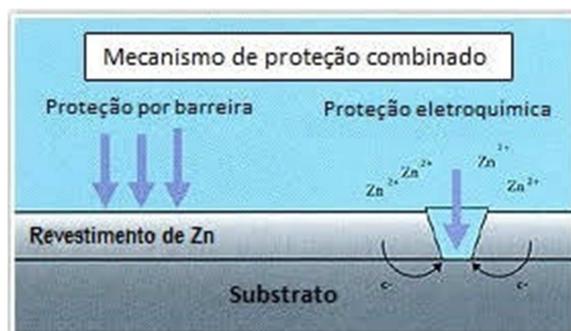


Figura 15 – Mecanismo de proteção eletroquímica de um revestimento rico em zinco (Fonte: Nunes e Lobo, 2012).

Na prática, o zinco é o metal mais empregado para esta finalidade. As tintas ricas em zinco promovem a continuidade elétrica entre as partículas de zinco dispersas na resina e o aço, proporcionando a proteção catódica galvânica do substrato.

Entretanto, altos teores de zinco podem levar a uma desestabilização da tinta, diminuindo seu caráter de adesão e coesão, propriedades também importantes em um revestimento. Sendo assim, teores de zinco entre 80 e 93% em peso são mais adequados (Gentil, 2012).

2.4.2.2 Tipos de revestimentos orgânicos – Tintas e Polímeros

Dentre as técnicas de proteção anticorrosiva disponíveis, a aplicação de tintas é uma das mais empregadas nos ambientes industriais. A técnica de proteção anticorrosiva através da pintura apresenta importantes características, tais como facilidade de aplicação e manutenção, boa relação custo-benefício, proporcionando ainda propriedades adicionais, a depender das características específicas da tinta aplicada, tais como (Gentil, 2012; Dutra, 2011):

- Finalidade estética;
- Auxílio na segurança industrial;
- Sinalização;
- Identificação dos fluidos em tubulações industriais ou reservatórios;
- Impermeabilização;
- Permitir maior ou menor absorção de calor;
- Impedir a incrustação de micro-organismos marinhos em cascos de embarcações.

Tendo o acima exposto, observa-se que a pintura possui um vasto espectro de aplicações. Quando se pretende proteger uma estrutura por meio de aplicação de revestimento ou pintura, faz-se de fato a aplicação de um *esquema de pintura*. Esquema de pintura é um procedimento que especifica todos os detalhes técnicos envolvidos na aplicação, quais sejam:

- Tipo de preparação e grau de limpeza da superfície;
- Aplicação da tinta de fundo ou *primer*;
- Aplicação da tinta intermediária;
- Aplicação da tinta de acabamento;
- Espessura de cada demão de tinta e os intervalos entre elas;
- Os ensaios de controle de qualidade a serem observados durante a aplicação da pintura;
- As normas e procedimentos a serem cumpridos para cada etapa.

Em estruturas metálicas, um esquema de pintura para fins de proteção anticorrosiva é composto, na maioria dos casos, por três tipos de tinta: tinta de fundo ou primária (*primer*), tinta intermediária e tinta de acabamento. A Figura 16 demonstra, de maneira esquemática, a disposição das camadas de tintas em um esquema de pintura anticorrosivo.

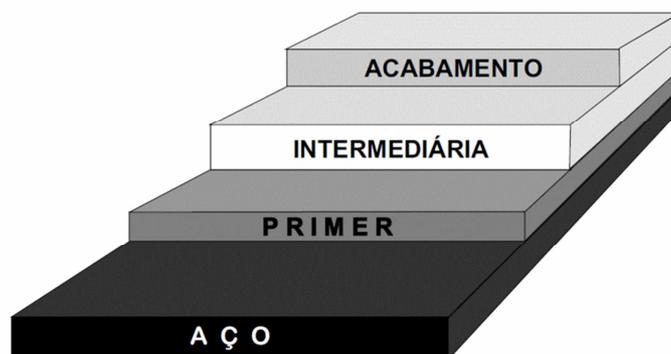


Figura 16 – Representação esquemática das tintas que, em geral, compõem um esquema de pintura (Fonte: Manual WEG).

As tintas de fundo ou primárias são aquelas aplicadas diretamente ao substrato. Possuem em sua composição pigmentos anticorrosivos, pois para que exerçam sua função precisam estar em contato direto com o material metálico. Além da função anticorrosiva, esta camada de tinta possui uma importante função, conferir a aderência do esquema de pintura, por isso são, normalmente, mais rugosas que as demais tintas do esquema (Gentil, 2012).

As tintas intermediárias são normalmente utilizadas para aumentar a espessura total do revestimento, conseqüentemente aumentando a eficiência da proteção pelo mecanismo de barreira do mesmo. Em alguns casos, tintas seladoras são aplicadas como intermediárias, com a finalidade de selar uma película de tinta porosa, antes da aplicação de uma tinta de acabamento. É o caso dos esquemas de pintura com tintas de fundo ricas em zinco (Gentil, 2012).

Por fim, as tintas de acabamento têm a função de conferir resistência química ao revestimento, uma vez que esta camada está em contato direto com o ambiente agressivo. Em alguns casos, a tinta de acabamento também confere propriedades específicas ao esquema de pintura, como por exemplo, inibição da incrustação de micro-organismos marinhos em cascos de embarcações.

2.4.2.2.1 Seleção do esquema de pintura

O processo para seleção de um correto esquema de pintura leva em consideração informações a respeito das condições de trabalho da estrutura a se proteger, fatores geométricos desta estrutura, condições de exposição, tipo de substrato a ser revestido, condições de manutenção, finalidade do esquema de pintura, entre outros. Além disso, devem ser consideradas as questões econômicas e ambientais para que a aplicação da tinta seja viável (NACE SP0169, 2007).

Considerando o acima exposto, pode-se observar que a seleção de um esquema de pintura não é uma tarefa trivial. Existe uma variedade muito grande de esquemas de pintura e para uma correta aplicação recomenda-se consultar fabricantes qualificados de tintas (Gentil, 2012).

Como orientação, existem alguns esquemas de pintura recomendados para algumas situações típicas, nas quais o aço carbono normalmente é empregado como material na construção. Considerando o objetivo principal deste trabalho, a seguir é apresentado um esquema de pintura adequado para estruturas em imersão permanente em água salgada em temperaturas ambientes (Nunes, 2012).

Nestes ambientes a taxa de corrosão do aço é bastante elevada, por isso revestimentos que só exerçam proteção por mecanismo de barreira não são recomendados, pois em caso de falhas dos mesmos o processo corrosivo será acentuado na região. Para tais ambientes recomenda-se a utilização de tintas que exercem proteção por mecanismos adicionais ao de barreira, como o caso das tintas ricas em zinco (Gentil, 2012).

a) Preparação de Superfície

Deve-se realizar a limpeza com solvente, por exemplo o tolueno, e posterior lavagem da superfície com água limpa e com teor de sais inferior a 150 ppm. O tratamento de superfície pode ser feito com ferramentas mecânicas, por jateamento abrasivo ou por hidrojateamento, de modo a se obter um grau de limpeza mínimo igual aos padrões St 3 da ISO 8501-1, Sa 2 ½ da ISO 8501-1 ou WJ4 da NACE-VIS 7 (Nunes, 2012).

Após o tratamento da superfície deve-se medir o perfil de rugosidade da superfície, observando se o mesmo está adequado à espessura do revestimento que será aplicado.

b) Aplicação das tintas

- Aplicação da tinta de fundo: quando for realizado tratamento por jateamento abrasivo ou hidrojateamento, deve-se aplicar uma demão de fosfato de zinco epóxi, utilizando para isso uma trincha, rolo ou pistola sem ar, com espessura de película seca mínima de 100 µm.

- Aplicação da tinta intermediária: deve-se aplicar uma demão de fosfato de zinco epóxi ou de uma tinta epóxi curada com poliamida, utilizando uma trincha, rolo ou pistola sem ar, obtendo uma espessura de película seca mínima de 100 µm.

- Aplicação da tinta de acabamento: devem-se aplicar duas demãos de epóxi sem solvente, utilizando uma pistola sem ar, com espessura mínima de película seca de 150 µm por demão.

Após a pintura final, inspeções periódicas de manutenção devem ser programadas visando manter a integralidade da película de tinta. Um revestimento por pintura pode deixar de exercer as suas funções básicas por diversas razões. A mais comum é quando a vida útil do revestimento atingiu o seu limite máximo e então se recomenda a manutenção da pintura para se obter novamente as propriedades desejadas.

Outra razão seria devido a falhas prematuras no revestimento, provenientes de fatores relacionados com as etapas de especificação e aplicação do esquema de pintura. Para evitar o comprometimento do revestimento e os consequentes prejuízos oriundos desta falha prematura, alguns procedimentos devem ser respeitados. É importante observar os parâmetros de temperatura e umidade relativa do ar no ambiente de aplicação da tinta, respeitando durante todo o procedimento os requisitos mínimos recomendados pelo fabricante. Além disso, devem ser respeitados os intervalos mínimo e máximo entre as demãos para se alcançar o desempenho desejado da tinta em questão. Depois de corretamente aplicado o esquema de pintura, devem ser realizados serviços de manutenção periódicos para maximizar a durabilidade da proteção anticorrosiva promovida.

2.5 Depósitos calcários

O termo "depósitos calcários" é, em geral, utilizado para quaisquer precipitados formados na superfície de um catodo (aço) em água do mar como o resultado do aumento da alcalinidade. A alcalinidade é causada pela polarização catódica, quando há produção de íons OH^- . Para sistemas onde a água do mar é o eletrólito, espera-se que estes depósitos sejam formados por CaCO_3 (calcita ou aragonita) em sua maioria (Fischer, 1996).

A efetividade na proteção de sistemas em operação em ambientes marinhos contra corrosão resultante dos depósitos calcários é conhecida. Estes filmes são conhecidos por se formarem nas superfícies de metais em água do mar, reduzindo a demanda de corrente de proteção catódica e impedindo a difusão do oxigênio até a superfície metálica (Hartt, Culberson e Smith, 1984).

Estes depósitos podem ser formados por CaCO_3 em seus diferentes polimorfos, ou por $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dependendo das propriedades do meio, tais como velocidade, temperatura, pressão, composição, entre outros. De maneira a entender melhor como a termodinâmica influencia a formação destes depósitos, pode-se fazer uso dos Diagramas de equilíbrio Potencial – pH, também como conhecidos como Diagramas de Pourbaix.

Na Figura 17 está apresentado o diagrama de equilíbrio Potencial – pH do sistema magnésio e água, a 25°C . Pode-se notar que o metal Mg só é termodinamicamente estável em potenciais extremamente negativos, abaixo de -2.600 mV, pois o metal Mg tem grande afinidade em reagir com a água. Para a formação das camadas calcárias constituídas por magnésio é necessário a presença do seu hidróxido ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Nota-se que esta fase só é termodinamicamente favorecida em valores de pH muito alcalinos, acima de 11,5 (Pourbaix, 1974).

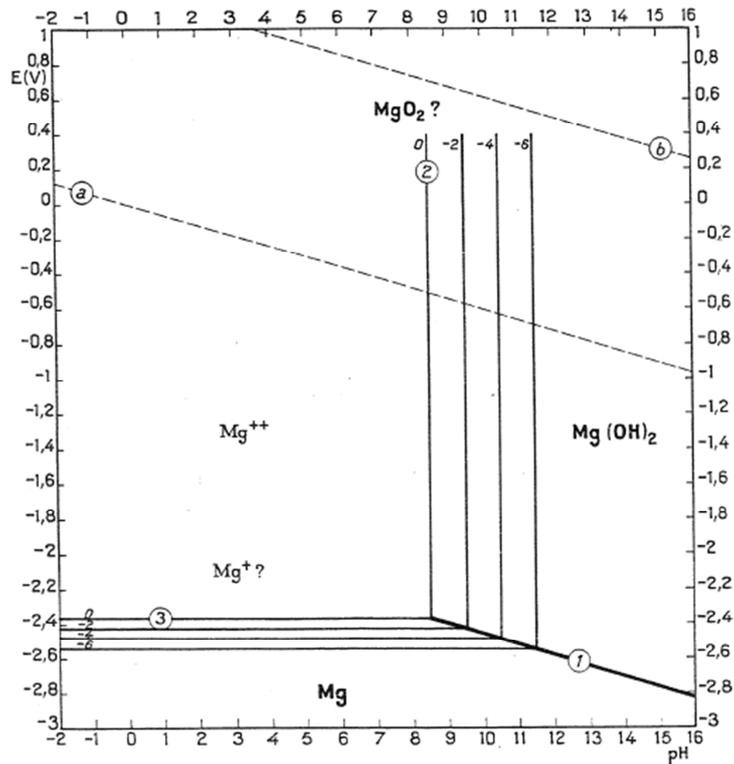


Figura 17 – Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema Mg – água, a 25°C (Fonte: Pourbaix, 1974).

Na Figura 18 pode-se observar o comportamento do elemento cálcio no sistema Ca e água, a 25°C. Assim como o magnésio, o cálcio possui uma faixa muito estreita de estabilidade na sua forma metálica, apenas em potenciais eletroquímicos muito negativos, menores do que -3.100 mV. Na ampla faixa de pH e em potenciais superiores a -1.000 mV há a predominância do íon Ca^{2+} . Em soluções muito alcalina, o hidróxido de cálcio será mais estável (Pourbaix, 1974).

Este comportamento se reflete no resultado obtido na formação dos depósitos calcários, uma vez que há a predominância de compostos ricos em cálcio quando em pH neutros, enquanto que em pH mais alcalinos os depósitos serão ricos em magnésio.

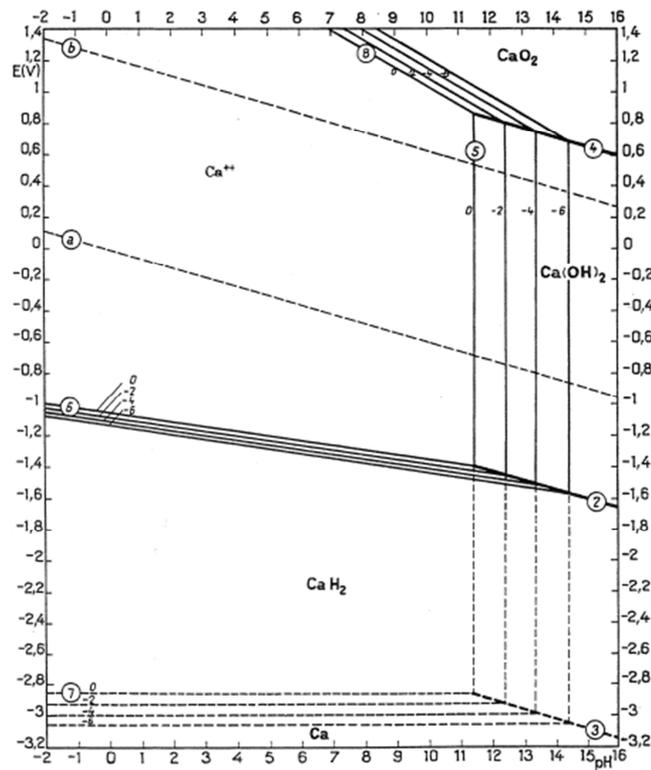


Figura 18 – Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema Ca – água, a 25°C (Fonte: Pourbaix, 1974).

De acordo com o mecanismo de formação dos depósitos calcários existe uma correlação com a disponibilidade de íons carbonato no meio, desta maneira a estabilidade destes íons também é de interesse. Na Figura 19 está apresentado o diagrama de equilíbrio do sistema carbono e água, a 25°C.

Com relação ao conceito termodinâmico, pode-se afirmar que devido ao estreito domínio do carbono em sua forma pura é teoricamente fácil obter produtos da reação do carbono, seja pela oxidação, quando potenciais estão acima dos valores limites dados pelas linhas 35, 36 e 37 do gráfico da Figura 19, com a formação de óxidos de carbono e carbonatos, ou quer seja pela reação de redução, quando potenciais são inferiores ao limite definido pela linha 41 do gráfico, formando metano e outras substâncias orgânicas.

O dióxido de carbono, o ácido carbônico e os carbonatos são as formas do carbono termodinamicamente estáveis na presença de água e em soluções aquosas, seja na presença ou ausência de oxigênio e outros agentes oxidantes. De acordo com o gráfico da Figura 19, o carbonato e bicarbonato podem sofrer redução formando

carbono e outras substâncias orgânicas em potenciais mais negativos. Apesar de estas reações serem termodinamicamente possíveis, elas são extremamente irreversíveis e não são espontâneas em soluções aquosas sob condições normais de temperatura e pressão. Segundo Pourbaix, estas reações só seriam alcançadas com a utilização de catalisadores e luz, e ainda assim seriam reações extremamente lentas (Pourbaix, 1974).

Em resumo, em toda a faixa de pH haverá a presença de carbonatos, seja na forma de ácido carbônico, bicarbonato ou carbonato. Este fato também é de extrema importância no entendimento da formação dos depósitos calcários.

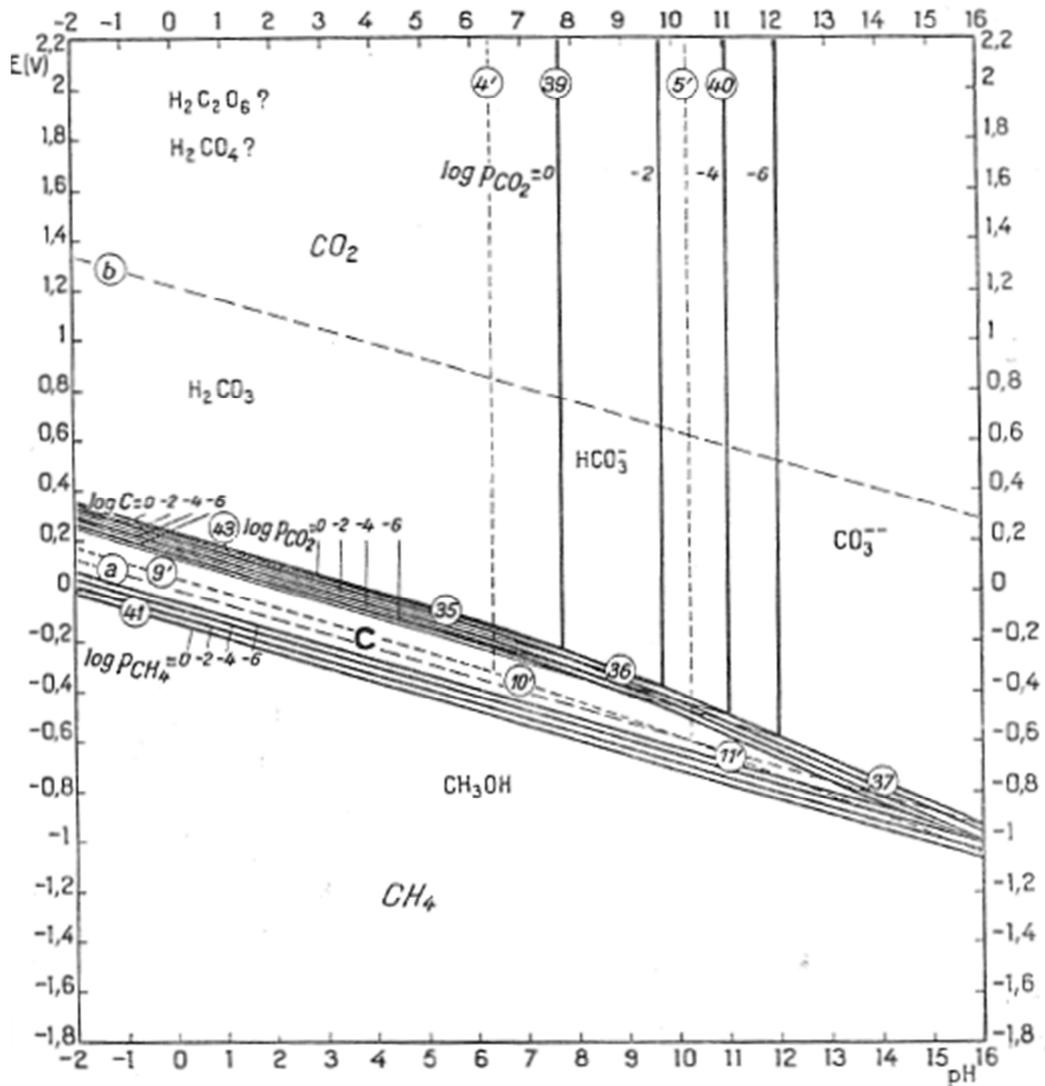


Figura 19 – Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema C – água, a 25°C (Fonte: Pourbaix, 1974).

2.5.1 Polimorfos do carbonato de cálcio

O polimorfismo é a capacidade de uma molécula cristalizar em duas ou mais formas diferentes. Polimorfos de um mesmo composto químico podem apresentar diferenças significativas de propriedades, tais como solubilidade, processabilidade e estabilidade físico-química. Tais diferenças irão alterar o comportamento biológico ou químico da molécula, dependendo de sua aplicação (Francisco e Teixeira, 2014).

O carbonato de cálcio (CaCO_3) apresenta-se em três modificações minerais. A calcita, representada pela imagem da Figura 20, é um dos minerais mais comuns, sendo o constituinte principal de vastas formações de rochas sedimentares de calcário.

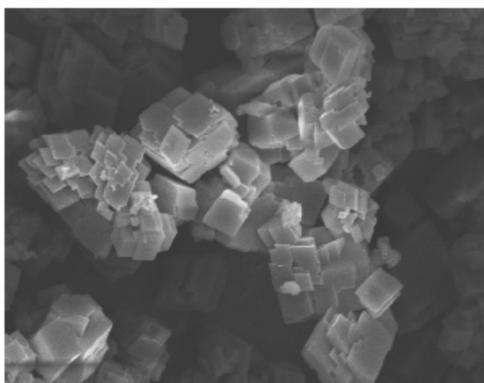


Figura 20 – MEV de amostra de calcita (Fonte: Francisco e Teixeira, 2014).

A ocorrência de aragonita, apresentada na Figura 21, está vinculada a determinadas circunstâncias físico-químicas durante sua formação. Por exemplo, é frequentemente encontrada em depósitos calcários que resultam de águas termais.

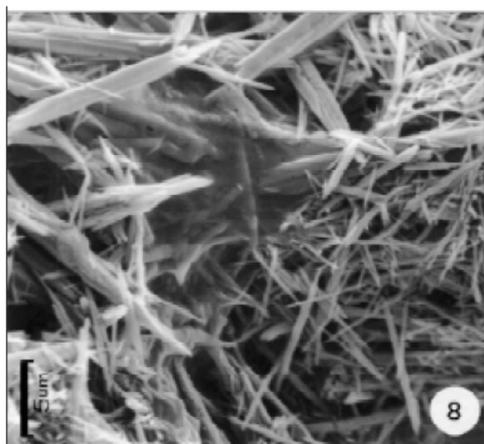


Figura 21 - MEV de amostra de aragonita (Fonte: Moura, 1999).

O terceiro polimorfo, a vaterita, apresentada na Figura 22, é um mineral bem mais escasso, devido a sua instabilidade.

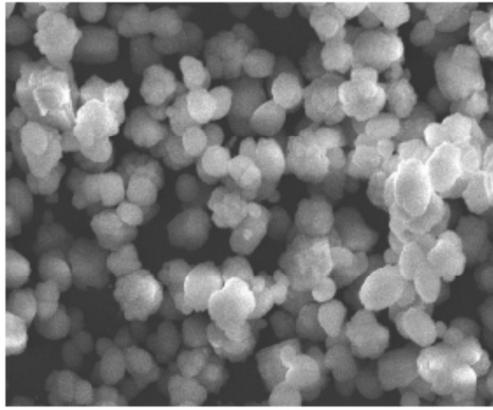


Figura 22 – MEV de amostra contendo vaterita (Fonte: Francisco e Teixeira, 2014).

Considerando que a densidade da aragonita é maior do que a densidade da calcita concluiu-se em estudos realizados no final do século XIX que a aragonita deveria ser termodinamicamente estável em baixa temperatura e alta pressão. Dados e cálculos mais recentes mostram que, à pressão atmosférica, calcita é a modificação termodinamicamente estável em todas as temperaturas e que a 25°C a aragonita na forma natural se torna estável somente acima de 2.900 atmosferas (Bessler e Rodrigues, 2007).

Apesar de calcita ser teoricamente a única fase estável em pressão atmosférica e temperatura entre 0 e 90°C, aragonita e vaterita também podem ser obtidas como formas meta-estáveis dependendo das condições de nucleação e crescimento. Em temperaturas mais elevadas, a nucleação das três fases de carbonato de cálcio são observadas, mas rapidamente a aragonita torna-se a fase predominante, devido a sua alta taxa de crescimento (Maurin et al, 1999).

Apesar de a calcita ser a modificação termodinamicamente estável em todas as temperaturas, a tendência de formação de aragonita a partir de soluções aquosas aumenta em temperaturas mais elevadas. Desta maneira, quando a precipitação é realizada próxima à temperatura de ebulição da água, o precipitado consiste predominantemente de aragonita (Bessler e Rodrigues, 2007).

Utilizando o exemplo da natureza para compreender as diferenças entre os polimorfos do carbonato de cálcio, diversos organismos utilizam este como “material de construção” para as partes duras (exoesqueletos ou cascas de ovos). Observa-se que os exoesqueletos carbonáceos de corais e moluscos consistem preferencialmente de

aragonita. As cascas de ovos de aves por sua vez são formadas quase exclusivamente de calcita, enquanto os ovos de répteis têm casca de aragonita. Muitas vezes o material é constituído de compósitos em camadas alternadas de calcita, aragonita e matéria orgânica (proteínas). Exemplos bem conhecidos desses sofisticados compósitos são a madrepérola e as pérolas das ostras. A Tabela 4 a seguir apresenta as características físicas destes dois polimorfos do carbonato de cálcio:

Tabela 4 – Propriedades físicas da calcita e da aragonita (Fonte: Bessler e Rodrigues, 2007).

Propriedade física	Calcita	Aragonita
Densidade (g/cm ³)	2,711	2,927
Dureza (Mohs)	3	3,5 - 4
Sistema cristalino	Triagonal	Ortorrômbico
Forma cristalina mais comum	Romboedros ou prismas	Prismas aciculares
Número de coordenação do Ca	6 (octaédrico)	9
Distância média Ca-O (pm)	236	252,8
Solubilidade em água pura (pK _s) a 25°C e 1 bar	8,35	8,22

Os cristais aciculares de aragonita são propensos a formar conjuntos entrelaçados. Desta maneira, o material policristalino de aragonita apresenta um considerável aumento de solidez e menor fragilidade quando comparado à calcita (Bryce, Bultz e Aebi, 2008).

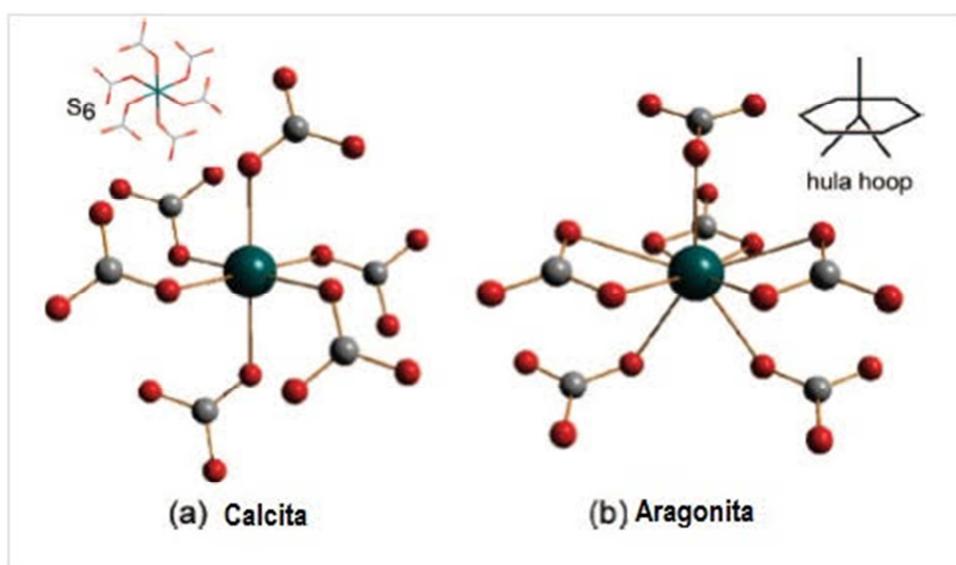


Figura 23 – Arranjo molecular e coordenação dos polimorfos de cálcio (Fonte: Bryce, Bultz e Aebi, 2008).

Na estrutura da calcita, o cálcio possui um número de coordenação igual a seis, formando uma estrutura octaédrica. Por outro lado, na estrutura da aragonita, o cálcio possui número de coordenação igual a nove, formando uma estrutura conhecida como "bambolê distorcido" (Bryce, Bultz e Aebi, 2008). Para visualizar o efeito destes números de coordenação no empacotamento dos cristais, as Figuras 23 e 24 mostram as estruturas esquemáticas da calcita e da aragonita.

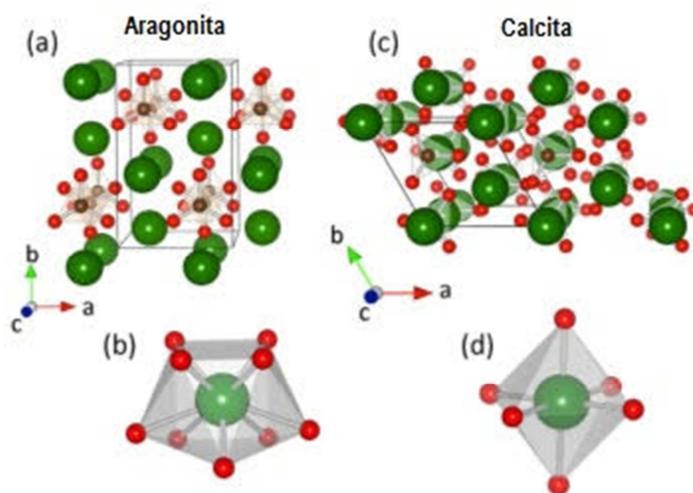


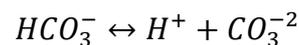
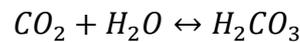
Figura 24 – (a) Estrutura cristalina ortorrômbica da aragonita, com o detalhe da coordenação atômica igual a 9 em (b). (c) Estrutura cristalina trigonal da calcita, com o detalhe da coordenação atômica igual a 6 em (d) (Fonte: Soldati et al, 2016).

Além das três fases do carbonato de cálcio apresentadas, em condições químicas e termodinâmicas favoráveis, quando proteção catódica é aplicada, é possível a formação de depósitos contendo hidróxido de magnésio na forma de brucita. Tliti e colaboradores demonstraram que a formação do depósito na forma de brucita tem uma grande dependência do material metálico sobre o qual o depósito é formado. Segundo os autores, depósitos formados sob aço inoxidável ou titânio são predominantemente formados por brucita (Tliti et al, 2012).

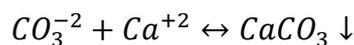
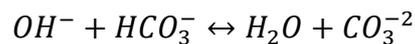
2.5.2 Formação e crescimento dos depósitos calcários em água do mar

O processo de formação de depósitos calcários em estruturas de aço submersas em água do mar é conhecido. Estes depósitos são o resultado do aumento do pH na superfície do metal através da formação de íons OH^- através da corrente de proteção catódica. Através de cálculos conseguiu-se demonstrar que o valor de pH da superfície do aço imerso em água do mar e submetido à proteção catódica aumenta para pH 10,9 (Mackay et al, 1985).

Em água do mar, o pH é controlado pelo sistema de dióxido de carbono, demonstrado através das reações a seguir:



Se íons hidroxila são adicionados ao sistema por meio das reações resultantes da proteção catódica, conforme já demonstrado no item 2.3, então as reações a seguir ocorrerão:



De acordo com as reações em equilíbrio descritas acima, conforme íons hidroxila são adicionados ao sistema, pelo princípio de Le Chatelier, ter-se-á um deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de precipitado de carbonato de cálcio (CaCO_3) (Hartt, Culberson e Smith, 1984).

O diagrama de bloco apresentado na Figura 25 ilustra a correlação entre as variáveis que influenciam o crescimento dos depósitos calcários e a natureza dos depósitos formados:

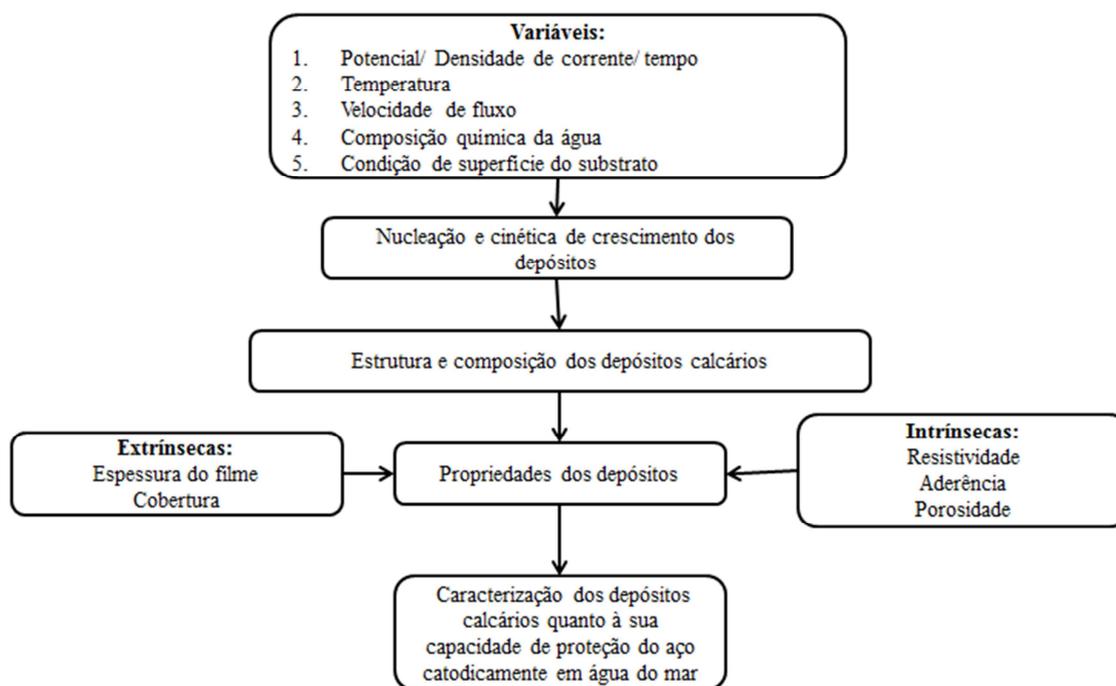


Figura 25 – Diagrama de fluxo para determinação da natureza dos depósitos calcários (Fonte: Hartt et al, 1984).

Apesar de mais comumente formado por carbonato de cálcio, não se deve admitir que os depósitos serão formados apenas por precipitados deste sal. Dados encontrados na literatura mostram que depósitos com significativa quantidade de magnésio são encontrados quando altas densidades de corrente são aplicadas. Sugere-se que as espécies são encontradas primariamente na forma de $Mg(OH)_2$, sendo também possível a deposição de $MgCO_3$. Os resultados estão relacionados à disponibilidade destes íons na água do mar (Hartt, Culberson e Smith, 1984). A Tabela 5 descreve os valores de solubilidades dos produtos de carbonatos e hidróxidos. Segundo Hartt e colaboradores, a solubilidade do hidróxido de magnésio é tão alta que este composto não é encontrado nos sedimentos em água do mar nas condições normais de temperatura e pressão.

Tabela 5 – Valores de referência de solubilidade dos compostos em água do mar a 25°C e 1 atm (Fonte: Neville, 2002).

Composto	Produto de Solubilidade (pK _s)	pH _s
Calcita	8,03	7,4
Aragonita	8,22	7,5
Mg(OH) ₂	10,86	9,5
CaMg(CO ₃) ₂	16,7	7,2

O caráter protetor dos depósitos calcários depende principalmente de sua estabilidade. Os compostos de magnésio, particularmente o seu hidróxido, podem contribuir para a capacidade protetora dos depósitos, mas enquanto os compostos de cálcio são termodinamicamente estáveis, os compostos de magnésio são insaturados em condições ambientes em água do mar, e, portanto, instáveis. Somente em valores de pH maiores que 9,5 ocorre a precipitação do $Mg(OH)_2$. Isto explica a formação preferencial do carbonato de cálcio em comparação ao hidróxido de magnésio (Mackay, 1986).

Humble demonstrou que os depósitos formados em densidades de corrente mais baixas são mais permanentes do que aqueles formados em altas densidades de corrente. Ele atribuiu este comportamento ao fato de que os depósitos calcários formados em maiores densidades de corrente são formados predominantemente por hidróxido de magnésio, enquanto que os primeiros, por carbonato de cálcio. Uma vez que a solubilidade do Ca^{+2} é muito menor do que a do Mg^{+2} , os depósitos compostos por carbonato de cálcio serão mais permanentes e, portanto, mais protetores (Humble, 1948).

A estabilidade do $CaCO_3$ é influenciada por fatores como temperatura, pressão, pH, salinidade, disponibilidade de CO_2 e efeitos cinéticos. Enquanto que a saturação do $CaCO_3$ não permanece constante em uma vasta área oceânica, pois dependerá das condições locais como correntes marítimas, temperatura e processos bioquímicos, seu crescimento ficará inibido na presença de fosfatos e alguns constituintes orgânicos (Fischer, 1996).

Desta maneira, Fischer e colaboradores concluíram que devido às variações na composição química e nas propriedades da água do mar, dados hidrográficos devem ser coletados e analisados antes do projeto de sistemas de PC.

Este fenômeno ficou demonstrado no trabalho de Lemieux e Hartt, 1999, quando expuseram corpos de prova em águas frias e outros em águas mais quentes e verificaram que em águas mais frias ocorre a deposição de $Mg(OH)$ e $CaCO_3$, enquanto que em águas mais quentes, ocorre a formação preferencial de depósitos de $CaCO_3$, como demonstrado pelas análises de MEV feitas nas amostras.

Em um trabalho posterior, em 2001, Hartt e Chen demonstraram a influência da pressão e da temperatura na formação e crescimento dos depósitos calcários, expondo

corpos de provas em ambientes marinhos com temperatura de 5°C e pressão de 90 bar, aproximadamente. Nas comparações entre os depósitos calcários formados em pressões atmosféricas e em altas pressões, Hartt e Chen ilustram as diferenças na nucleação e crescimentos dos depósitos. Altas pressões levaram a uma taxa reduzida de nucleação, porém a camada calcária formada era mais coesa, indicando maior caráter protetor do que as formadas em pressões atmosféricas. Por análises de EDS, eles mostraram que as camadas calcárias mais internas eram mais ricas em Mg na forma de brucita, enquanto que as camadas mais externas mais ricas em Ca na forma de aragonita. Isso corrobora o mecanismo de deposição das camadas calcárias proposto em 1999 por Hartt e Lemieux.

Vários autores citam a influência da presença de magnésio na formação dos depósitos calcários. Em 2006, Möller realizou um estudo para determinar como a presença de Mg^{2+} influencia a capacidade protetora da calcita e da aragonita formadas em água do mar, assim como a probabilidade de deposição de $Mg(OH)$. Segundo Möller, depósitos formados principalmente por aragonita são mais protetores, pois proporcionam uma maior cobertura da superfície do metal e, conseqüentemente, uma menor difusão do oxigênio.

Em 2010, Amor fez descobertas que demonstram o contrário do que foi proposto por Möller em 2006. Segundo Amor os depósitos calcários na forma de calcita são mais estáveis e mais protetores do que na forma de aragonita. Segundo o autor, apesar da aragonita promover melhor cobertura da superfície metálica, isso não significa maior proteção, pois a estrutura do depósito formado predominantemente por aragonita é mais porosa e, portanto, grande parte da superfície não está bloqueada, estando exposta ao processo corrosivo (Amor et al, 2010).

Möller demonstrou em seu trabalho que depósitos de brucita serão formados em potenciais inferiores a -1.300 mV_{SCE} . Entretanto, foi detectada a presença de uma camada instável contendo Mg^{2+} formada em potenciais superiores a -1.100 mV_{SCE} , sugerindo que esta camada seria a precursora da camada de brucita, que seria formada somente em potenciais mais negativos. Segundo Gerwick, os sais de magnésio são menos duros que os sais de cálcio e tendem a permitir maior permeabilidade do eletrólito.

Por meio da confirmação de que depósitos calcários compostos por brucita serão formados em potenciais mais negativos que -1.300 mV_{SCE} , pode-se concluir que

implicam em pequena aplicação prática em sistemas de proteção catódica do aço carbono, uma vez que valores usuais de potencial aplicado não ultrapassam $-1.100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Por outro lado, a presença de magnésio tem grande influência na forma cristalina dos depósitos de cálcio formados. Möller concluiu que depósitos calcários formados na ausência de magnésio podem ser formados por calcita e/ou aragonita. Enquanto que depósitos formados na presença de magnésio serão compostos exclusivamente por aragonita. Este fato deve-se ao efeito inibidor na nucleação e crescimento da calcita pelo magnésio.

Liu e colaboradores, em 2011, estudaram o efeito da concentração de íons Mg^{2+} nos depósitos formados em água do mar artificial e sem proteção catódica. Segundo os resultados encontrados nestas condições, a forma predominante do carbonato de cálcio quando na presença de Mg^{2+} é a aragonita, corroborando os resultados de Möller (Liu et al, 2011).

O mesmo foi observado por Zhang e colaboradores em 2012, quando utilizaram soluções com diferentes concentrações de Mg^{2+} para estudar a influência deste íon na transformação da forma amorfa do carbonato de cálcio em aragonita ou calcita. Os autores concluíram que a calcita sofre maior inibição, chegando até a ser totalmente inibida quando elevadas concentrações de Mg^{2+} foram empregadas (Zhang et al, 2012). A Tabela 6 a seguir demonstra o efeito inibitório do íon na formação da calcita:

Tabela 6 – Porcentagem de aragonita e calcita formadas em relação da razão Mg:Ca na solução (Adaptado de Zhang et al, 2012).

Mg:Ca	Calcita	Aragonita
0	88	12
0,5	15	85
1	14	86
3	8	92
4	5	95
5	6	94

2.5.3 Depósitos calcários e Densidade de Corrente de Proteção Catódica

A formação de depósitos calcários levará a uma menor demanda de corrente para proteção catódica. Entretanto, há a necessidade de se determinar se estes depósitos são estáveis em água do mar e qual o composto predominante. Por exemplo, a calcita (CaCO_3) é o mineral formado predominantemente em águas profundas e frias, e não irá se dissolver antes que o grau de saturação seja inferior que 0,6. Para a grande maioria das áreas oceânicas o grau de saturação da calcita é maior do que 0,6, o que indica que este depósito será estável nestas áreas (Fischer, 1996). As duas formas polimórficas do carbonato de cálcio (aragonita e calcita) possuem produto de solubilidade menor do que o hidróxido de magnésio (brucita), estando normalmente supersaturadas em água do mar. A brucita está insaturada na maioria das condições normais e só irá precipitar quando o pH atingir valores superiores a 9,3 (Amor et al, 2010).

A saturação do carbonato de cálcio na água do mar sofre grande influência de vários fatores, tais como temperatura, pressão, velocidade da água do mar. A Figura 26 demonstra a influência da pressão (em razão da profundidade da água do mar) na saturação do carbonato de cálcio. Pode-se observar que, próximo à superfície, o carbonato de cálcio sempre se encontra em uma condição de supersaturação, ou seja, acima do limite de solubilidade para aquela condição. Acima de certa profundidade, neste caso denominada de *Lysocline*, ocorre um processo que acelera a dissolução do carbonato de cálcio e abaixo da profundidade de compensação apenas 10% da massa de carbonato de cálcio se encontrará na forma de sedimentos, sendo todo o restante dissolvido (Fischer et al, 1996).

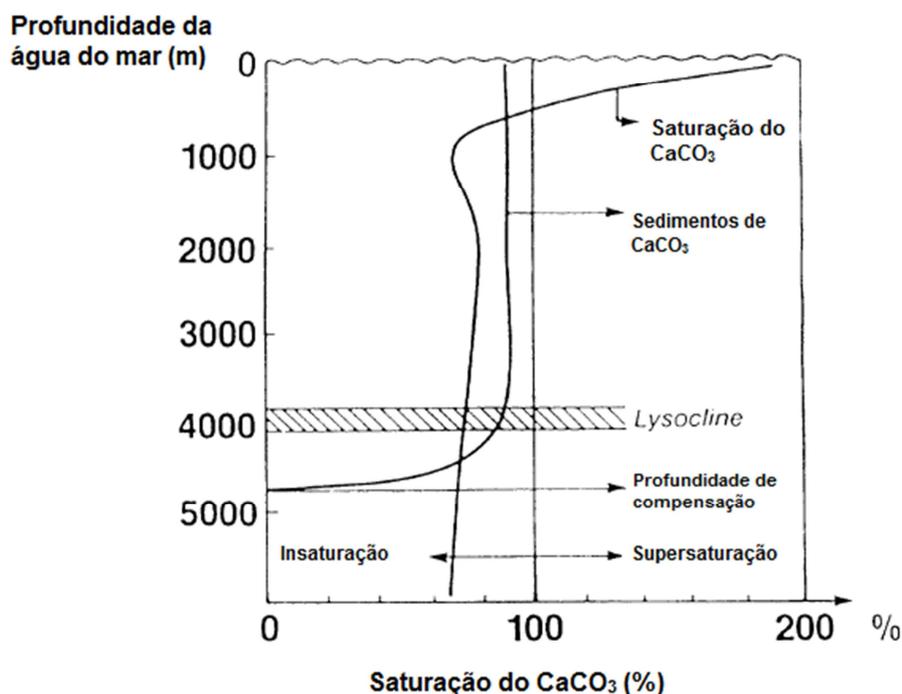


Figura 26 – Apresentação esquemática da saturação do CaCO_3 no oceano Pacífico (Fonte: Fischer, 1996).

Hartt e Chen, em 1997, propuseram um procedimento para projeto de sistemas de proteção catódica galvânica onde recomendam a aplicação de altas densidades de corrente que levam à rápida polarização e, conseqüentemente, à formação de um depósito calcário particularmente protetor. Através deste procedimento eles conseguiram otimizar o peso e dimensão dos anodos, facilitando a projeção do tempo de vida do sistema galvânico e minimizando a demanda por densidade de corrente de PC para manutenção.

De acordo com estudos realizados por Lemieux e Hartt, em 1999, assume-se que os depósitos calcários formados e o decaimento da densidade de corrente estão relacionados através das seguintes etapas:

1. Precipitação de uma camada fina e rica em Mg nos primeiros momentos de exposição, acompanhada de um decaimento na densidade de corrente correspondente;
2. Um período onde a densidade de corrente permanece constante, correspondendo ao tempo necessário para a nucleação dos depósitos ricos em Ca, seja aragonita ou calcita; e

3. Nucleação e crescimento de depósitos ricos em Ca, seguidos de um segundo decaimento na densidade de corrente.

O segundo decaimento, correspondente ao crescimento de depósitos calcários ricos em Ca, é mais pronunciado, demonstrando claramente a maior capacidade protetora dos depósitos predominantemente formados por Ca e não por Mg.

2.5.4 Efeito da velocidade da água do mar

Ainda nas décadas de 80 e 90, pesquisadores verificaram que a velocidade da água do mar influencia o crescimento e estabilidade dos compostos de calcário. As pesquisas, realizadas naquela época, pretendiam entender os fenômenos que ocorriam em águas mais profundas, tendo em vista a prospecção de petróleo em grandes profundidades. Wolfson e Hartt realizaram experimentos com o objetivo de avaliar a influência da velocidade do fluido nas características dos depósitos calcários formados. Os autores concluíram que quanto menor a velocidade do fluido, mais coesos e uniformes seriam os depósitos formados, proporcionando desta maneira um decaimento mais acentuado na densidade de corrente requerida para manter um determinado potencial eletroquímico de proteção catódica (Wolfson e Hartt, 1980)

Hugus e Hartt realizaram pesquisas com a intenção de compreender melhor os fenômenos de deposição de compostos de calcário, seu crescimento e estabilidade em grandes profundidades. Dentre os fatores que afetam o crescimento e a estabilidade dos depósitos, um dos mais significativos é a velocidade da água do mar (Hugus e Hartt, 1998).

Entretanto, ainda hoje são raros os estudos que levam em consideração a velocidade do mar. Se a corrosão é influenciada pela difusão de oxigênio pela camada calcária, e esta última é afetada por fatores tais como temperatura, movimento relativo da água (velocidade de corrente marítima) e filmes superficiais (revestimentos, depósitos calcários e *fouling*), torna-se imprescindível conhecer mais profundamente os efeitos da velocidade relativa da água na formação destes depósitos.

Hugus e Hartt, em 1998, formularam um procedimento que combina a influência da velocidade do eletrólito e a presença de depósitos calcários com a densidade de

corrente de PC baseados nos números adimensionais de Sherwood, Schmidt e Reynolds. Em seu trabalho, Hugus e Hartt demonstraram a influência da velocidade do eletrólito na porosidade da camada de depósito calcário. Quanto maior a velocidade, maior a porosidade e, por conseguinte, maiores a difusividade de oxigênio e taxa de corrosão. Eles também demonstraram que a velocidade da água afetou a composição e a morfologia da camada calcária, uma vez que o aumento da velocidade originou depósitos mais ricos em Mg na forma de brucita ($Mg(OH)_2$) do que em Ca na forma de aragonita ou calcita ($CaCO_3$). Como os depósitos ricos em brucita são menos protetores, o aumento da velocidade de fluxo levou a despolarização da superfície do metal e aumento da densidade de corrente de PC.

