



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Química

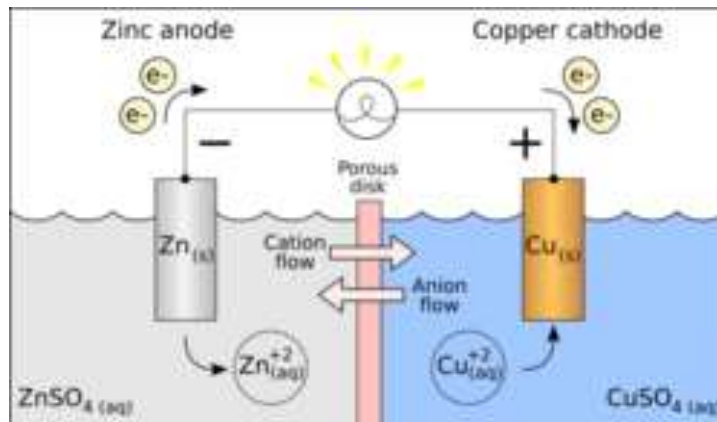
LEC - Laboratório de Eletroquímica e Corrosão

PQI 3120 – Química Tecnológica

3a. Aula de Corrosão

Corrosão galvânica, por pites e proteção catódica e tintas

1. Corrosão Galvânica



Formação de uma pilha galvânica

CONDIÇÕES

- dois metais diferentes (**par galvânico**)
- Em contato elétrico
- No mesmo eletrólito

- ✓ O metal menos nobre é corroído mais intensamente
- ✓ O metal mais nobre corrói menos ou fica protegido (**proteção catódica!!!**)

1. Corrosão Galvânica

- ✓ O metal menos nobre é corroído mais intensamente
- ✓ O metal mais nobre corrói menos ou fica protegido (proteção catódica!!!)

Tabela 9.1 Corrosão de ferro acoplado a outros metais

Segundo metal	Corrosão em miligramas	
	Ferro	Segundo metal
Magnésio	0.0	3104.3
Zinco	0.4	688.0
Cádmio	0.4	307.9
Alumínio	9.8	105.9
Antimônio	153.1	13.8
Tungstênio	176.0	5.2
Chumbo	183.2	3.6
Estanho	171.1	2.5
Níquel	181.1	0.2
Cobre	183.1	0.0

Table 3-3 Change in Weight of Coupled and Uncoupled Steel and Zinc, g

Environment	Uncoupled		Coupled	
	Zinc	Steel	Zinc	Steel
0.05 M MgSO ₄	0.00	-0.04	-0.05	+0.02
0.05 M Na ₂ SO ₄	-0.17	-0.15	-0.48	+0.01
0.05 M NaCl	-0.15	-0.15	-0.44	+0.01
0.005 M NaCl	-0.06	-0.10	-0.13	+0.02

Influência do acoplamento galvânico na v_{corr}

Corrosão galvânica – Série

	METAL	*POT. ELETRODO	
MENOS NOBRES	Magnésio	-2.340	ANÓDICOS
	Alumínio	-1.670	
	Zinco	-0.762	
	Cromo	-0.710	
	Ferro	-0.440	
	Cádmio	-0.402	
	Níquel	-0.250	
	Estanho	-0.136	
	Chumbo	-0.126	
MAIS NOBRES	Cobre	+0.345	CÁTÓDICOS
	Prata	+0.800	
	Ouro	+1.680	