Em um trabalho mais recente desenvolvido por Tlili e colaboradores, o efeito hidrodinâmico sobre a taxa de nucleação e crescimento dos cristais foi estudado, assim como a sua influência na morfologia dos cristais. Segundo os autores, o aumento da velocidade do fluido leva a uma deposição preferencial das fases amorfas de carbonato de cálcio, em detrimento das fases aragonita e calcita. Além disso, quanto maior a velocidade menor a probabilidade da deposição da fase brucita (Tlili et al, 2012).

2.5.5 Efeito da superfície metálica

Em 2002, Hartt, em parceria com Chen, realizou um trabalho que levou em consideração o efeito do tratamento de superfície realizado nos corpos de prova metálicos de aço carbono sobre o processo corrosivo destes e a formação dos depósitos calcários. Segundo os autores, o projeto de proteção catódica para aplicações de longa exposição deve considerar o caráter protetor dos depósitos calcários formados sobre a superfície metálica. Sabe-se que a formação destes depósitos é influenciada, principalmente, pela temperatura, pH, composição química da água e pelo fluxo. Porém, ainda não foram feitos trabalhos de longa exposição que avaliem a interferência destes parâmetros entre si.

Segundo Hartt e Chen, os três primeiros parâmetros (temperatura, pH e composição da água) determinam qual a extensão da deposição dos depósitos calcários e qual a sua composição. A velocidade de fluxo irá interferir no gradiente de pH entre a superfície do metal e a água do mar, influenciando também na morfologia do depósito,

na sua uniformidade e, por conseguinte, no seu caráter protetor. No trabalho desenvolvido pelos autores foram comparadas quatro diferentes condições de superfície: jateamento com esferas de vidro, polimento com lixa de grid 600, superfície com camada de óxidos formados pela exposição atmosférica prévia e, por último, o metal sem qualquer tratamento de superfície. Conclui-se que os depósitos calcários formados sobre as superfícies polidas com lixa não tiveram aderência satisfatória, sendo removidos aproximadamente 5.000 horas após o início dos testes pela ação de forças cisalhantes, levando a um aumento da demanda de corrente de proteção catódica.

Quanto às demais condições de superfície, verificou-se que as superfícies com pré-oxidação sofreram menor influência da velocidade quando comparadas com as superfícies jateada e polida. Os autores atribuíram este fator ao grau de proteção oferecido pelos depósitos calcários formados dentro dos poros das estruturas dos óxidos.

Cheong analisou a influência do substrato na formação dos depósitos e na sua aderência. Segundo Cheong, a natureza do substrato influencia claramente na morfologia do cristal de carbonato de cálcio formado. Em geral, a adesão, morfologia e a dureza dos depósitos formados dependem de dois principais fatores: físico-químicos (relacionados à solução da qual os depósitos se originam – composição química, nível de supersaturação, temperatura e velocidade de fluxo) e variáveis de superfície (material do substrato ao qual o depósito se adere, processos de adesão e mecanismos de crescimento do cristal). Superfícies mais rugosas promovem um aumento na deposição de material calcário, uma vez que os vales funcionam como abrigo contra a remoção dos depósitos por turbulência, enquanto que os picos agem como sítios ativos para a nucleação de novos cristais (Cheong, 2012).

Adicionalmente à rugosidade da superfície, outras propriedades de superfície também influenciam a formação dos depósitos e sua microestrutura, tais como a morfologia do revestimento aplicado. Em seu trabalho, Cheong demonstrou que quando a primeira camada de depósito calcário se forma sobre a superfície exposta do metal, a viabilidade do crescimento do depósito é aumentada, gerando depósitos mais compactos. Por outro lado, quando a primeira camada do depósito é formada sobre óxidos do metal, ou sobre um revestimento, as camadas subsequentes tendem a ser mais porosas e menos aderidas, sendo facilmente removidas por forças de cisalhamento

hidrodinâmicas. Apesar da primeira camada de depósito formada representar um fator pequeno para a espessura total do depósito, tem grande importância para as propriedades finais da camada calcária, uma vez que é sobre esta camada que todas as subsequentes se formarão (Cheong, 2012; Neville, 2002).

A aplicação de revestimentos *self-cleaning* ou “auto-limpantes” tem sido o foco de avançadas e modernas tecnologias, principalmente para aplicação em cascos de embarcações. Estes revestimentos *anti-fouling* ou “anti-incrustantes” baseiam-se na minimização das forças de interação intermoleculares entre a superfície e as células exteriores. Entende-se como “célula exterior” qualquer elemento ou composto que esteja no *bulk* do fluido. Através desta alteração da força de interação intermolecular na superfície, qualquer elemento aderido à superfície é facilmente removido, mesmo em baixas forças de cisalhamento hidrodinâmicas. Cristais ou precipitados formados em um local e carregados para outro apresentam menor aderência do que aqueles formados no próprio sítio ativo (Cheong, 2012). A Figura 27 demonstra o funcionamento de um revestimento “auto-limpante”.

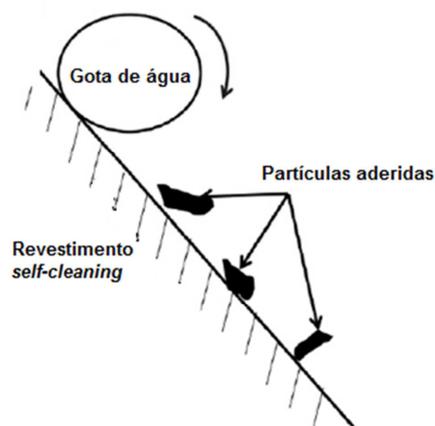


Figura 27 – Esquema do funcionamento de um revestimento *self-cleaning* (Fonte: Cheong, 2012).

2.5.6 Ensaio em campo

No que concerne ao projeto e otimização do sistema de proteção catódica, a melhor maneira de se obter um projeto otimizado é se os dados forem baseados em experiências em campo, ou testes *in situ*. A razão para isso é que os requisitos para densidade de corrente são semi-empíricos, sendo assim, não dá nenhum modelo que

possa prever efetivamente quais os requisitos de densidade de corrente para uma determinada localização.

Estudos em laboratório normalmente são realizados utilizando como eletrólito uma solução 3% de NaCl. Entretanto, Hartt e colaboradores mostraram que em experimentos eletroquímicos realizados sob as mesmas condições, foi necessário cerca de 50% menos corrente para polarizar a superfície do aço quando em água do mar natural do que quando exposto à solução de NaCl. Esta redução na demanda de corrente catódica foi associada à formação dos depósitos calcários, o que implicaria na redução da quantidade de anodos galvânicos requeridos para a proteção da superfície do aço, por exemplo.

A formação dos depósitos calcários é influenciada por diversos parâmetros, como já mencionado anteriormente. Esta influência tem sido amplamente estudada em laboratório utilizando-se água do mar artificial. Entretanto, os diversos parâmetros químicos da água do mar natural, os quais podem influenciar a formação dos depósitos calcários, suas estrutura e propriedades, não tem sido objeto de muitos estudos.

Gil e colaboradores conduziram experimentos em campo durante doze meses, avaliando a influência dos sedimentos e compostos orgânicos na formação dos depósitos calcários. Os autores concluíram que os depósitos formados em água do mar natural são muito diferentes dos formados em água do mar sintética ou artificial. A presença de uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos nos sedimentos marinhos interfere na formação dos depósitos, conseqüentemente em sua capacidade protetora contra a difusão do oxigênio e, por conseguinte, da corrosão (Gil et al, 2010).

Deslouis e colaboradores demonstraram que depósitos calcários formados em água do mar natural resultaram em uma demanda de corrente mais alta, em decorrência da influência dos sedimentos presentes, quando comparados com os depósitos formados nas mesmas condições, mas em água do mar artificial (Delouis et al, 2005).

Fischer e colaboradores, em 1996, realizaram testes em campo ao longo de um ano em mar aberto no Mar de Barents. Durante seus testes, eles notaram que fatores como a velocidade de correntes, vazões e composição química da água eram fatores ambientais críticos que impactavam na demanda de corrente de proteção catódica. Neste mesmo trabalho são feitas comparações entre testes realizados nas mesmas condições,

mas em regiões diferentes (Mar do Norte e Mar da Noruega), e os resultados mostram que o comportamento na polarização do aço foi extremamente diferente.

Além dos fatores ambientais, Fischer e colaboradores também avaliaram a influência do revestimento, neste caso um revestimento a base de Zn, na demanda de corrente de PC. Neste caso não houve a formação de depósitos calcários sobre a superfície metálica.

2.5.7 Técnicas analíticas de análise dos depósitos calcários

2.5.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2.000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Além disso, a profundidade de campo é inversamente proporcional aos aumentos, sendo necessário, então, um polimento perfeito da superfície a ser observada, o que às vezes é incompatível com a observação desejada (Dedavid, 2007).

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. A Figura compara os dois tipos de microscópios.

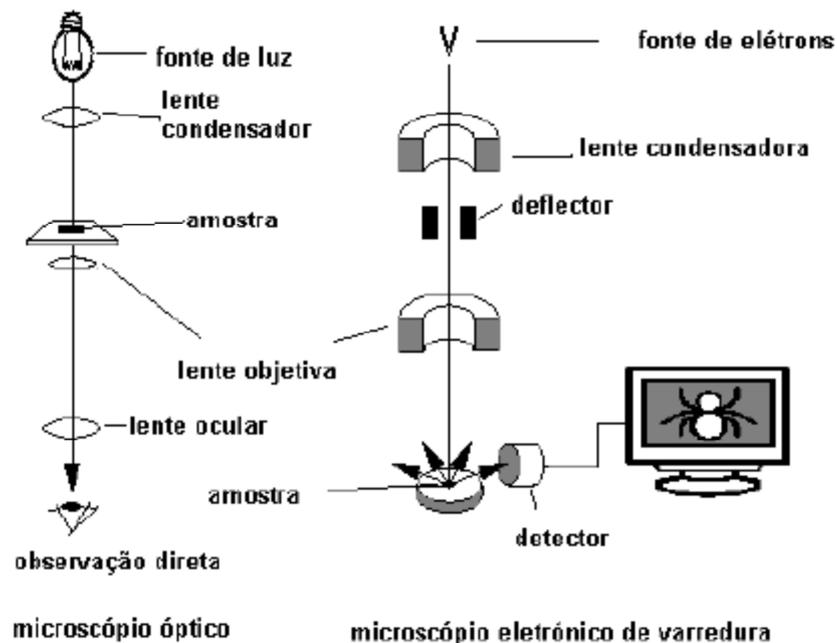


Figura 28 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de arredura (Fonte: Maliska, 2003).

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da micro-análise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétrons-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra (Maliska, 2003).

Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas.

Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que deve conduzi-los para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-las condutoras através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição de íons (sputtering). Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem (Dedavid, 2007).

Geralmente o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros. Neste processo,

as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são depositados sobre a amostra. As máquinas utilizadas para esta finalidade são denominadas metalizadoras, como a ilustrada na Figura 29.



Figura 29 - Equipamento utilizado para recobrimento com carbono ou deposição metálica sobre as amostras não condutoras.

Os recobrimentos metálicos utilizados por estes procedimentos visam apenas tornar as amostras condutoras de modo a gerar imagens com boa resolução no MEV, portanto, é preciso um controle da espessura depositada a fim de evitar artefatos na imagem que podem mascarar a superfície real da amostra.

2.5.7.2 Espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X (EDS)

A micro-análise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra (Klauss, 2003).

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na

avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e cerca de 100 s para avaliar um elemento na ordem de 1% (Maliska, 2003).

A micro-análise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio.

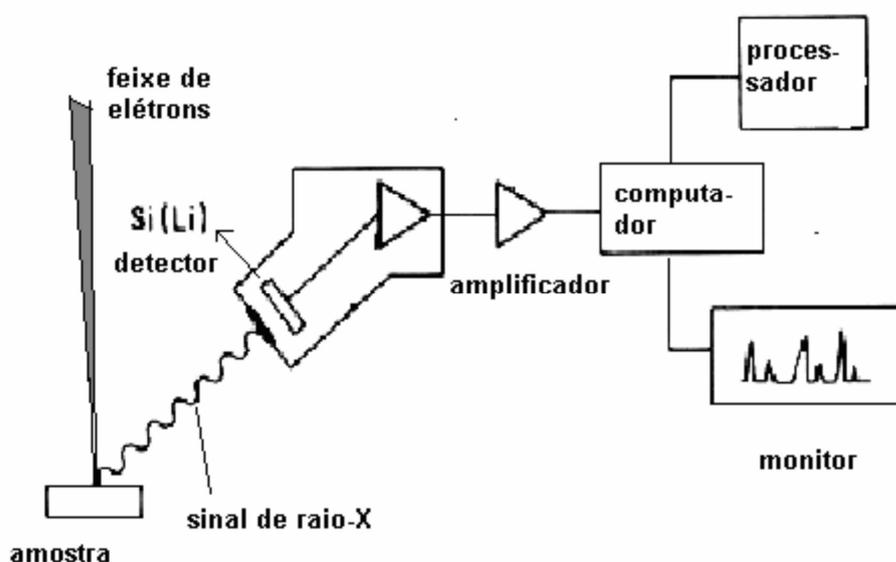


Figura 30 - Detector de raios-X usado para espectroscopia por dispersão de energia (Adaptado de Dedavid, 2007).

O detector de raios-X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. Através da análise dos picos obtidos no espectro podem-se determinar os elementos presentes na amostra (Dedavid, 2007).

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma, como por exemplo o da Figura 31, com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens).

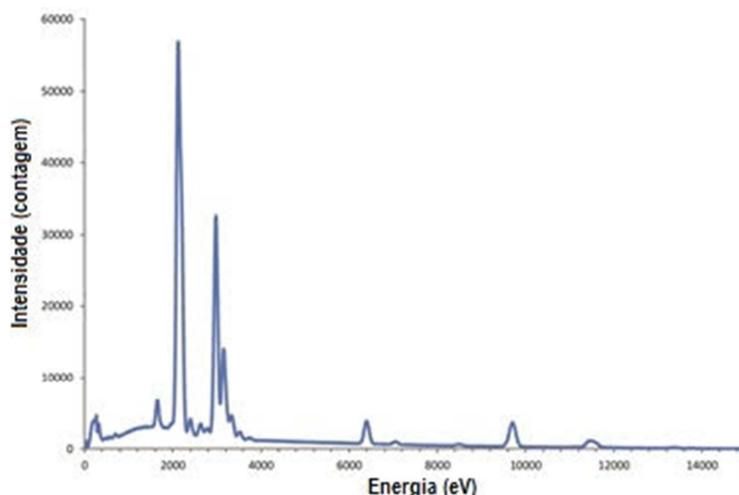


Figura 31 - Exemplo de espectro obtido por micro-análise de raios-X característicos por EDS (Dedavid, 2007).

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raia que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. Cabe salientar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados.

Sobre os aspectos quantitativos da EDS, a determinação das porcentagens dos elementos por micro-análise de raios-X é uma operação possível através do microscópio eletrônico. O princípio consiste em avaliar a superfície dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que produziu a raia (Dedavid, 2007).

2.5.7.3 Difração por Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização micro-estrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento.

Sobre a fundamentação física do fenômeno, raios-X são radiações eletromagnéticas, assim como a luz visível, de comprimento de onda variando no intervalo de 10^{-2} Å a 10^2 Å. Pode-se ser determinado na seguinte faixa do espectro eletromagnético, apresentado na Figura 32:

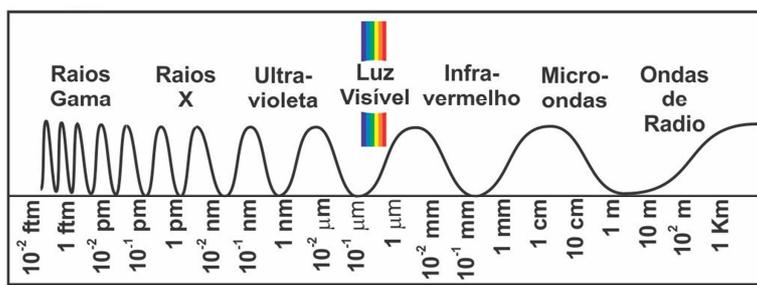


Figura 32 - Faixas de comprimento de onda do espectro eletromagnético (Kanaan e Nunes, 2009).

Através da técnica de difração de raios-X (DRX), informações sobre a estrutura cristalina do material podem ser obtidas. A difração de raios-X é essencialmente uma relação de fases entre duas ou mais ondas, um fenômeno de espalhamento. Quando um feixe de raios-X de um único comprimento de onda incide num material, os raios-X são espalhados em todas as direções (Kanaan e Nunes, 2009).

Esta radiação é produzida em um tubo de raios-X, o qual contém uma fonte de elétrons (filamento) e dois eletrodos metálicos, como é ilustrado na Figura 33:

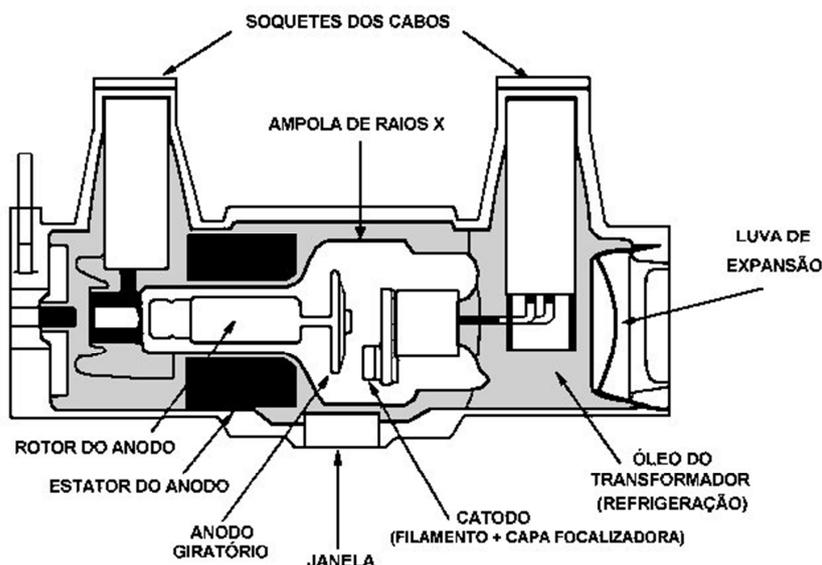


Figura 33 - Esquema de um sistema de emissão de raios-X (Kanaan e Nunes, 2009).

A elevada diferença de potencial mantida entre estes eletrodos, alguns milhares de Volts, rapidamente acelera os elétrons para o anodo, ou alvo, com o qual se chocam em elevada velocidade. Raios-X são gerados nesta região de impacto (assim como outras radiações eletromagnéticas de menor energia) e irradiam-se em todas as direções.

As características dos raios-X gerados dependem do metal do alvo e da voltagem aplicada. Os raios-X emitidos são assim denominados característicos, pois o comprimento de onda é específico e, portanto, característico do átomo que o emitiu.

A principal aplicação da difração de raios-X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

Um difratograma consiste de um registro da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ). Como o comprimento de onda da radiação-X é conhecido, é possível, através da Lei de Bragg, determinar os valores dos espaçamentos interplanares para cada pico ou banda de difração. Um espectro de difração de raios-X típico de carbonatos de cálcio é exemplificado na Figura 34.

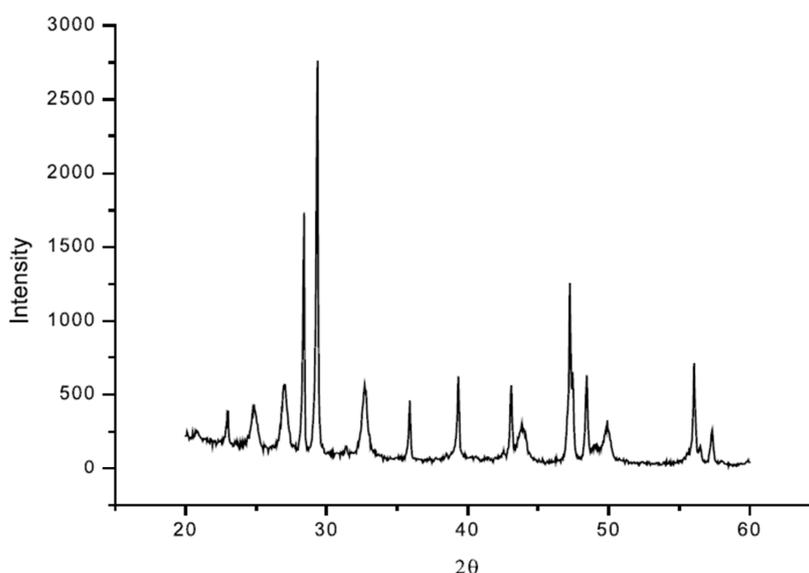


Figura 34 - Espectro de difração de raios-X de uma amostra de calcita (Fonte: Kjellin, 2002).

Trata-se, portanto, de uma ferramenta importante na identificação das fases cristalinas. A interpretação de espectros de amostras de boa cristalinidade e monofásicas, ou de misturas simples, é muito fácil, e geralmente os próprios motores de busca dos softwares de interpretação de espectros de difração mais modernos

identificam corretamente as fases presentes. À medida que coexistam na amostra diversos minerais diferentes, a complexidade das estruturas aumenta e a intervenção do operador se torna mais importante. O espectro apresentado na Figura 35 apresenta uma mistura de diversos minerais, com forte sobreposição de alguns dos picos principais, e cuja interpretação, com segurança, prescinde de dados adicionais, por exemplo de microscopia óptica ou eletrônica de varredura.

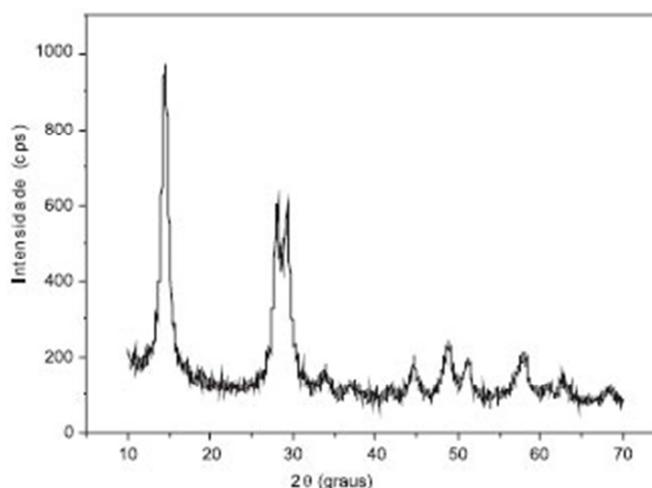


Figura 35 - Difratograma de raios-X do óxido de nióbio hidratado (Fonte: Tagliaferro, 2011).

Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos e mantido continuamente atualizada pelo ICDD, International Center for Diffraction Data. Atualmente são disponíveis informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos.

Estes padrões também contêm várias informações sobre a fase cristalina em estudo e, dentre as principais, podem-se citar:

- Nome, fórmula química, composição química, sistema cristalográfico e densidade da fase cristalina;
- Os valores dos d's das famílias de planos cristalográficos com suas respectivas intensidades relativas, que é a informação mais importante para a identificação das fases por DRX.

3. Materiais e Métodos

3.1 Preparação dos corpos de prova

Para os ensaios em campo foram utilizados 40 corpos de prova de aço AISI 1020 grau A, sendo este o material mais utilizado para aplicações comuns na indústria naval atualmente. Foram utilizados corpos de prova de dimensões iguais a 70mm x 70mm x 3mm, de maneira a permitir a deposição de material e facilitar a coleta deste para análise laboratorial, uma vez que pelo fato dos ensaios acontecerem em campo não há limitações físicas frequentemente encontradas em ensaios de menor porte desenvolvidos em laboratório.

Os corpos de prova foram furados, de maneira a permitir a conexão com o fio condutor elétrico, e depois isolados por meio da aplicação de material epóxi, conforme ilustrado na Figura 36.



Figura 36 – Corpos de prova com e sem revestimento.

3.1.1 Tratamento de superfície

Os corpos de prova foram submetidos a dois processos de jateamento abrasivo de maneira a preparar a superfície para aplicação do revestimento. O primeiro processo de jateamento abrasivo teve o objetivo de remover todo o filme óxido proveniente da laminação e foi realizado em uma câmara de jateamento industrial com abrasivo de micro-esferas de vidro. Sabe-se que este abrasivo não é capaz de criar perfil de rugosidade em uma chapa de aço carbono, mas mostra-se muito eficiente para a limpeza superficial.

A Figura 37 demonstra a diferença entre a superfície do corpo de prova antes de ser submetido ao jateamento abrasivo com esferas de vidro, ainda com o filme óxido de laminação, e a superfície limpa, depois do jateamento.



Figura 37 – Comparação entre o corpo de prova antes e depois do jateamento abrasivo com esferas de vidro.

Em um segundo momento, foi realizado um segundo processo de jateamento abrasivo, desta vez utilizando granalha de aço como abrasivo. Foi utilizada granalha de aço angular de 1,2 mm de tamanho médio, com o objetivo de alcançar um perfil de rugosidade de aproximadamente 100 μm . Todo o procedimento de tratamento e pintura foi acompanhado por um técnico de pintura da empresa Renner®, empresa que forneceu as tintas para os ensaios. Depois de jateados, os corpos de prova foram limpos e desengraxados.

O perfil de rugosidade foi medido utilizando um rugosímetro portátil digital modelo SJ-210 Mitutoyo 178-561-02A. Pôde ser observado que após o jateamento com esferas de vidro o perfil alcançado era muito baixo, aproximadamente zero, demonstrando que este abrasivo não é recomendável para abertura de perfil de ancoragem para revestimentos poliméricos. Depois do jateamento com granalhas angulares de aço foi obtido o perfil de rugosidade desejado, conforme pode ser observado na Figura 38.



Figura 38 – Medição do perfil de rugosidade dos corpos de prova após jateamento abrasivo com granalhas de aço angulares.

3.1.2 Aplicação de revestimento

Após o jateamento abrasivo os corpos de prova estão preparados para receber o revestimento. O esquema de pintura definido foi o mesmo aplicado às obras vivas de uma embarcação, visto que este trabalho busca reproduzir as condições a que as embarcações normalmente são submetidas quando atracadas na Baía de Guanabara. A Tabela 7 detalha o esquema de pintura aplicado.

Tabela 7 – Esquema de pintura aplicado aos corpos de prova.

Produto	Número de demãos	Espessura seca mínima por demão (µm)
Primer epóxi tolerante à umidade residual	01	60
Primer epóxi fosfato de zinco curada com poliamida	01	160
Tinta epóxi vinílica seladora (<i>Tar-free</i>)	01	75
Tinta anti-incrustante autopolimento (<i>Tin-free</i>)	02	100
Espessura total do esquema de pintura		495

Fonte: Marinha do Brasil, 2000.

Após o jateamento abrasivo o pó foi removido com jato de ar comprimido e os corpos de prova foram manuseados com luvas descartáveis, de maneira a evitar a contaminação com óleos e graxas.

A superfície de aço jateada fica em estado vulnerável, devendo ser protegida imediatamente com a primeira demão do esquema de pintura, correspondente ao primer

epóxi. Quanto aos corpos de prova que foram testados sem revestimento, o procedimento de jateamento abrasivo foi realizado somente após os corpos de prova com revestimento estarem prontos, sendo que após o jateamento abrasivo foram armazenados em embalagens a vácuo para evitar a contaminação e corrosão prematura.

Antes e durante o procedimento de aplicação de uma demão de tinta, os parâmetros de temperatura e umidade relativa do ar foram medidos utilizando um termo-higrômetro modelo TQC RV1610. Recomenda-se que a umidade relativa do ar não seja superior a 80% durante a aplicação.



Figura 39 – Instrumento para medição das condições do ambiente da câmara de pintura.

A Figura 39 ilustra uma das medições realizadas durante a aplicação do esquema de pintura aos corpos de prova. O instrumento de medida foi usado durante todo o procedimento, de maneira a se garantir que as condições do ambiente permanecessem dentro dos limites recomendados.

A aplicação da tinta foi feita utilizando uma pistola convencional que permite uma aplicação com espessura mais uniforme e cobertura total. Tratando-se da aplicação de um esquema de pintura em uma embarcação, pistolas *airless* são utilizadas.



Figura 40 – Aplicação da tinta utilizando pistola convencional.

Durante o procedimento de pintura a temperatura do substrato metálico foi acompanhada com o intuito de garantir que o limite máximo de temperatura não fosse ultrapassado. Utilizou-se para isso um termômetro infravermelho a laser, conforme ilustrado na Figura 41.

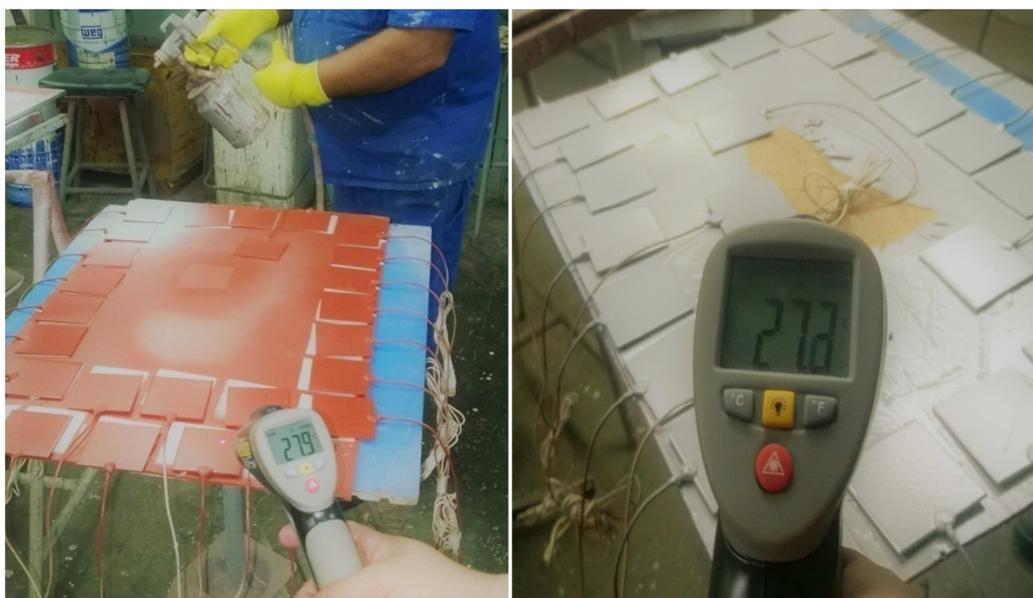


Figura 41 – Medição da temperatura do substrato metálico com termômetro infravermelho.

Ao término da aplicação de cada demão de tinta a espessura úmida foi medida, utilizando-se para isso um medidor de espessura do tipo calibre comparador, ou mais

conhecido como pente. Conhecendo a espessura úmida da demão de tinta pôde-se estimar a espessura seca, de maneira a se garantir que os valores da Tabela 7 fossem respeitados.



Figura 42 – Medição de espessura da camada de tinta úmida.

Cada produto do esquema de pintura tem seu tempo de secagem e intervalo para re-pintura. Respeitados estes prazos, a espessura seca foi medida, utilizando um medidor por ultrassom modelo Positector 6000, conforme ilustrado na Figura 43.



Figura 43 – Medição da espessura da camada de tinta seca.

Terminada a aplicação do esquema de pintura aos corpos de prova, estes foram conectados à placa A, juntamente com os 20 corpos de prova que sofreram apenas jateamento abrasivo, para lançamento ao mar na Baía de Guanabara.

3.2 Bancadas de exposição em campo

Para suporte dos corpos de prova e dos anodos galvânicos durante os experimentos foram fabricadas duas placas de fibra de vidro de tamanho 1800mm x 500mm. A placa denominada A foi perfurada para receber os 48 tubos-guias por onde os corpos de prova estariam conectados para a operação de leitura de potencial em campo. Também nesta placa foi fixado o eletrodo inerte de titânio revestido, para o sistema de proteção catódica por corrente impressa.



Figura 44 – Placa A: exposição dos corpos de prova.

3.2.1 Sistemas de proteção catódica galvânica

Na placa denominada B foram fixados os anodos galvânicos para o sistema de proteção catódica galvânica. Foram utilizados anodos de zinco e alumínio, materiais comumente aplicados nestes sistemas em embarcações quando em ambiente marinho. Os anodos de Zn e Al foram fixados por presilhas de material polimérico, de maneira a não interferir na corrente de proteção catódica. No total foram utilizados seis anodos de zinco, cinco anodos de alumínio e outros quatro anodos de alumínio para o sistema redundante, ou *backup*, da corrente impressa, conforme explicado no item 3.2.2.

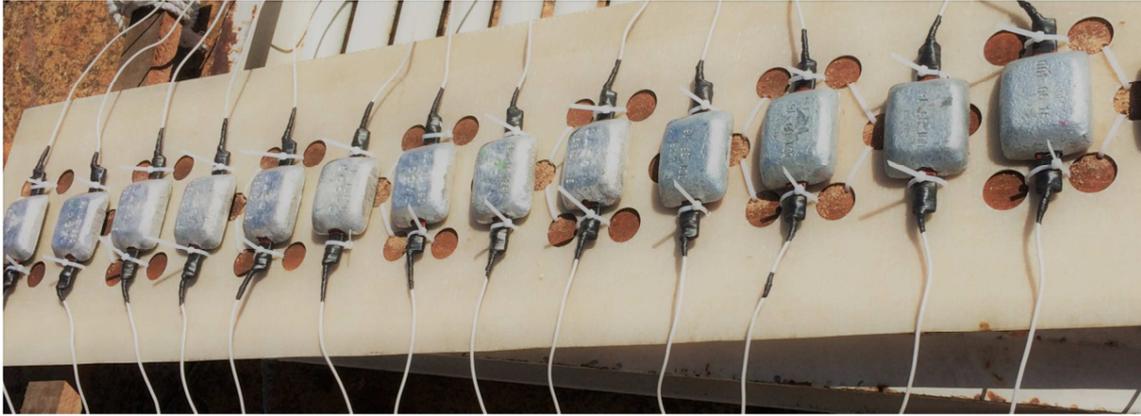


Figura 45 – Placa B: anodos galvânicos de Al e Zn.

A ligação entre os anodos galvânicos da placa B e os corpos de prova na placa A foi feita através de fios condutores de cobre. Nos anodos galvânicos foi feita uma furação na alma metálica, onde foram fixados terminais elétricos tipo garfo, aos quais os fios condutores elétricos foram conectados. Para evitar correntes de fuga, as almas metálicas dos anodos foram isoladas eletricamente por meio de fitas isolantes apropriadas para imersão em água do mar, como pode ser observado na Figura 45.

Depois de fixados os corpos de prova à placa A e os anodos galvânicos à placa B, as placas foram lançadas com o apoio de uma equipe de mergulhadores na Baía de Guanabara, na área escolhida para exposição (área demarcada pela seta vermelha na Figura 47).



Figura 46 – Lançamento da placa A (a) e da placa B (b) na Baía de Guanabara.

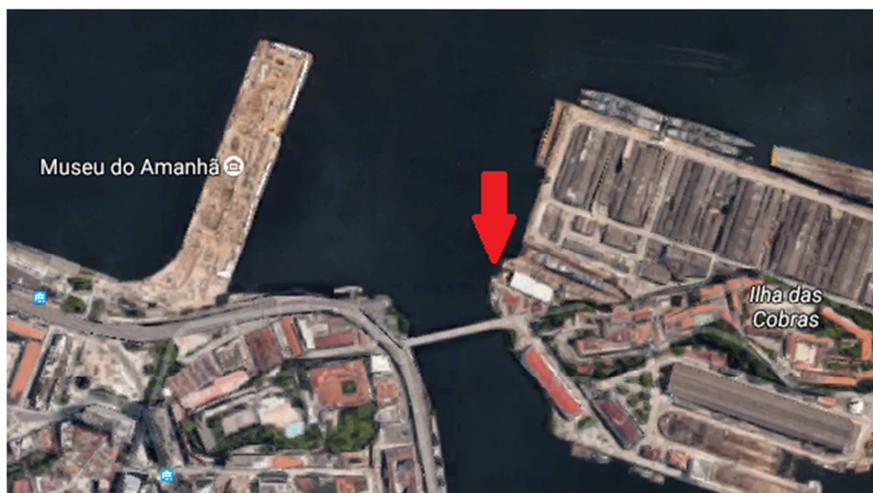


Figura 47 – Local de exposição dos corpos de prova na Baía de Guanabara.

A placa B ficou totalmente imersa em água do mar, fundeada por meio da utilização de uma âncora, enquanto que a placa A foi equipada com dispositivos que permitiram que a placa flutuasse, acompanhando a variação do nível da maré no local. O dispositivo foi montado desta maneira para que fosse possível realizar as medições de potencial a qualquer momento, independentemente do nível da maré.

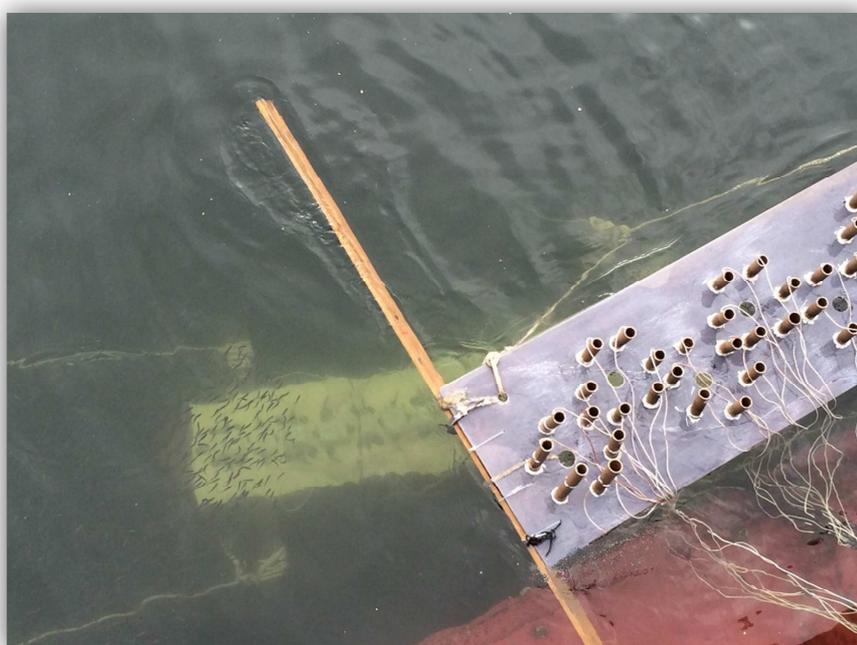


Figura 48 – Exposição das placas A e B para ensaios em campo.

3.2.2 Sistema de proteção catódica por corrente impressa

Para aplicação de proteção catódica por corrente impressa foi utilizado um retificador como fonte de corrente contínua. O eletrodo inerte de titânio revestido foi ligado ao polo positivo do retificador, enquanto que uma conexão elétrica foi feita entre o polo negativo do retificador e um barramento para distribuição da corrente do retificador aos 10 corpos de prova que receberam proteção catódica por corrente impressa.

Depois de conectados e imersos na água do mar, os corpos de prova tiveram o potencial eletroquímico medido individualmente e foi possível comprovar que todos estavam protegidos catodicamente contra corrosão, apresentando medidas de potenciais menores que $-1.100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Tendo em vista que o experimento em campo levaria em torno de 150 dias, um sistema *backup* foi conectado aos corpos de prova protegidos catodicamente por corrente impressa, para o caso de interrupção no fornecimento de energia elétrica. O sistema *backup* consistiu em uma conexão elétrica entre os corpos de prova e quatro anodos de alumínio, através de uma contatora elétrica. Os anodos galvânicos ficaram ligados aos terminais normalmente fechados, ou seja, quando havia fornecimento de energia elétrica, os corpos de prova não estavam recebendo corrente dos anodos galvânicos. Entretanto, no momento que o fornecimento fosse interrompido, os contatos com os corpos de prova e os anodos galvânicos fechavam e então os corpos de prova não ficavam expostos à corrosão, recebendo corrente dos anodos galvânicos.

A Figura 49 representa o sistema galvânico *backup* da proteção catódica por corrente impressa:

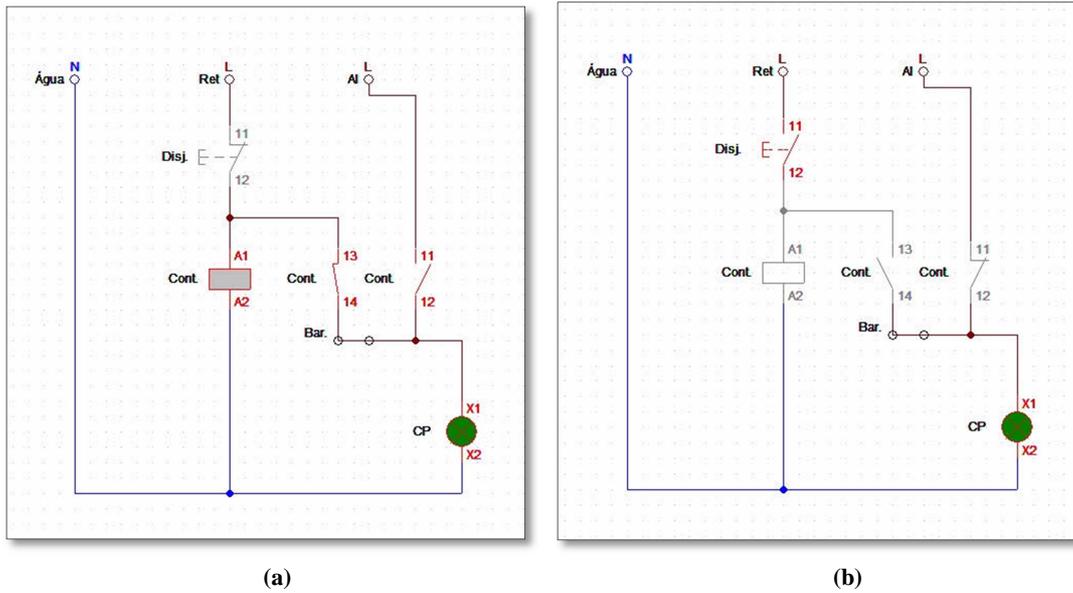


Figura 49 – Diagrama elétrico do sistema de *backup* da proteção catódica por corrente impressa. (a) quando a fonte de corrente alternada estava ligada e (b) quando não há fornecimento de energia elétrica do cais.

Ao final da montagem experimental, o esquema de exposição dos corpos de prova e a aplicação dos sistemas de proteção catódica (PC) podem ser resumidos através do diagrama representativo a seguir:

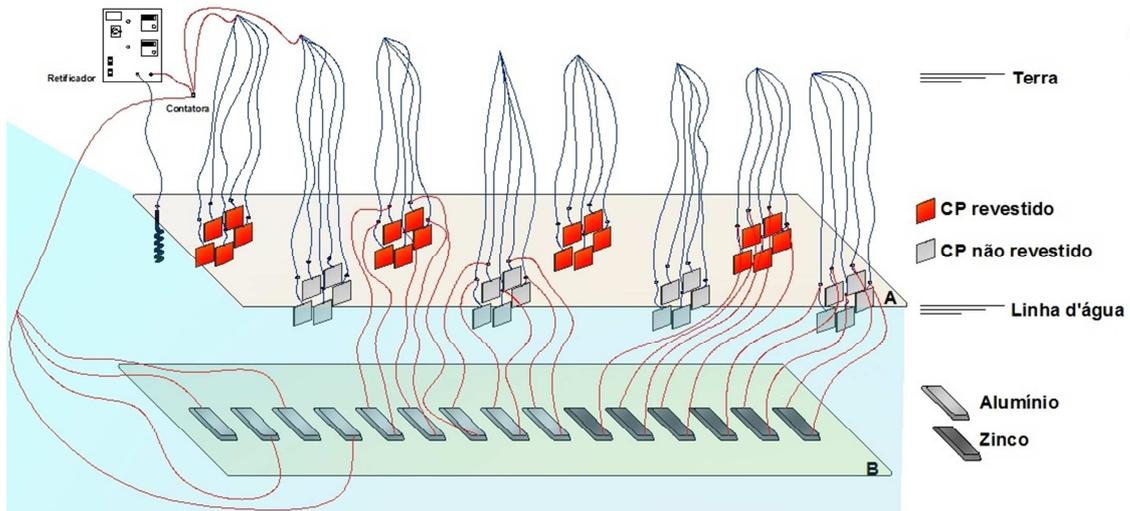


Figura 50 – Esquema das ligações elétricas entre os corpos de prova e os sistemas de proteção catódica por corrente impressa e com anodos galvânicos.

3.3 Medição de potencial eletroquímico

Após as ligações elétricas feitas e os corpos de prova lançados ao mar, leituras de potencial foram realizadas com a utilização de um eletrodo de referência de Ag/AgCl portátil *Tinker & Rasor's* modelo SC-4, próprio para leituras em campo, e um multímetro digital.



Figura 51 – Kit para leitura de potencial eletroquímico em água do mar.

As medições de potencial foram feitas através das extremidades dos fios condutores elétricos que estavam ligados aos corpos de prova, conforme mostrado no diagrama da Figura 49. Para evitar que estas extremidades sofressem corrosão, uma vez que estavam expostas a um ambiente salino altamente agressivo, foram utilizadas caixas de emprego elétrico com tampas, permitindo um isolamento do ambiente externo, conforme Figura 52, onde a contatora e o barramento utilizados para o sistema de PCCI também foram acondicionados.



Figura 52 – Caixa de junção selada para medição de potencial.

3.4 Análise dos depósitos calcários

Em intervalos de um mês, oito corpos de prova eram retirados, um CP referente a cada condição de aplicação de PC e tratamento superficial. Depois de secos, os CP e o material calcário depositado sobre estes foram submetidos a análises de MEV, EDS, DRX e MO. A Figura 53 mostra os primeiros CP, retirados após 30 dias de ensaio, enquanto que a Figura 54 mostra os CP depois de 150 dias de ensaio transcorridos.

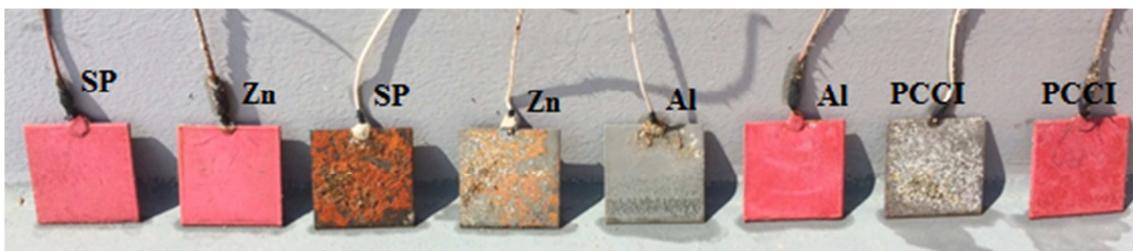


Figura 53 – CP retirados após um mês de exposição.

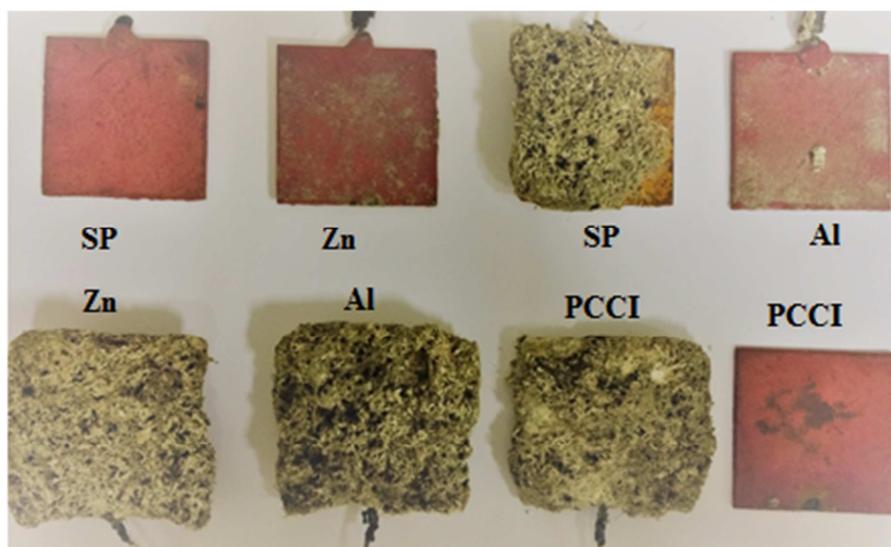


Figura 54 – CP após 150 dias de exposição.

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X (EDS) foi necessário reduzir o tamanho dos corpos de prova, devido a uma limitação dos equipamentos. Desta maneira, foram retiradas

amostras de cada CP com dimensões aproximadas de 10 mm x 10 mm, utilizando para isso uma serra vertical.



Figura 55 – Corte de uma amostra do CP para ensaio de MEV e EDS.

Já com a dimensão apropriada, os novos CP passaram por uma metalização com ouro, utilizando o Metalizador EMITECH (Modelo SC7620) com os parâmetros ajustados para corrente aplicada de 20 mA e tempo de residência de 120 segundos. Desta maneira, através da interpretação do gráfico da Figura 57 pode-se concluir que uma fina película de aproximadamente 16 nm foi depositada sobre a superfície dos depósitos calcários, permitindo a análise com o MEV e EDS.

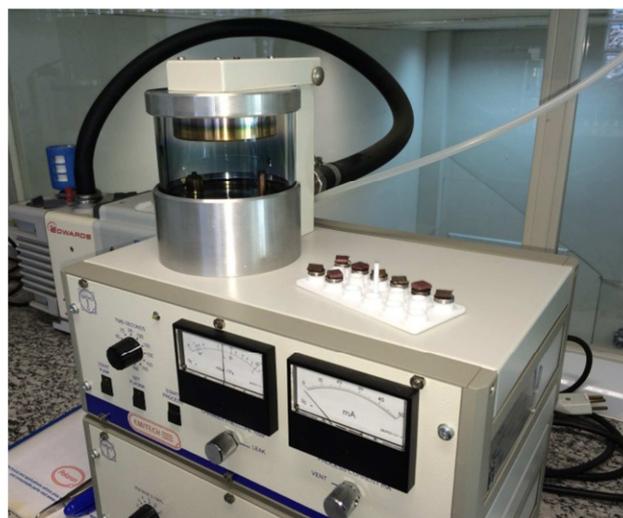


Figura 56 – Metalizador EMITECH e amostras após processo de metalização.

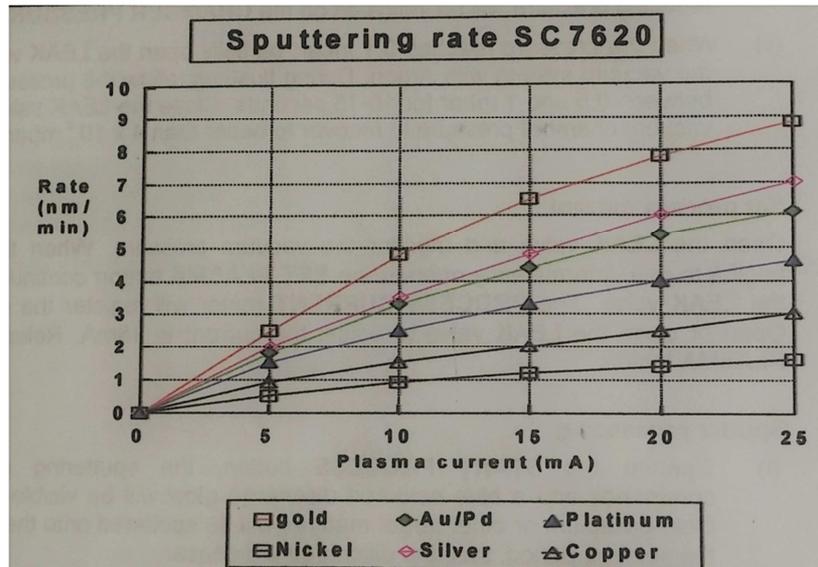


Figura 57 – Gráfico de *sputtering* do metalizador EMITECH utilizado.

Depois de metalizados, os CP foram analisados no microscópio eletrônico de varredura FEI modelo *Inspect S50*, utilizando alto vácuo e condições de operação de voltagem de 20.00 kV, distância de 10 mm, spot de 5.0 e detecção por elétrons secundários (ETD).

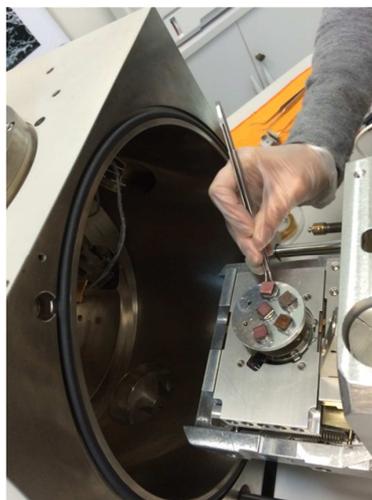


Figura 58 – Microscópio eletrônico de varredura.

As análises de EDS foram feitas no mesmo equipamento, utilizando spot entre 6.0 e 8.0, dependendo da amostra analisada.

3.4.2 Difração por Raios-X

Para realizar as análises de DRX foi necessária a coleta do material do depósito calcário através de raspagem da superfície do filme. Em virtude do filme, em alguns casos, ser extremamente coeso e com espessura superior a 8mm, tomou-se a precaução de raspar o depósito em toda a sua extensão, até a exposição do substrato metálico, de maneira a se obter uma amostra realmente representativa para a análise. Esta amostra foi macerada até se obter um fino pó capaz de ser compactado na placa de amostragem do equipamento.

Análises de DRX foram conduzidas no difratômetro da marca *Rigaku* modelo Miniflex II com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo, à exceção das camadas formadas com 150 dias de exposição, as quais foram analisadas no equipamento Bruker-AXS D8 Advance Eco, radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV/25 mA), com passo de $0,02^\circ$, tempo de contagem de 184 segundos por passo, em virtude de avaria no primeiro equipamento utilizado.

A identificação das fases foi realizada com a base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA) através da utilização do programa MDI Jade 5.

3.4.3 Microscopia óptica

Através da microscopia óptica (MO) é possível ter uma visão panorâmica dos depósitos calcários ao longo de todo o corpo de prova, mais global do que através das imagens de MEV, as quais são mais pontuais. O microscópio utilizado foi o *SMARTZOOM 5 MOT*, da *Carl Zeiss*®.

Imagens com aumento de 40, 80 e 112 vezes foram obtidas dos corpos de prova com exposição de 60 e 150 dias para efeito de comparação da evolução na formação das camadas calcárias quanto aos parâmetros de cobertura, coesão e regularidade.

3.5 Caracterização do eletrólito

Os experimentos foram conduzidos em água do mar natural, em um ponto de fluxo livre na Baía de Guanabara. Isso significa que durante todo o decorrer do tempo o eletrólito foi constantemente renovado, através do fluxo natural de água no local. Com o intuito de melhor compreender a influência das propriedades do eletrólito na formação das camadas calcárias fez-se necessária a caracterização deste.

Medidas de temperatura, densidade e pH da água do mar foram feitas para se determinar as condições do eletrólito. Além destas, outras propriedades foram determinadas como condutividade, alcalinidade, sólidos totais dissolvidos (STD), teor de oxigênio disponível (OD) e dureza total da água são importantes para avaliação dos fenômenos corrosivos e formação dos depósitos calcários e foram determinadas.

Considerando que o objetivo deste trabalho é avaliar os depósitos calcários formados sobre a superfície metálica, a determinação da dureza total do eletrólito é de extrema importância, pois a dureza representa a concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na água. Tais íons estão diretamente relacionados à formação dos depósitos calcários, como explicado anteriormente. Os valores encontrados estão na Tabela 8. Como pode ser observado pelo valor de dureza total e dureza em Ca^{++} , existe grande disponibilidade de Mg^{++} , responsável pelo alto valor de dureza total.

Tabela 8 – Propriedades físico-químicas da água do mar utilizada no experimento.

Temperatura média (°C)	27
Densidade (g/cm ³)	1,028
pH médio	6,8
Condutividade (mS/cm)	17,40
Dureza total (mg/L)	291,8
Dureza em Ca^{++} (mg/L)	42,4
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	17,40
Teor de oxigênio disponível (mg/L)	1,50
Teor de cloretos (mg/L)	2066
Alcalinidade (mg/L)	6,4
Sulfato (mg/L)	2280

Entretanto, cabe ressaltar que por se tratar de um ambiente natural, estes valores são muito influenciados pelo meio e, por conseguinte sofrem grande variação. Além disso, estas são propriedades inter-relacionadas, ou seja, a temperatura afeta a salinidade, que por sua vez influencia a condutividade, que também é afetada pela temperatura. Desta maneira, estes valores são considerados apenas como uma referência.

As medidas de temperatura, densidade e condutividade foram realizadas *in situ*, enquanto que os demais parâmetros foram obtidos pela análise realizada pelo laboratório de controle de qualidade da estação de tratamento de águas da CEDAE da unidade Laranjal.

4. Resultados e Discussões

4.1 Análises por DRX

Conforme o contido no item 3.4.2, para realizar a análise de DRX das amostras foi necessário coletar o material depositado sobre a superfície metálica. Nos casos dos corpos de prova com revestimento não houve formação de uma camada calcária suficiente para que algum material fosse coletado e analisado no DRX. Sendo assim, serão apresentados os resultados obtidos para as análises de DRX dos CP não revestidos. Os difratogramas obtidos através das análises estão apresentados no APÊNDICE C.

Tabela 9 – Compostos identificados nos depósitos calcários através da técnica de DRX.

	Tempo (dias)	Aragonita	Calcita	Dolomita	Carbonato de Cálcio	Carbonato de Cálcio*	Vaterita	Brucita	Gipsita
Sem proteção catódica	30		√	√	√		√		
	60			√	√		√		
	90			√		√			
	120			√		√			
	150	√	√	√					√
Zinco	30		√	√					
	60			√		√			
	90			√		√			
	120			√		√			
	150	√	√	√					
Alumínio	30		√						
	60			√		√			
	90			√		√			
	120			√		√			
	150	√	√	√					
Corrente impressa	30		√	√					
	60			√		√			
	90	√		√		√		√	
	120	√		√	√	√		√	
	150	√	√	√				√	

A Tabela 9 resume os resultados obtidos pela análise dos espectros encontrados através das análises de DRX. Através da identificação dos picos do DRX foi possível

confirmar a presença de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio nos depósitos formados.

Percebe-se que só foi detectada a presença de Brucita (ficha #07-0239) nas amostras com maior tempo de exposição (maior que 90 dias) e quando submetidas a potenciais eletroquímicos mais negativos, neste caso quando a proteção catódica por corrente impressa foi aplicada, onde foram medidos potenciais inferiores a $-1.100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este resultado corrobora com demais análises feitas em trabalhos acadêmicos na área, que afirmam que para a deposição de brucita é necessário que o pH da interface eletrólito-substrato metálico atinja valores superiores a 9.5, o que só é possível quando aplicam-se potenciais mais negativos do que $-1.100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (Sarah *et al*, 2009; Sollis e Genesca, 2009; Hartt *et al*, 1984). Alguns autores defendem que somente em potenciais inferiores a $-1.200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a camada calcária passaria a ser predominantemente formada por brucita (Möller, 2006).

O efeito da temperatura na formação dos depósitos calcários também deve ser levado em consideração. Lemieux e Hartt, em 1999, demonstraram que em águas mais quentes ocorrerá a deposição preferencial de CaCO_3 . Este comportamento é explicado pela influência da temperatura na solubilidade deste composto. Enquanto que a solubilidade do hidróxido de magnésio aumenta com o acréscimo da temperatura, o inverso é observado para o carbonato de cálcio. Desta maneira, em águas mais quentes a solubilidade do CaCO_3 diminui, justificando a predominância deste depósito nos corpos de prova analisados no presente trabalho. Quando comparado com trabalhos realizados em campo no Norte do Atlântico onde maiores quantidades de hidróxido de magnésio foram detectadas nos depósitos, tem-se temperaturas mais elevadas na Baía de Guanabara (Fischer, 1996 ; Kunjapur *et al*, 1987).

Outro padrão que se destaca é o fato de não ter sido detectada a aragonita na maioria das condições estudadas. Segundo a literatura consultada, a nucleação e crescimento do carbonato de cálcio na forma de aragonita não sofre inibição na presença de íons Mg^{2+} como a calcita. A inibição pelos íons Mg^{2+} acontece pela adsorção preferencial destes íons nos sítios ativos da superfície metálica, uma vez que a nucleação da brucita é mais rápida do que a da aragonita e da calcita (Hartt e Chen, 2002; Möller, 2006).

Alguns autores demonstram que a presença de material orgânico dissolvido também inibe a nucleação da aragonita (Hartt e Chen, 2002; Kunjapur et al, 1987). Através das análises por EDS, pode-se notar grande quantidade de sedimentos marinhos presentes nos depósitos formados, representados pelos elementos Al, Si, S e Zn. A presença de sedimentos pode ser relacionada à interferência de material orgânico, uma vez que a lama de sedimentos é composta por 4% de componentes orgânicos (Gil et al, 2010).

Atribuiu-se a este fator, acima do efeito da presença de íons Mg^{2+} , a inibição da nucleação dos cristais de aragonita e, conseqüentemente, a sua ausência nos depósitos formados. Bessler e Rodrigues realizaram estudos em 2007 mostrando que a aragonita seria a forma predominante em depósitos formados em temperaturas mais elevadas, superiores a $100^{\circ}C$.

O Mg e o Ca são da mesma família na tabela periódica e possuem características semelhantes, entretanto, o íon de magnésio possui um diâmetro menor do que o íon de cálcio, resultando em uma capacidade mais forte de formar hidratos do que o cálcio. A partir da interação dos íons de magnésio com a rede cristalina do carbonato de cálcio ocorre a formação de um cristal com átomos de Mg e Ca, chamado de calcita magnesiana: $CaMg(CO_3)_2$ (Zhang et al, 2012). A calcita magnesiana (ficha #43-0697) foi identificada em praticamente todos os corpos de prova analisados. Esta fase, também chamada de dolomita, possui em sua estrutura átomos de Mg, que se fazem parte da rede cristalina, formando um cristal menos estável do que a calcita, porém mais estável do que aragonita.

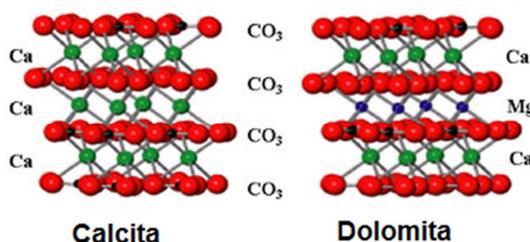


Figura 59 – Estruturas cristalinas da calcita e da dolomita (Fonte: Soldati et al, 2016).

Por outro lado, o polimorfo do carbonato de cálcio calcita também teve sua detecção restrita a algumas análises pontuais. Especificamente só foi detectada calcita

nas amostras com 30 e 150 dias de exposição. Uma vez que não há registros da inibição deste polimorfo do carbonato de cálcio pela presença de orgânicos dissolvidos, pode-se atribuir este fator a condições extrínsecas ao sistema, como por exemplo, a velocidade do fluido. Trabalhos realizados na área demonstram que em situações onde o regime hidrodinâmico não for laminar e uniforme pode ocorrer o comprometimento do depósito calcário, sendo este restaurado se o potencial eletroquímico for mantido, formando um depósito calcário com características distintas ao anteriormente formado (Hugus e Hartt, 1998; Wolfson e Hartt, 1980).

Tendo em vista que o trabalho foi realizado em campo, em uma região sujeita a variações de velocidade em decorrência da movimentação das marés e em função do trânsito de embarcações nas regiões adjacentes, conforme observado em diversos momentos no decorrer do experimento, é possível afirmar que o regime hidrodinâmico não se manteve uniforme e laminar em todo o tempo. É possível que nos primeiros 30 dias de experimento as condições tenham sido mais favoráveis à formação da calcita (ficha # 47-1743), uma vez que este composto foi detectado em todas as amostras com este tempo de exposição. Segundo Hartt e Chen, a velocidade influencia mais na morfologia e na uniformidade dos depósitos, enquanto que a composição e a extensão dos depósitos são determinadas pela temperatura, pH e composição da água do mar (Hartt e Chen, 2002). Esta teoria confirma a suposição de que a transição entre a formação de depósitos ricos em calcita para depósitos ricos em carbonato de cálcio (ficha # 29-0305) tenha sido resultado de efeitos hidrodinâmicos, uma vez que a composição e extensão dos depósitos não foi afetada, sugerindo que os parâmetros físicos e químicos (temperatura, pH e composição da água do mar) tenham se mantido uniformes ao longo do experimento.

Além das questões hidrodinâmicas, existe o efeito da inibição do crescimento do cristal de calcita pela presença de íon sulfatos (SO_4^{2-}). A presença destes íons promove uma diminuição do pH da interface, explicando o seu caráter de inibição (Amor, 2011). Através dos resultados de EDS fica comprovada a presença de enxofre em praticamente todas as amostras analisadas. Além disso, na Tabela 9 pode ser observada a detecção do cristal Gypsun, syn (ficha #33-0311) cuja fórmula molecular é $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A presença deste cristal confirma a presença de íons sulfatos.

O maior pico de calcita foi encontrado em $2\theta=29.5^\circ$, coincidindo com resultados encontrados na literatura e apresentados na Figura 34. Apesar de terem sido detectadas formas cristalinas do carbonato de cálcio, deve-se considerar que sempre há uma certa quantidade de depósito de carbonato de cálcio amorfo formado sob proteção catódica. Esse composto amorfo é de difícil detecção através da técnica de DRX e se manifesta em algumas elevações no difratograma em pequenos valores de 2θ (Kjellin, 2002).

Através da identificação dos picos foram detectadas duas formas distintas de carbonato de cálcio, aqui diferenciadas pela adição do sinal de asterisco na segunda forma cristalina. O carbonato de cálcio (ficha #17-0763) possui estrutura cristalina ortorrômbica, semelhante à aragonita. Esta semelhança também fica evidente nas propriedades físicas, sendo a densidade da aragonita igual a $2,927 \text{ kg.m}^{-3}$ e do carbonato de cálcio igual a $3,106 \text{ kg.m}^{-3}$. A detecção deste polimorfo do carbonato de cálcio (ficha #17-0763) também se restringiu a algumas situações pontuais, não sendo de grande extensão, assim como a aragonita, o que corrobora a influência do meio na formação da estrutura cristalina ortorrômbica.

Por outro lado, o depósito calcário identificado em grande parte dos CP foi o carbonato de cálcio* (ficha #29-0305). Este polimorfo possui estrutura monoclinica e densidade igual a $2,775 \text{ kg.m}^{-3}$, aproximando-se mais das características da calcita, que possui densidade igual a $2,711 \text{ kg.m}^{-3}$ e estrutura triagonal.

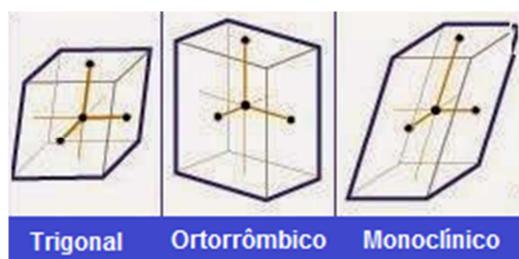


Figura 60 – Diferença entre as estruturas cristalinas dos minerais (Fonte: <http://www.geologyin.com>).

Comparando-se os resultados encontrados com dados disponíveis na literatura, pode-se notar que algumas fases como a dolomita e o carbonato de cálcio* não são comumente detectados nos experimentos conduzidos em laboratório, seja com água do mar natural ou artificial. Essa diferença nos resultados pode ser atribuída às condições

naturais às quais os corpos de prova foram submetidos. A presença de sedimentos e compostos orgânicos provoca uma diminuição na disponibilidade de sítios ativos na superfície do metal, conseqüentemente levando a uma alteração na cinética de nucleação e crescimento dos depósitos calcários e um atraso na sua formação.

4.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas através da técnica de MEV são uma importante ferramenta para avaliar a morfologia dos depósitos, comprovando os resultados obtidos pela análise de DRX.

4.2.1 MEV - Sistema galvânico com anodos de Al

Como já apresentado no item 4.1, os depósitos calcários formados sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio foram compostos predominantemente por carbonato de cálcio. Buscou-se então caracterizar a morfologia deste carbonato de cálcio (ficha # 29-0305) e verificar a sua uniformidade, estabelecendo comparação com outras morfologias encontradas.

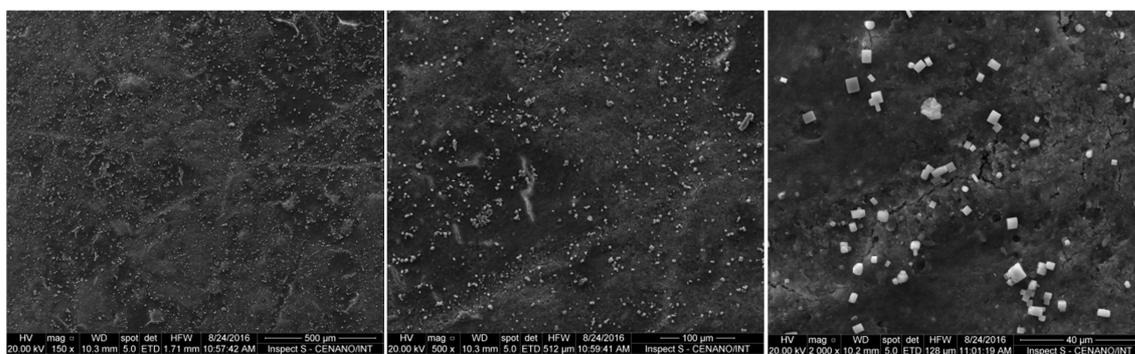


Figura 61 – Imagens de MEV dos corpos de prova *revestidos* e com proteção catódica galvânica com anodos de *alumínio* em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

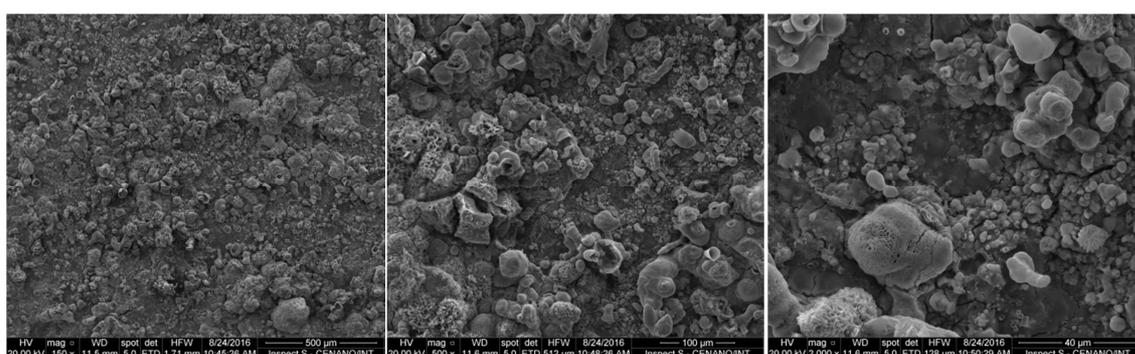


Figura 62 – Imagens de MEV dos corpos de prova *não revestidos* e com proteção catódica galvânica com anodos de *alumínio* em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

Através da comparação entre as Figuras 61 e 62, é possível perceber que há formação dos depósitos calcários desde o início do período experimental, com 30 dias de exposição, para os CP não revestidos. Os corpos de prova com revestimento mostram apenas pequenos cristais, indicando a tendência, que se confirmou através das demais análises, de não haver formação de uma camada uniforme e significativa sobre o revestimento.

Conforme Cheong e colaboradores, quando o mecanismo de formação dos depósitos ocorre através da precipitação e adsorção dos cristais já formados no *bulk* da solução, os revestimentos *self-cleaning*, como por exemplo, o revestimento *anti-fouling* aplicado, não são eficazes na mitigação da formação dos depósitos (Cheong, 2012).

Neste caso, pode-se concluir que o mecanismo de formação dos depósitos se dá através da formação dos cristais na própria superfície, através da adsorção das partículas e depois do crescimento dos grãos. Como os revestimentos *anti-fouling* conseguem impedir facilmente as partículas de se adsorverem à superfície, não ocorreu a formação de depósitos calcários em nenhum dos corpos de prova revestidos.

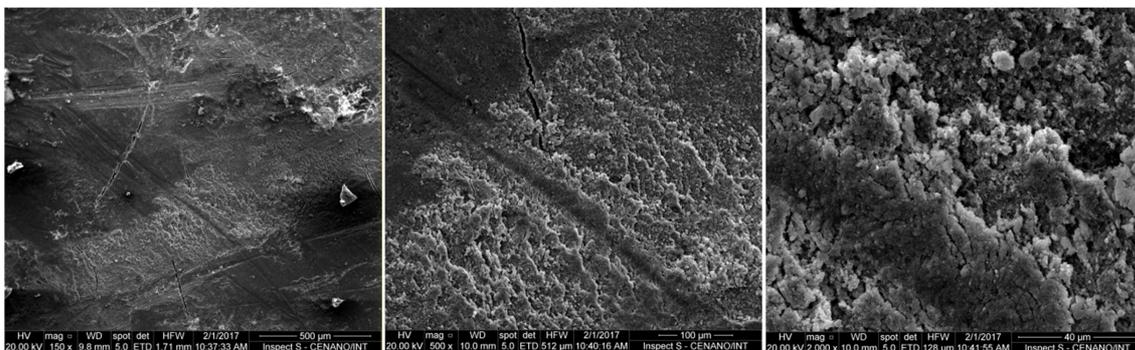


Figura 63 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

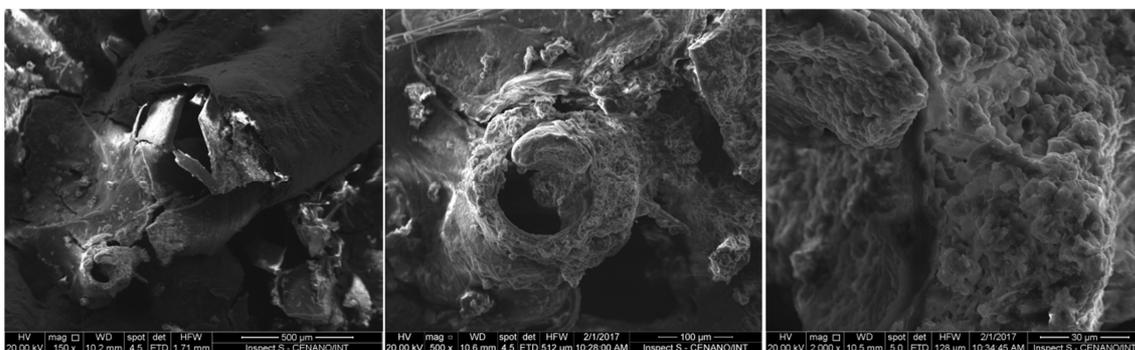


Figura 64 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

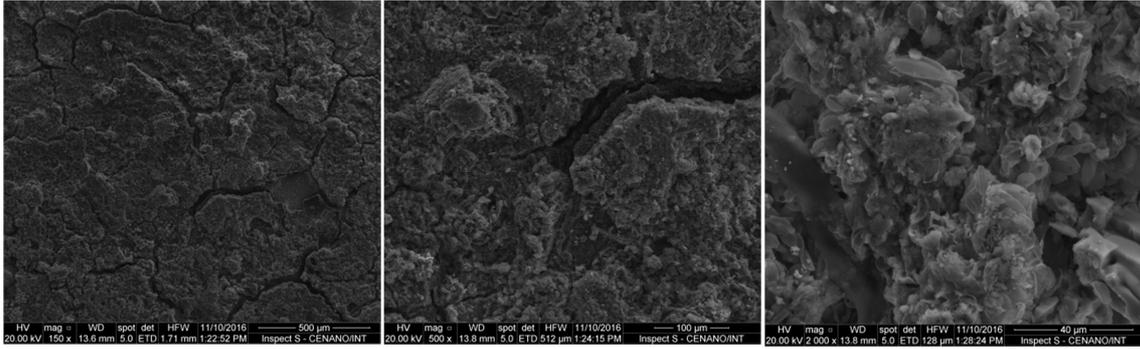


Figura 65 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

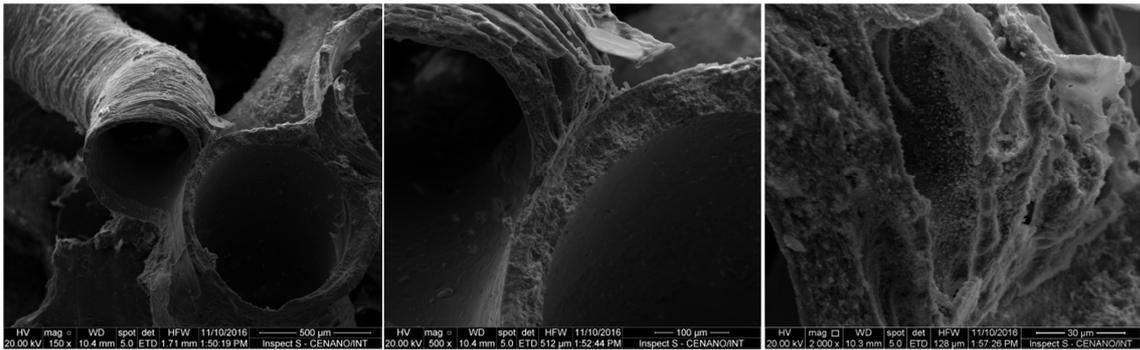


Figura 66 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

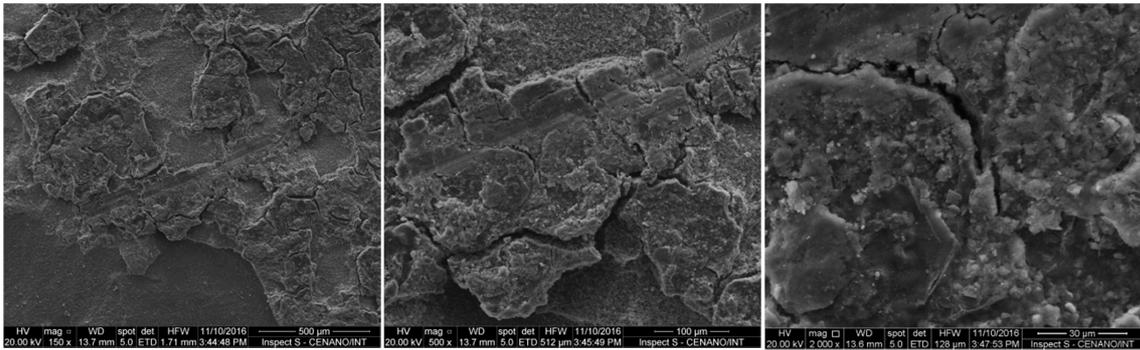


Figura 67 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

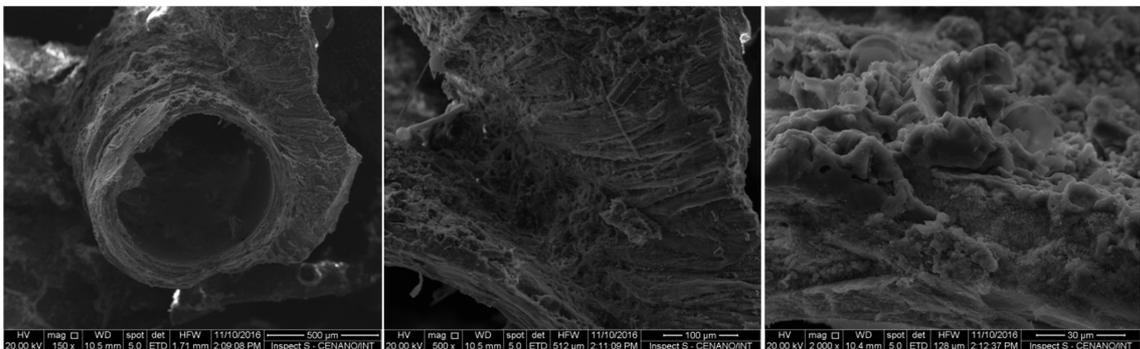


Figura 68 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

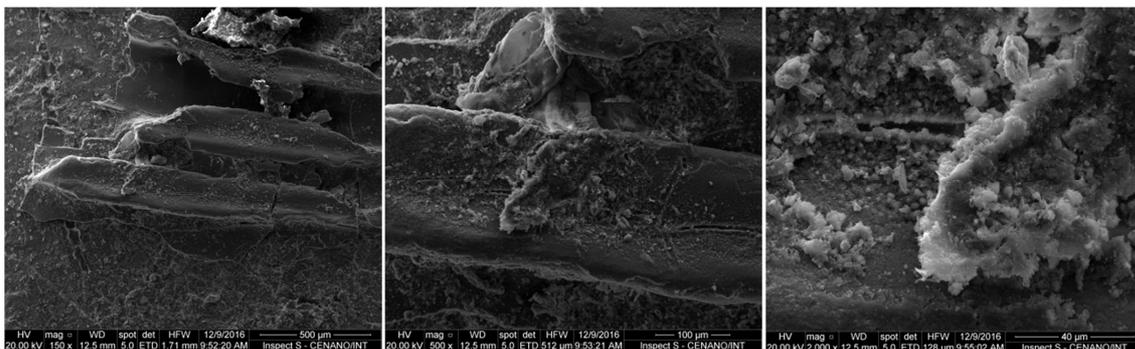


Figura 69 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

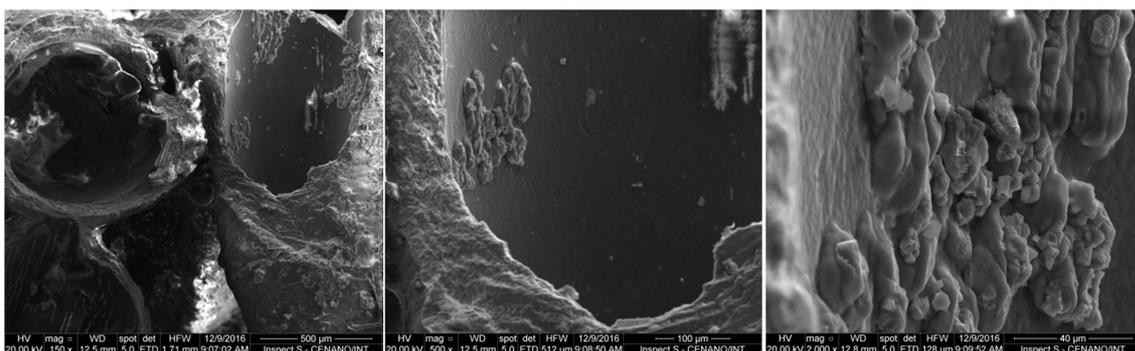


Figura 70 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

4.2.2 MEV - Sistema galvânico com anodos de Zn

Os resultados para as análises dos CP submetidos à proteção catódica com anodos de zinco foram bastante similares aos encontrados quando anodos de alumínio foram utilizados. Este fato fica evidente através da análise dos resultados da Tabela 9, onde as mesmas estruturas cristalinas foram encontradas nos dois sistemas quando se comparam os mesmos tempos de exposição.

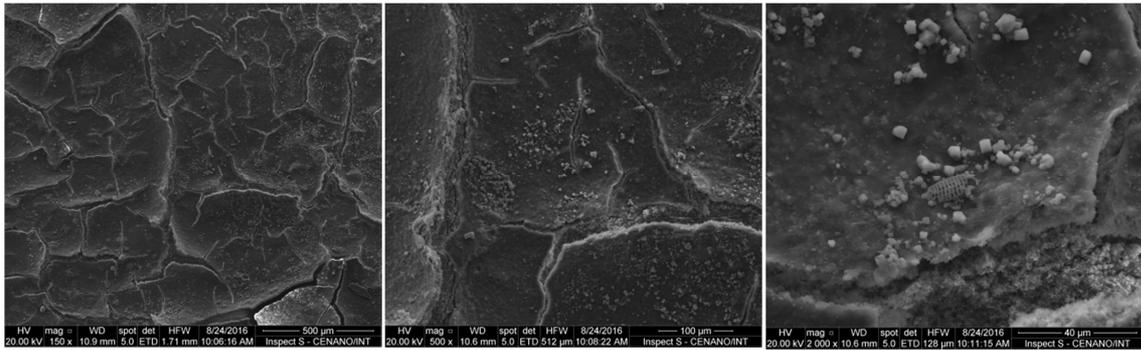


Figura 71 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

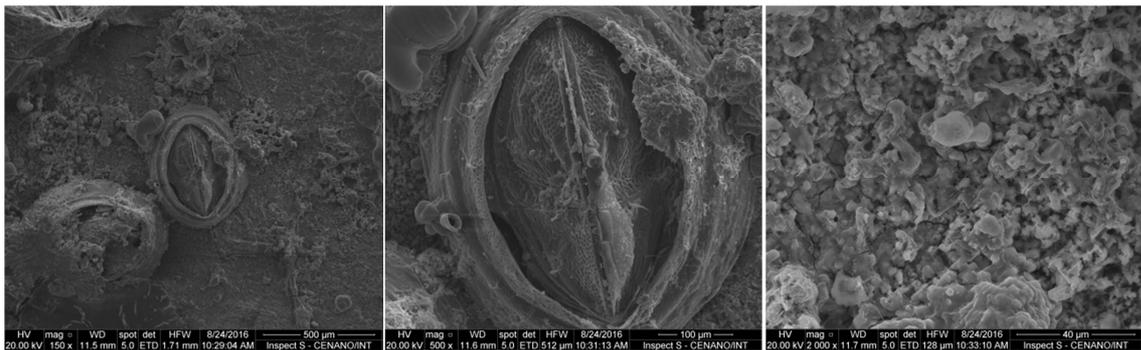


Figura 72 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

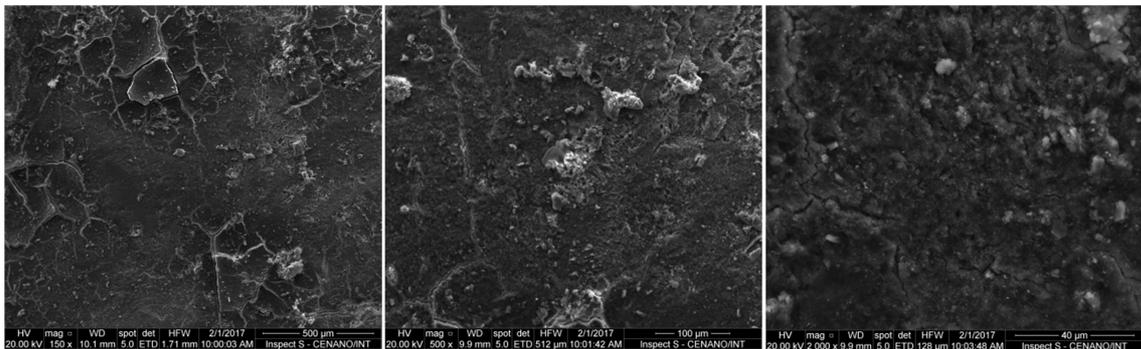


Figura 73 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

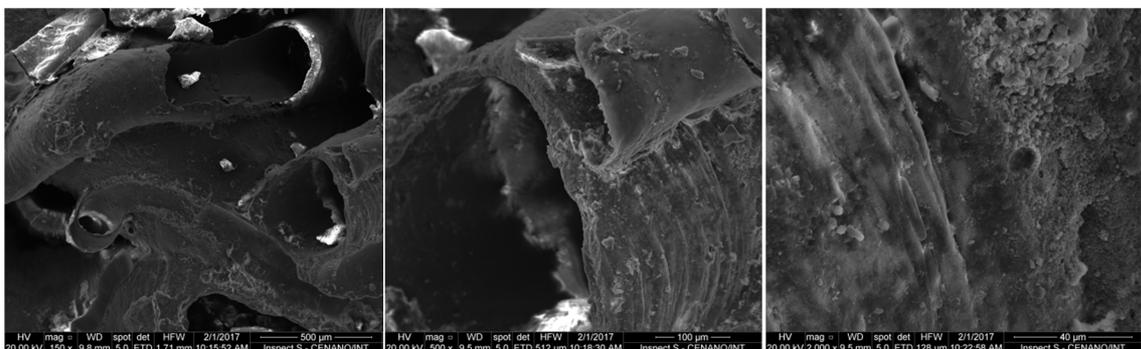


Figura 74 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

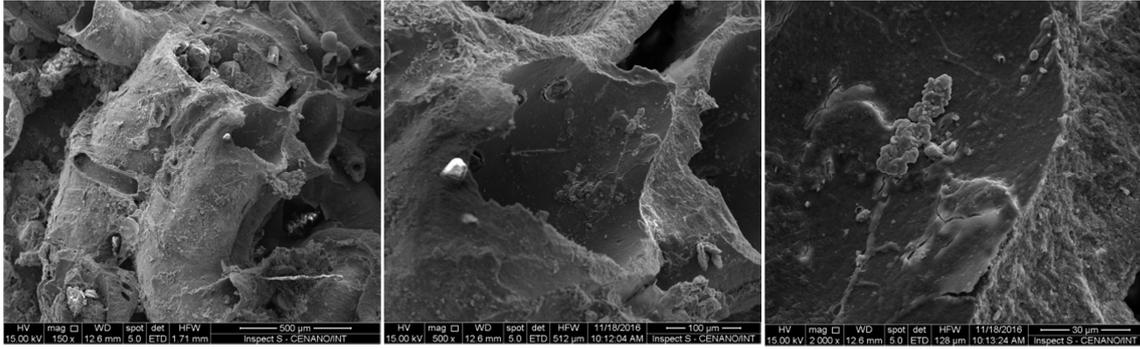


Figura 75 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

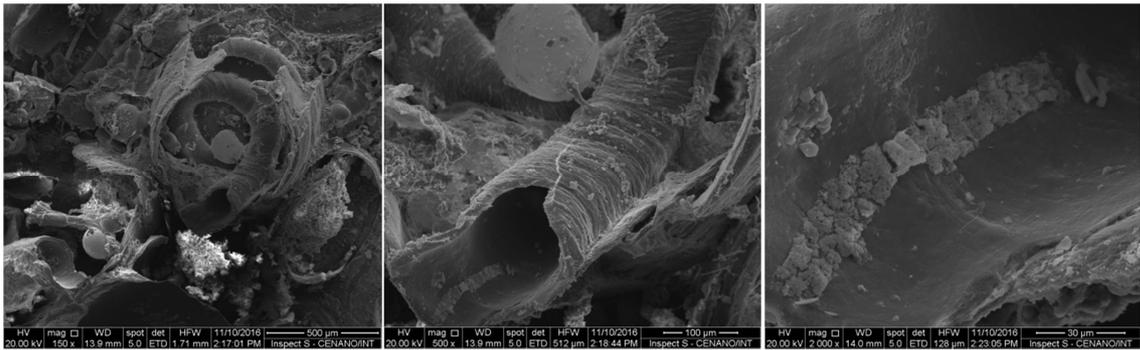


Figura 76 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

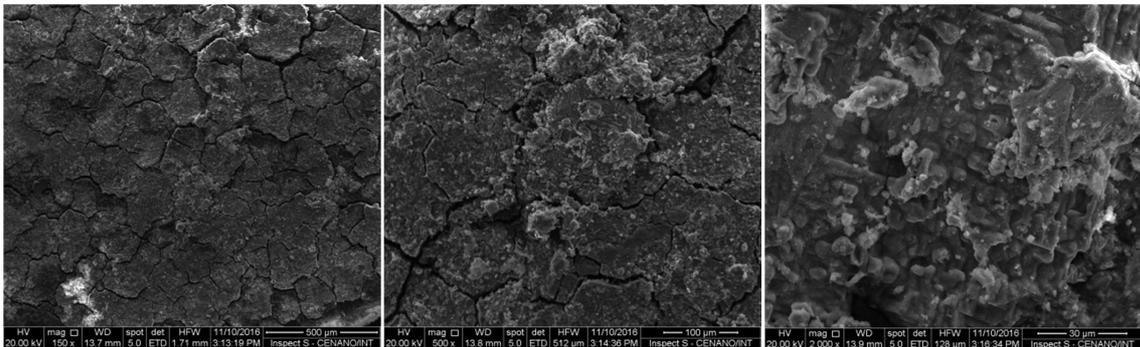


Figura 77 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

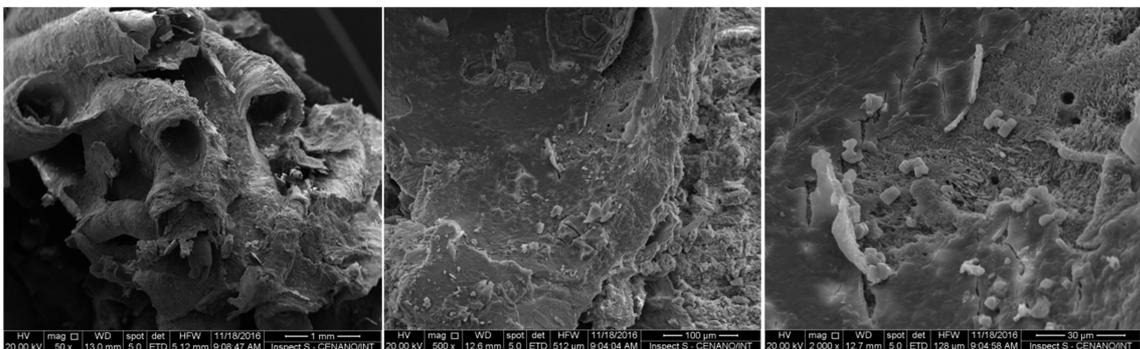


Figura 78 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

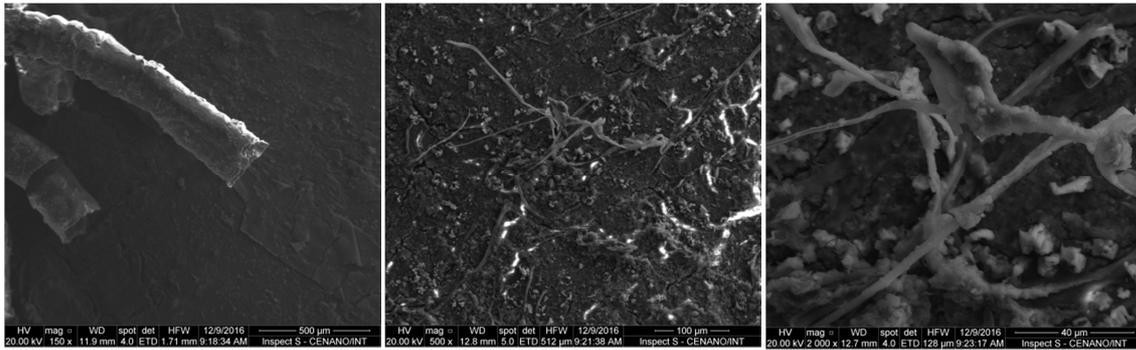


Figura 79 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

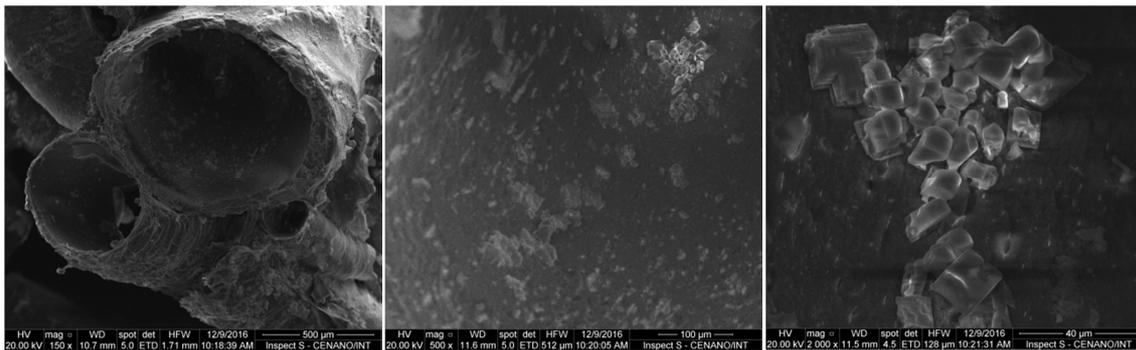


Figura 80 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

4.2.3 MEV - Sistema de proteção catódica por corrente impressa

Os depósitos calcários formados sob o potencial aplicado através da corrente impressa se diferenciam dos demais depósitos, tanto na sua composição quanto na sua morfologia. As imagens de MEV confirmam esta afirmação, pois podem ser observadas estruturas com menores espessuras e quebradiças. Na Figura 88 é possível identificar os depósitos de brucita nas regiões carregadas da imagem. Por se tratar de um semicondutor, a brucita “carrega” nas imagens de MEV, aparecendo mais clara do que os depósitos de carbonato de cálcio.