Tabela 1

Table 3-2 Galvanic Series of Some Commercial Metals and Alloys in Seawater

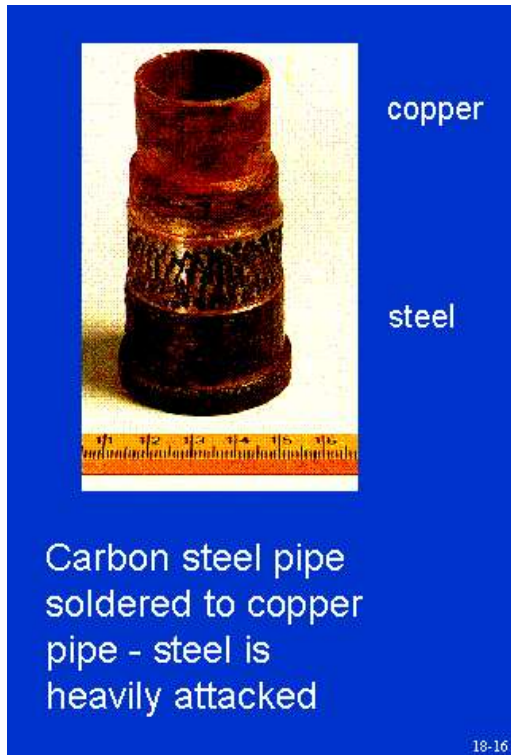
↑ Noble or cathodic	Platinum
	Gold
↑ Noble or cathodic	Graphite
	Titanium
↑ Noble or cathodic	Silver
	Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
↑ Noble or cathodic	Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
	18-8 Mo stainless steel (passive)
↑ Noble or cathodic	18-8 stainless steel (passive)
	Chromium stainless steel 11-30% Cr (passive)
↑ Noble or cathodic	Inconel (passive) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	Nickel (passive)
↑ Noble or cathodic	Silver solder
	Monel (70 Ni, 30 Cu)
↑ Noble or cathodic	Capronickels (60-90 Cu, 40-10 Ni)
	Bronzes (Cu-Sn)
↑ Noble or cathodic	Copper
	Brasses (Cu-Zn)
↑ Noble or cathodic	Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
↑ Noble or cathodic	Inconel (active)
	Nickel (active)
↑ Noble or cathodic	Tin
	Lead
↑ Noble or cathodic	Lead-tin solders
	18-8 Mo stainless steel (active)
↑ Noble or cathodic	18-8 stainless steel (active)
	Ni-Resist (high Ni cast iron)
↑ Noble or cathodic	Chromium stainless steel, 13% Cr (active)
	Cast iron
↑ Noble or cathodic	Steel or iron
	2024 aluminum (4.3 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
↑ Noble or cathodic	Cadmium
	Commercially pure aluminum (1100)
↑ Noble or cathodic	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys
↓ Active or anodic	

Table 3-1 Standard EMF Series of Metals

	Metal-metal ion equilibrium (unit activity)	Electrode potential vs. normal hydrogen electrode at 25°C, volts
↑ Noble or cathodic	Au-Au ³⁺	+1.498
	Pt-Pt ²⁺	+1.2
↑ Noble or cathodic	Pd-Pd ²⁺	+0.987
	Ag-Ag ⁺	+0.799
↑ Noble or cathodic	Hg-Hg ₂ ²⁺	+0.788
	Cu-Cu ²⁺	+0.337
↑ Noble or cathodic	H ₂ -H ⁺	0.000
	Pb-Pb ²⁺	-0.126
↑ Noble or cathodic	Sn-Sn ²⁺	-0.136
	Ni-Ni ²⁺	-0.250
↑ Noble or cathodic	Co-Co ²⁺	-0.277
	Cd-Cd ²⁺	-0.403
↑ Noble or cathodic	Fe-Fe ²⁺	-0.440
	Cr-Cr ³⁺	-0.744
↑ Noble or cathodic	Zn-Zn ²⁺	-0.763
	Al-Al ³⁺	-1.662
↓ Active or anodic	Mg-Mg ²⁺	-2.363
	Na-Na ⁺	-2.714
↓ Active or anodic	K-K ⁺	-2.925

SOURCE: A. J. de Bethune and N. A. S. Loud, "Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C," Clifford A. Hampel, Skokie, Ill., 1964. See also Table 9-1.

1. Corrosão Galvânica



✓ O ataque ocorre no metal menos nobre do par

✓ Próximo ao acoplamento (elétrons são preguiçosos!!)

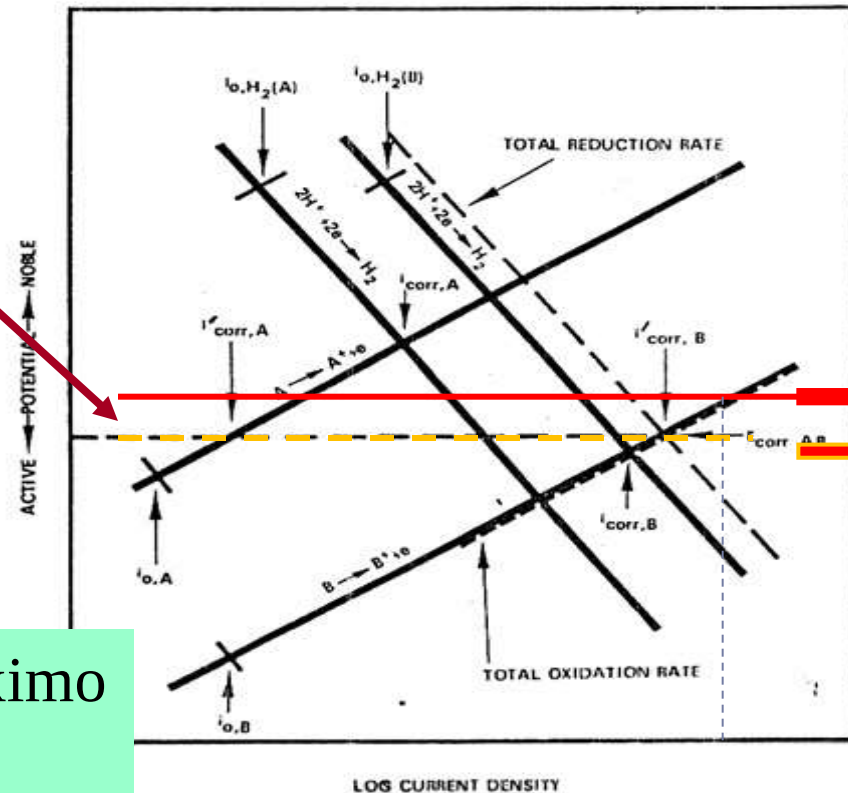
A relação de áreas expostas dos metais é muito importante!!