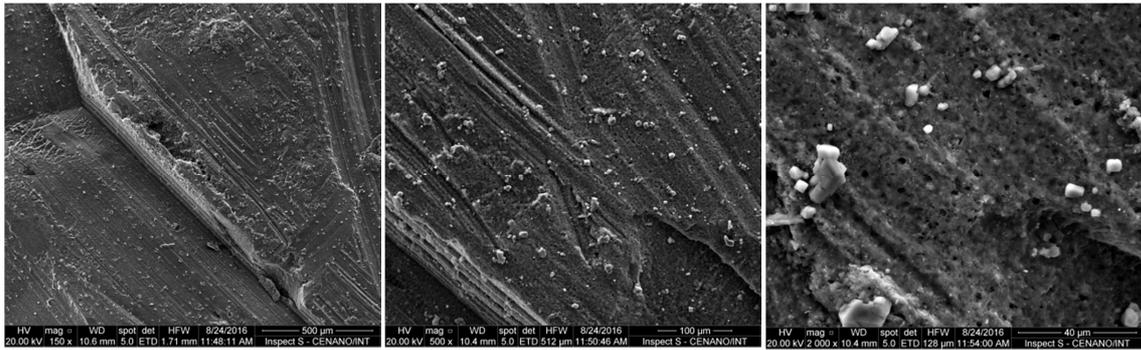


Figura 81 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

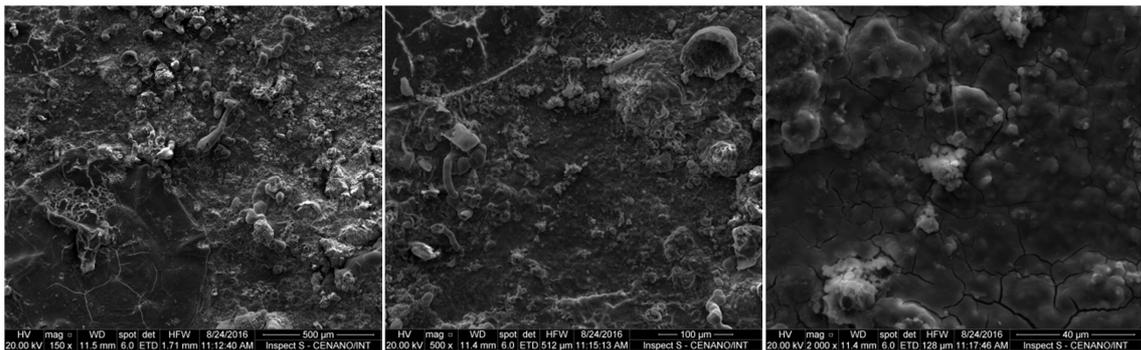


Figura 82 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

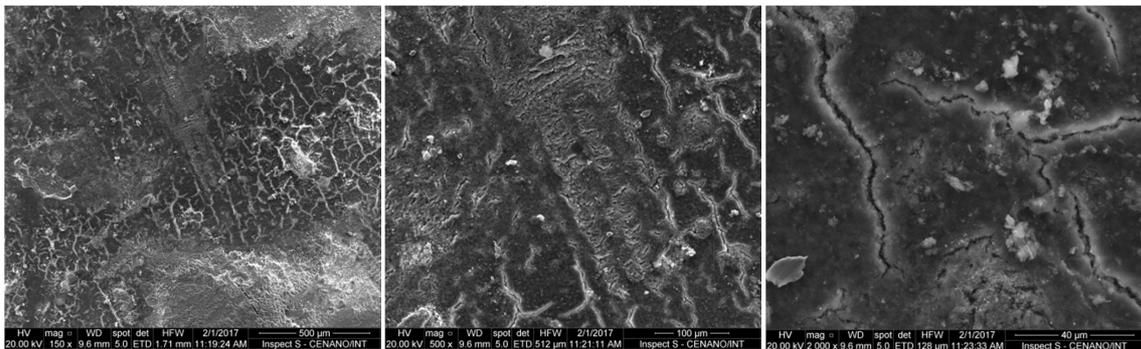


Figura 83 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

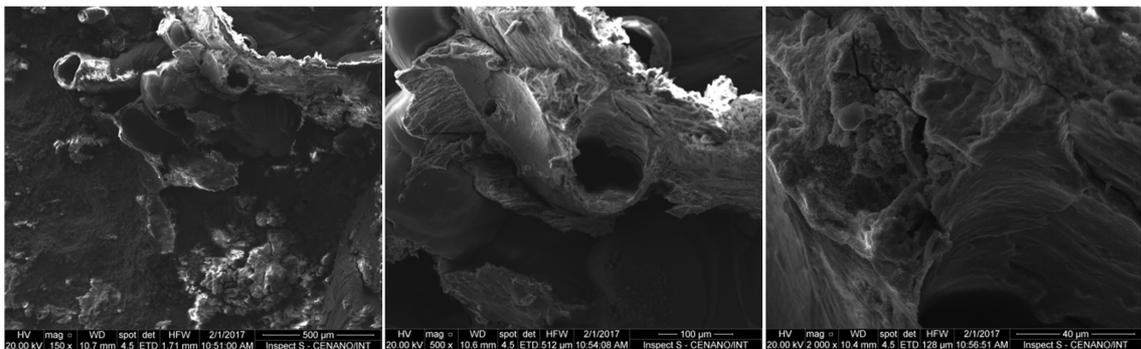


Figura 84 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

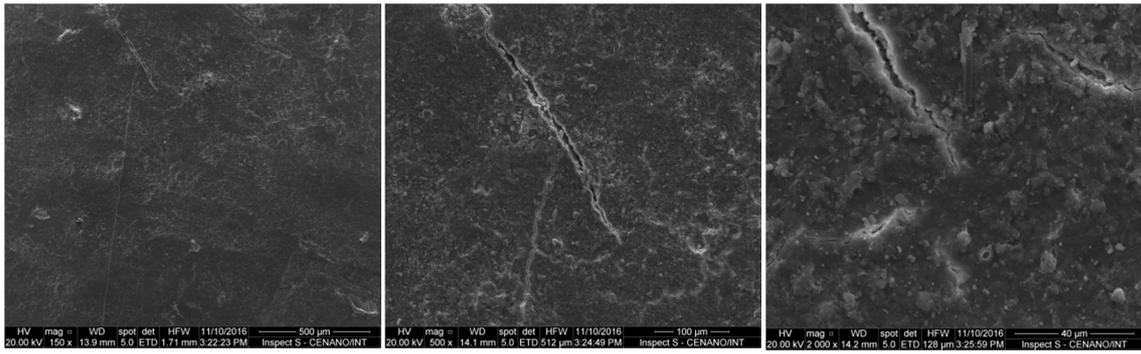


Figura 85 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

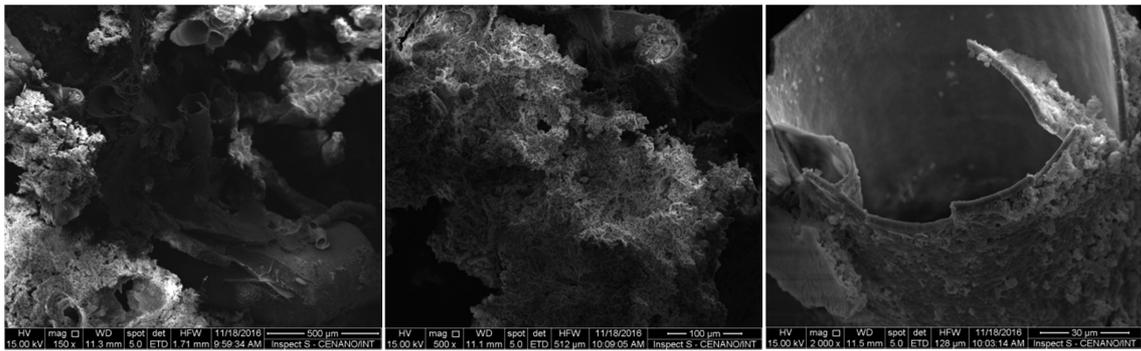


Figura 86 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

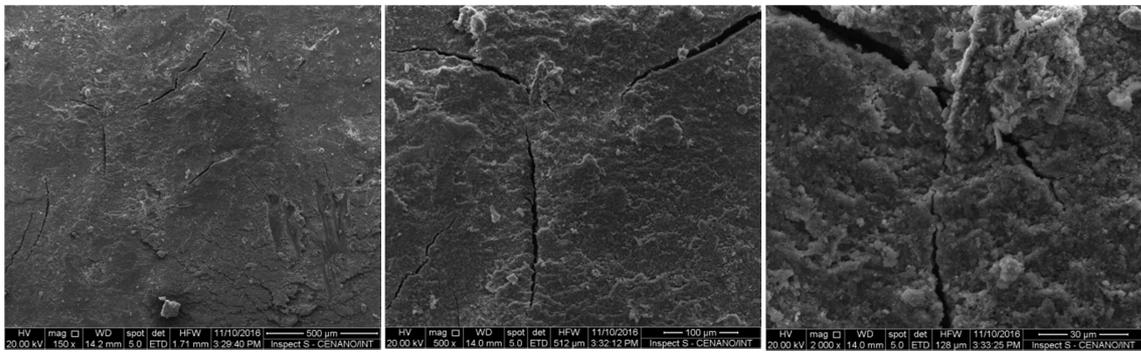


Figura 87 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

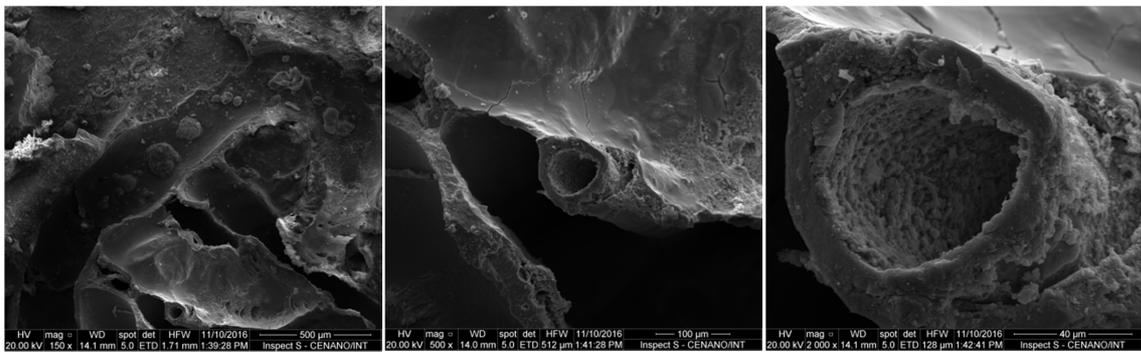


Figura 88 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

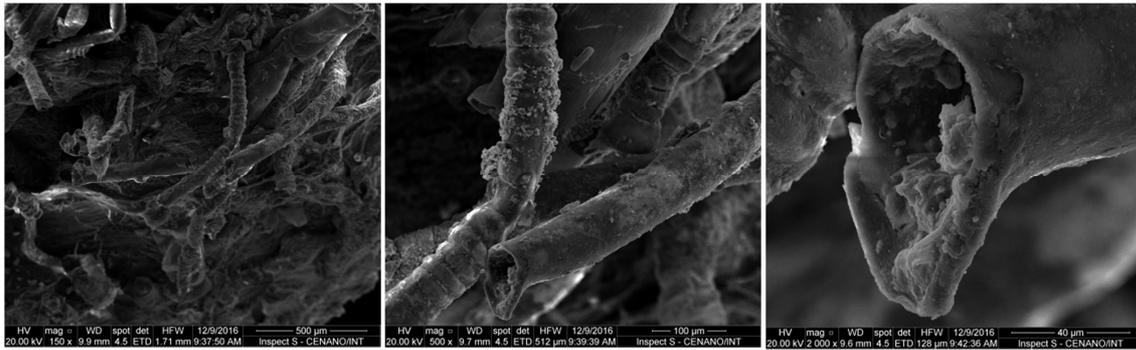


Figura 89 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

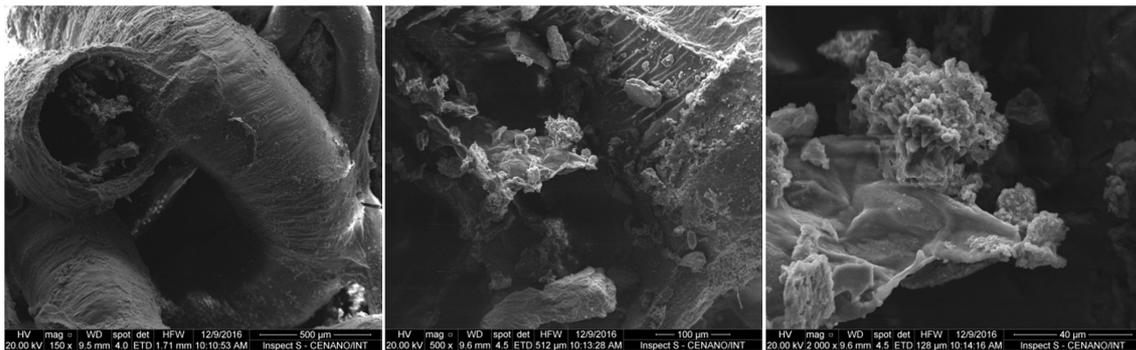


Figura 90 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e com proteção catódica por corrente impressa em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

4.2.4 MEV - Sistema sem proteção catódica

Através da análise das imagens da MEV para o conjunto de CP sem proteção catódica é possível observar a questão da instabilidade do depósito, muitas vezes não cobrindo uniformemente o CP. Devido à fragilidade dos depósitos formados, pode-se notar que na maioria das imagens os depósitos são quebradiços e cobertos por óxidos.

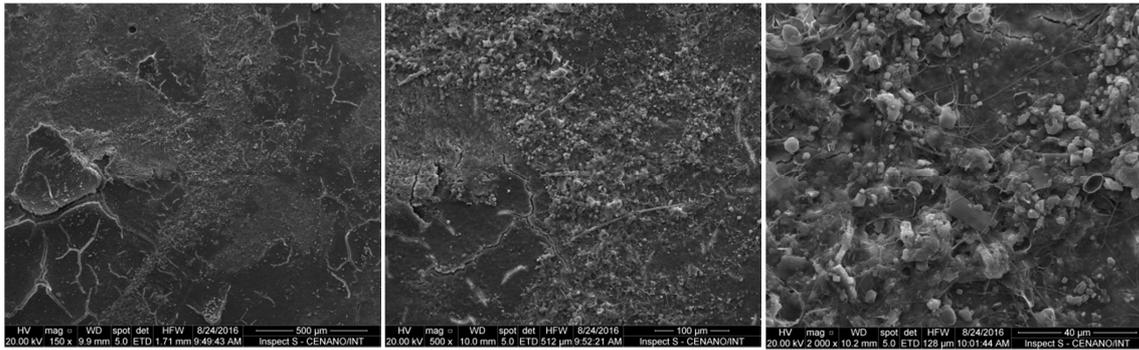


Figura 91 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e sem proteção catódica em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

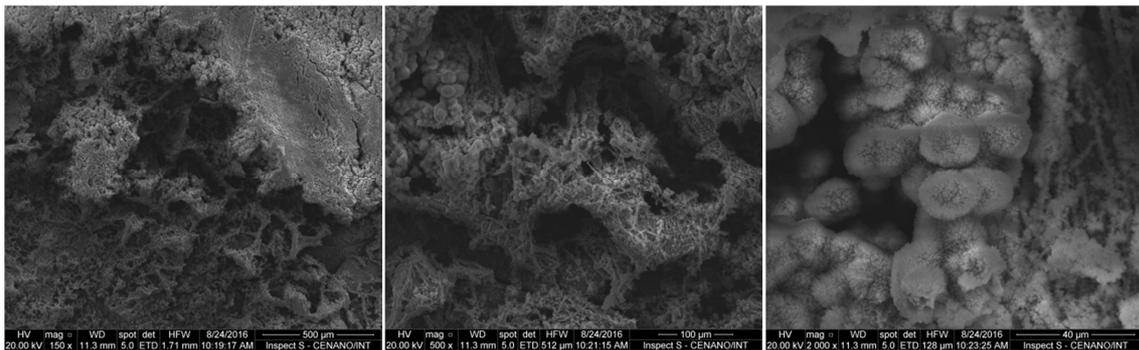


Figura 92 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e sem proteção catódica em 30 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

A imagem de 2000x de aumento da Figura 92 mostra a morfologia característica da Vaterita, conforme imagem da literatura, conforme ilustrado na Figura 22. Por se tratar de um polimorfo altamente instável do carbonato de cálcio, a Vaterita não foi identificada em outras análises, mesmo quando submetidas às mesmas condições de tratamento de superfície e proteção catódica.

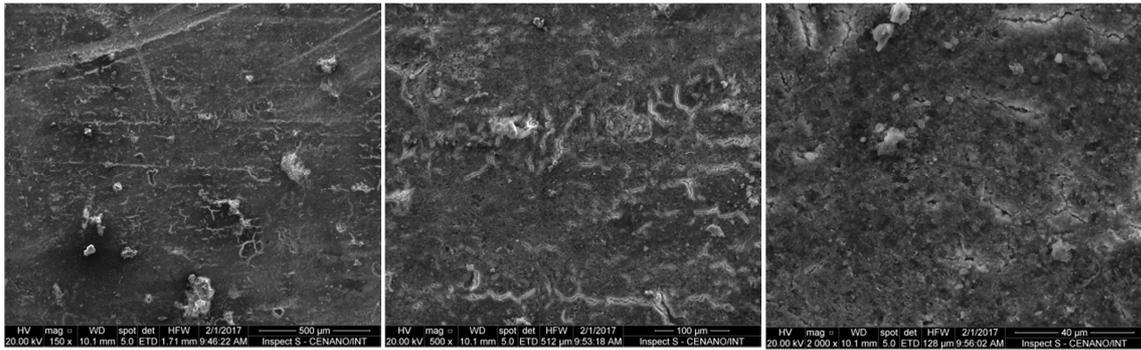


Figura 93 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e sem proteção catódica em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

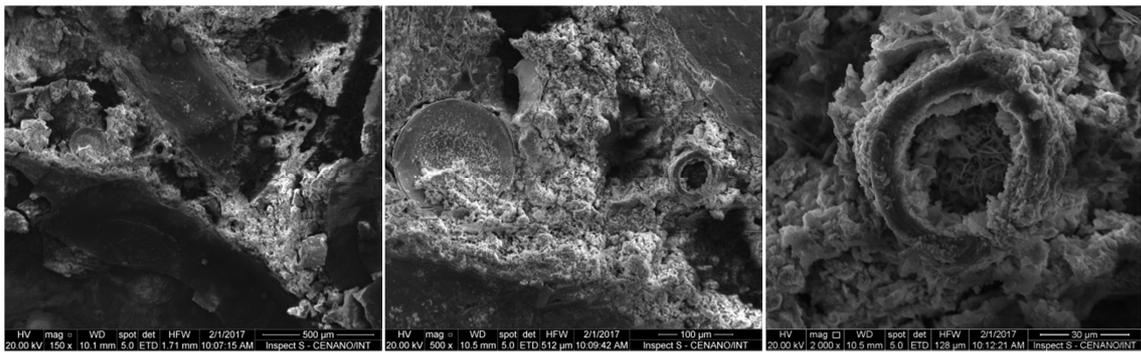


Figura 94 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e sem proteção catódica em 60 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

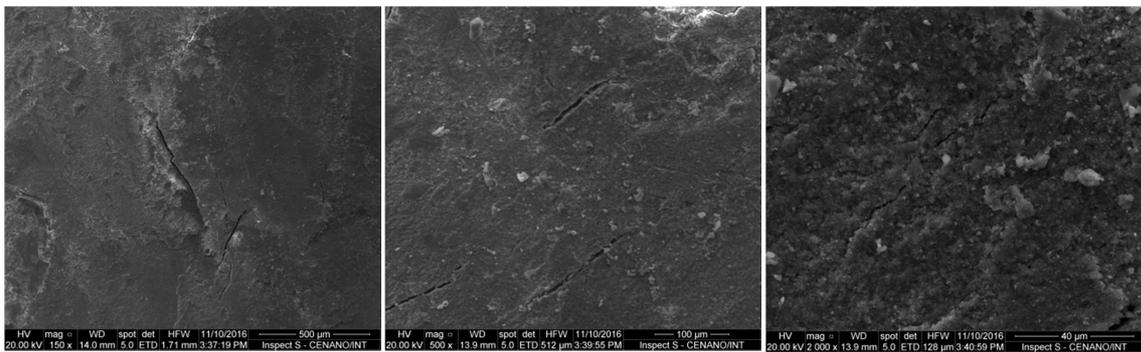


Figura 95 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e sem proteção catódica em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

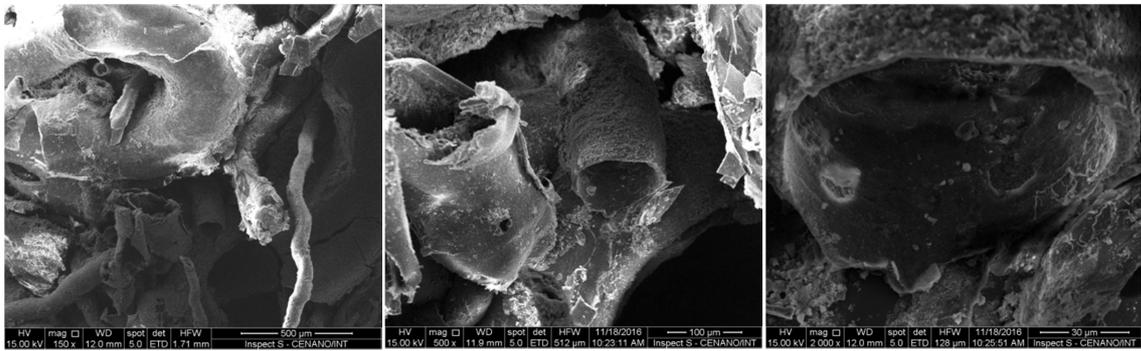


Figura 96 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e sem proteção catódica em 90 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

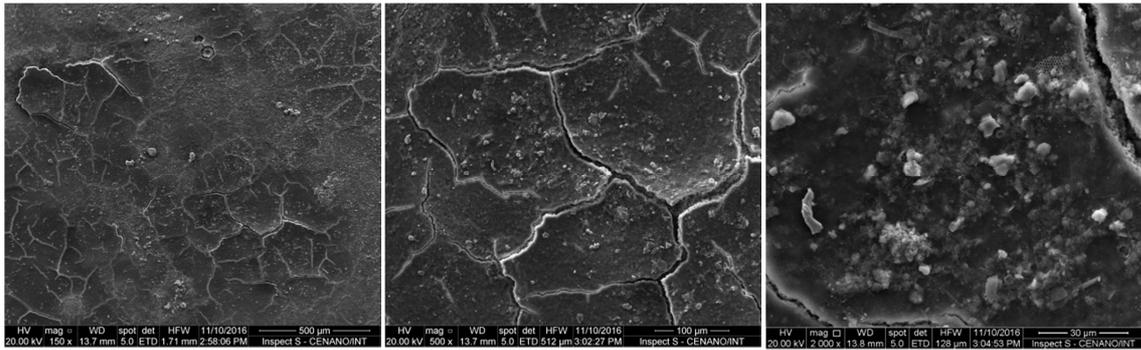


Figura 97 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e sem proteção catódica em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

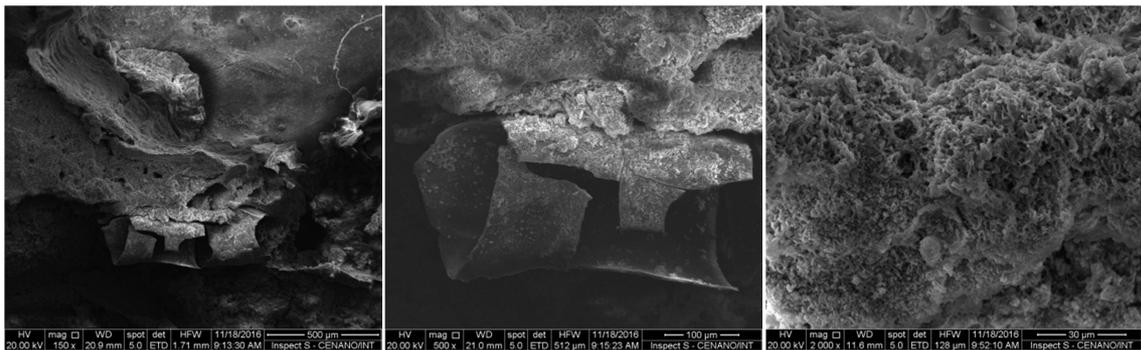


Figura 98 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e sem proteção catódica em 120 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

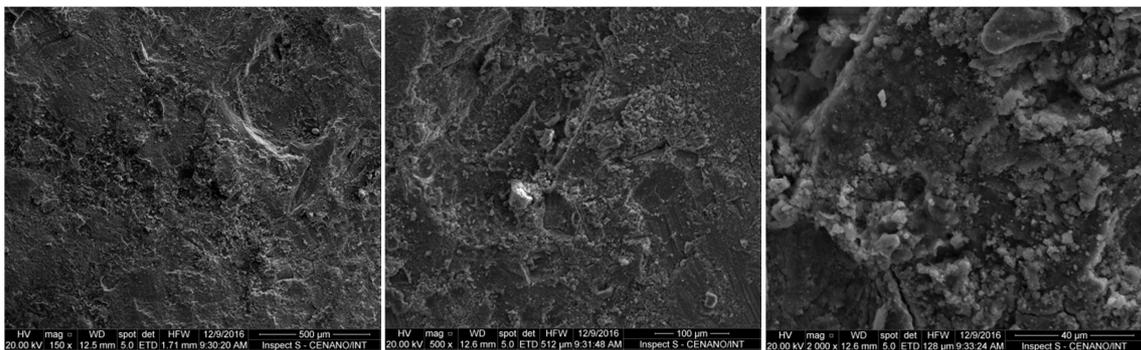


Figura 99 – Imagens de MEV dos corpos de prova revestidos e sem proteção catódica em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

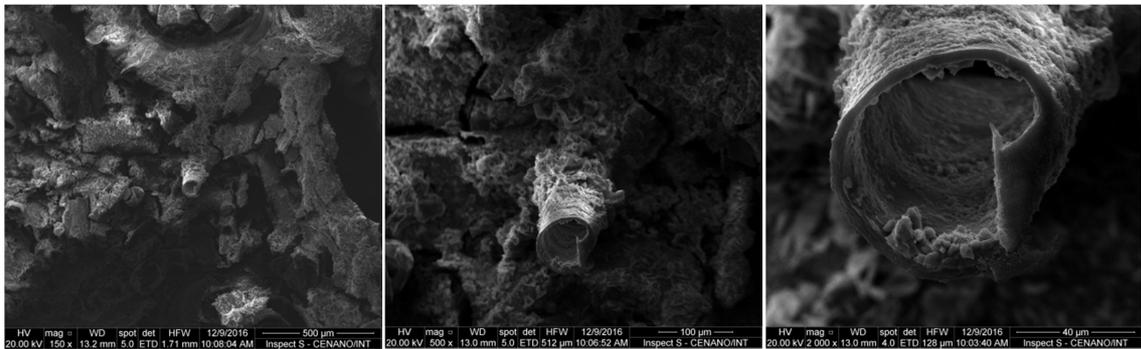


Figura 100 – Imagens de MEV dos corpos de prova não revestidos e sem proteção catódica em 150 dias de exposição (150, 500 e 2000 x).

4.3 Análises por EDS

Buscou-se obter através das análises por Espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X (EDS) uma avaliação quantitativa dos depósitos calcários, uma vez que as análises por DRX são apenas qualitativas. Desta maneira, é possível estimar a composição química dos depósitos. Ressalta-se aqui que se trata apenas de uma estimativa, uma vez que para as análises de MEV e EDS uma amostra foi retirada do corpo de prova. De acordo com as áreas superficiais de cada corpo de prova e da amostra respectiva, pode-se dizer que o corpo de prova analisado no MEV e no EDS representa 2% do corpo de prova como um todo.

Entretanto, admitindo-se que as condições físicas e químicas permaneceram homogêneas ao longo de toda a superfície do corpo de prova, pode-se assumir que a camada calcária formou-se homogeneamente e, portanto, a amostra analisada representa a condição estudada.

Os espectros resultantes das análises de EDS estão apresentados no APÊNDICE B. Além dos espectros, as análises por EDS fornecem um importante parâmetro para avaliação dos depósitos calcários que é a composição química através das porcentagens mássicas. As Tabelas 10 a 13 apresentam um resumo dos resultados encontrados nas diferentes configurações.

Tabela 10 – Composição mássica superficial das amostras submetidas ao sistema de proteção catódica galvânico com anodos de alumínio.

Elemento	Composição mássica (%)									
	Anodo: Al (CP Rev)					Anodo: Al (CP NR)				
	30	60	90	120	150	30	60	90	120	150
C	27,79	6,95	17,63	19,23	20,79	6,58	19,69	3,88	5,43	4,2
O	3,89	N.O.	10,36	9,29	9,69	7,14	4,62	8,33	3,59	0,97
Mg	1,65	N.O.	1,77	1,31	1,52	2,43	1,91	2,44	0,68	0,17
Au	9,73	15,48	6,87	11,78	11,51	11,41	9,51	20,4	22,77	16,77
S	7,14	3,97	4,39	N.O.	2,79	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	0,51
Na	N.O.	N.O.	4,63	N.O.	N.O.	2,19	N.O.	1,37	10,96	0,24
Cl	5,83	3,02	7,02	3,79	4,16	N.O.	20,87	2,08	22,5	1,78
K	0,51	N.O.	2,14	0,52	1,2	0,47	1,19	N.O.	0,76	N.O.
Ca	0,69	0,42	1,11	1,27	14,24	1,65	6,23	61,5	32,77	8,64
Fe	0,89	0,46	1,79	5,93	3,23	61,75	1,38	N.O.	N.O.	N.O.
Zn	22,46	49,21	4,5	11,71	9,44	N.O.	17,31	N.O.	N.O.	66,71
Al	1,11	N.O.	3,21	7,76	4,85	0,97	1,74	N.O.	N.O.	N.O.
Si	6,43	N.O.	20,02	15,97	9,08	1,36	4,25	N.O.	N.O.	N.O.

* N.O. – Não observado.

Tabela 11 – Composição mássica superficial das amostras submetidas ao sistema de proteção catódica galvânico com anodos de zinco.

Elemento	Composição mássica (%)									
	Anodo: Zn (CP rev)					Anodo: Zn (CP NR)				
	30	60	90	120	150	30	60	90	120	150
C	26,6	9,04	8,4	23,86	21,68	8,05	N.O.	10,8	5,85	13,81
O	5,64	N.O.	10,13	12,11	4,62	10,03	11,22	18,4	7,07	5,24
Mg	2,08	3,16	3,33	2,3	2,13	1,66	3,67	0,37	4,52	1,7
Au	9,89	13,27	15,68	8,35	9,89	13,52	9,11	6,96	34,39	6,6
S	N.O.	2,32	N.O.	N.O.	5,01	N.O.	3,84	N.O.	N.O.	2,83
Na	N.O.	2,25	N.O.	14,38	N.O.	N.O.	7,54	N.O.	1,66	15,07
Cl	18,41	3,49	7,38	15,89	15,67	2,38	9,99	3,31	2,16	31,19
K	0,93	0,83	N.O.	1,49	1,31	N.O.	2,64	N.O.	N.O.	1,03
Ca	0,86	59,6	36,66	1,87	1,51	61,79	24,95	51,7	42,23	21
Fe	1,03	2,16	18,42	1,37	1,16	2,58	11,24	7,16	N.O.	N.O.
Zn	19,6	N.O.	N.O.	3,53	16,64	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
Al	1,87	N.O.	N.O.	3,29	2,91	N.O.	5,41	N.O.	N.O.	N.O.
Si	5,16	2,23	N.O.	6,12	6,03	N.O.	8,74	N.O.	N.O.	1,51

* N.O. – Não observado.

Tabela 12 – Composição mássica superficial das amostras submetidas ao sistema de proteção catódica por corrente impressa.

Elemento	Composição mássica (%)									
	CI (CP rev)					CI (CP NR)				
	30	60	90	120	150	30	60	90	120	150
C	17,24	14,52	21,76	13,58	14,05	10,73	9,62	2,44	14,36	30,49
O	2,88	1,87	5,71	4,63	3,05	6,74	15,4	4,43	11	14,19
Mg	0,69	0,4	0,77	0,57	1,73	10,94	7,3	11,3	3,71	3,05
Au	7,41	12,01	N.O.	N.O.	24,05	5,3	9,65	69,7	13,3	8,5
S	6,64	7,03	2,3	5,8	6,48	N.O.	0,71	N.O.	N.O.	8,97
Na	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	9,93	25,66	N.O.	4,68	6,67
Cl	2,1	2,6	3,75	3,55	14,1	0,39	13	1,48	2,53	7,14
K	N.O.	N.O.	0,62	0,17	4,08	N.O.	0,74	N.O.	0,69	1,48
Ca	N.O.	0,96	0,87	0,4	4,87	10,12	13,83	10,5	4,91	18,48
Fe	N.O.	1,15	0,96	1,05	10,96	43,81	4,1	N.O.	34,55	N.O.
Zn	28,5	42,97	39,37	42,21	3,59	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
Al	0,67	N.O.	2,68	0,67	3,23	0,94	N.O.	N.O.	2,95	0,42
Si	2,51	3,86	7,78	2,63	4,81	N.O.	N.O.	0,11	5,7	0,6

* N.O. – Não observado.

Tabela 13 – Composição mássica superficial das amostras sem sistema de proteção catódica.

Elemento	Composição mássica (%)									
	Sem PC (CP rev)					Sem PC (CP NR)				
	30	60	90	120	150	30	60	90	120	150
C	7,54	16,62	11,51	23,3	11,51	5,51	13,77	4,28	9,95	6,6
O	9,57	N.O.	3,70	9,09	2,92	8,52	N.O.	6,56	7,48	9,96
Mg	N.O.	0,5	0,73	1,33	0,79	3,19	3,18	5,46	2,18	6,37
Au	11,87	7,54	5,57	8,03	6,44	4,03	7,92	10,14	9,55	8,41
S	N.O.	8,22	4,87	N.O.	3,72	N.O.	2,23	3	N.O.	1,96
Na	10,69	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	1,85	7,26	2,07	2,77	N.O.
Cl	20,53	3,34	6,51	6,72	10,17	10	12,06	6,36	11,7	0,94
K	0,62	N.O.	N.O.	1,87	0,53	N.O.	1,18	1,76	0,76	N.O.
Ca	0,20	0,59	0,65	1,28	2,37	1,5	27,4	58,31	0,43	53,54
Fe	N.O.	0,94	0,87	2,59	1,09	64,95	23,23	N.O.	51,64	12,21
Zn	8,83	45,57	38,35	10,84	34,23	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
Al	0,98	N.O.	N.O.	5,27	0,68	0,43	N.O.	0,94	2,16	N.O.
Si	25,92	3,77	2,20	12,95	2,17	N.O.	1,78	1,13	1,39	N.O.

* N.O. – Não observado.

As altas concentrações de Fe encontradas são atribuídas ao próprio substrato metálico, e não à presença de Fe nos depósitos calcários, uma vez que foi verificada grande quantidade deste elemento mesmo nos corpos de prova onde havia proteção catódica durante todo o período do experimento. Esta constatação está em concordância com trabalhos realizados anteriormente, onde os mesmos resultados foram encontrados em análises de EDS (Kunjapur *et al*, 1987).

Os elementos Ca, Mg, C e O estão presentes nos depósitos calcários nas formas de CaCO_3 e Mg(OH)_2 . Já a detecção dos elementos Na, Cl e K deve-se a presença de resíduos da própria água do mar. O elemento Au é consequência do procedimento de metalização realizado, enquanto que a presença de Zn nas amostras com revestimento deve-se ao fato deste elemento ser um dos constituintes da tinta utilizada como acabamento.

A detecção dos elementos Al, Si e S está relacionada aos sedimentos marinhos. Assim como nos experimentos realizados em campo por Gil e colaboradores, a presença destes constituintes indica a interferência dos sedimentos e compostos orgânicos dissolvidos na formação dos depósitos calcários.

Destacaram-se as composições de cálcio e magnésio, pois são os elementos de maior interesse quando da avaliação das características dos depósitos calcários formados sobre a superfície do aço. Historicamente, as características protetoras dos depósitos calcários sempre foram relacionadas à razão Ca:Mg. Depósitos contendo traços ou até mesmo nada de magnésio são considerados mais protetores (Kunjapur *et al*, 1987).

A Tabela 14 apresenta as razões Ca:Mg, também conhecidas como índice de proteção dos depósitos calcários, para todas as configurações estudadas.

Tabela 14 – Razão Ca:Mg para as diferentes configurações de proteção catódica estudadas sob corpos de prova não revestidos.

Configuração	Tempo (dias)				
	30	60	90	120	150
Alumínio	0,68	3,26	25,20	48,19	50,82
Zinco	37,22	6,80	139,62	9,34	12,35
Corrente Impressa	0,92	1,89	0,92	1,32	6,06
Sem proteção	0,47	8,62	0,32	0,20	8,41

Analisando os resultados apresentados na Tabela 14 é possível observar que os valores de razão Ca:Mg corroboram os dados da literatura, onde se estabelece que para condições de potencial eletroquímico mais negativos, inferiores a $-1.100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, ocorre a predominância de depósitos ricos em Mg, enquanto que em potenciais menos negativos há predominância de depósitos ricos em Ca. Este fato fica evidente ao se comparar as razões Ca:Mg observadas para os depósitos formados sob a proteção catódica por corrente impressa, onde os valores de potencial eletroquímico aplicados foram mais negativos, com os valores encontrados para os depósitos formados nos sistemas de proteção catódica galvânica, nos quais os potenciais eletroquímicos aplicados foram menos negativos. Nos depósitos formados nos CP sob PCCI verificam-se razões menores ou próximas à unidade, à exceção do corpo de prova com 150 dias de exposição, o qual resultou no valor máximo da razão Ca:Mg igual a 6. Por outro lado, para os depósitos formados nos CP sob PC galvânica, percebem-se valores de razão Ca:Mg muito superiores, alcançando valores de até 139.

A exceção para este comportamento é verificada no CP submetido à proteção catódica com anodo de Al e analisado após 30 dias de exposição. Para este CP a razão Ca:Mg observada foi de 0,68, aproximadamente. Pode-se atribuir este resultado ao fato

dos cristais de $Mg(OH)_2$ possuírem taxas de nucleação mais elevadas do que os cristais de $CaCO_3$. Entretanto, como o comportamento observado posteriormente no crescimento dos cristais é oposto, ou seja, a taxa de crescimento dos cristais de $Mg(OH)_2$ é muito menor do que a taxa de crescimentos dos cristais de $CaCO_3$, há uma tendência da razão Ca:Mg ser menor no início da formação dos depósitos calcários e aumentar gradativamente com o tempo de deposição (Kunjapur *et al*, 1987). É exatamente o que se observa no caso da configuração aplicando proteção catódica galvânica com anodo de Al em corpos de prova sem revestimento.

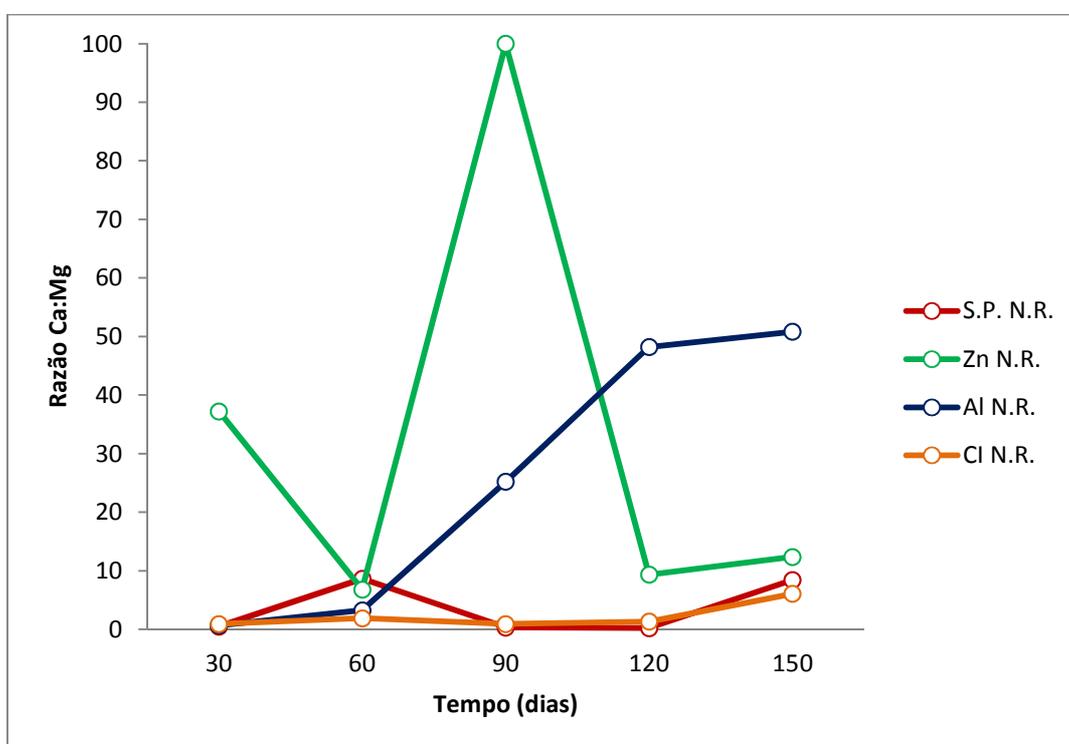


Figura 101 – Avaliação da composição dos depósitos calcários resultantes das diferentes condições aplicadas.

No gráfico da Figura 101 fica evidente a diferença entre os sistemas de proteção catódica, onde os depósitos formados sob condições de menor potencial eletroquímico (CI) apresentam as menores razões de Ca:Mg, enquanto que nos sistemas de proteção catódica galvânicos observa-se valores mais elevados desta razão.

Ao comparar os resultados encontrados neste trabalho com os apresentados por Humble, pode-se notar que a mesma tendência foi observada nos dois casos: quanto

maior a densidade de corrente aplicada e conseqüentemente menor o potencial eletroquímico, menor a razão Ca:Mg nos depósitos formados.

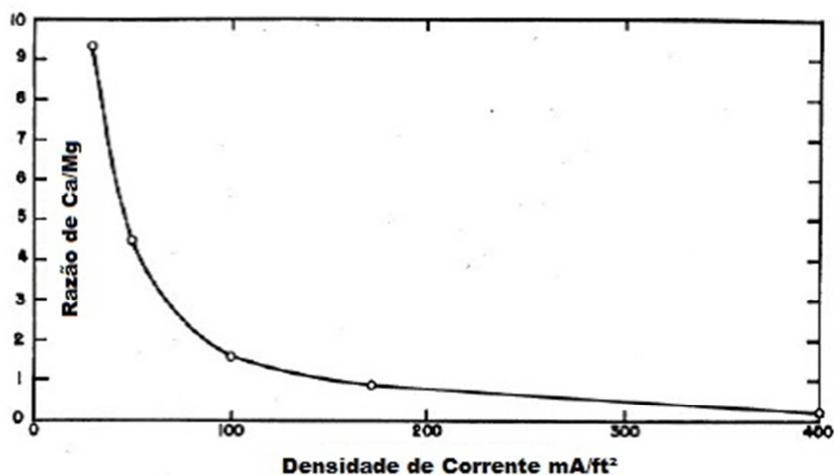


Figura 102 – Variação da razão Ca:Mg dos depósitos calcários em relação à densidade de corrente aplicada (Fonte: Humble, 1948).

4.4 Imagens por Microscopia Óptica

As imagens obtidas pela microscopia óptica permitiram observar uma característica diferente dos depósitos calcários, que é a morfologia como estes se depositaram. Não foi encontrada na literatura nenhuma referência à formação de depósitos calcários na forma de “tubos”, como pode ser visto nas Figuras 103 a 108 a seguir.

A tendência dos depósitos assumirem a forma de “tubos” pode estar relacionada à cinética e à termodinâmica envolvida no processo de deposição. Estes assuntos não foram objeto de estudo no presente trabalho, portanto não é possível afirmar quais os parâmetros que levaram a esta específica morfologia de deposição.



(a)



(b)

Figura 103 – Depósitos calcários formados sobre o aço carbono *sem revestimento* e com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio: (a) 60 dias e (b) 150 dias.



(a)



(b)

Figura 104 – Depósitos calcários formados sobre o aço carbono *sem revestimento* e com proteção catódica galvânica com anodos de zinco: (a) 60 dias e (b) 150 dias.

Através da Figura 104 pode-se identificar a presença de micro-algas, conforme destacado na imagem abaixo.



Figura 105 – Destaque para a estrutura de uma micro-alga encontrada nos depósitos calcários formados sob a proteção catódica galvânica com anodos de Zn e tempo de exposição de 150 dias.

Quando se observa aspecto das formas, é possível associá-las a formações de carbonato de cálcio, através de seu brilho e cor característicos. Na Figura 106 pode-se observar uma morfologia bastante característica, que se assemelha à formação das pérolas, as quais são constituídas basicamente por carbonato de cálcio na forma de aragonita e calcita, conforme explicado no item 2.5.1. Esta observação confirma a predominância de carbonato de cálcio nos depósitos calcários em detrimento da formação de hidróxido de magnésio.

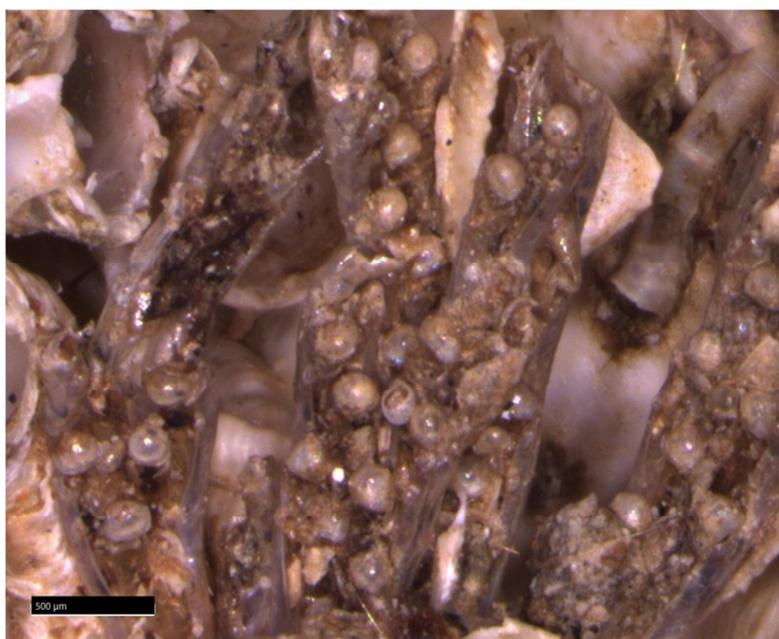


Figura 106 – Depósito calcário formado sobre a superfície sem revestimento do aço carbono sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco ($t=60$ dias, 112x).

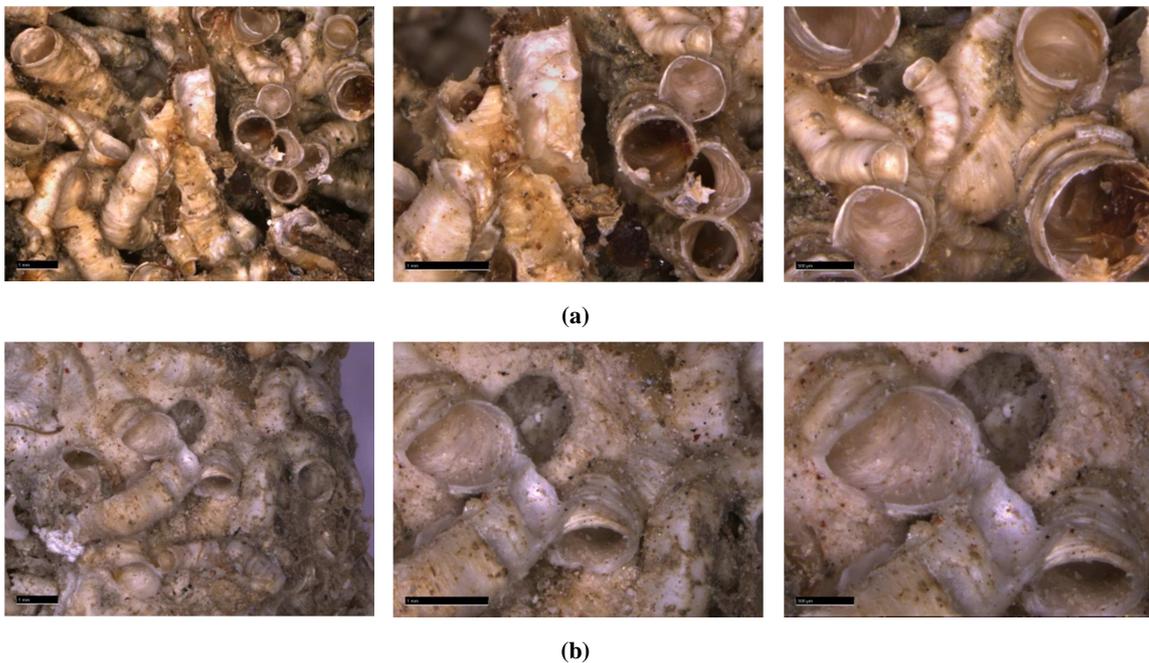
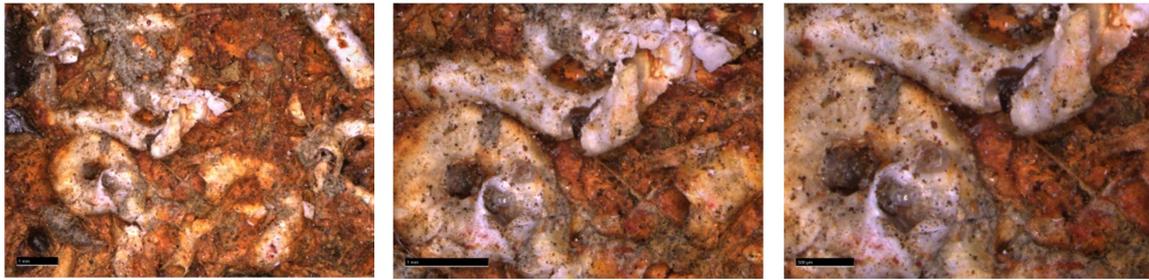
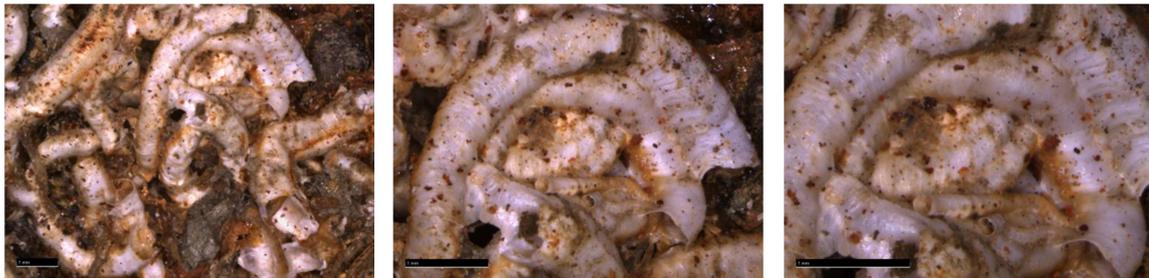


Figura 107 – Depósitos calcários formados sobre o aço carbono *sem revestimento* e com proteção catódica por *corrente impressa*: (a) 60 dias e (b) 150 dias.

Comparando-se as imagens dos corpos de prova submetidos à PCCI com 60 e com 150 dias de exposição, pode-se perceber uma grande diferença entre as características dos depósitos. Enquanto que os depósitos formados com 60 dias de exposição se assemelham aos demais depósitos formados nas demais condições, pode-se perceber que os depósitos formados com 150 dias de exposição apresentam morfologia distinta. Atribuiu-se esta alteração na morfologia à maior quantidade de brucita encontrada nos depósitos, reforçando os resultados do DRX e do EDS, que mostram a presença de brucita apenas após 90 dias de exposição à PCCI e um aumento gradativo da quantidade de Mg detectada nos depósitos quando comparados às demais condições, respectivamente.



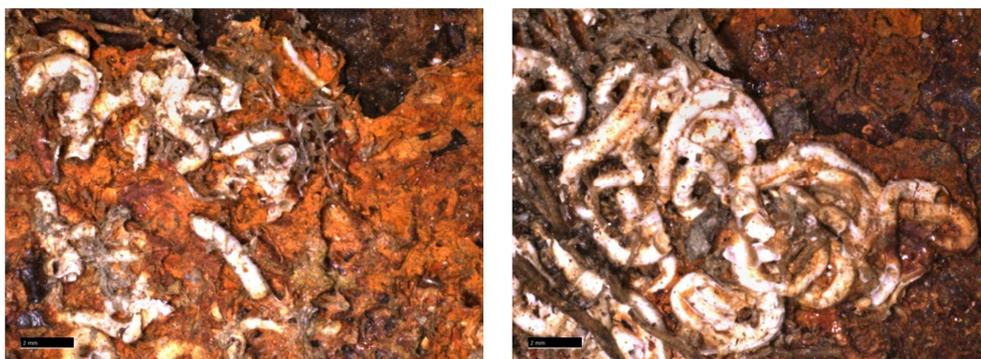
(a)



(b)

Figura 108 – Depósitos calcários formados sobre o aço carbono sem revestimento e sem proteção catódica: (a) 60 dias e (b) 150 dias.

As imagens de microscopia óptica também foram utilizadas para verificar a extensão dos depósitos, ou seja, qual a cobertura da superfície. Através das imagens apresentadas na Figura 109, pode-se notar que nos CP sem proteção catódica não há uniformidade da camada calcária, restando grande área superficial do substrato metálico sem proteção, resultando na corrosão do mesmo. Esse fato fica evidente através da grande quantidade de óxido de ferro que pode ser observada.



(a)

(b)

Figura 109 – Camadas calcárias formadas sobre o CP sem proteção catódica, intercaladas pela formação dos óxidos de ferro, produtos da corrosão. (a) 60 dias e (b) 150 dias.

4.5 Acompanhamento do potencial eletroquímico

As medidas de potencial eletroquímico (E) foram feitas em local, individualmente para cada corpo de prova. A tabela completa com todas as medidas está apresentada no APÊNDICE A.

Pode-se notar que os potenciais dos corpos de prova revestidos inicialmente apresentaram valores mais negativos quando comparados com os corpos de prova não revestidos submetidos ao mesmo sistema de proteção catódica. Isto está relacionado ao efeito catódico promovido pelo revestimento, o qual contém o elemento Zn na sua constituição. Entretanto, com o decorrer do experimento, e consequentemente, com a formação dos depósitos calcários sobre os corpos de prova não revestidos, pode-se perceber que houve uma maior polarização dos corpos de prova não revestidos. Ao se compararem os valores de potenciais eletroquímicos ao final dos 150 dias nota-se que os corpos de prova não revestidos apresentam, em todos os casos, valores mais negativos. Este comportamento também pode ser observado nos gráficos das Figuras 110 à 114.

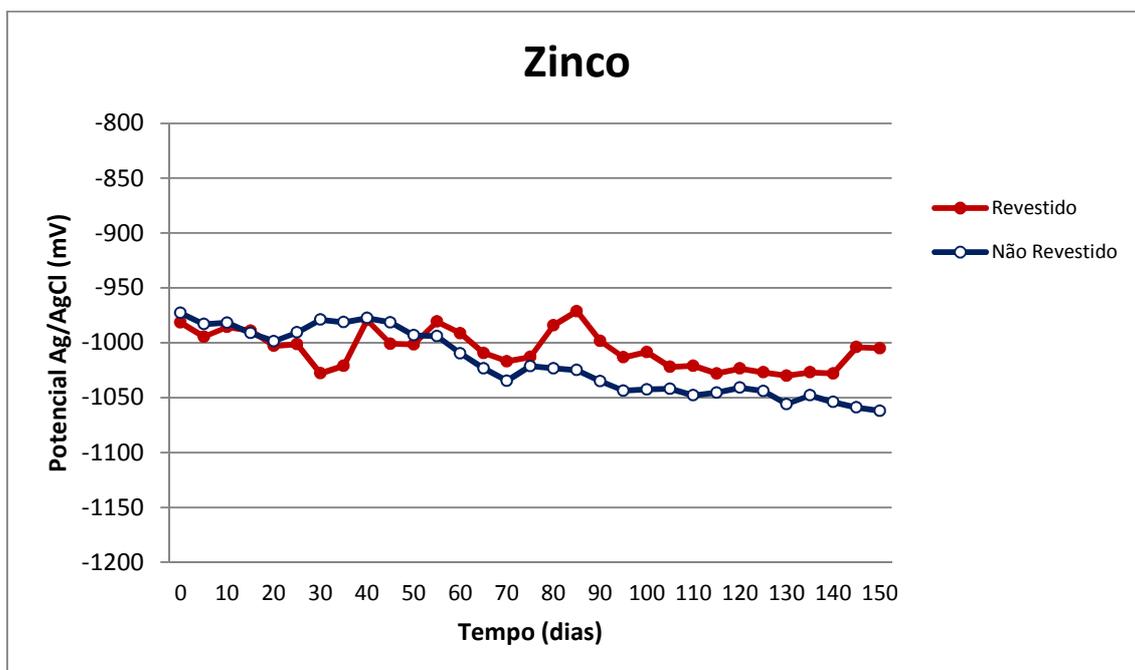


Figura 110 – Acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico dos corpos de prova submetidos à proteção catódica galvânica com anodos de Zn.

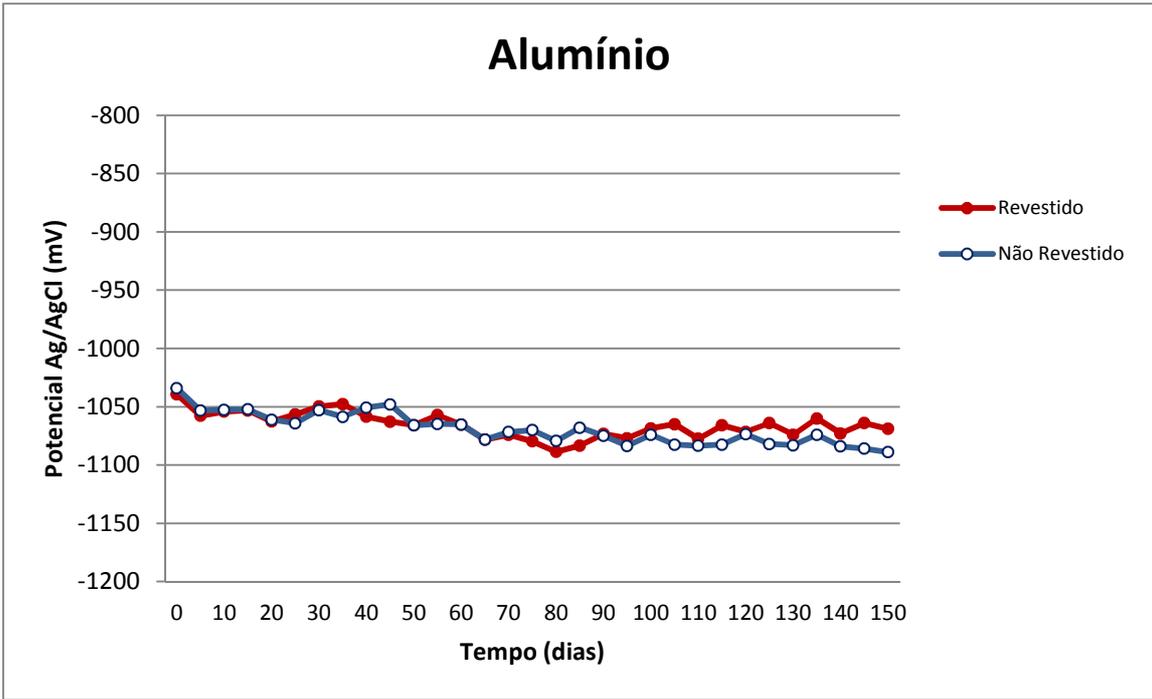


Figura 111 - Acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico dos corpos de prova submetidos à proteção catódica galvânica com anodos de Al.

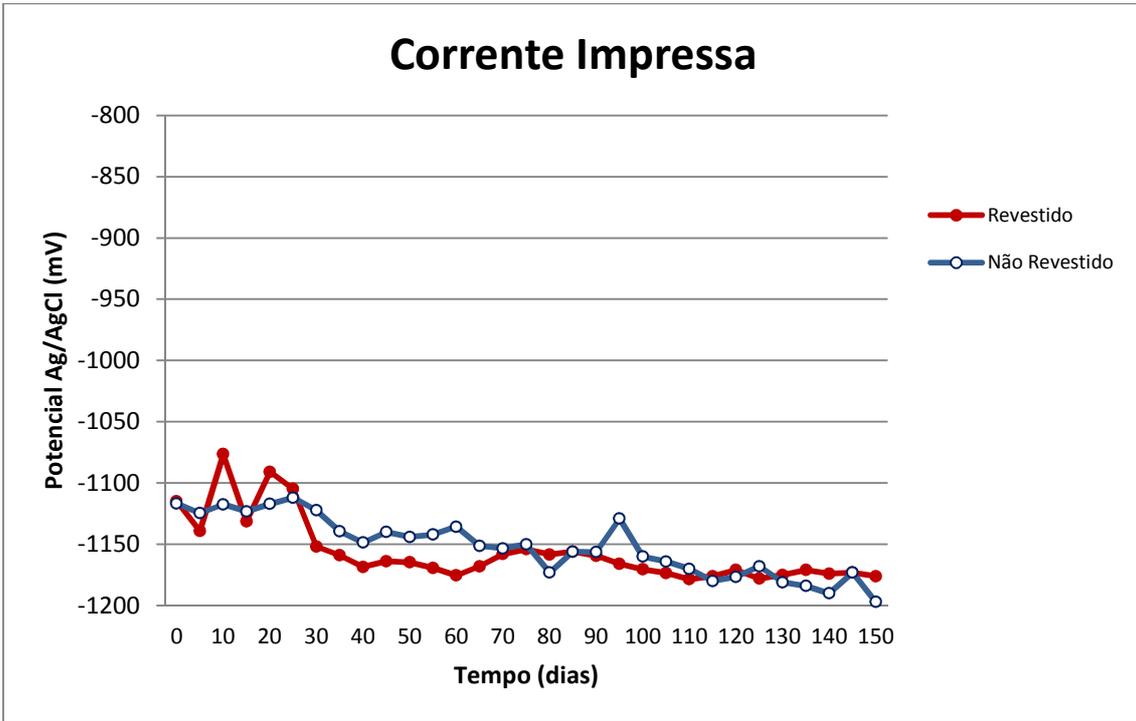


Figura 112 – Acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico dos corpos de prova submetidos à proteção catódica por corrente impressa.

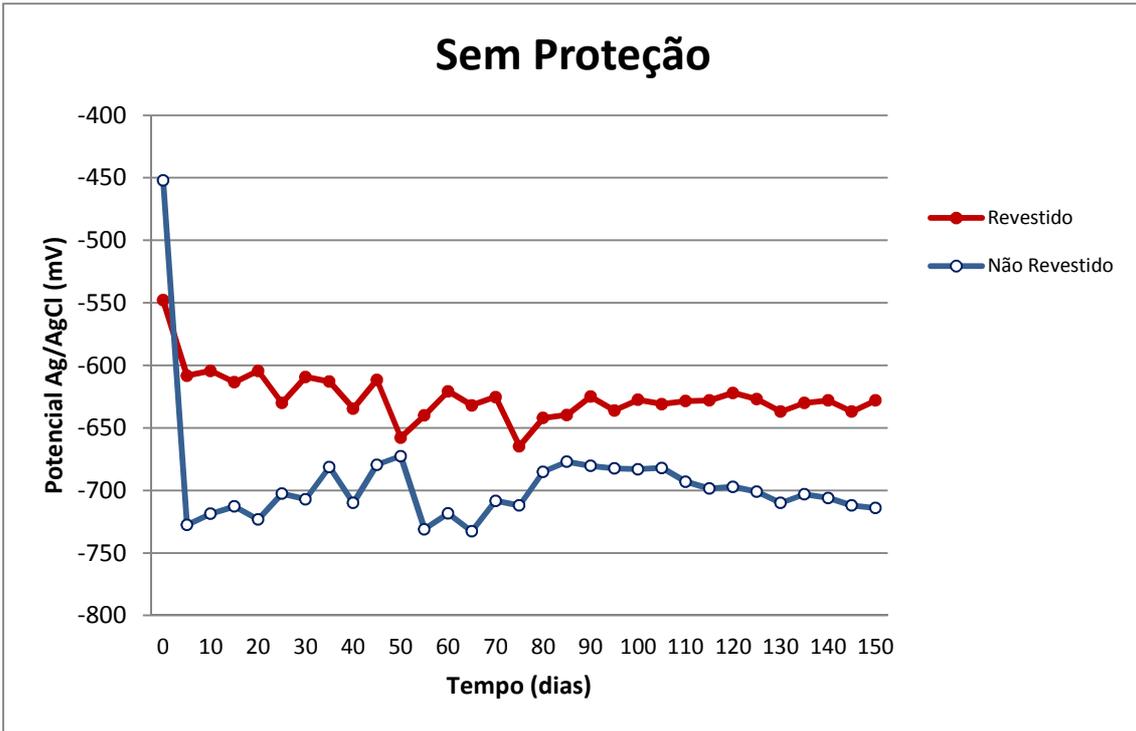


Figura 113 – Acompanhamento das medidas de potencial eletroquímico dos corpos de prova sem proteção catódica.

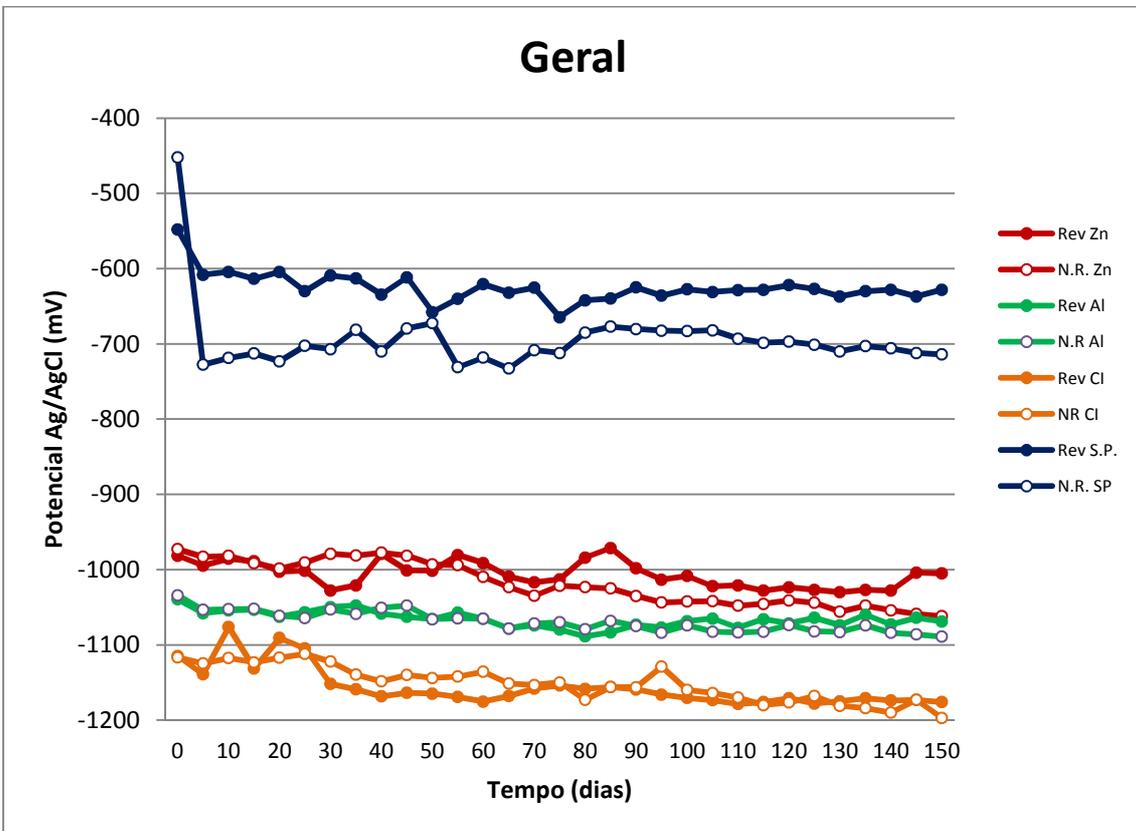


Figura 114 – Comparação entre os potenciais eletroquímicos nos quatro sistemas durante os 150 dias de experimento.

Analisando os resultados obtidos quanto à polarização dos corpos de prova, pode-se observar que nos corpos de prova onde realmente ocorreu a deposição de uma camada calcária houve uma redução nos valores de potencial.

Este fato fica mais evidente quando se analisam os resultados relativos aos corpos de prova sem proteção catódica. Apesar de os corpos de prova não ficarem protegidos contra corrosão de acordo com o critério de $-800\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, os corpos de prova revestidos mantiveram-se em um patamar entre -550mV e -650mV , aproximadamente, variando o potencial em no máximo 18%. Por outro lado, nos corpos de prova não revestidos, onde foi possível observar a deposição da camada calcária, mesmo que não aderente e instável conforme já mostrado anteriormente, pôde-se notar que valores de potencial eletroquímico mais negativos foram alcançados, por exemplo, -730mV , chegando a uma variação de potencial em relação ao valor inicial de aproximadamente 40%.

Esta variação tão elástica nos valores de potencial não foi observada nos corpos de prova sob proteção catódica, seja ela galvânica ou por corrente impressa. Este comportamento já era esperado, uma vez que o fornecimento de corrente elétrica por intermédio dos anodos não permite uma variação tão grande quanto no sistema sem proteção, no qual a polarização é decorrente da proteção promovida pelos depósitos calcários e pelo produto de oxidação.

Analisando o gráfico da Figura 113, nota-se que há alguns picos de potencial nos corpos de prova sem revestimento. Admite-se que este fato reflete os momentos de descolamento da camada calcária devido ao próprio movimento da água do mar, uma vez que as camadas calcárias formadas nos corpos de prova sem proteção não tinham aderência significativa. Quando a camada protetora se desfez, o potencial apresentou um pico, voltando a cair nos próximos dias, quando os depósitos foram novamente precipitados sobre a superfície metálica.

5. Conclusões

Neste trabalho foram realizados ensaios experimentais na Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, durante 150 dias, simulando situações de proteção catódica por corrente impressa, galvânica com anodos de ligas de zinco e de alumínio e corpos de prova sem qualquer tipo de proteção. A partir dos resultados encontrados podem-se estabelecer as seguintes conclusões:

- Análises de DRX identificaram a presença de calcita magnesiana em todos os corpos de prova analisados, em todos os intervalos de tempo, com exceção ao corpo de prova com 30 dias e submetido à proteção catódica com anodos de liga de alumínio. O uso de anodos de ligas de zinco ou de alumínio, embora promovam valores um pouco diferenciados em termos de potencial eletroquímico, não resultou em variações nas formações das camadas calcárias, sendo observados resultados semelhantes nestes casos. Sob potenciais mais negativos, menores que $-1.100\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, obtidos por fornecimento de corrente impressa, houve formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

As fases identificadas são relativamente diferentes daquelas normalmente relacionadas na vasta literatura consultada. Estas diferenças podem estar relacionadas às condições naturais nas quais o experimento foi conduzido, seja a presença de sedimentos ou de compostos orgânicos. No caso da Baía de Guanabara, a presença de resíduos orgânicos, hidrocarbonetos e micro-organismos levam a uma redução dos sítios ativos na superfície do metal, limitando a nucleação dos cristais e alterando a morfologia dos depósitos formados.

- Imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura e óptica demonstraram formações tubulares que sugerem a influência hidrodinâmica de correntes marinhas na formação dos depósitos calcários. Através das imagens obtidas foi possível avaliar o grau de cobertura dos depósitos.

- Analisando a composição química dos depósitos através de EDS, foi possível verificar que o caráter protetor dos depósitos está diretamente relacionado ao potencial aplicado, como pode ser observado através dos resultados da razão Ca:Mg determinada para cada condição de proteção catódica. Em potenciais muito negativos houve a formação de depósitos calcários mais frágeis, que oferecem menor proteção contra a corrosão ao substrato metálico, conforme pode ser notado através das imagens de

microscopia ótica quando corrente impressa foi aplicada. Além de ter sido a única condição onde foi detectada a formação de brucita, mineral que possui menor capacidade de impedir a difusão do oxigênio, pode-se notar menor resistência dos depósitos, tornando-se quebradiços.

- O elevado teor de Mg^{++} na água da Baía de Guanabara prejudicou a formação de um depósito calcário protetor sob as condições de corrente impressa, resultando em valores de Ca:Mg menores.

- Quando foram expostos corpos de prova com revestimento do tipo *self-cleaning*, percebeu-se que não houve a formação de depósitos calcários. Isso demonstra que o mecanismo de deposição predominante é por meio da cristalização superficial, ou seja, da formação dos cristais através da adsorção das partículas à superfície.

Este trabalho demonstra a importância em se realizar experimentos em condições reais e naturais, por longos períodos de exposição, uma vez que os resultados obtidos podem ser diferentes daqueles encontrados em laboratório. Além disso, pode-se concluir a necessidade de se levar diferentes parâmetros do ambiente marinho em consideração no projeto de sistemas de proteção catódica. De fato, as estruturas marinhas a serem protegidas estão normalmente situadas em ambientes complexos, nos quais está presente uma grande variedade química e biológica, levando à formação das camadas calcárias.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Em complementação ao trabalho desenvolvido, sugerem-se as seguintes questões para trabalhos futuros:

- Avaliar a formação de depósitos sobre corpos de prova quando outros revestimentos são aplicados, os quais não possuam as propriedades *self-cleaning* para confirmar a formação das camadas calcárias pelo mecanismo de adsorção dos elementos ao próprio revestimento;
- Realizar acompanhamento de corrente durante os experimentos realizados em campo, registrando os valores encontrados de maneira a comprovar os momentos em que os depósitos são removidos e a superfície volta a ser exposta, levando ao aumento da densidade de corrente para polarização;
- Monitorar a temperatura do meio (água do mar) durante todo o ensaio, uma vez que este parâmetro tem grande influência na formação dos depósitos calcários;
- Registrar a velocidade das correntes marinhas de maneira a correlacionar os efeitos hidrodinâmicos ao comportamento do potencial eletroquímico e o resultado destes na formação dos depósitos calcários; e
- Estudar os fenômenos que levaram à formação dos depósitos calcários na morfologia similar a tubos.

7. Referências bibliográficas

ABDEL-SAMAD, A.; SOUD, Y.; ZAKI, M. - Influence of paint on steel corrosion for marine applications – Departament of Production Engineering and Mechanical Design, Faculty of Engineering, Mansoura University, Egito, 2014.

AMOR, Y.B.; BOUSSELMY, L.; BERNARD, M.C.; TRIKI, E. – Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior – *Electrochimica Acta*. Universidade de Cartagena, Tunísia, 2010.

AMOR, Y.B.; BOUSSELMY, L.; BERNARD, M.C.; TRIBOLLET, B. – Nucleation-growth process of calcium carbonate electrodeposition in artificial water – Influence of the sulfate ions – *Journal of Crystal Growth*. Universidade de Cartagena, Tunísia, 2011.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. – Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita – Universidade de Brasília, Instituto de Química. Brasília, 2007.

BRYCE, D.L., BULTZ, E.B., AEBI, D. - Calcium-43 Chemical Shift Tensors as Probes of Calcium Binding Environments. Insight into the Structure of the Vaterite CaCO₃ Polymorph by Ca Solid-State NMR Spectroscopy – Universidade de Ottawa. Canadá, 2008.

CHEONG, W.C.; GASKELL, P.H.; NEVILLE, A. – Substrate effect on surface adhesion/crystallization of calcium carbonate – *Journal of Crystal Growth*. Reino Unido, 2012.

DEDAVID, B. A. – Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DELOUIS, C. et al – Influence of clay on calcareous deposit in natural and artificial se water – *Electrochimica Acta*. França, 2005.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. P. – Proteção Catódica: técnicas de combate à corrosão – 5ª Edição – Rio de Janeiro: Interciência: ABRACO: IBP, 2011.

FISCHER, K.P.; THOMASON, W.H.; ELIASSEN, S. – CP in deep water: The importance of calcareous deposits and the environmental conditions – *Corrosion*, 1996.

FRANCISCO, A.C.A., TEIXEIRA, A.M.R.F. - Estudo de alguns polimorfos de carbonato de cálcio: obtenção e caracterização – Universidade Federal Fluminense, 2014.

GENTIL, V. – Corrosão – 6ª Edição – Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GERR, D. – The elements os boat strenght. International Marine, McGraw-Hill, 2000.

GERWICK, B.C. – Construction of marine and offshore structures – 3ª Edição – Califórnia: LLC, 2007.

GIL, O. et al – Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment – Corrosion Science. França, 2010.

HARTT, W. H.; CULBERSON, C. H.; SMITH, S. W. – Calcareous deposits on metal surfaces in seawater – A critical review. Corrosion, 1984.

HARTT, W.H.; CHEN, S. - Deep water cathodic protection: Laboratory simulation experiments - Center for Marine Materials - Department of Ocean Engineering - Florida Atlantic University - Sea Tech Campus, Florida, 2001.

HARTT, W. H., CHEN, S. – Deep water cathodic protection: Field deployment results – Corrosion. Center for Marine Materials. Florida Atlantic University – Sea Tech Campus. Corrosion 2002.

HUGUS, D.; HARTT, W.H. – Effect of velocity on current density for cathodically polarized steel in seawater – Corrosion Science. Florida Atlantic University, 1998.

HUMBLE, H.A. – Cathodic Protection of steel in sea water with magnesium anodes. Corrosion, 1948.

IGLE, M.; SLEBODNICK, P.; Martin, J. - High solids coatings performance and service history. Naval Sea Systems Command, Naval Research Laboratory. Corrosion 2011.

KANAAN, A.; NUNES, F. - Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão, Difração de Raios X e Espectroscopia de Infravermelho – Universidade Federal de Pampa, 2009.

KASTEN, M. – Marine Metals Reference - The Metal Boat Quarterly, 1997.

KJELLIN, P. – X-ray diffraction and scanning electron microscopy studies of calcium carbonate electrodeposited on a steel surface – Colloids and Surfaces. Suécia, 2002.

KLAUSS, P. - Estudo da obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura e espectros na micro-análise por energia dispersiva - Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

KUNJAPUR, M.M.; HARTT, W.H.; SMITH, S.W. – Influence of temperature and exposure time upon Calcareous Deposits – Corrosion. Universidade da Flórida, Centro de Materiais Marinhos, Florida, 1987.

LEMIEUX, E.; HARTT, W.H. - A principle determinant in cathodic protection design of offshore structures: The mean current density - Center for Marine Materials - Department of Ocean Engineering - Florida Atlantic University, Florida, 1999.

LIU, F.G.; WU, S.R.; LU, C.S. – Characterisation of calcareous deposits on freely corroding low carbon steel in artificial sea water – Corrosion Engineering. Instituto de Materiais, Minerais e Minas. China, 2011.

MACKAY, A.L.; ELBEIK, S.; TSEUNG, A.C.C. – The formation of calcareous deposits during the corrosion of mild steel in sea water – Corrosion Science. Reino Unido, 1986.

MALISKA, A.M. - Microscopia eletrônica de varredura e microanálise (2003). Disponível em <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>

MAURIN, G.; GABRIELLI, C.; POINDESSOUS, G.; ROSSET, R. – Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process – Journal of Crystal Growth. França, 1999.

MARINHA do Brasil. Diretoria de Engenharia da Marinha. ENGENALMARINST Nº 60-01– Pintura de Manutenção de Obras Vivas, Costados, Conveses Externos e Tanques dos Navios, Embarcações e Submarinos em Serviço. Rio de Janeiro, 2000.

MÖLLER, H. - The influence of Mg^{2+} on the formation of calcareous deposits on a freely corroding low carbon steel in seawater. Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Pretoria, South Africa, 2006.

MOURA, C.W.N., CORDEIRO-MARINO, M., GUIMARÃES, S.M.P.B - *Trichogloea requienii* (Montagne) Kützinger (Rhodophyta: Liagoraceae) no litoral do Brasil – Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana, 1999.

NEVILLE, A.; MORIZOT, A.P – Calcareous scales formed by cathodic protection: an assessment of characteristics and kinetics – Journal of Crystal Growth. Reino Unido, 2002.

NUNES, L. P. – Materiais: aplicações de engenharia, seleção e integridade – Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

NUNES, L. P., LOBO, A. C. – Pintura Industrial na proteção anticorrosiva – 4ª Edição. Rio de Janeiro, Editora Interciência: 2012.

POURBAIX, M. – Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions - 2ª Edição. Houston, Texas, Pergamon Press Ltd: 1974.

SOLDATI, A.L. et al – Element substitution by living organisms: the case of manganese in mollusc shell aragonite – Scientific Reports, 2016.

TAGLIAFERRO, G.V.; PEREIRA, P.H.; RODRIGUES, L.A. - Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea - Escola de Química de Lorena, Universidade de São Paulo, 2011.

TLILI, M.M. et al – Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$ formation – Desalination. Tunísia, 2012.

WOLFSON, S.L.; HARTT, W.H. – An initial investigation of calcareous deposits upon cathodic steel surfaces in sea water. Corrosion. Texas, 1980.

ZHANG, Z. et al – Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite – Journal of Crystal Growth. Universidade de Zhejiang. China, 2012.

<<http://www.cathodicprotection101.com/>> - Acessado em 03 de outubro de 2016, às 17h.

<<http://www.geologyin.com/2014/11/crystal-structure-and-crystal-system>> - Acessado em 08 de fevereiro de 2017, às 19h.

ABNT NBR 15239 – Tratamento de superfícies de aço com ferramentas manuais e mecânicas. Agosto, 2005.

ASTM D 1141-98 – Standard Practice for the preparation of substitute ocean water, 2003.

Cortec Corporation – Technology for marine and shipbuilding industries – Disponível em <<http://corteccorporation.com>> - Acessado em 05 de novembro de 2016, às 23h.

Manual WEG – Manual de preparação de superfícies. Guaramirim – Disponível em <<http://www.weg.net>> - Acessado em 11 de outubro de 2016, às 19h.

Manual Sherwin Williams – Manual de preparação de superfícies para pintura. Sumaré – Disponível em <<http://www.sherwin-williams.com.br/>> - Acessado em 17 de outubro de 2016, às 23h.

Norma ISO 8501 – Proteção anticorrosiva de estruturas de aço por pintura. Fevereiro, 2011.

Norma NACE SP0169, 2007 – Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems, 2007.

Norma SIS 05 5900 - Preparation of steel substrates before application of paints and related products - Visual assessment of surface cleanliness.

Norma ISO 15589-2, 2004 – Petroleum and natural gas industries – Cathodic protection of pipeline transportations systems – Part 2: Offshore pipelines, 2004.

RP B401 – DNV Recommended Practice: Cathodic Protection Design, 1993.

APÊNDICE A – Medidas de potencial eletroquímico

Tabela A.1 – Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema de proteção catódica galvânico com anodos de alumínio.

Data	Tempo (dias)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})									
		Revestido					Não revestido				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
04/07/2016	0	-1040	-1043	-1042	-1036	-1036	-1033	-1033	-1035	-1037	-1033
07/07/2016	3	-1053	-1056	-1055	-1049	-1049	-1046	-1046	-1048	-1050	-1046
08/07/2016	4	-1050	-1051	-1065	-1063	-1060	-1055	-1042	-1052	-1062	-1056
11/07/2016	7	-1060	-1054	-1052	-1038	-1038	-1047	-1050	-1047	-1038	-1046
12/07/2016	8	-1048	-1046	-1049	-1039	-1036	-1032	-1040	-1040	-1034	-1032
13/07/2016	9	-1060	-1057	-1056	-1048	-1050	-1045	-1063	-1055	-1054	-1046
18/07/2016	14	-1060	-1058	-1064	-1041	-1051	-1055	-1058	-1060	-1062	-1053
20/07/2016	16	-1057	-1051	-1064	-1051	-1043	-1048	-1060	-1059	-1045	-1049
22/07/2016	18	-1055	-1059	-1060	-1049	-1044	-1053	-1058	-1053	-1050	-1056
26/07/2016	22	-1048	-1058	-1068	-1063	-1076	-1058	-1064	-1060	-1065	-1059
27/07/2016	23	-1036	-1046	-1065	-1053	-1066	-1059	-1059	-1056	-1049	-1054
28/07/2016	24	-1054	-1064	-1043	-1059	-1073	-1055	-1065	-1070	-1055	-1060
29/07/2016	25	-1052	-1062	-1041	-1057	-1071	-1059	-1068	-1073	-1058	-1063
30/07/2016	26	-1038	-1022	-1021	-1039	-1036	-1026	-1039	-1035	-1035	-1037
03/08/2016	30	-1046	-1055	-1049	-1049	-1050	-1053	-1052	-1053	-1050	-1057
04/08/2016	31		-1038	-1047	-1041	-1038		-1074	-1073	-1050	-1063
08/08/2016	35		-1053	-1042	-1051	-1045		-1045	-1062	-1061	-1067
11/08/2016	38		-1053	-1057	-1046	-1055		-1062	-1056	-1033	-1076
15/08/2016	42		-1059	-1056	-1060	-1059		-1051	-1045	-1045	-1062
19/08/2016	46		-1064	-1063	-1060	-1064		-1050	-1033	-1056	-1053
22/08/2016	49		-1064	-1068	-1067	-1064		-1075	-1067	-1049	-1073
25/08/2016	52		-1078	-1072	-1072	-1071		-1050	-1056	-1050	-1056
29/08/2016	56		-1059	-1053	-1058	-1059		-1061	-1068	-1062	-1068
30/08/2016	57		-1064	-1063	-1057	-1062		-1049	-1043	-1050	-1080
04/09/2016	62			-1068	-1067	-1061			-1067	-1061	-1068
09/09/2016	67			-1081	-1080	-1074			-1080	-1074	-1081
15/09/2016	73			-1078	-1072	-1072			-1075	-1067	-1073
16/09/2016	74			-1077	-1081	-1081			-1076	-1067	-1067
20/09/2016	78			-1085	-1089	-1089			-1084	-1075	-1075
22/09/2016	80			-1098	-1086	-1082			-1078	-1081	-1079
23/09/2016	81			-1097	-1085	-1081			-1084	-1082	-1083
27/09/2016	85			-1088	-1082	-1080			-1069	-1067	-1068
29/09/2016	87			-1076	-1077	-1078			-1083	-1081	-1082
30/09/2016	88			-1078	-1079	-1080			-1077	-1083	-1080
04/10/2016	92			-1074	-1074	-1072			-1072	-1078	-1075
06/10/2016	94			-1080	-1080	-1078			-1077	-1083	-1072
07/10/2016	95			-1082	-1072	-1077			-1087	-1082	-1082

Continuação Tabela A.1 - Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema de proteção catódica galvânico com anodos de alumínio.

Data	Tempo (dias)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})									
		Revestido					Não revestido				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
08/10/2016	96				-1074	-1075				-1070	-1070
10/10/2016	98				-1072	-1063				-1076	-1077
12/10/2016	100				-1073	-1064				-1080	-1068
13/10/2016	101				-1067	-1058				-1083	-1072
17/10/2016	105				-1070	-1060				-1088	-1077
19/10/2016	107				-1074	-1073				-1089	-1078
20/10/2016	108				-1078	-1077				-1083	-1084
24/10/2016	112				-1073	-1064				-1087	-1088
25/10/2016	113				-1062	-1066				-1085	-1085
27/10/2016	115				-1064	-1068				-1082	-1083
31/10/2016	119				-1068	-1061				-1079	-1080
01/11/2016	120				-1070	-1073				-1073	-1074
02/11/2016	121				-1076	-1079				-1073	-1085
03/11/2016	122				-1076	-1068				-1080	-1085
04/11/2016	123					-1062					-1090
07/11/2016	126					-1064					-1082
09/11/2016	128					-1072					-1084
10/11/2016	129					-1077					-1089
11/11/2016	130					-1074					-1083
15/11/2016	134					-1062					-1076
16/11/2016	135					-1060					-1074
18/11/2016	137					-1066					-1086
21/11/2016	140					-1073					-1084
23/11/2016	142					-1077					-1082
24/11/2016	143					-1062					-1081
28/11/2016	147					-1064					-1086
30/11/2016	149					-1058					-1078
01/12/2016	150					-1069					-1089

Tabela A.2 – Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema de proteção catódica galvânico com anodos de zinco.

Data	Tempo (dias)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})									
		Revestido					Não revestido				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
04/07/2016	0	-982	-997	-968	-990	-971	-965	-967	-988	-963	-981
07/07/2016	3	-995	-1010	-980	-1003	-983	-977	-979	-1001	-975	-994
08/07/2016	4	-988	-991	-1009	-990	-995	-994	-982	-981	-972	-986
11/07/2016	7	-985	-989	-985	-993	-972	-977	-967	-980	-965	-987
12/07/2016	8	-988	-975	-977	-970	-965	-965	-968	-962	-955	-962
13/07/2016	9	-987	-990	-981	-995	-975	-978	-985	-986	-970	-990
18/07/2016	14	-996	-1004	-999	-990	-996	-986	-1000	-995	-993	-994
20/07/2016	16	-990	-989	-988	-992	-986	-991	-1003	-989	-995	-978
22/07/2016	18	-993	-985	-990	-989	-980	-999	-1000	-997	-986	-991
26/07/2016	22	-1014	-1010	-1007	-989	-994	-1003	-1004	-1001	-990	-995
27/07/2016	23	-1014	-1011	-1005	-995	-992	-997	-998	-995	-984	-989
28/07/2016	24	-1017	-1014	-1008	-998	-995	-1000	-1001	-998	-987	-992
29/07/2016	25	-1012	-1009	-1003	-993	-990	-995	-996	-993	-982	-987
30/07/2016	26	-984	-985	-976	-998	-994	-989	-982	-981	-994	-973
03/08/2016	30	-1027	-1012	-1031	-1034	-1035	-983	-976	-985	-965	-986
04/08/2016	31		-1008	-1027	-1030	-1031		-979	-987	-967	-988
08/08/2016	35		-1005	-1024	-1027	-1028		-991	-996	-969	-969
11/08/2016	38		-980	-975	-975	-991		-992	-991	-1004	-983
15/08/2016	42		-969	-964	-986	-998		-980	-980	-975	-975
19/08/2016	46		-996	-1002	-1012	-994		-982	-953	-997	-994
22/08/2016	49		-1007	-1013	-985	-1001		-995	-997	-968	-1013
25/08/2016	52		-991	-991	-996	-969		-991	-996	-969	-974
29/08/2016	56		-993	-1002	-961	-967		-1004	-1007	-980	-985
30/08/2016	57		-971	-977	-986	-978		-1001	-987	-991	-996
04/09/2016	62			-988	-997	-989			-1018	-1004	-1007
09/09/2016	67			-1006	-1015	-1007			-1032	-1017	-1021
15/09/2016	73			-1022	-1014	-1015			-1023	-1054	-1027
16/09/2016	74			-1011	-1017	-1011			-1025	-1028	-1011
20/09/2016	78			-1018	-1025	-1018			-1012	-1036	-1018
22/09/2016	80			-989	-982	-981			-1027	-1012	-1031
23/09/2016	81			-994	-973	-989			-1034	-1035	-1030
27/09/2016	85			-980	-959	-975			-1024	-1035	-1016
29/09/2016	87			-993	-972	-988			-1028	-1014	-1029
30/09/2016	88			-1004	-995	-1008			-1032	-1038	-1031
04/10/2016	92			-1000	-991	-1004			-1036	-1042	-1027
06/10/2016	94			-1005	-996	-1009			-1028	-1040	-1033
07/10/2016	95			-1015	-1006	-1019			-1040	-1048	-1043

Continuação Tabela A.2 - Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema de proteção catódica galvânico com anodos de zinco.

Data	Tempo (dias)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})									
		Revestido					Revestido				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
08/10/2016	96				-995	-1008				-1037	-1032
10/10/2016	98				-1001	-1014				-1043	-1038
12/10/2016	100				-1002	-1015				-1046	-1039
13/10/2016	101				-1012	-1024				-1038	-1034
17/10/2016	105				-1016	-1028				-1045	-1039
19/10/2016	107				-1017	-1029				-1044	-1040
20/10/2016	108				-1015	-1027				-1052	-1044
24/10/2016	112				-1018	-1030				-1054	-1048
25/10/2016	113				-1020	-1032				-1050	-1050
27/10/2016	115				-1022	-1034				-1039	-1052
31/10/2016	119				-1025	-1032				-1045	-1049
01/11/2016	120				-1020	-1027				-1038	-1044
02/11/2016	121				-1025	-1032				-1048	-1050
03/11/2016	122				-1025	-1032				-1051	-1050
04/11/2016	123					-1034					-1052
07/11/2016	126					-1027					-1044
09/11/2016	128					-1026					-1046
10/11/2016	129					-1030					-1051
11/11/2016	130					-1030					-1056
15/11/2016	134					-1026					-1050
16/11/2016	135					-1027					-1048
18/11/2016	137					-1029					-1055
21/11/2016	140					-1028					-1054
23/11/2016	142					-1026					-1060
24/11/2016	143					-1017					-1073
28/11/2016	147					-1004					-1059
30/11/2016	149					-996					-1052
01/12/2016	150					-1005					-1062

Tabela A.3 – Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema de proteção catódica por corrente impressa.

Data	Tempo (dias)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})									
		Revestido					Revestido				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
04/07/2016	0	-1109	-1109	-1117	-1123	-1116	-1111	-1122	-1122	-1114	-1114
07/07/2016	3	-1122	-1122	-1130	-1136	-1129	-1124	-1135	-1135	-1127	-1127
08/07/2016	4	-1147	-1147	-1147	-1129	-1126	-1129	-1127	-1133	-1117	-1117
11/07/2016	7	-1122	-1122	-1133	-1075	-1083	-1084	-1085	-1090	-1089	-1089
12/07/2016	8	-1070	-1070	-1098	-1100	-1099	-1117	-1102	-1117	-1108	-1108
13/07/2016	9	-1035	-1035	-1100	-1102	-1110	-1125	-1112	-1130	-1110	-1110
18/07/2016	14	-1110	-1110	-1088	-1124	-1125	-1110	-1115	-1122	-1124	-1124
20/07/2016	16	-1137	-1137	-1142	-1118	-1122	-1119	-1112	-1125	-1130	-1130
22/07/2016	18	-1133	-1133	-1125	-1122	-1119	-1121	-1120	-1124	-1118	-1118
26/07/2016	22	-1068	-1068	-1090	-1095	-1133	-1145	-1110	-1094	-1118	-1118
27/07/2016	23	-1092	-1092	-1104	-1130	-1079	-1099	-1118	-1115	-1109	-1109
28/07/2016	24	-1080	-1080	-1100	-1095	-1070	-1110	-1116	-1120	-1080	-1080
29/07/2016	25	-1091	-1091	-1111	-1116	-1115	-1105	-1119	-1114	-1111	-1111
30/07/2016	26	-1130	-1134	-1141	-1142	-1152	-1158	-1158	-1142	-1130	-1135
03/08/2016	30	-1142	-1146	-1153	-1154	-1164	-1118	-1118	-1134	-1121	-1120
04/08/2016	31		-1153	-1160	-1161	-1171		-1124	-1140	-1127	-1126
08/08/2016	35		-1148	-1167	-1167	-1154		-1132	-1140	-1148	-1138
11/08/2016	38		-1163	-1163	-1154	-1162		-1136	-1144	-1152	-1142
15/08/2016	42		-1162	-1182	-1182	-1148		-1141	-1149	-1157	-1147
19/08/2016	46		-1181	-1159	-1162	-1153		-1138	-1136	-1148	-1138
22/08/2016	49		-1153	-1163	-1181	-1162		-1142	-1140	-1152	-1142
25/08/2016	52		-1172	-1154	-1158	-1181		-1147	-1145	-1138	-1136
29/08/2016	56		-1163	-1173	-1178	-1163		-1148	-1138	-1142	-1140
30/08/2016	57		-1182	-1154	-1167	-1162		-1152	-1142	-1147	-1145
04/09/2016	62			-1162	-1182	-1182			-1142	-1130	-1135
09/09/2016	67			-1168	-1168	-1168			-1154	-1153	-1147
15/09/2016	73			-1162	-1159	-1153			-1156	-1153	-1151
16/09/2016	74			-1154	-1154	-1154			-1154	-1156	-1140
20/09/2016	78			-1163	-1163	-1163			-1163	-1165	-1149
22/09/2016	80			-1158	-1155	-1162			-1177	-1179	-1163
23/09/2016	81			-1172	-1164	-1180			-1176	-1178	-1162
27/09/2016	85			-1156	-1148	-1164			-1160	-1162	-1146
29/09/2016	87			-1154	-1159	-1174			-1167	-1162	-1156
30/09/2016	88			-1156	-1161	-1176			-1170	-1160	-1154
04/10/2016	92			-1151	-1156	-1171			-1165	-1155	-1149
06/10/2016	94			-1154	-1163	-1170			-1172	-1162	-1156
07/10/2016	95			-1158	-1172	-1168			-1076	-1160	-1151

Continuação Tabela A.3 - Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema de proteção catódica por corrente impressa.

Data	Tempo (dias)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})									
		Revestido					Revestido				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
08/10/2016	96				-1159	-1155				-1147	-1138
10/10/2016	98				-1168	-1167				-1154	-1145
12/10/2016	100				-1172	-1169				-1164	-1156
13/10/2016	101				-1166	-1163				-1168	-1150
17/10/2016	105				-1178	-1169				-1173	-1155
19/10/2016	107				-1179	-1170				-1174	-1156
20/10/2016	108				-1183	-1174				-1179	-1161
24/10/2016	112				-1188	-1179				-1184	-1168
25/10/2016	113				-1173	-1181				-1182	-1174
27/10/2016	115				-1170	-1182				-1184	-1176
31/10/2016	119				-1166	-1178				-1180	-1172
01/11/2016	120				-1162	-1180				-1185	-1168
02/11/2016	121				-1164	-1177				-1191	-1174
03/11/2016	122				-1164	-1184				-1191	-1174
04/11/2016	123					-1189					-1176
07/11/2016	126					-1178					-1168
09/11/2016	128					-1173					-1172
10/11/2016	129					-1178					-1176
11/11/2016	130					-1175					-1181
15/11/2016	134					-1174					-1174
16/11/2016	135					-1171					-1184
18/11/2016	137					-1170					-1191
21/11/2016	140					-1174					-1190
23/11/2016	142					-1171					-1195
24/11/2016	143					-1185					-1189
28/11/2016	147					-1173					-1173
30/11/2016	149					-1165					-1186
01/12/2016	150					-1176					-1197

Tabela A.4 – Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema sem proteção catódica.