Área exposta ânodo >>> área do cátodo

Corrosão galvânica

Ocorre quando dois metais diferentes são postos em contato elétrico num mesmo eletrólito (meio corrosivo). Ambos os metais serão polarizados de modo que cada um corroerá com uma nova velocidade.

O potencial do **par galvânico** será um **valor intermediário** entre os potenciais de corrosão de cada um dos metais que formam o par



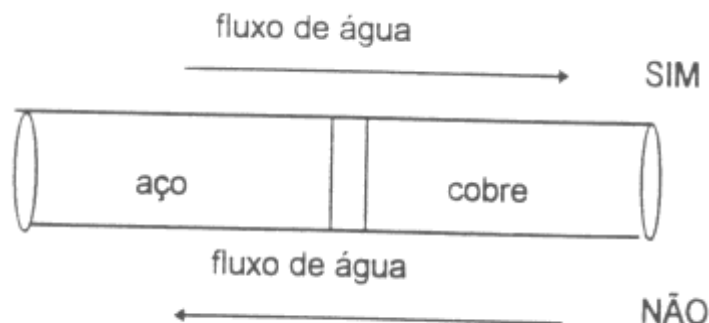
Área
catodo/anodo
= 10:1

Área
catodo/anodo
= 1:1

Para áreas iguais, o E_{par} é próximo do valor do $E_{\text{metal menos nobre}}$

Casos práticos:

- Acoplamento direto de metais diferentes
- Presença de íons metálicos oxidantes no meio onde se insere o metal.

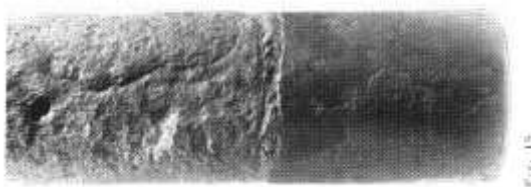


- Inversão de polaridade
 - Na presença de complexantes: cianeto, EDTA, ácidos orgânicos. Ex.: aço + Sn
 - Com formação de películas protetoras → passivação – Al –aço carbono
 - Ação da temperatura Ex.: aço zincado em água quente e em água fria

Casos práticos:



Corrosão galvânica de parafuso de aço-inox e arruela de aço-carbono cadmiado em atmosferas marinhas



corrosão galvânica de aço-carbono soldado com aço inoxidável.

Casos práticos:



Aço zincado e
aço comum



Tubo de cobre rosqueado num
tubo de aço galvanizado –
corrosão intensa do zinco



Galvanic Corrosion

Depósitos de cobre metálico sobre tubo de aço
– deslocamento galvânico



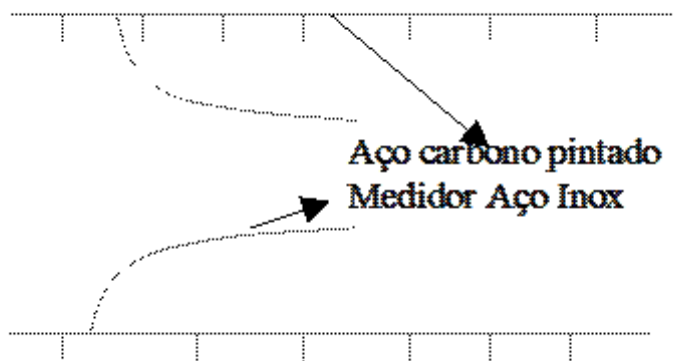
Prego de aço – corrói

Prego zincado – protegido

Proteção contra a corrosão galvânica:

- uso de materiais com E_{corr} próximos; consultar as séries galvânicas. Ex: chapa Al: usar parafuso de aço cadmiado como elemento de fixação
- relação área anódica/área catódica $\gg 1$
- isolamento elétrico entre as partes metálicas diferentes: gaxetas, niples e arruelas de materiais como neoprene, teflon e hypalon
- usar niples de desgaste (de material menos nobre) na região próxima ao acoplamento, quando este é inevitável
- aplicação de revestimentos protetores e pinturas: aplicá-las no metal catódico e no anódico, **nunca só no anódico**.
- proteção catódica (anodos de sacrifício ou corrente impressa)

Casos clássicos de falha



Tubulação de aço carbono pintada internamente. Quando se instalou o medidor de vazão de aço inox, ocorreu corrosão galvânica no aço carbono em função dos defeitos na tinta, expondo pequenos anodos de aço carbono.