Data	Tempo (dias)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})									
		Revestido					Revestido				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
04/07/2016	0	-605	-449	-581	-614	-490	-711	-770	-734	-772	727
07/07/2016	3	-613	-455	-589	-622	-497	-720	-780	-744	-782	736
08/07/2016	4	-616	-640	-610	-627	-548	-760	-716	-743	-751	-668
11/07/2016	7	-609	-614	-633	-622	-608	-765	-730	-728	-718	-687
12/07/2016	8	-632	-667	-660	-705	-665	-702	-668	-683	-715	-650
13/07/2016	9	-603	-612	-598	-633	-576	-797	-683	-700	-725	-688
18/07/2016	14	-614	-624	-608	-644	-569	-785	-690	-738	-760	-637
20/07/2016	16	-610	-618	-598	-637	-604	-790	-685	-712	-752	-625
22/07/2016	18	-612	-622	-604	-632	-576	-795	-692	-720	-739	-698
26/07/2016	22	-610	-615	-594	-631	-572	-793	-687	-741	-735	-660
27/07/2016	23	-608	-610	-592	-630	-569	-798	-676	-738	-742	-668
28/07/2016	24	-615	-617	-599	-637	-640	-640	-750	-749	-706	-680
29/07/2016	25	-612	-614	-596	-634	-694	-636	-770	-726	-709	-672
30/07/2016	26	-632	-667	-660	-705	-665	-692	-690	-701	-673	-668
03/08/2016	30	-612	-622	-604	-632	-576	-739	-698	-623	-785	-690
04/08/2016	31		-624	-606	-634	-578		-770	-726	-623	-668
08/08/2016	35		-627	-608	-637	-580		-701	-673	-668	-683
11/08/2016	38		-617	-599	-637	-640		-692	-690	-738	-760
15/08/2016	42		-614	-596	-634	-694		-798	-701	-673	-668
19/08/2016	46		-604	-632	-576	-634		-640	-668	-770	-640
22/08/2016	49		-694	-615	-617	-705		-636	-680	-701	-673
25/08/2016	52		-665	-604	-632	-576		-692	-672	-738	-692
29/08/2016	56		-615	-617	-634	-694		-770	-726	-690	-738
30/08/2016	57		-694	-604	-694	-665		-735	-770	-726	-692
04/09/2016	62			-592	-630	-640			-738	-725	-692
09/09/2016	67			-640	-596	-660			-753	-739	-706
15/09/2016	73			-640	-632	-604			-735	-695	-695
16/09/2016	74			-694	-660	-640			-730	-721	-685
20/09/2016	78			-665	-604	-694			-735	-726	-690
22/09/2016	80			-615	-632	-679			-692	-690	-673
23/09/2016	81			-634	-644	-669			-668	-687	-684
27/09/2016	85			-625	-635	-659			-670	-679	-682
29/09/2016	87			-618	-629	-623			-678	-687	-690
30/09/2016	88			-623	-626	-635			-679	-689	-692
04/10/2016	92			-620	-623	-632			-678	-680	-683
06/10/2016	94			-621	-630	-639			-681	-683	-686
07/10/2016	95			-627	-636	-645			-675	-689	-683

Continuação Tabela A.4 - Medidas de potencial em cada corpo de prova para o sistema sem proteção catódica.

Data	Tempo (dias)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})									
		Revestido					Revestido				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
08/10/2016	96				-624	-632				-681	-675
10/10/2016	98				-621	-634				-685	-679
12/10/2016	100				-621	-634				-690	-676
13/10/2016	101				-620	-636				-693	-665
17/10/2016	105				-623	-639				-696	-668
19/10/2016	107				-623	-639				-702	-680
20/10/2016	108				-629	-628				-704	-682
24/10/2016	112				-631	-630				-707	-689
25/10/2016	113				-632	-631				-708	-687
27/10/2016	115				-630	-626				-709	-688
31/10/2016	119				-628	-622				-702	-700
01/11/2016	120				-625	-619				-698	-696
02/11/2016	121				-620	-634				-702	-700
03/11/2016	122				-626	-638				-701	-705
04/11/2016	123					-632					-706
07/11/2016	126					-627					-701
09/11/2016	128					-628					-702
10/11/2016	129					-634					-707
11/11/2016	130					-637					-710
15/11/2016	134					-633					-705
16/11/2016	135					-630					-703
18/11/2016	137					-629					-708
21/11/2016	140					-628					-706
23/11/2016	142					-626					-710
24/11/2016	143					-633					-718
28/11/2016	147					-637					-712
30/11/2016	149					-632					-708
01/12/2016	150					-628					-714

APÊNDICE B – Espectros das análises de EDS

B.1 Análise EDS - Sistema de proteção catódica galvânico com anodos de alumínio

B.1.1 Corpos de prova com revestimento

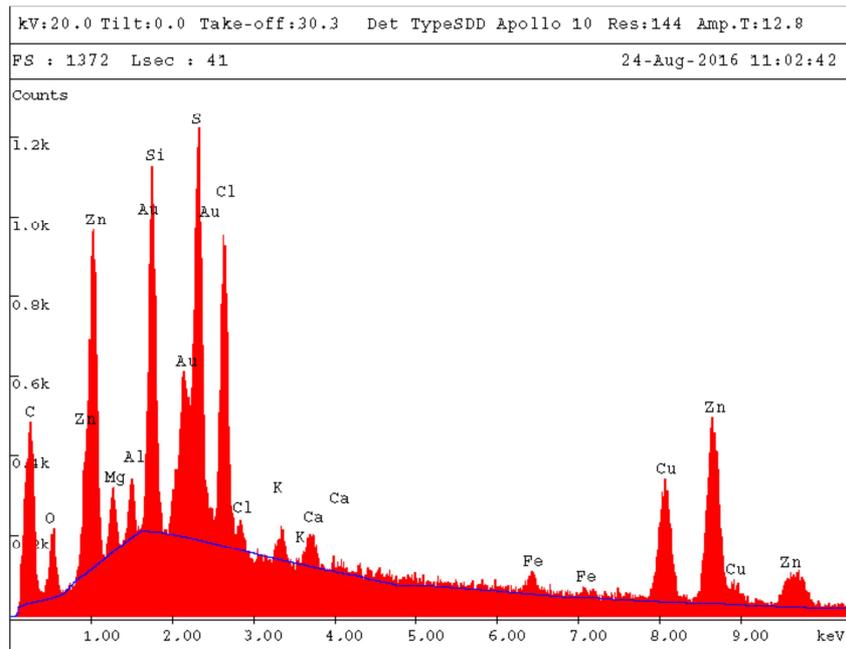


Figura B.1.1-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

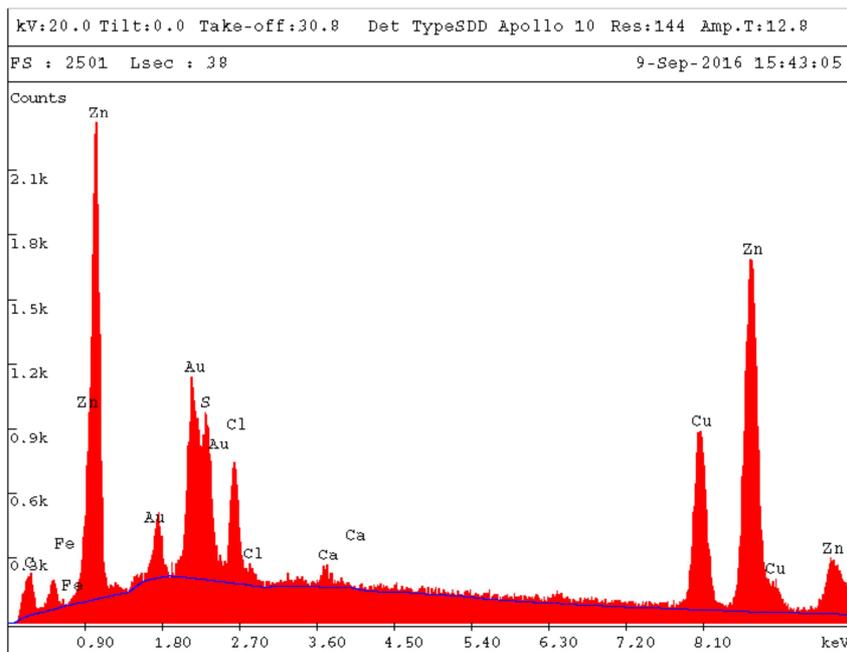


Figura B.1.1-2 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

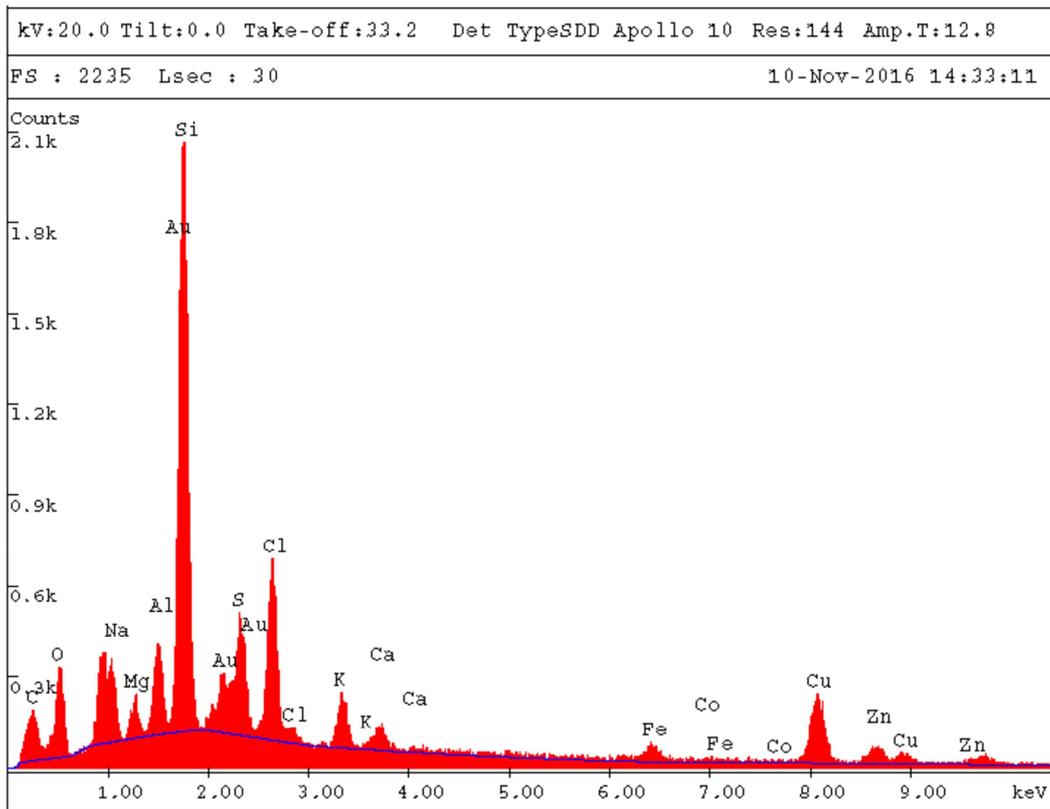


Figura B.1.1-3 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

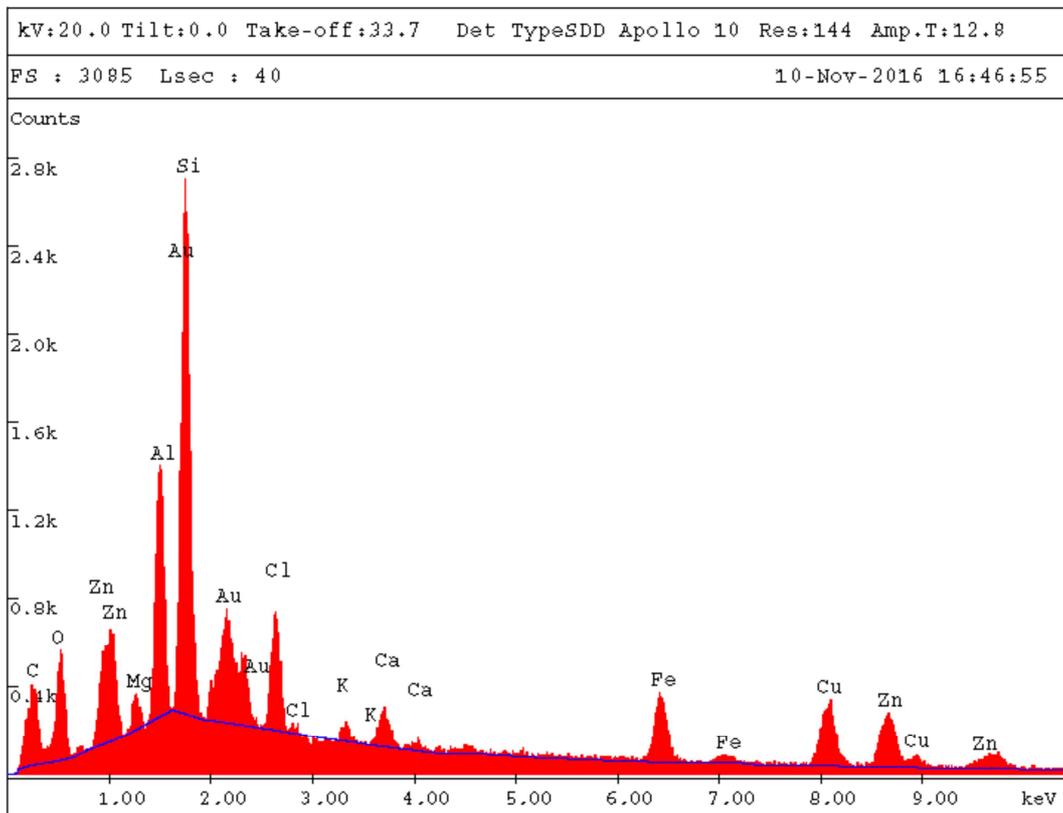


Figura B.1.1-4 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

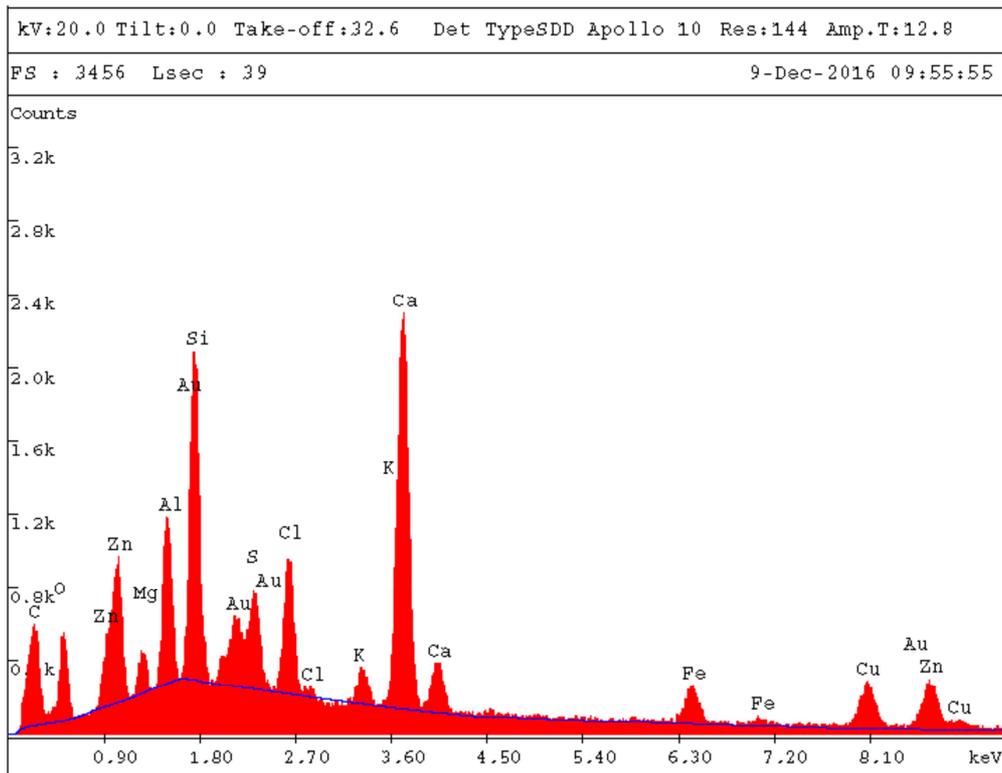


Figura B.1.1-5 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

B.1.2 Corpos de prova sem revestimento

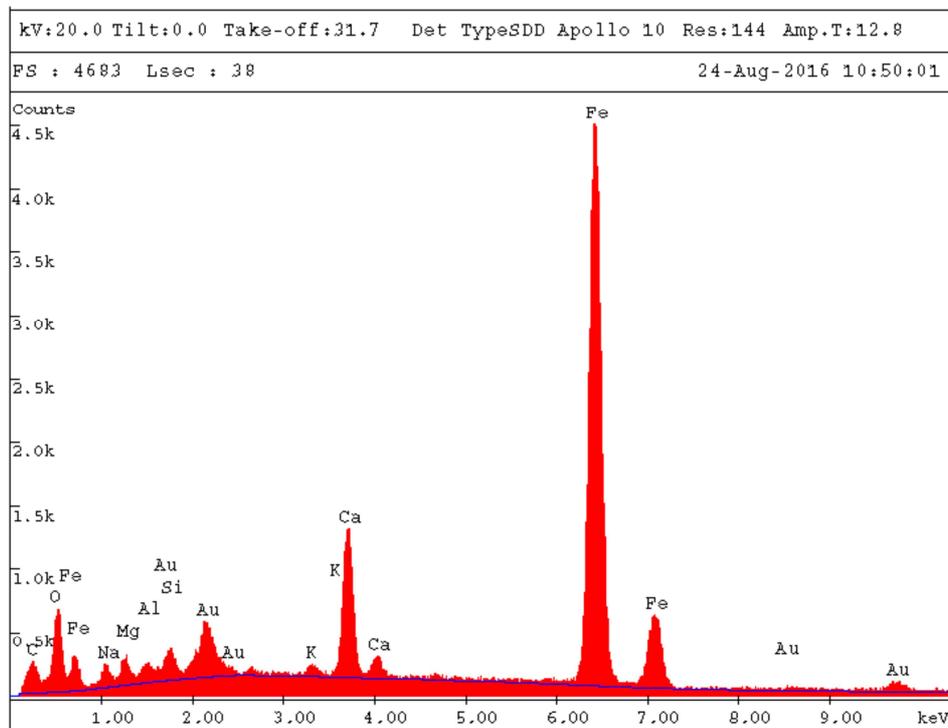


Figura B.1.2-1 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

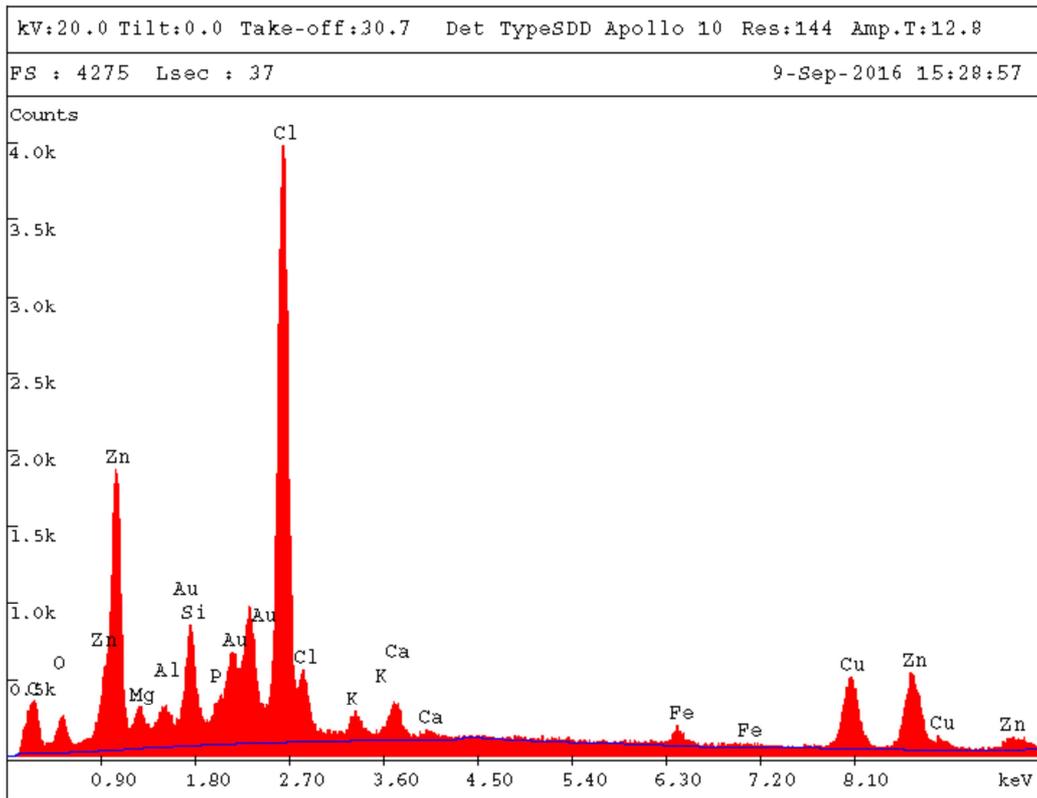


Figura B.1.2-2 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

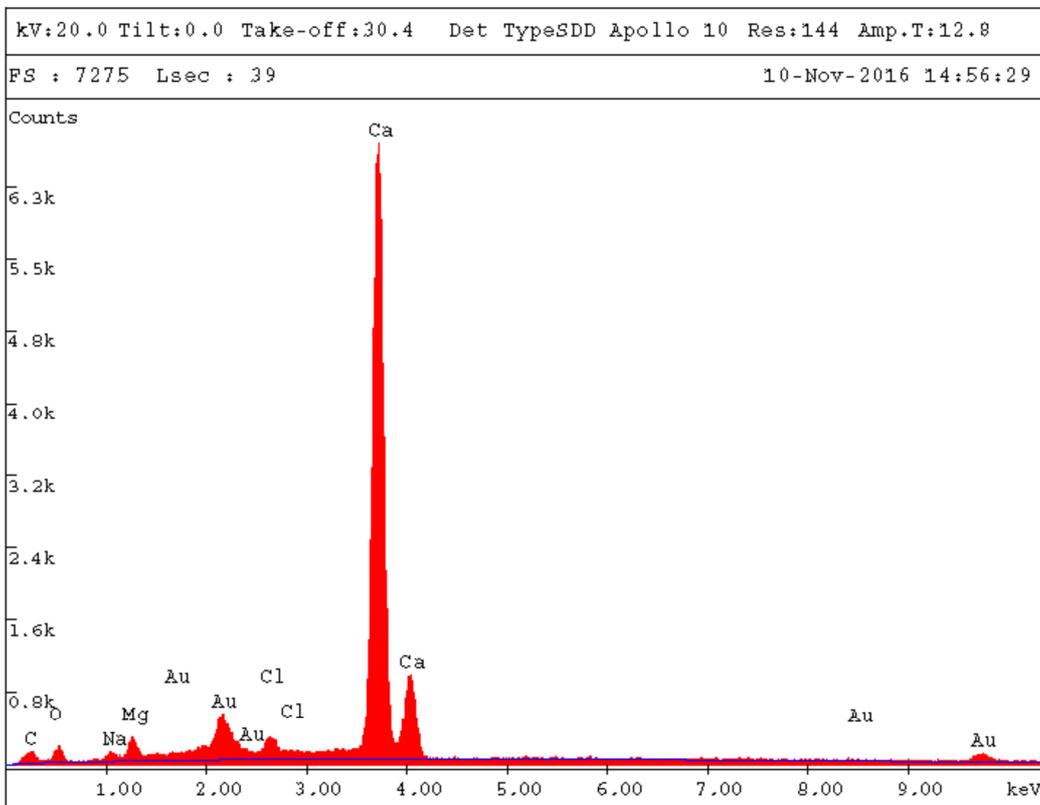


Figura B.1.2-3 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

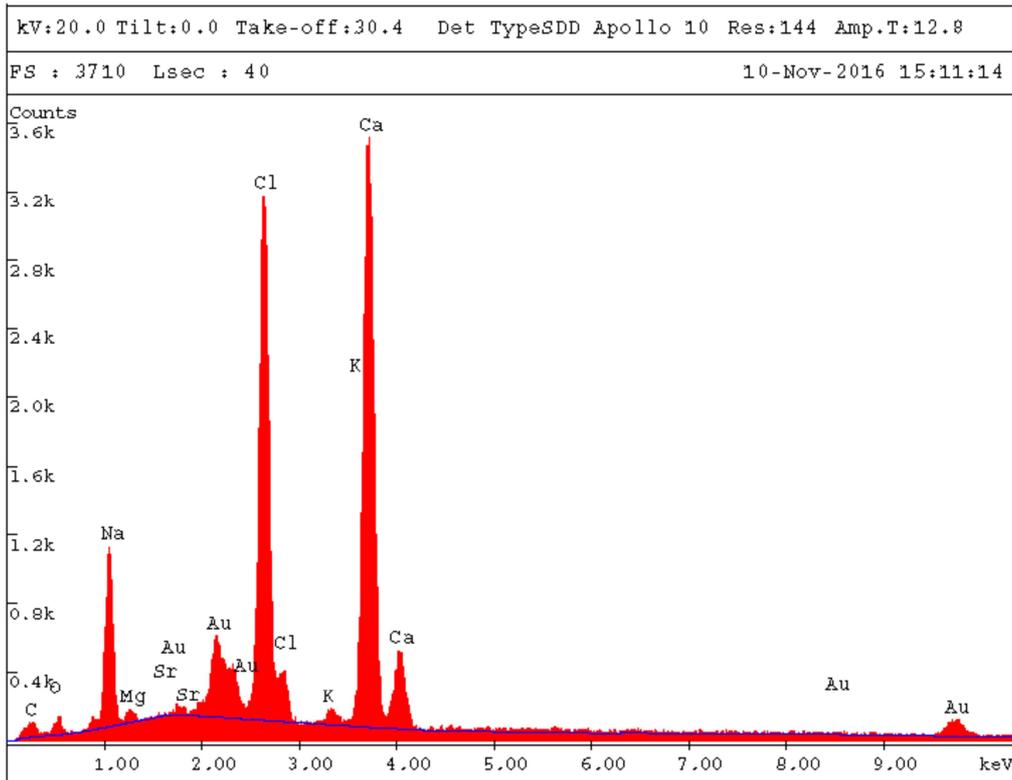


Figura B.1.2-4 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

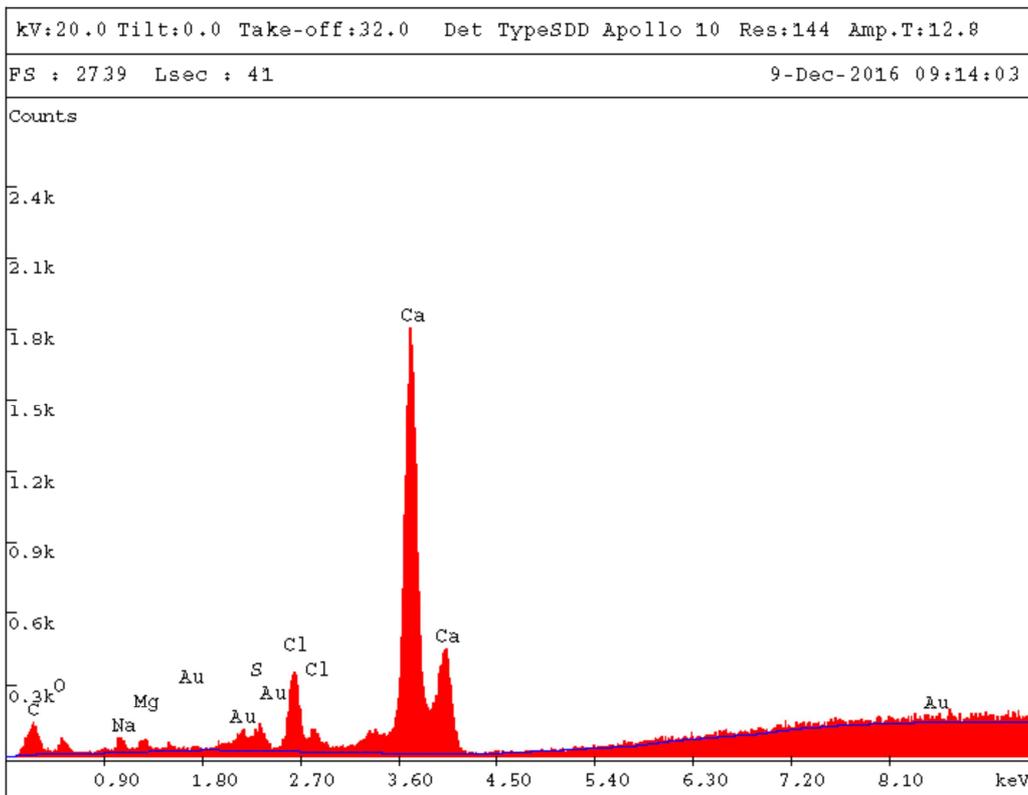


Figura B.1.2-5 - Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de alumínio.

B.2 Análise EDS - Sistema de proteção catódica galvânico com anodos de zinco

B.2.1 Corpos de prova com revestimento

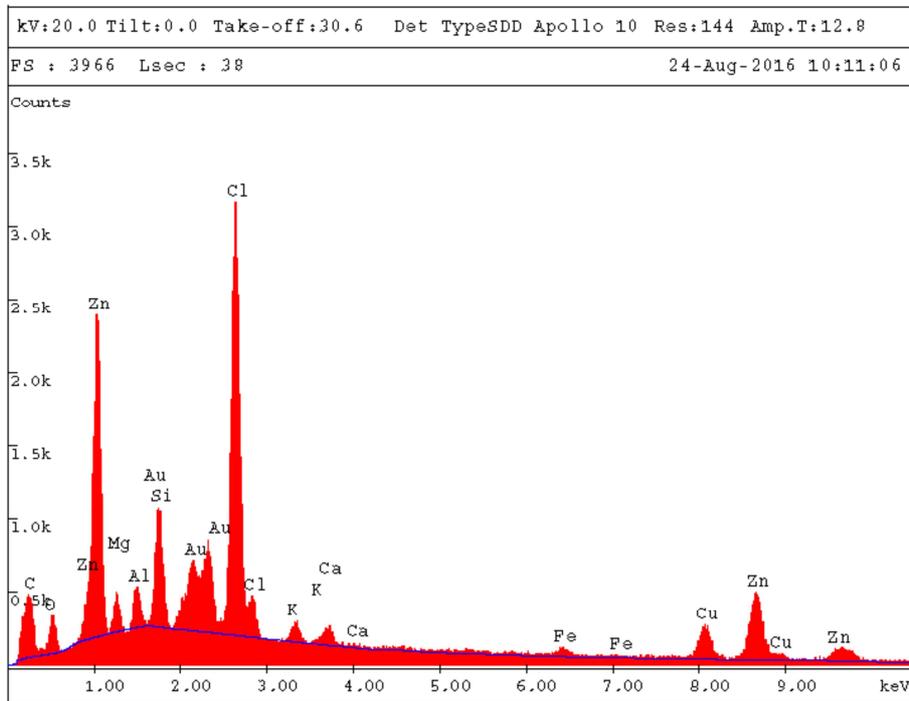


Figura B.2.1-1 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

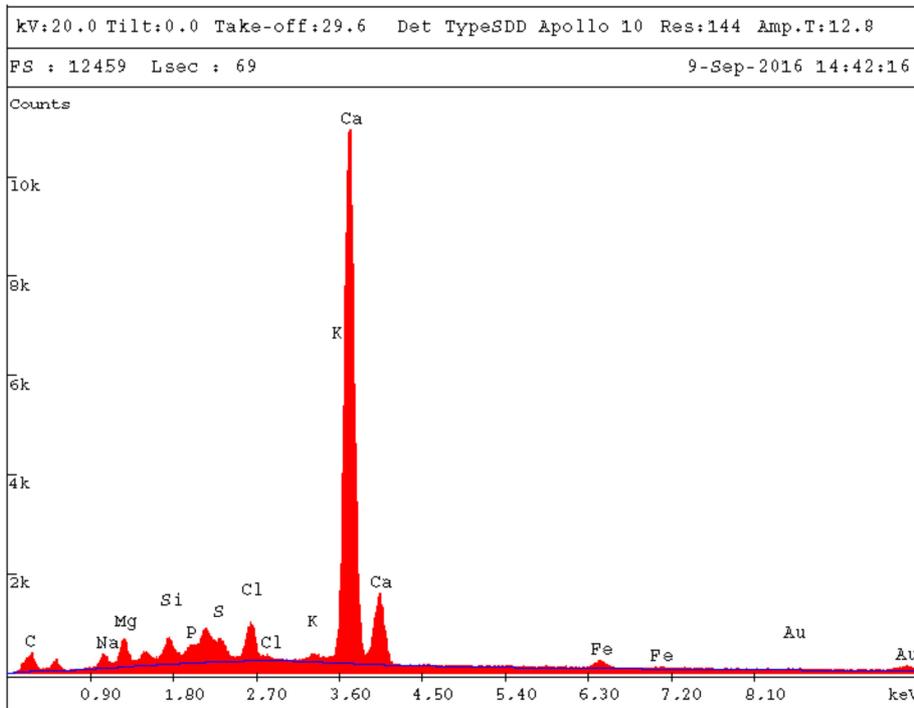


Figura B.2.1-2 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

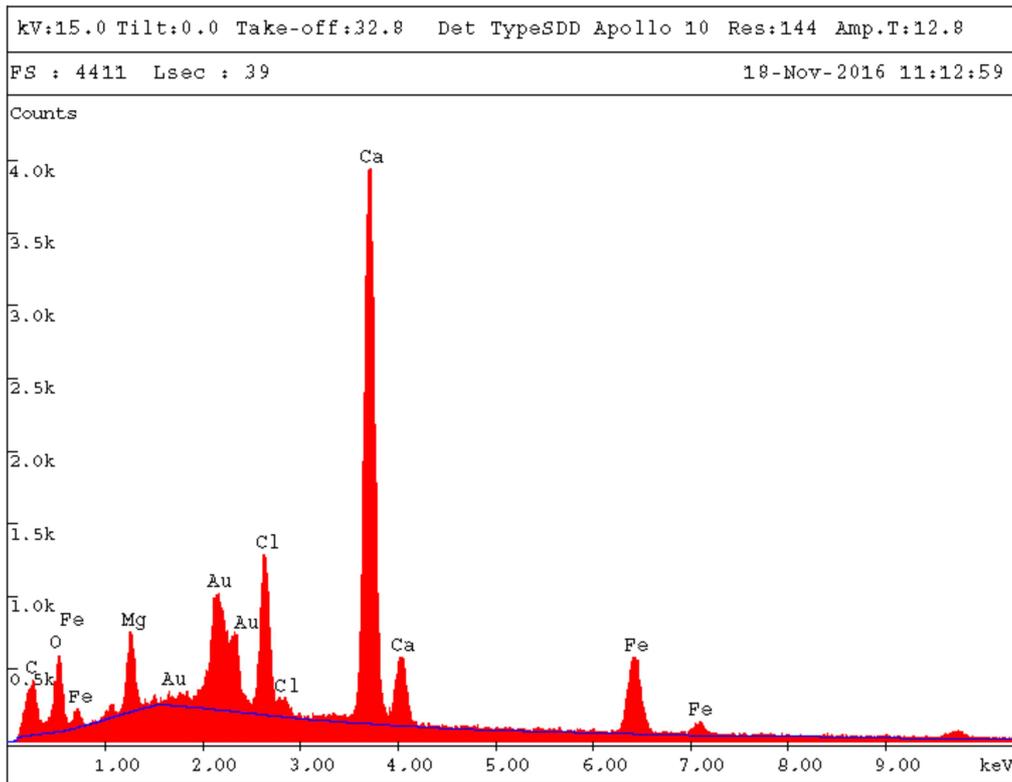


Figura B.2.1-3 - Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

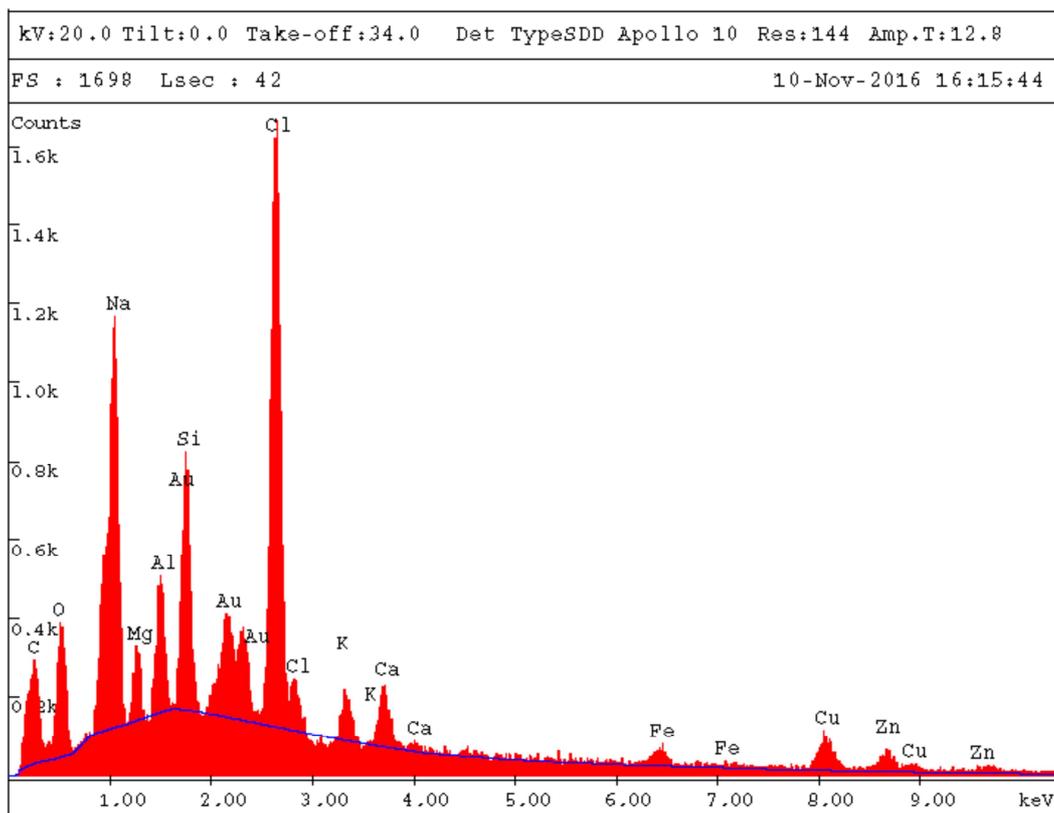


Figura B.2.1-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

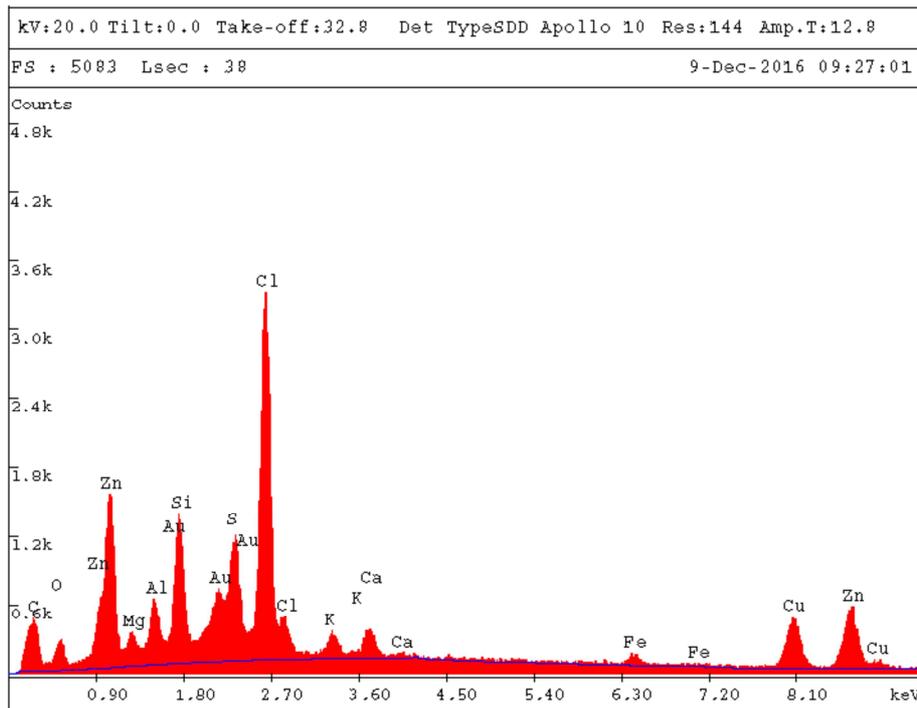


Figura B.2.1-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

B.2.2 Corpos de prova sem revestimento

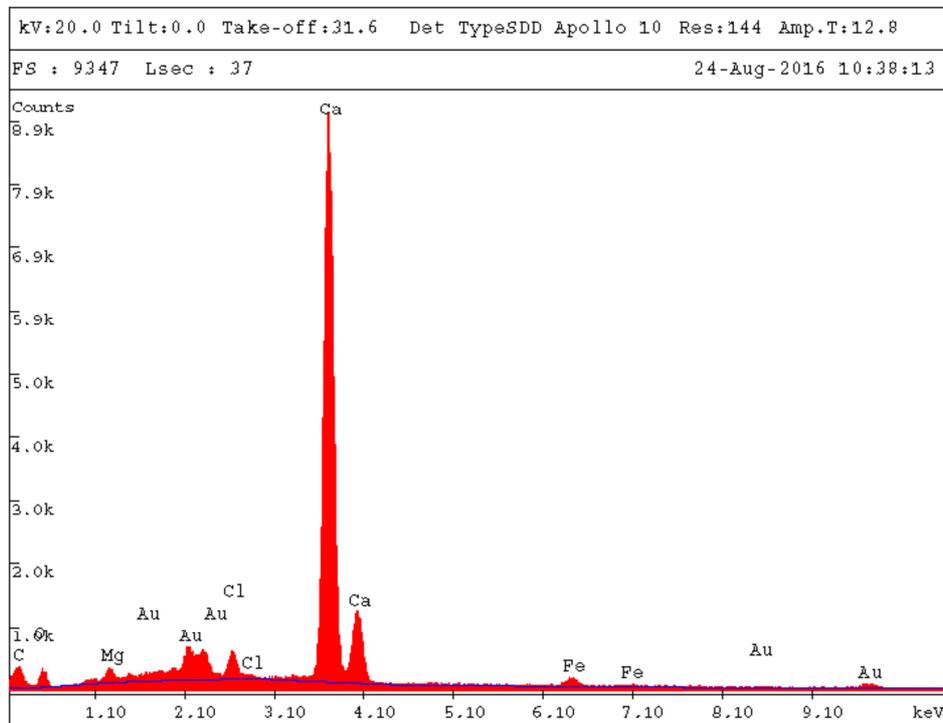


Figura B.2.2-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

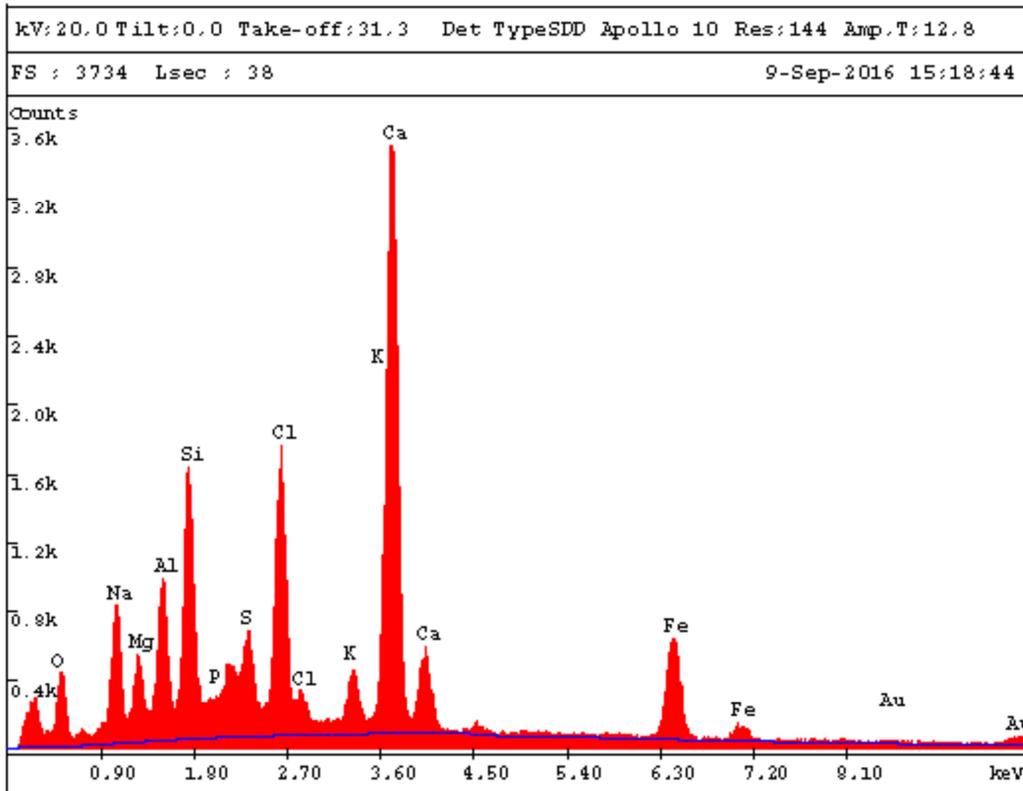


Figura B.2.2-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

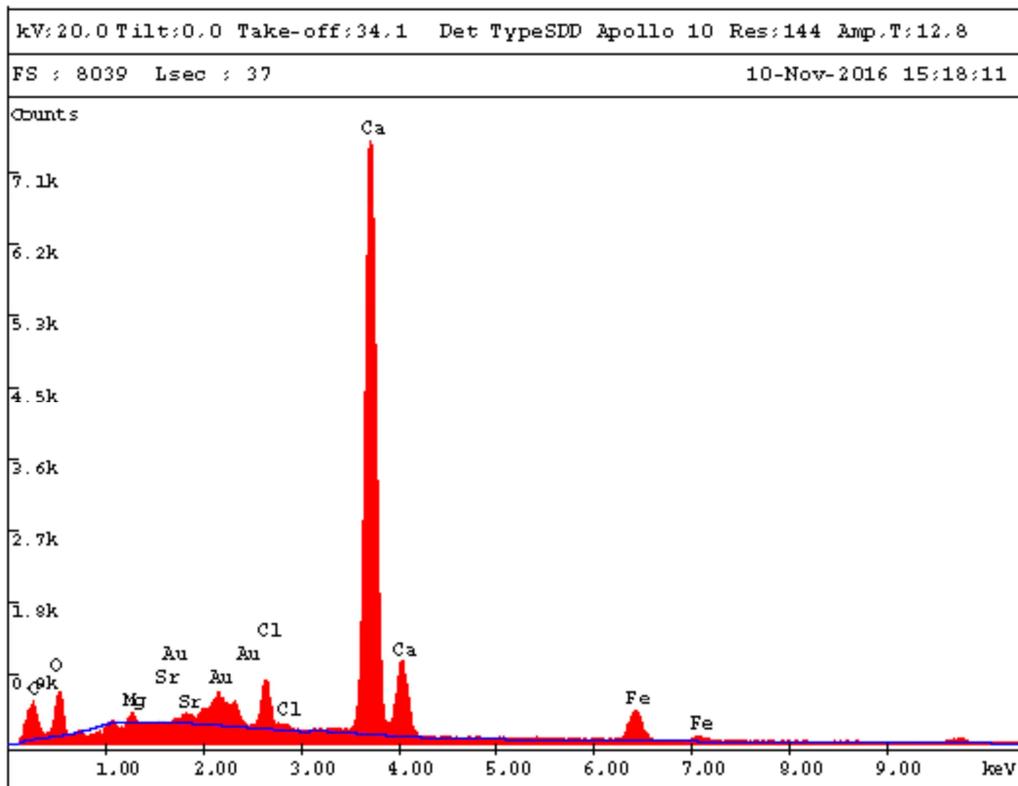


Figura B.2.2-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

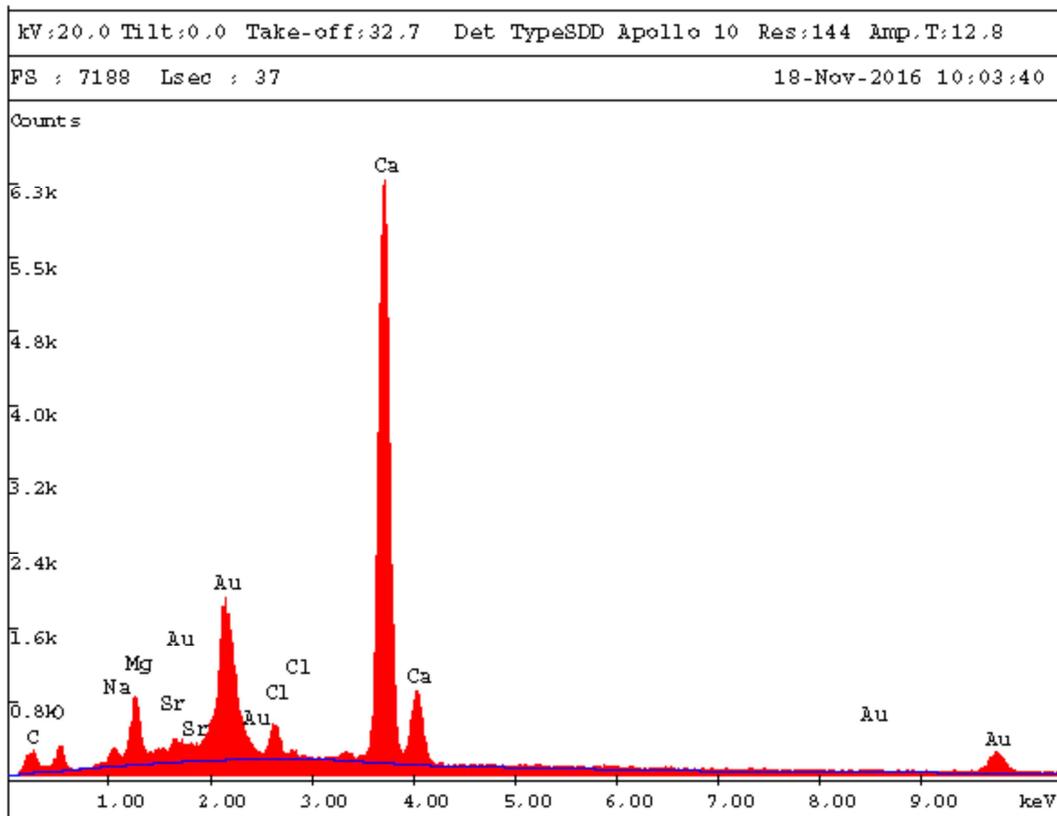


Figura B.2.2-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

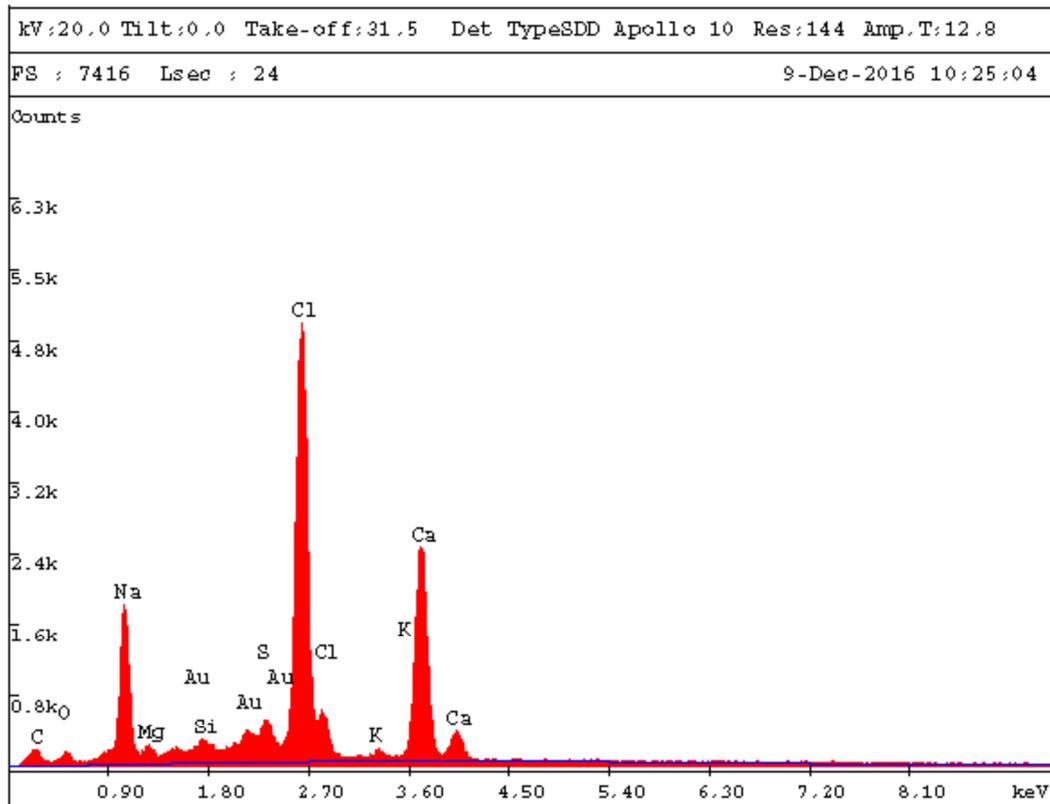


Figura B.2.2-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica galvânica com anodos de zinco.

B.3 Análise EDS - Sistema de proteção catódica por corrente impressa

B.3.1 Corpos de prova com revestimento

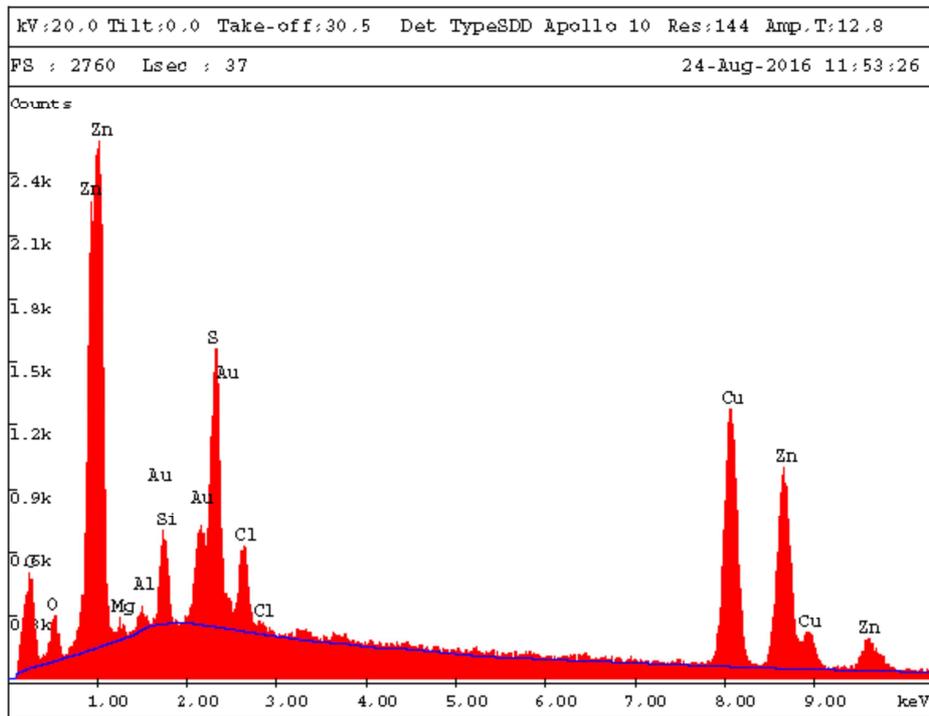


Figura B.3.1-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

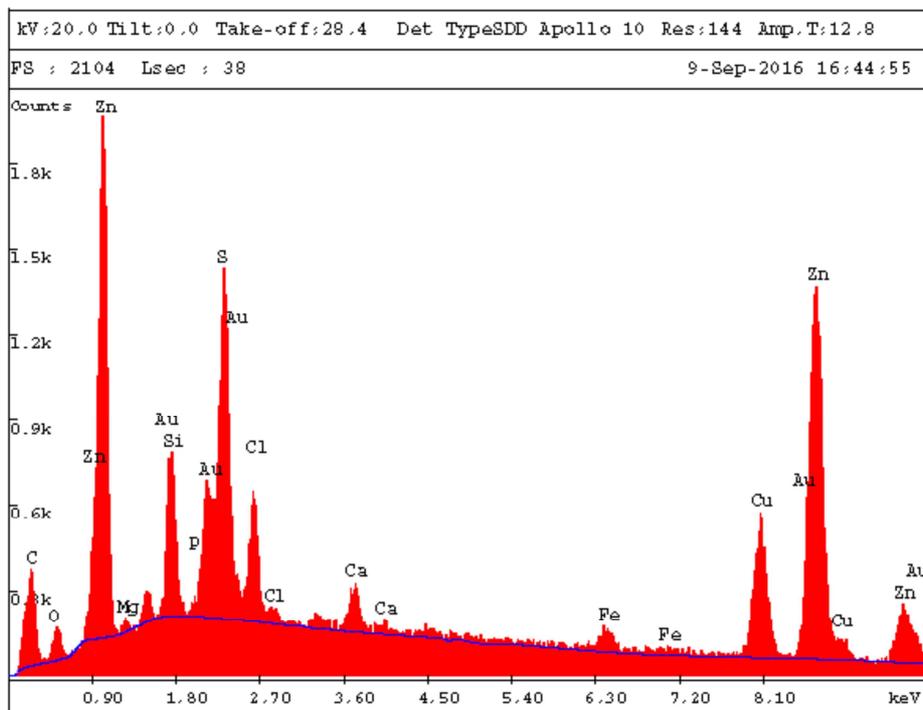


Figura B.3.1-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

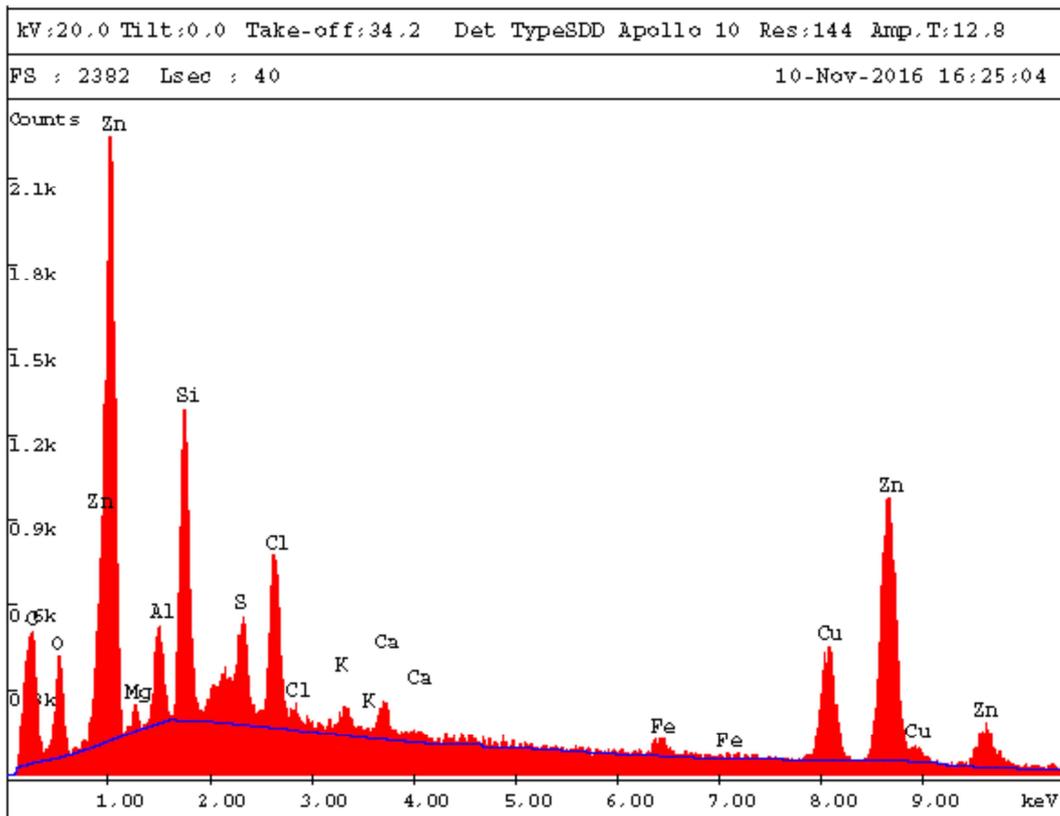


Figura B.3.1-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

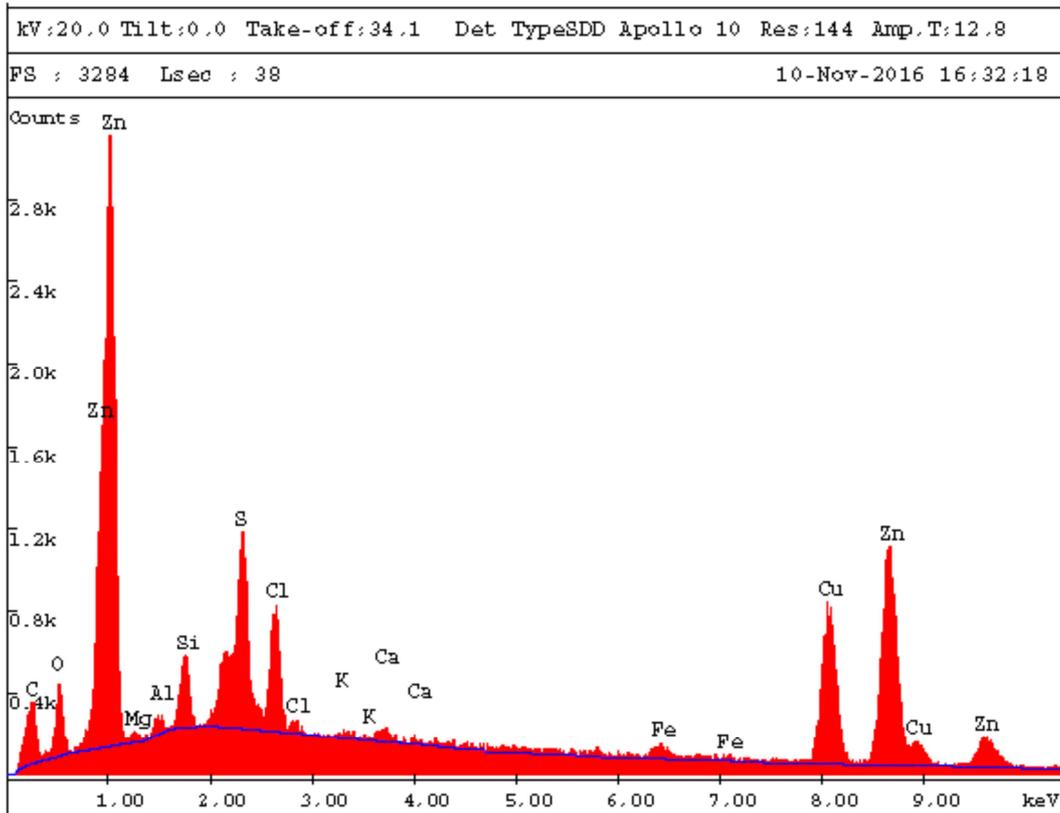


Figura B.3.1-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

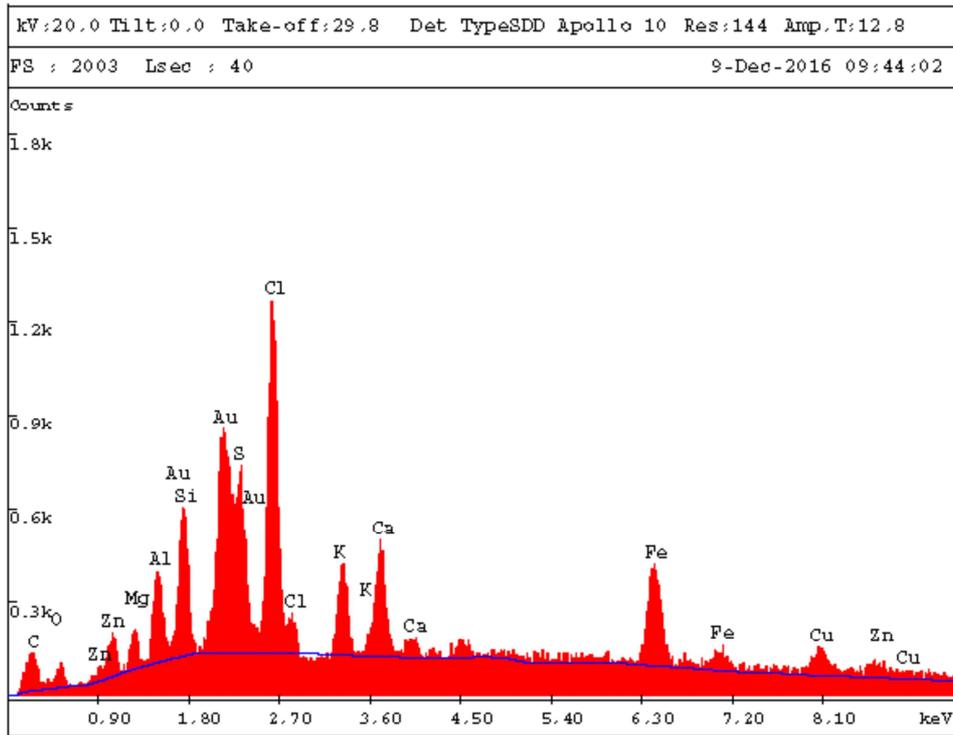


Figura B.3.1-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

B.3.2 Corpos de prova sem revestimento

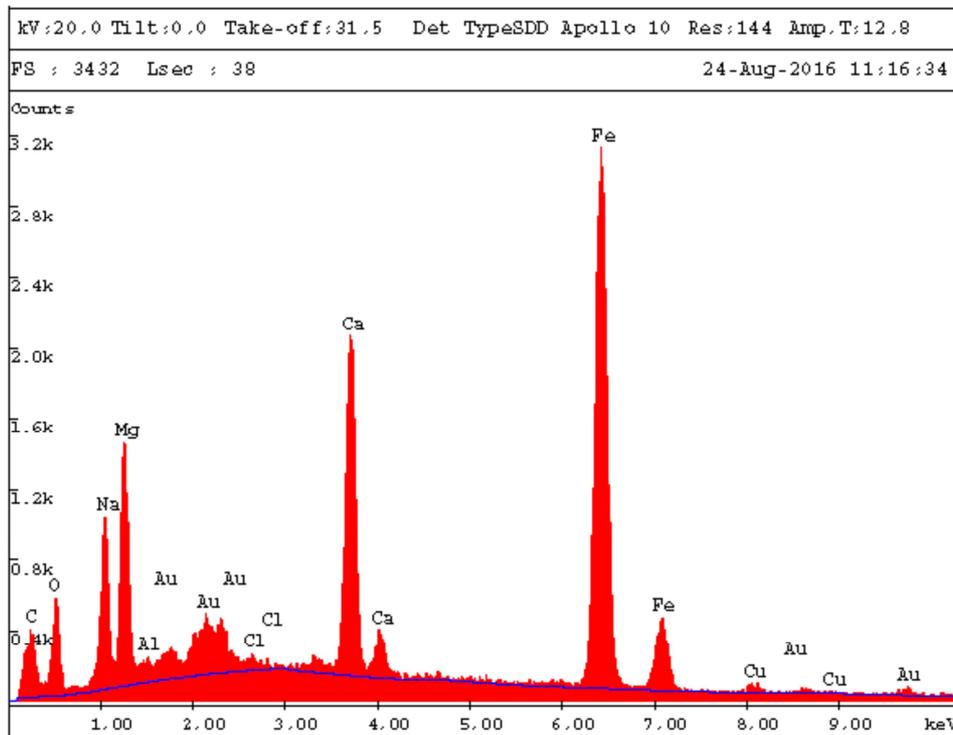


Figura B.3.2-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 30 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

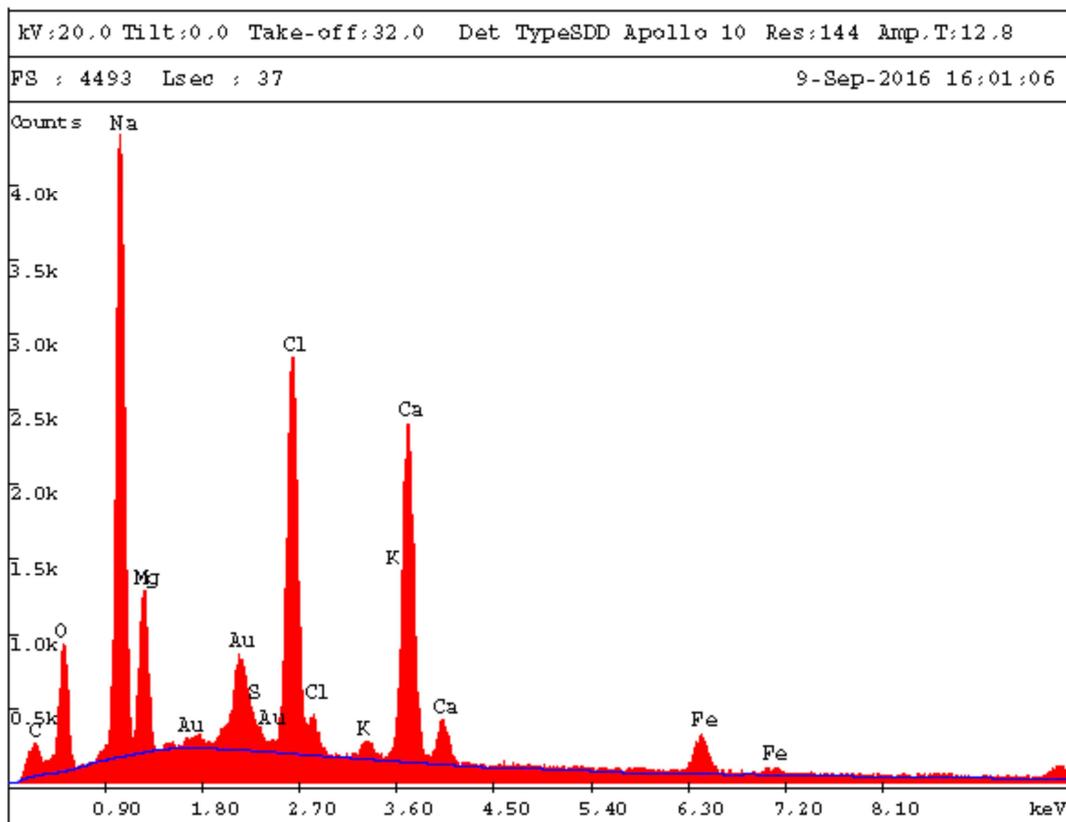


Figura B.3.2-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 60 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

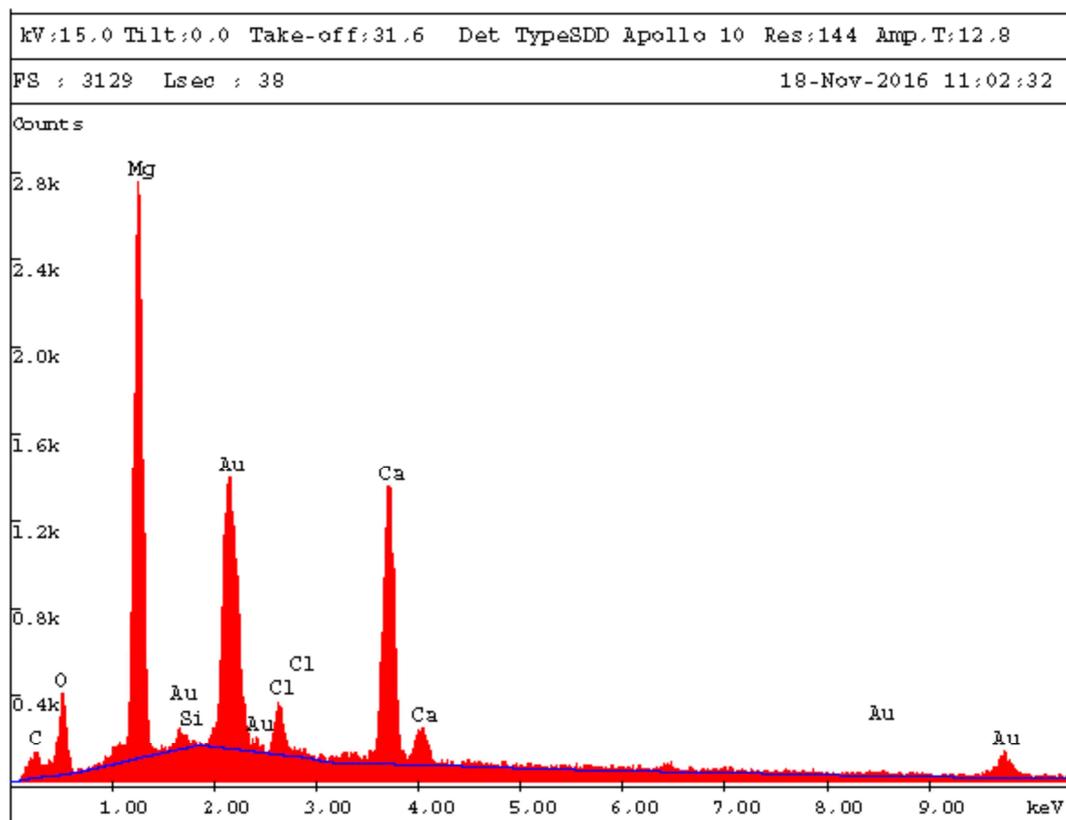


Figura B.3.2-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 90 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

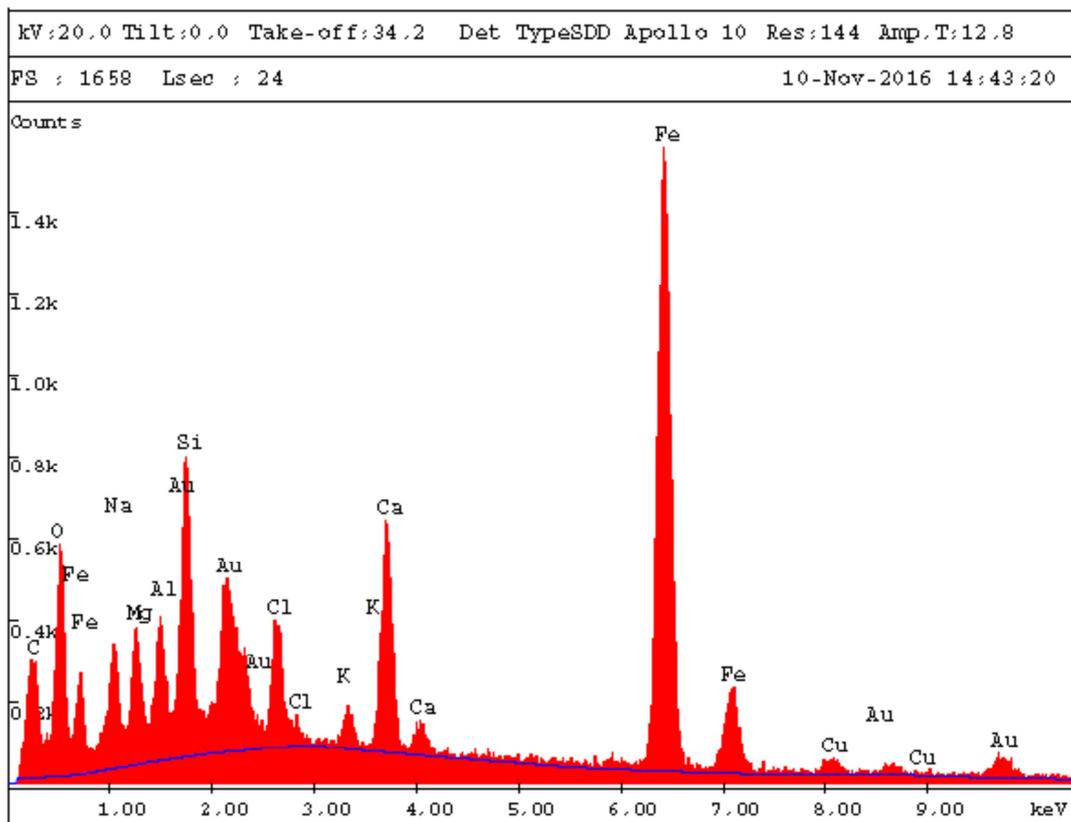


Figura B.3.2-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 120 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

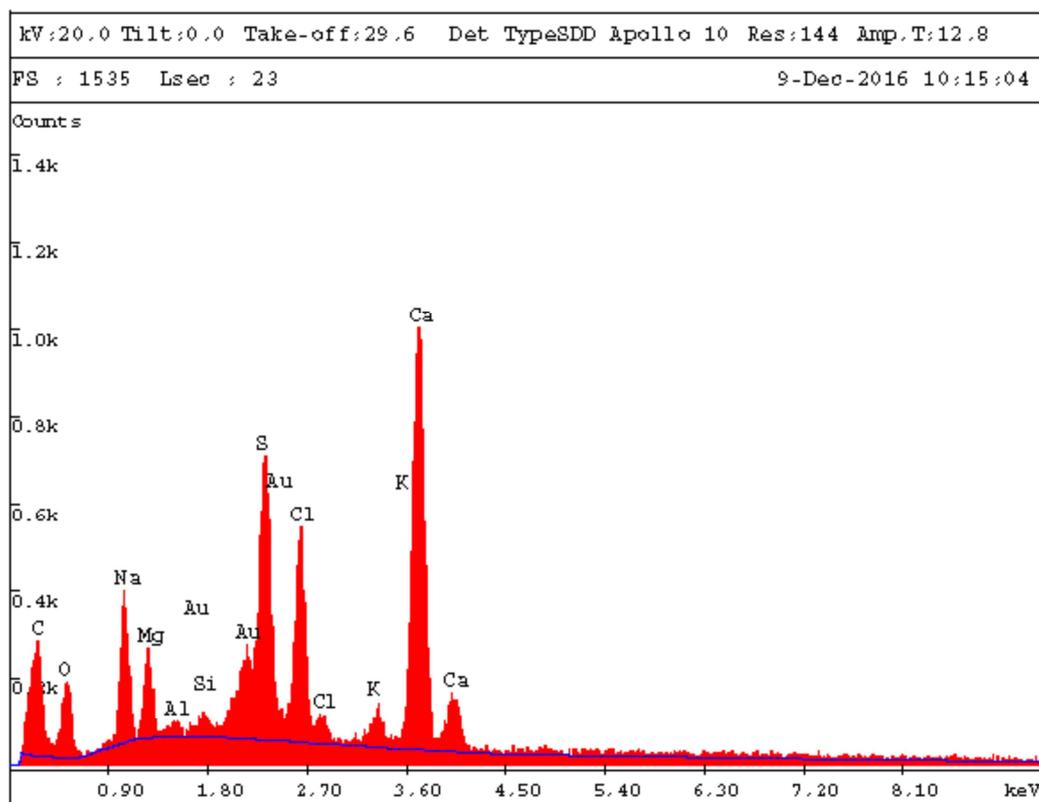


Figura B.3.2-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 150 dias e sob proteção catódica por corrente impressa.

B.4 Análise EDS - Sistema sem proteção catódica

B.4.1 Corpos de prova com revestimento

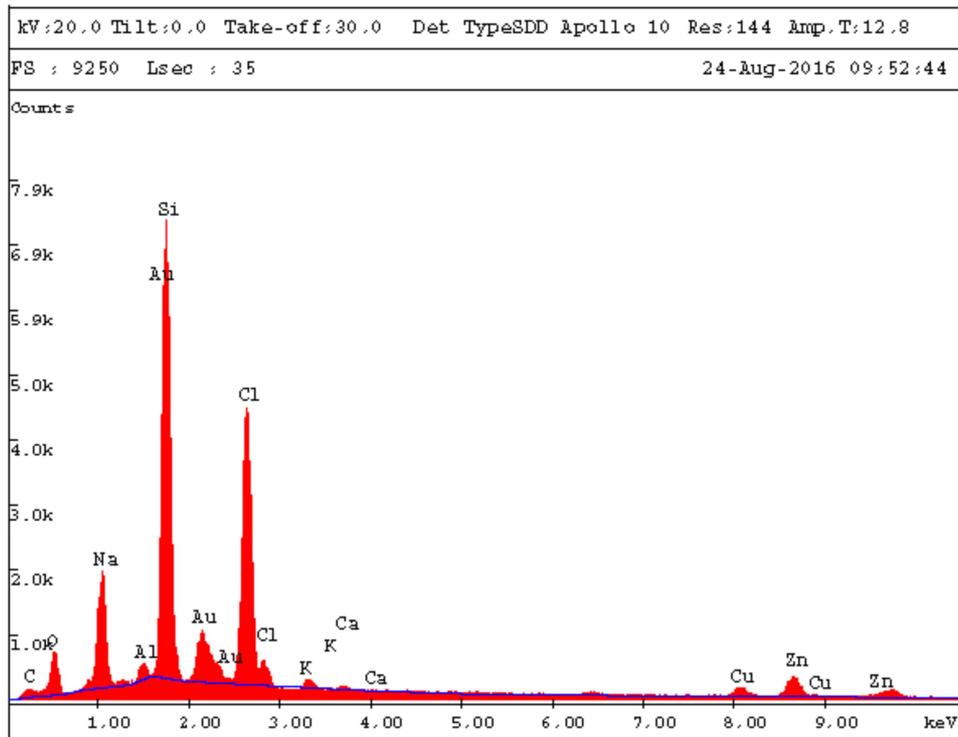


Figura B.4.1-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 30 dias e sem proteção catódica.

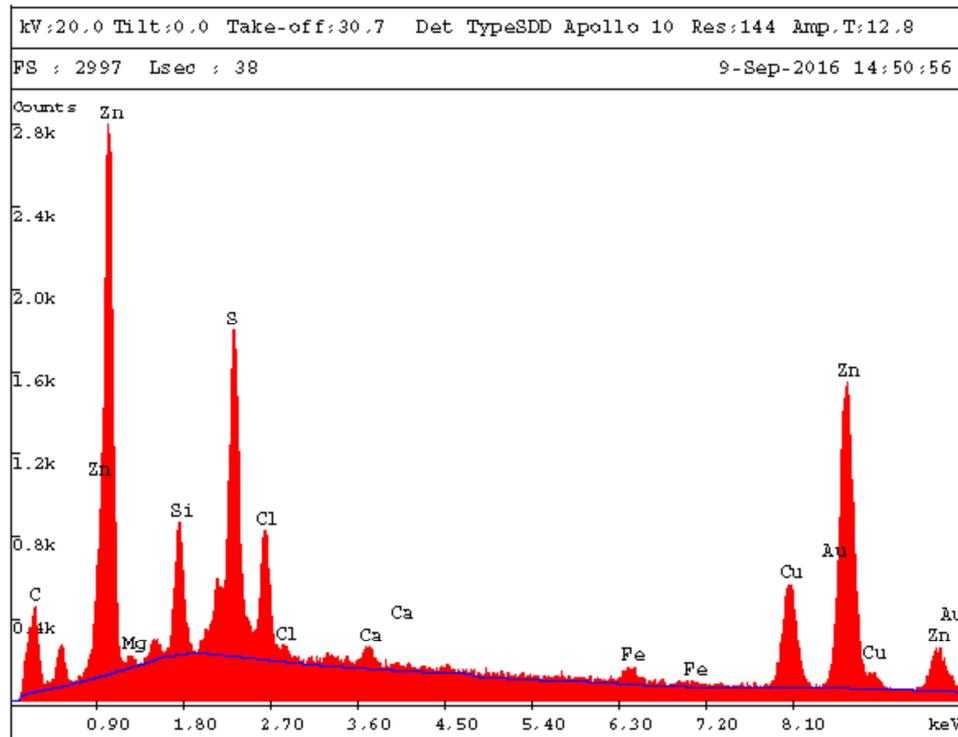


Figura B.4.1-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 60 dias e sem proteção catódica.

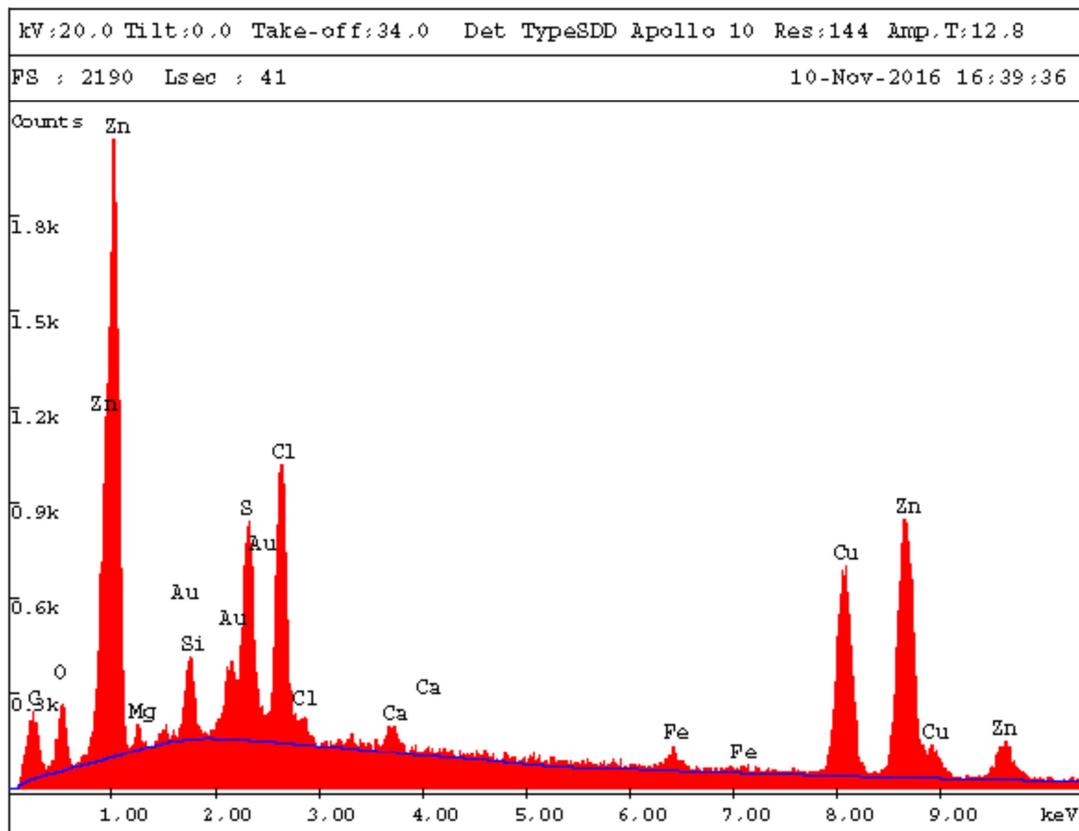


Figura B.4.1-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 90 dias e sem proteção catódica.

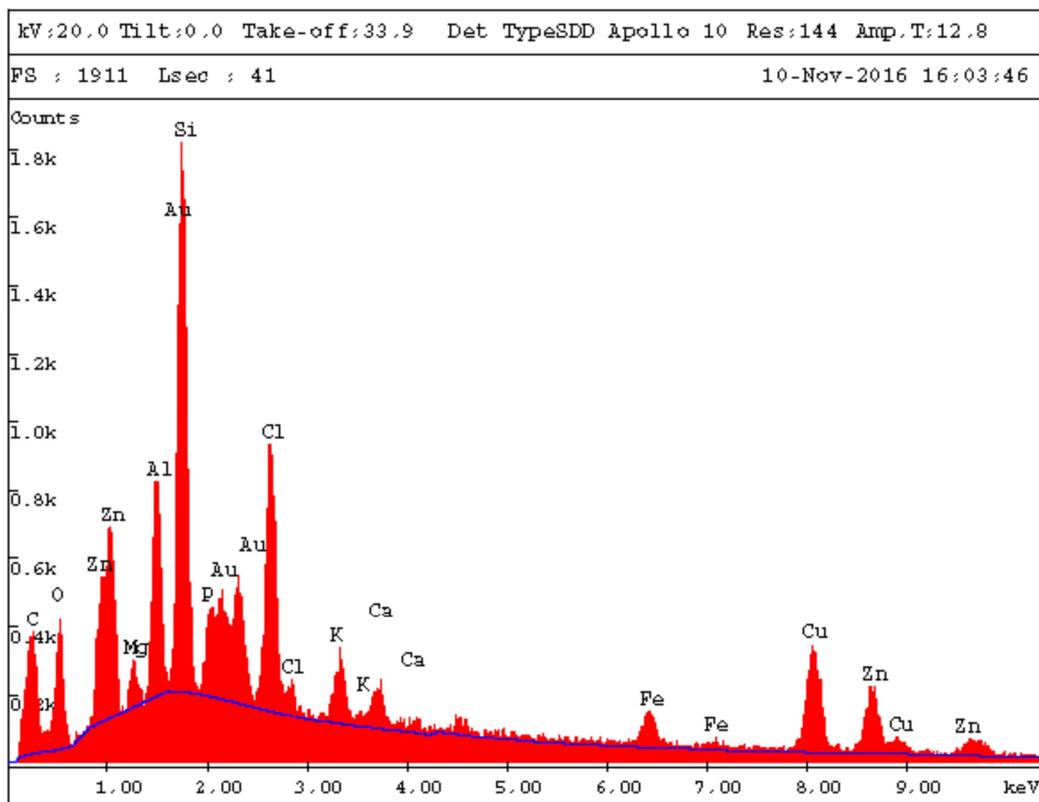


Figura B.4.1-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 120 dias e sem proteção catódica.

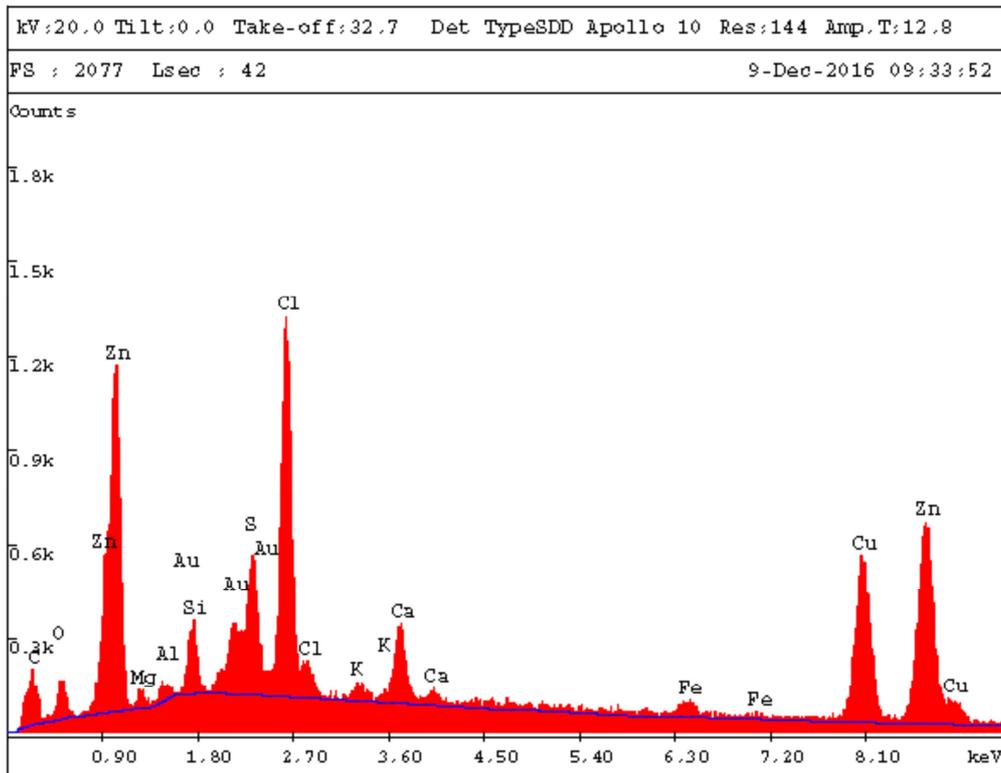


Figura B.4.1-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova revestido exposto por 150 dias e sem proteção catódica.

B.4.2 Corpos de prova sem revestimento

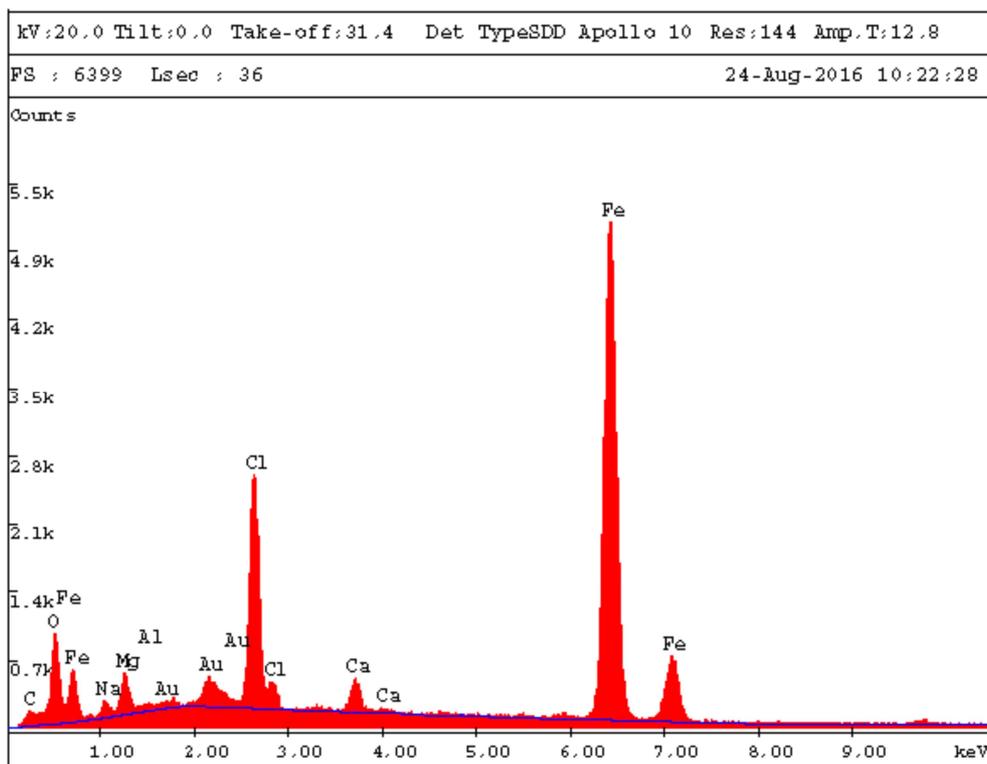


Figura B.4.2-1 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 30 dias e sem proteção catódica.

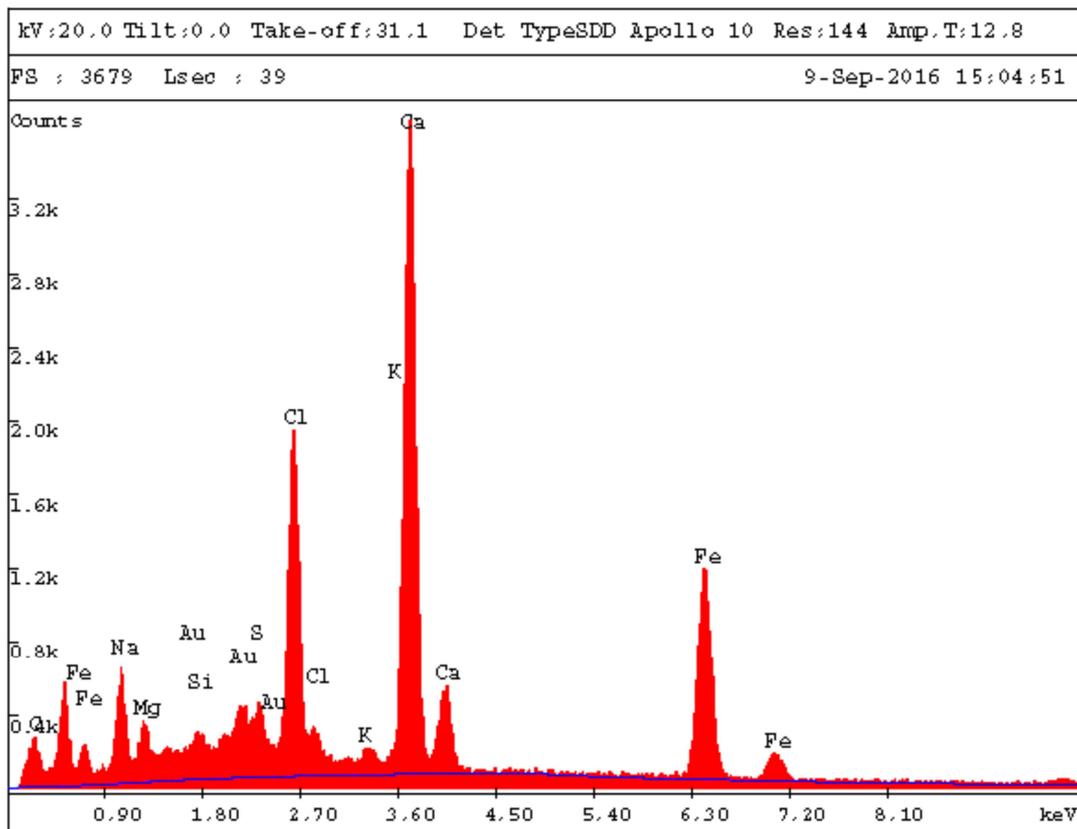


Figura B.4.2-2 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 60 dias e sem proteção catódica.

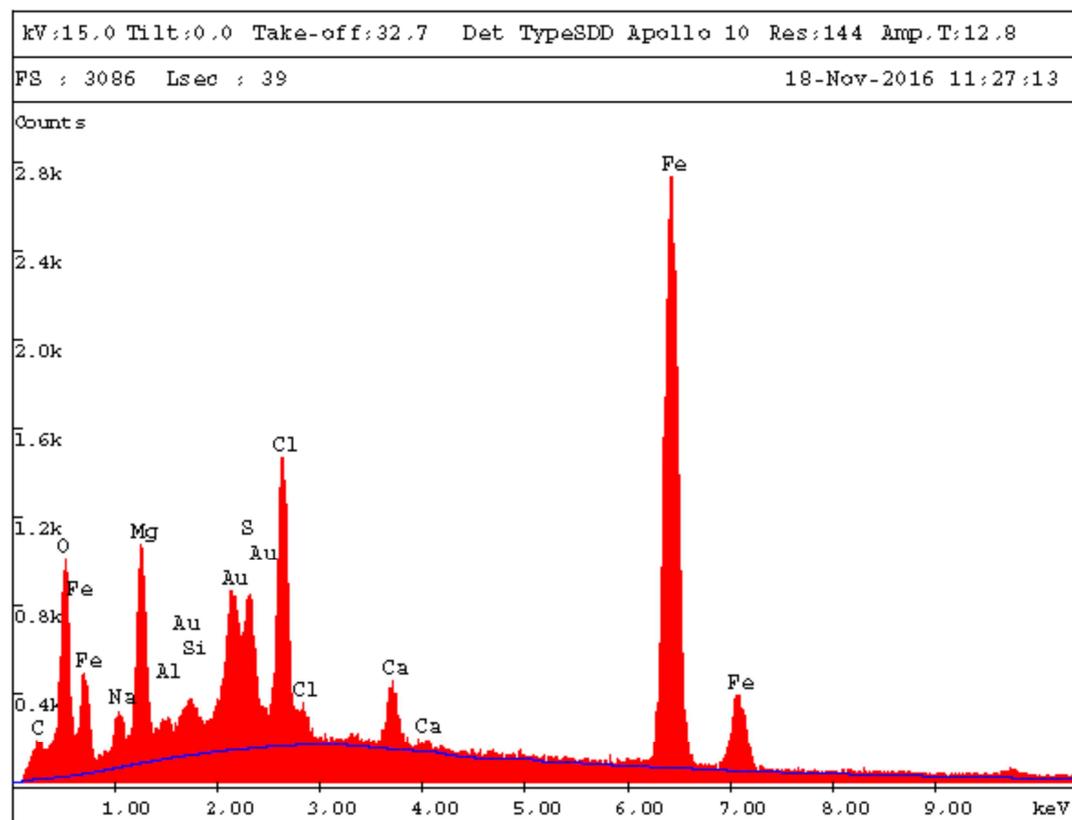


Figura B.4.2-3 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 90 dias e sem proteção catódica.

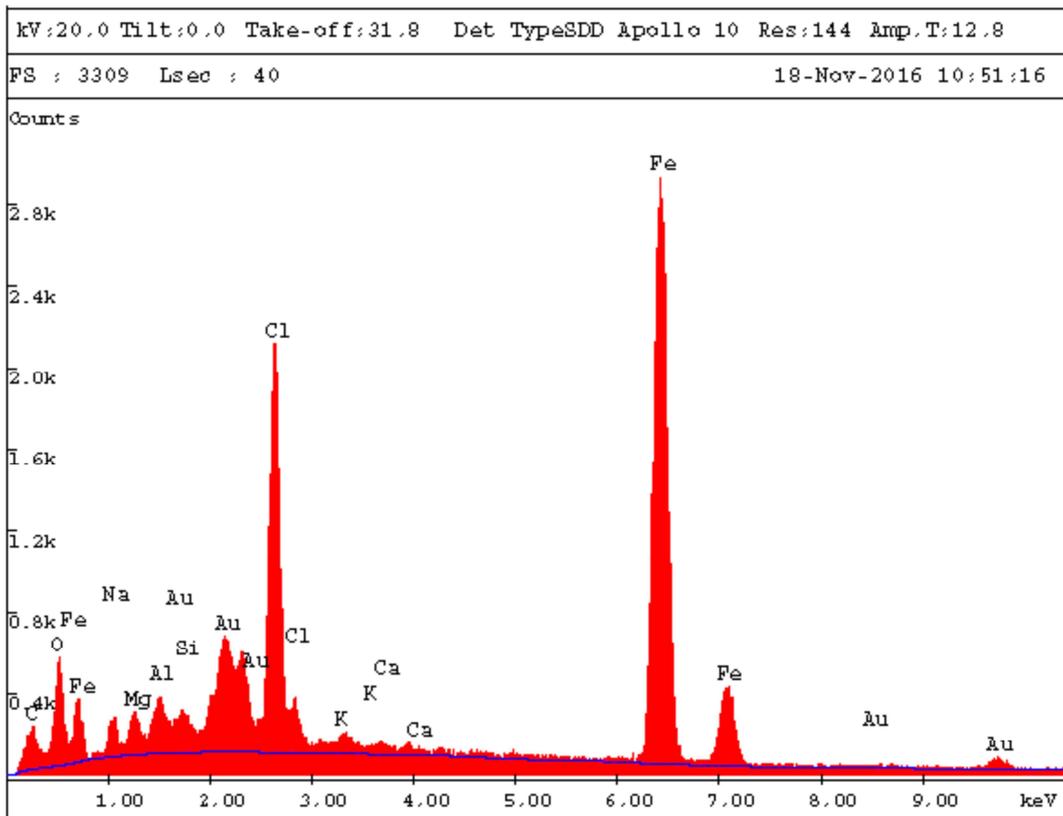


Figura B.4.2-4 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 120 dias e sem proteção catódica.

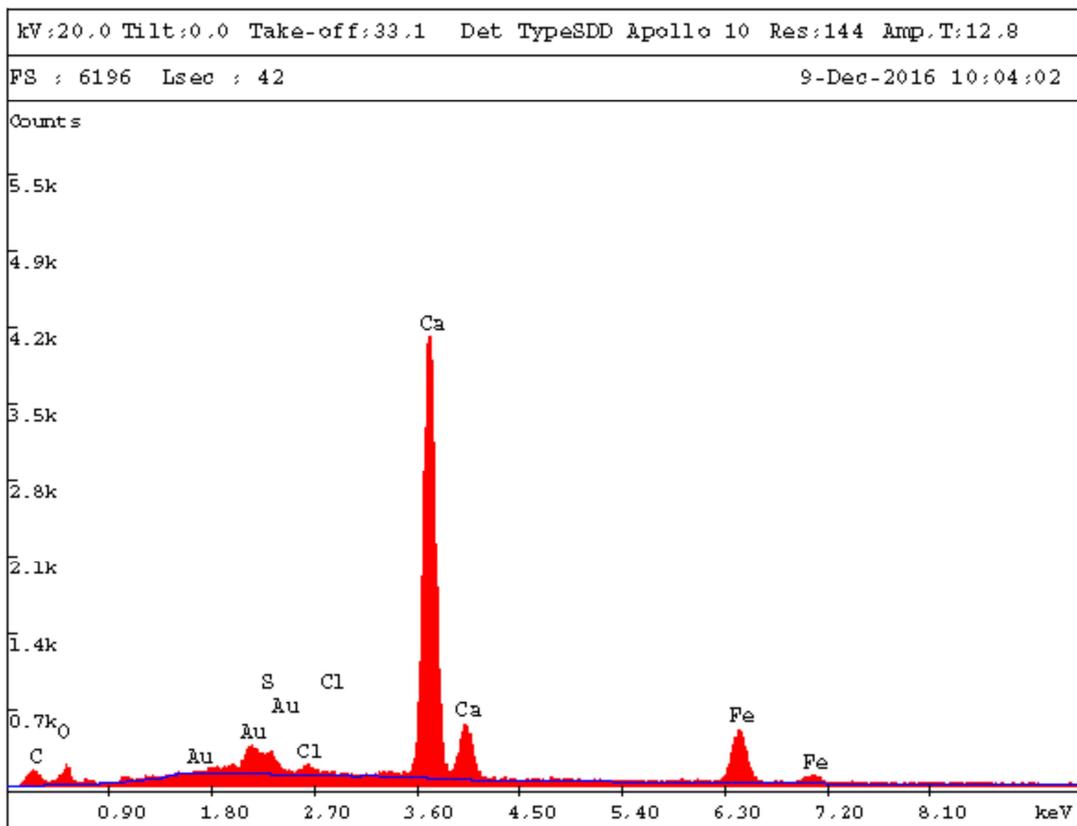


Figura B.4.2-5 – Espectro de EDS de um corpo de prova não revestido exposto por 150 dias e sem proteção catódica.

APÊNDICE C – Difratomogramas da análise de DRX

C.1 – Sistema com proteção catódica galvânica com anodos de alumínio

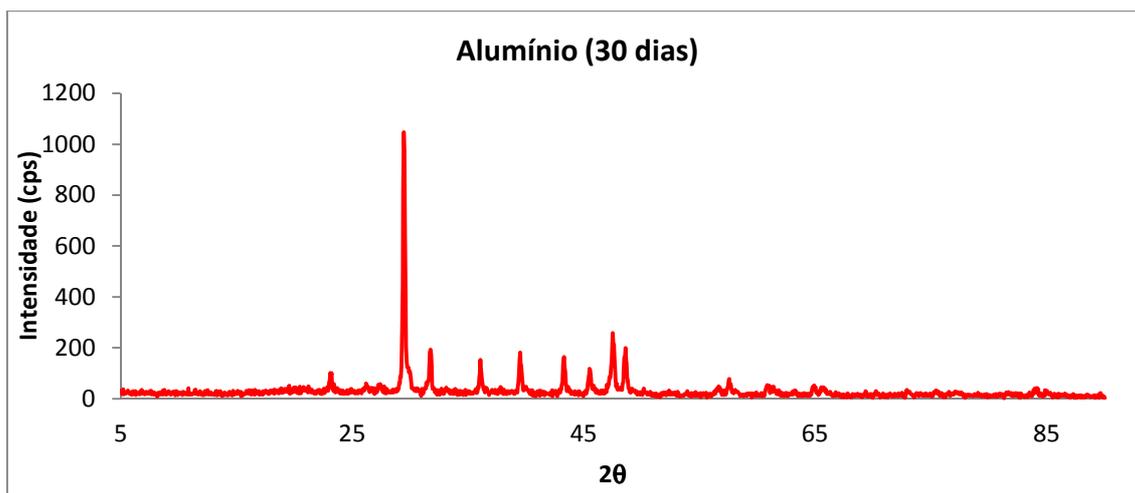


Figura 6 – Difrátograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 30 dias de exposição.

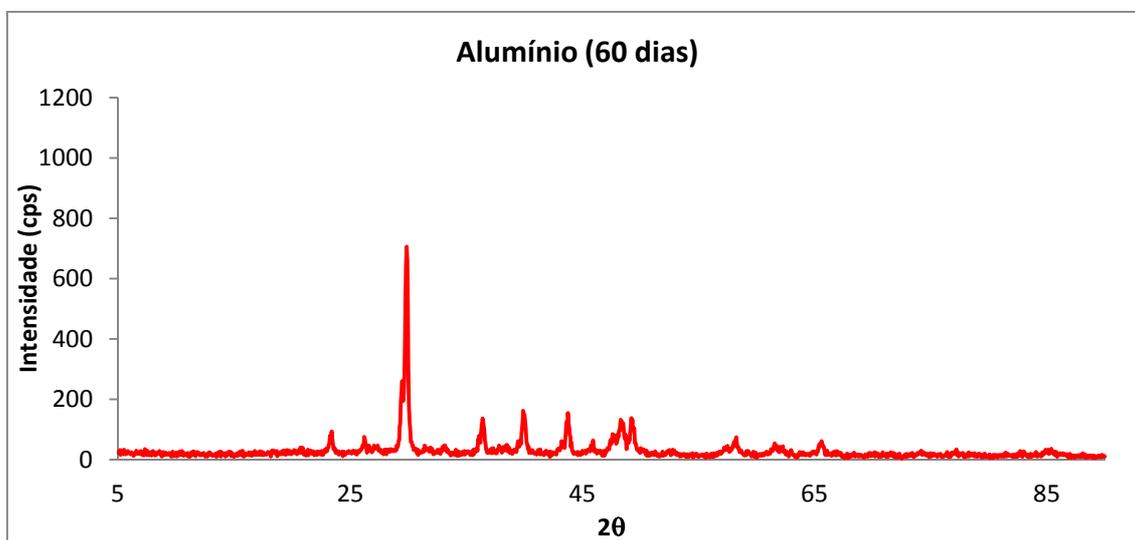


Figura 7 – Difrátograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 60 dias de exposição.

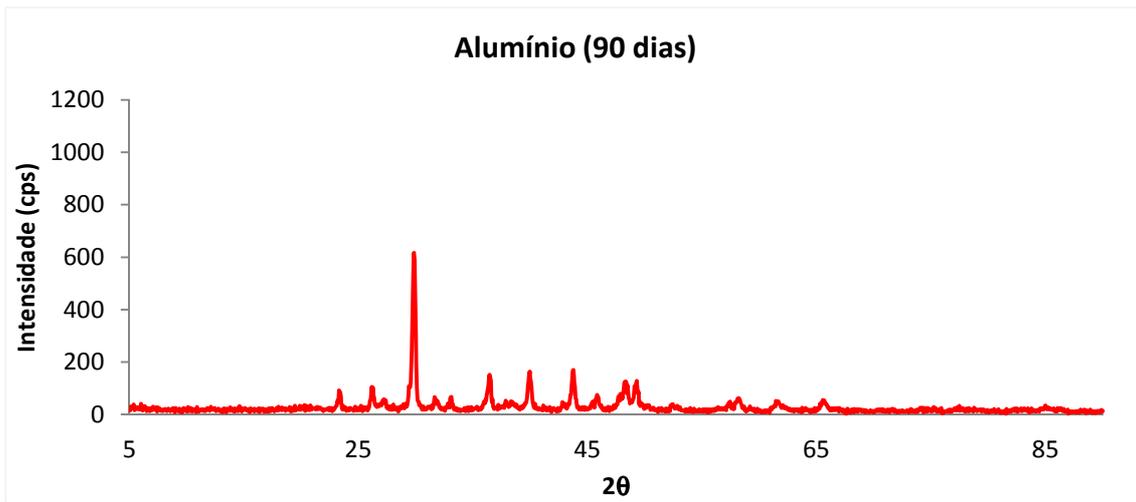


Figura 8 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 90 dias de exposição.

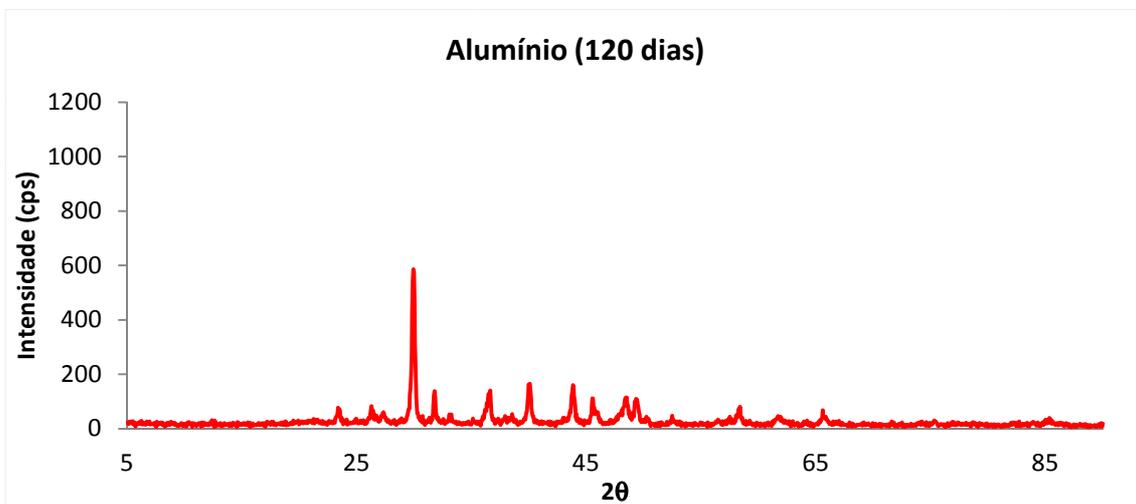


Figura 9 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 120 dias de exposição.

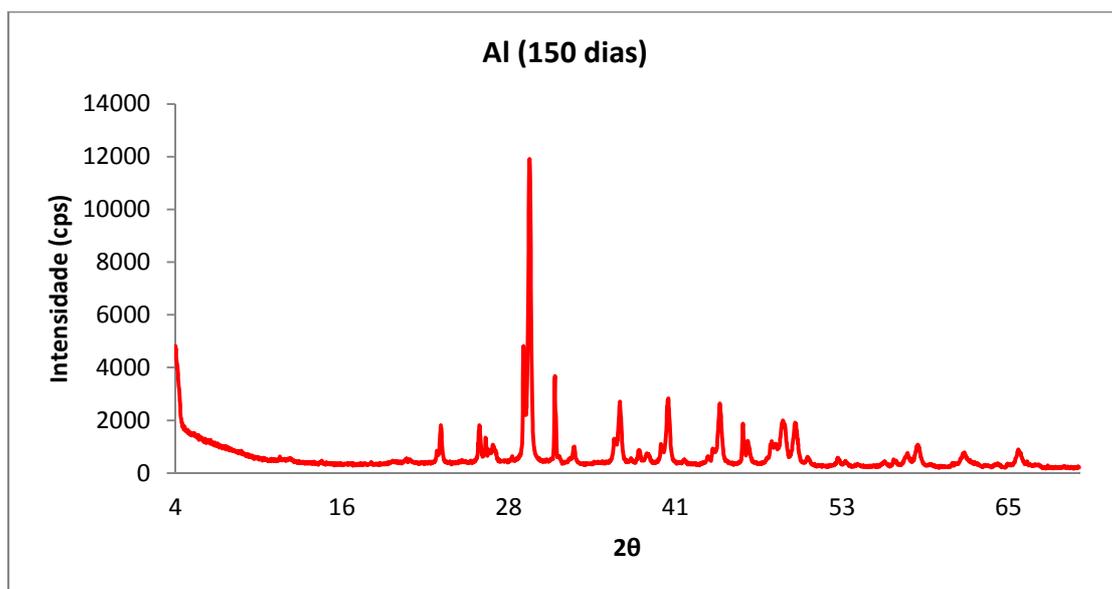


Figura 10 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Al e 150 dias de exposição.

C.2 – Sistema com proteção catódica galvânica com anodos de zinco

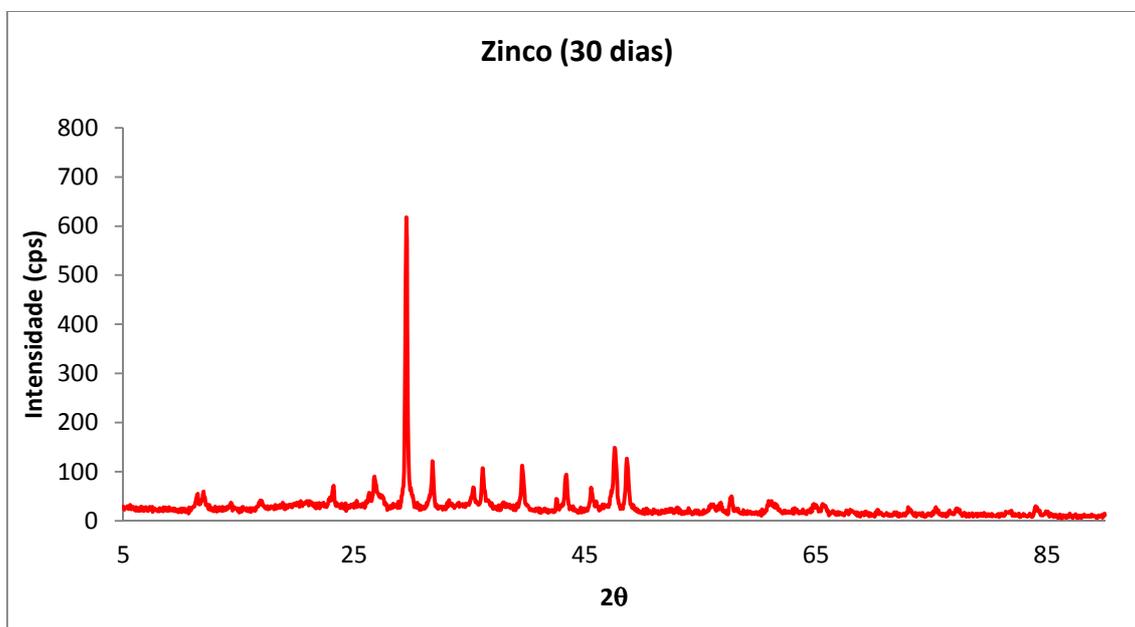


Figura C.2-111 – Difratograma do sistema de PC galvânico com anodos de Zn e 30 dias de exposição.

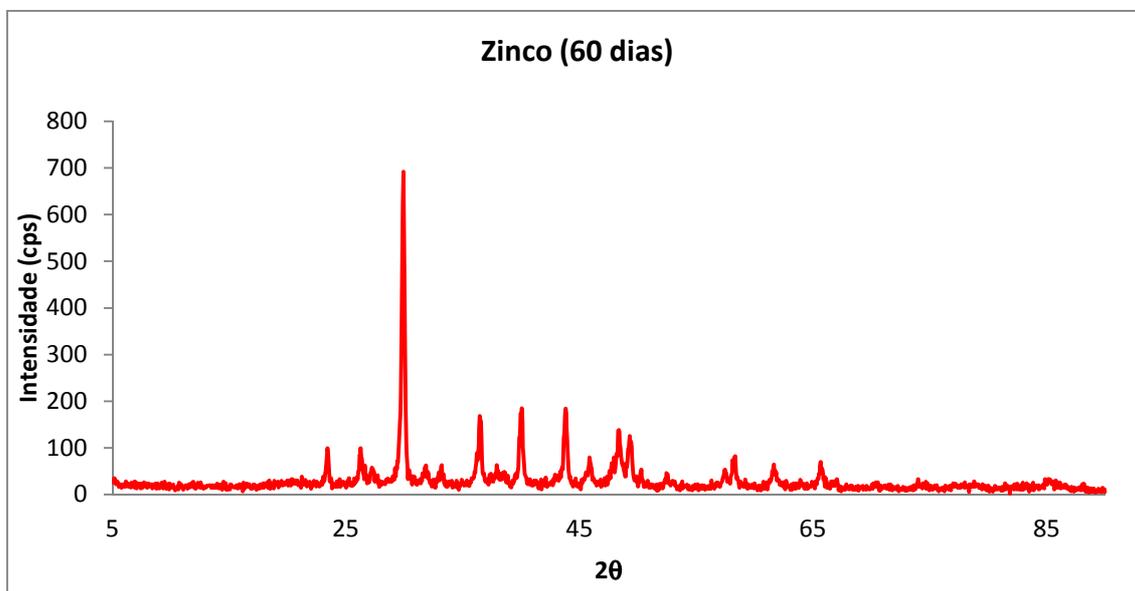


Figura C.2-2 – Difratograma do sistema de PC galvânico com anodos de Zn e 60 dias de exposição.

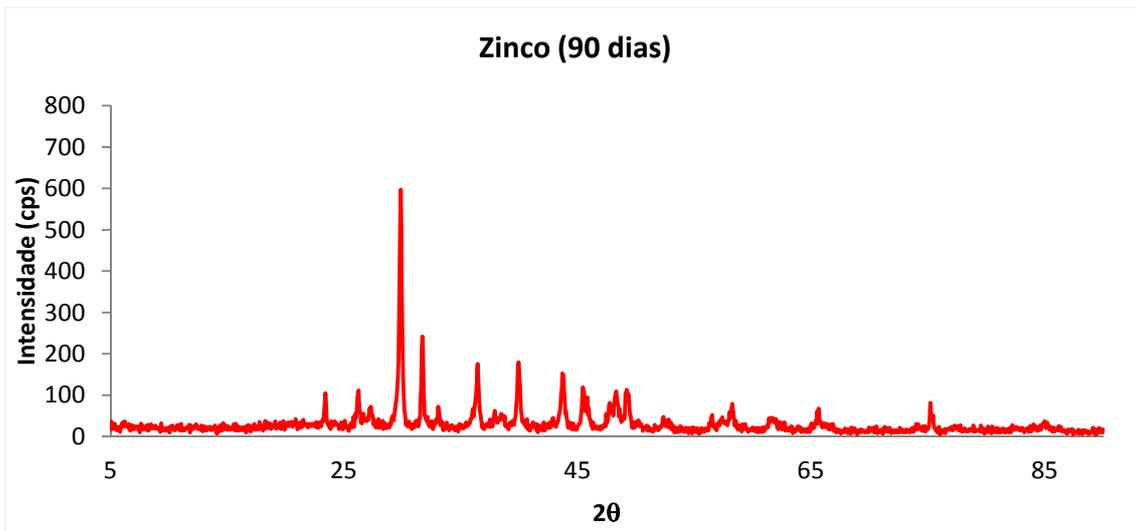


Figura C.2-3 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Zn e 90 dias de exposição.

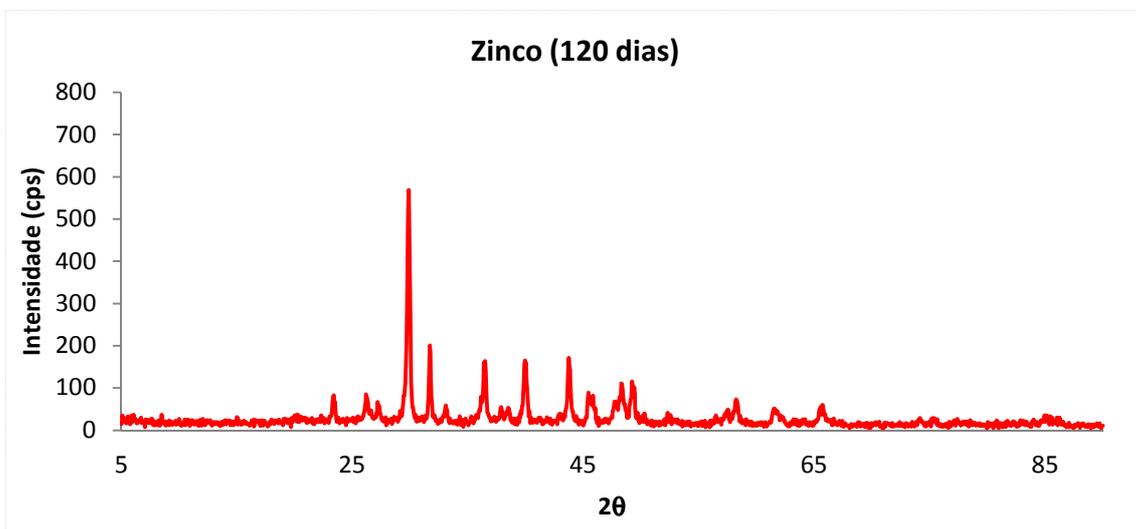


Figura C.2-4 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Zn e 120 dias de exposição.

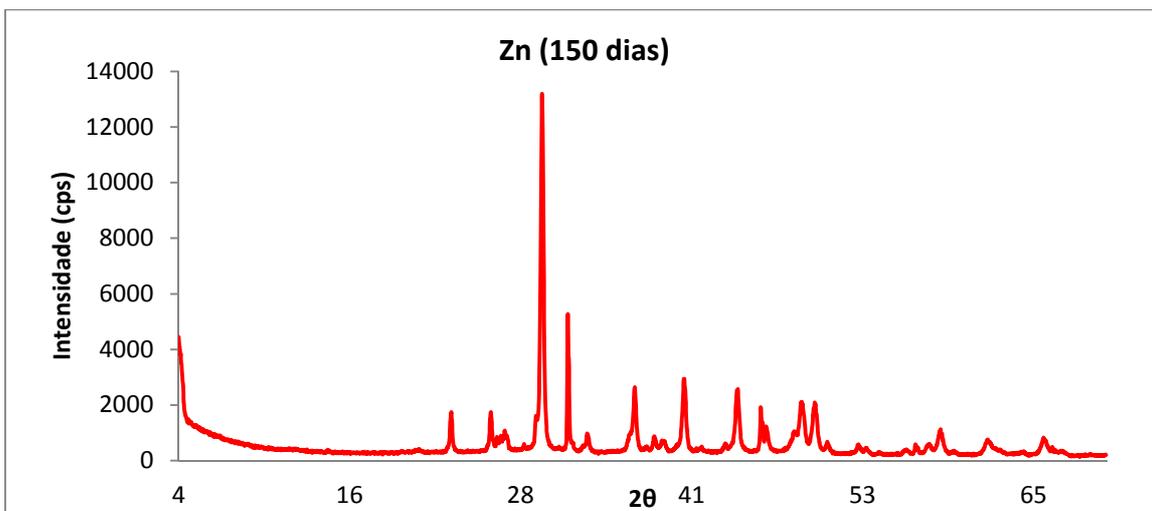


Figura C.2-5 – Difratoograma do sistema de PC galvânico com anodos de Zn e 150 dias de exposição.

C.3 – Sistema com proteção catódica por corrente impressa

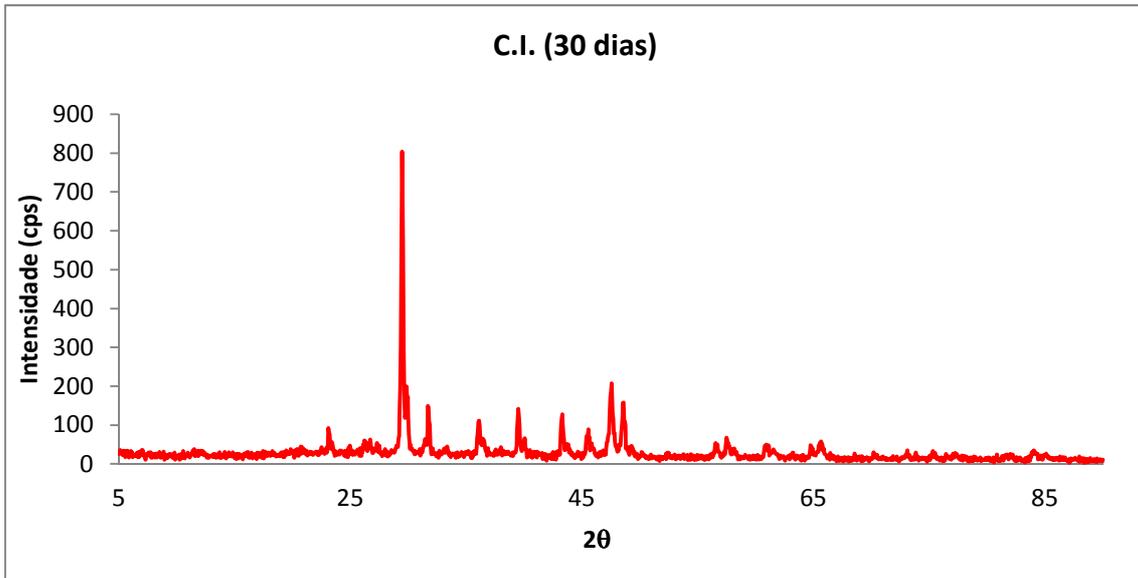


Figura C.3-112 – Difratograma do sistema de PCCI e 30 dias de exposição.

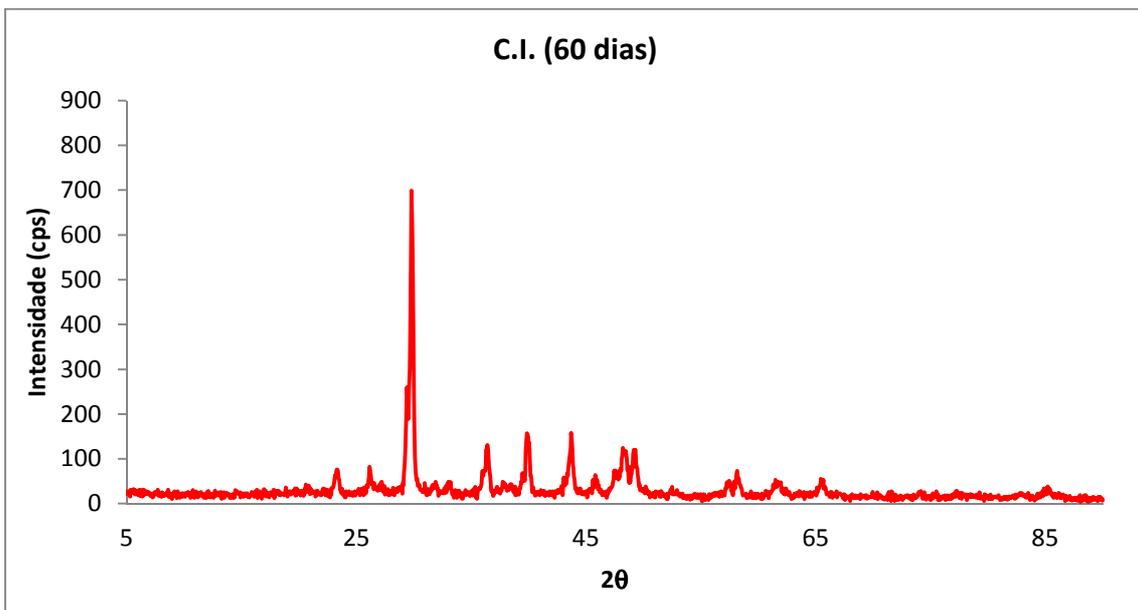


Figura C.3-2 – Difratograma do sistema de PCCI e 60 dias de exposição.

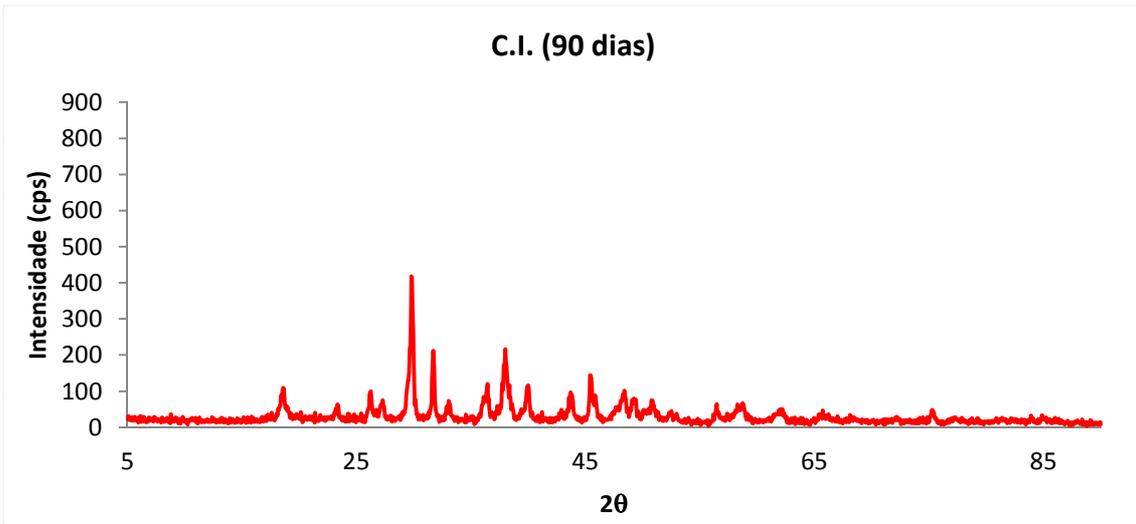


Figura C.3-3 – Difratoograma do sistema de PCCI e 90 dias de exposição.

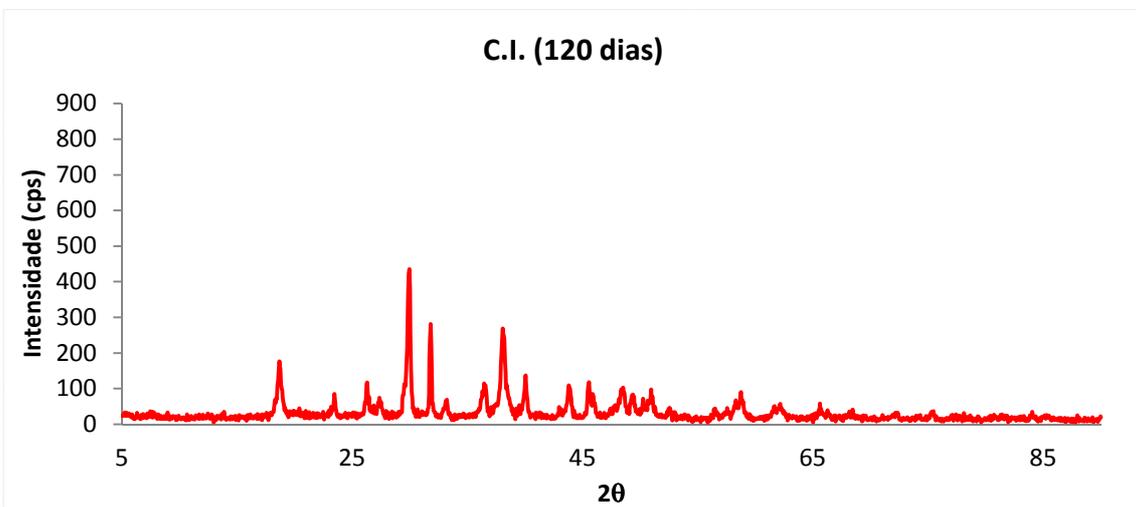


Figura C.3-4 – Difratoograma do sistema de PCCI e 120 dias de exposição.

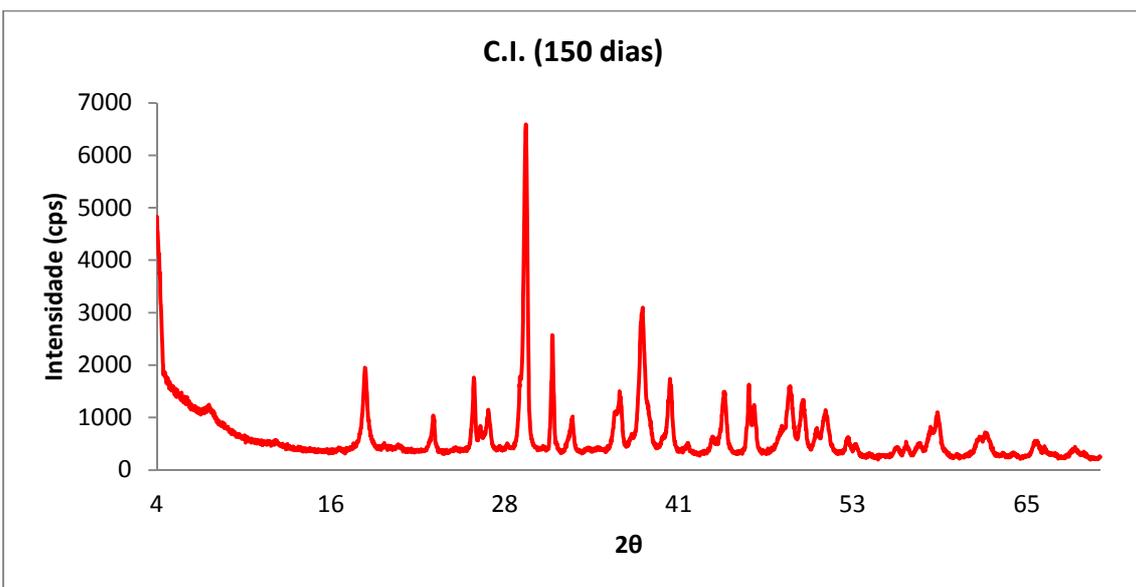


Figura C.3-5 - Difratoograma do sistema de PCCI e 150 dias de exposição.

C.4 – Sistema sem proteção catódica

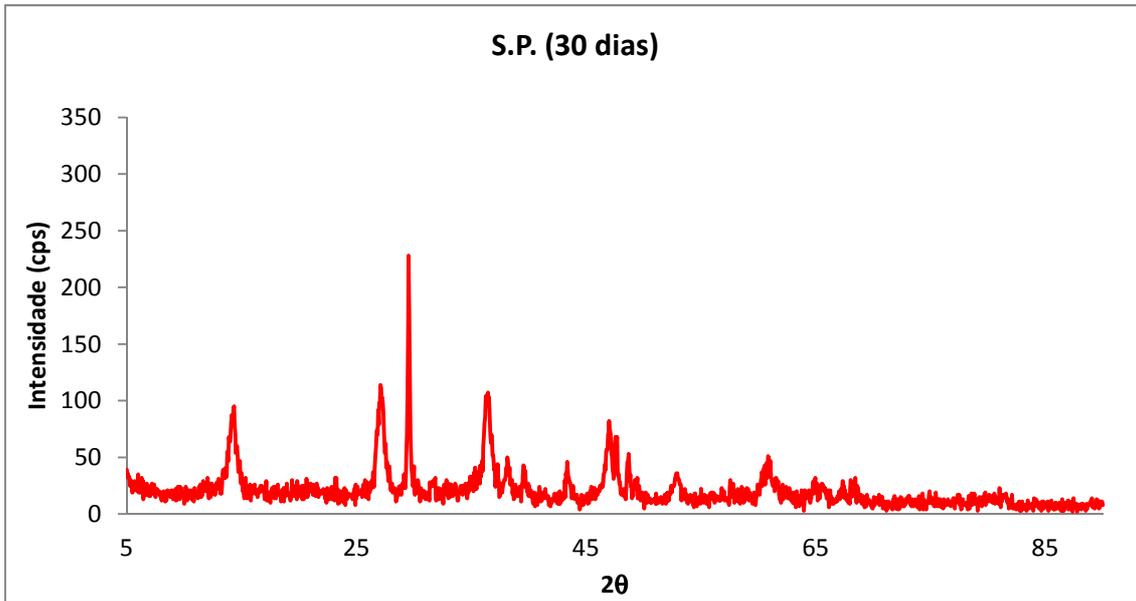


Figura C.4-1 – Difratograma do sistema sem proteção catódica e 30 dias de exposição.

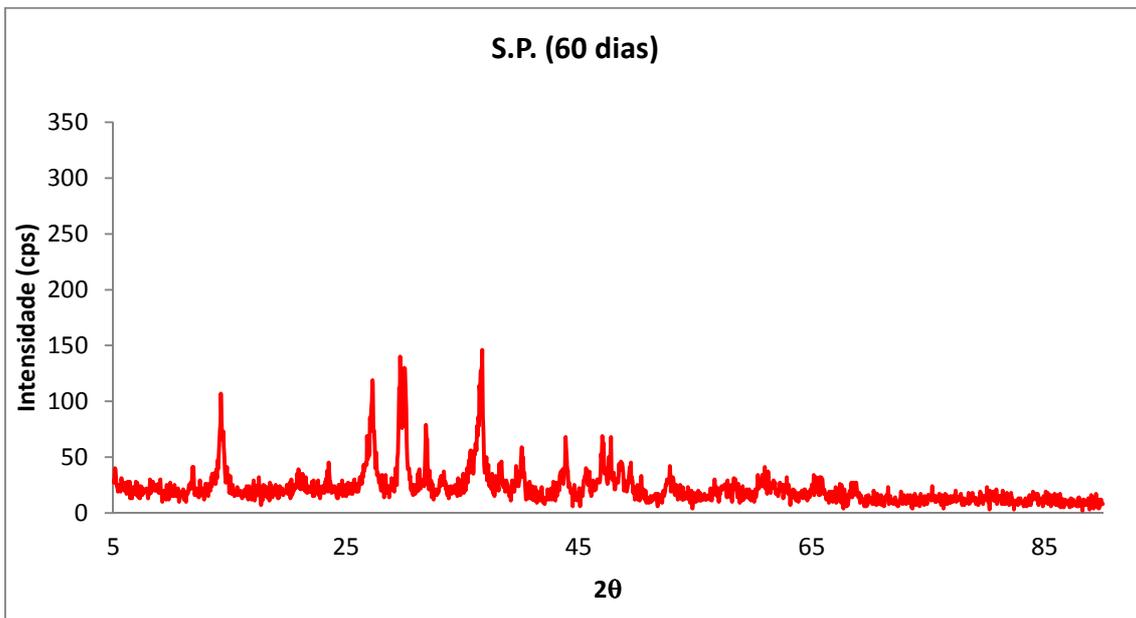


Figura C.4-2 – Difratograma do sistema sem proteção catódica e 60 dias de exposição.

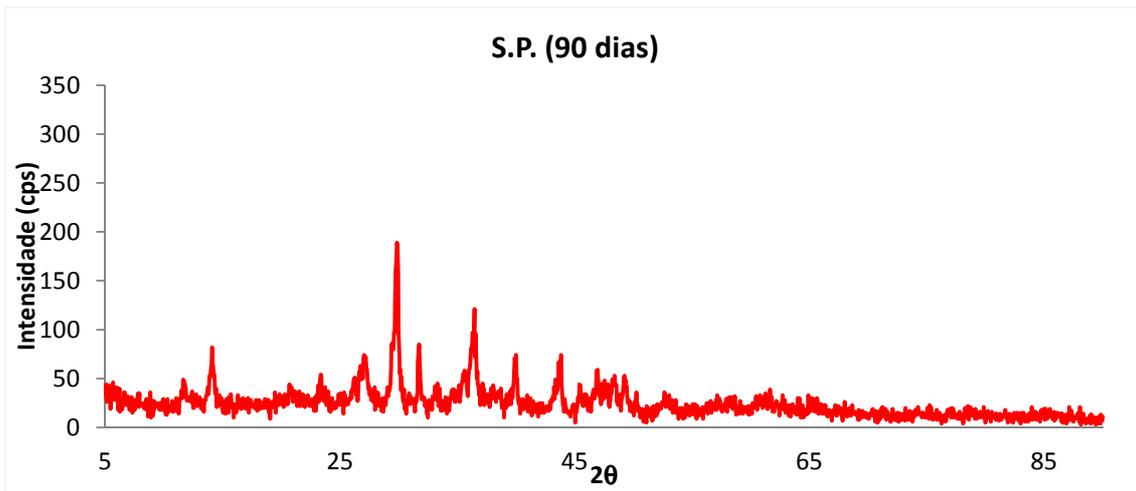


Figura C.4-3 – Difratoograma do sistema sem proteção catódica e 90 dias de exposição.

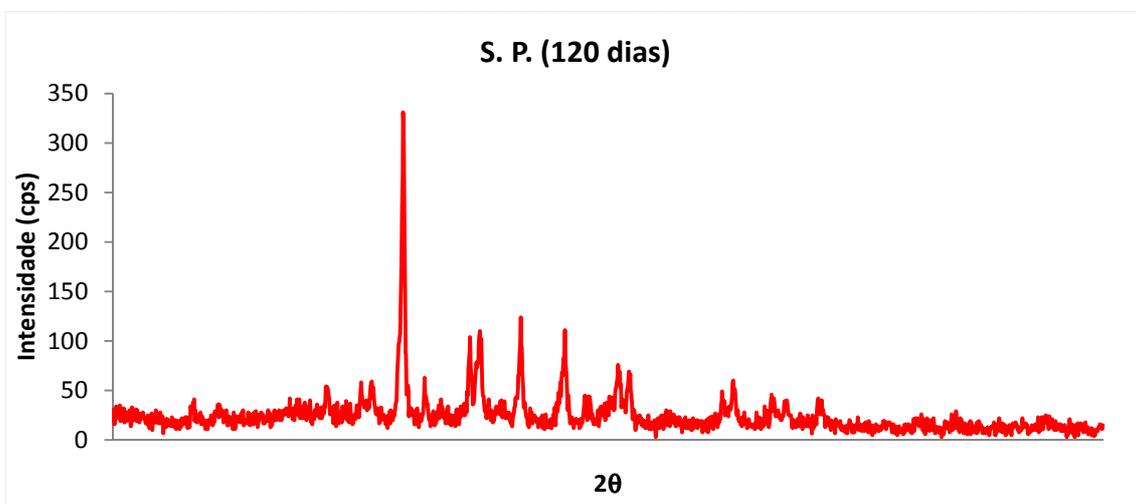


Figura C.4-4 – Difratoograma do sistema sem proteção catódica e 120 dias de exposição.

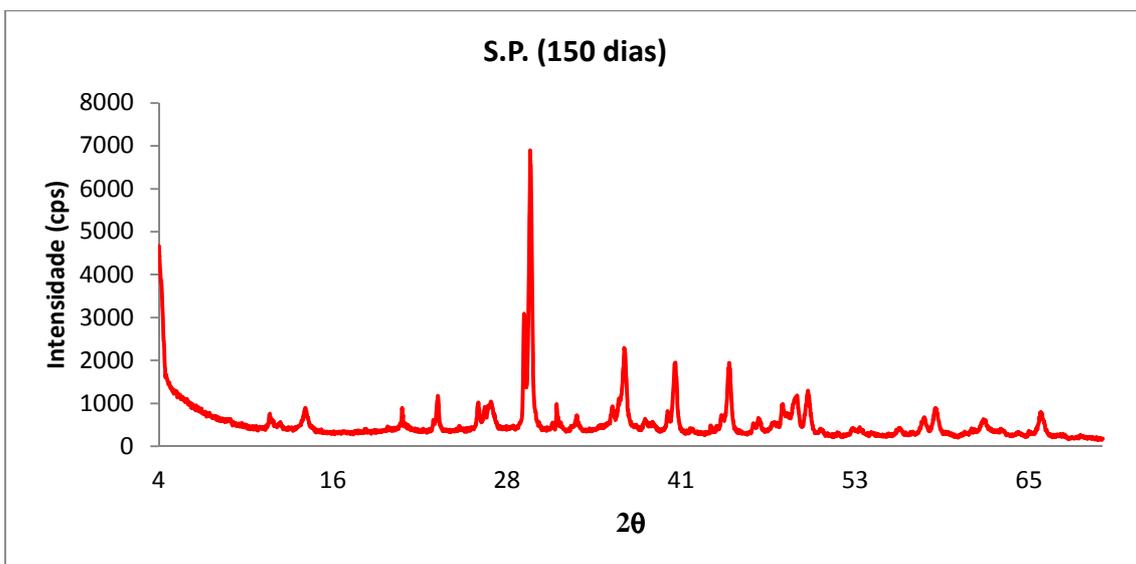


Figura C.4-5 – Difratoograma do sistema sem proteção catódica e 150 dias de exposição.