Solução:

pintar o medidor pois essa medida evita problemas de pequenos defeitos na área anódica.

Neste caso é preciso pintar o aço inox!

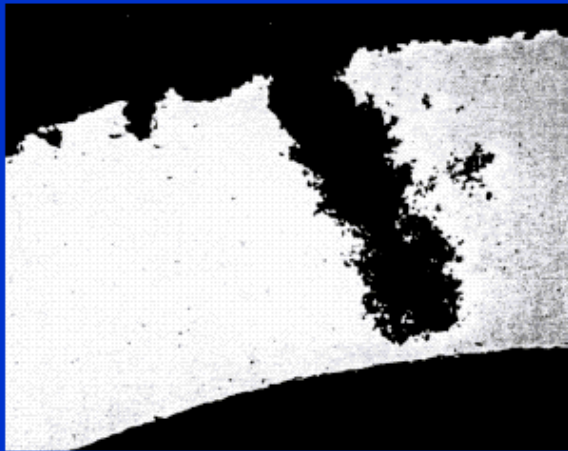
Medidor de vazão de aço inóx instalado em tubulação de aço carbono pintada internamente

PINTAR O MAIS NOBRE, SEMPRE!!!!

CORROSÃO POR PITES

Ataque extremamente localizado

Pitting Corrosion



- Tubing from transmission case machining line that carried lubricating oil to machine tools
- Periodic perforation of tubing resulted in mixing of oil and cutting fluid, necessitating

Local breakdown of protective passive film.

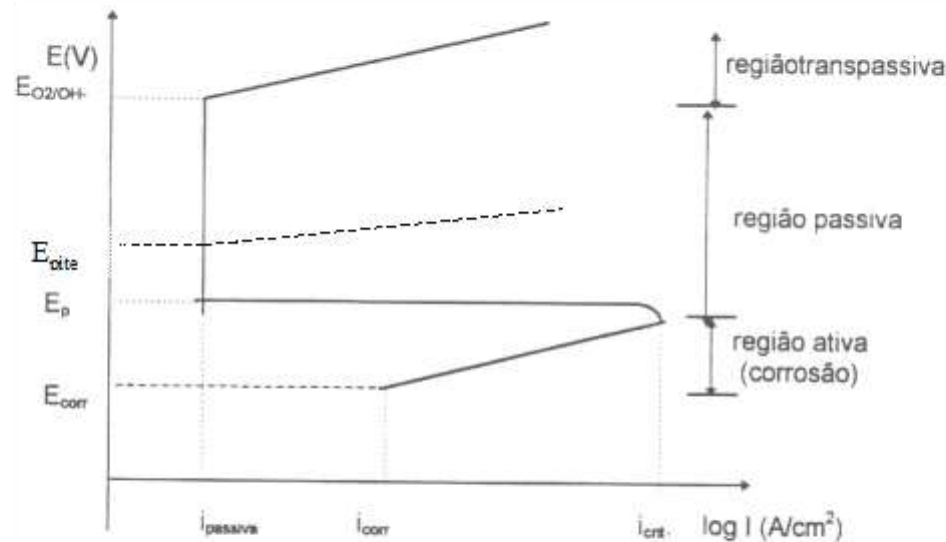
Accelerated dissolution at point of breakdown.

Difficult to see - can lead to unexpected failure.

Almost always involves presence of chloride ions (Cl^-).

A passivação de um metal ou liga pode ser melhor visualizada pela curva de polarização anódica num determinado meio.

Figura 9



Na região passiva, o material não se corrói, ou o faz numa velocidade muito baixa, a menos que algum fator intervenha e favoreça a quebra da película ou que o metal atinja o potencial de pite, E_{pite} .

2.2 Mecanismos propostos para a iniciação de pites

A iniciação de pites exige a presença, no meio, de ânions agressivos como: cloreto, hipoclorito, brometo e tiosulfato que por diferentes mecanismos conseguem quebrar a película passiva de forma localizada. As teorias são três e admitem:

1a. teoria: adsorção competitiva

Ocorre adsorção competitiva entre o ânion agressivo (Cl^-) e a espécie responsável pela passivação. É um fenômeno probabilístico. A comprovação se tem no fato de que ânions sulfato e nitrato inibem a corrosão por pites na presença de cloretos, pois competem com ele na adsorção sobre o metal, inibindo o início de pites. Teoria boa para explicar a quebra de filmes finos

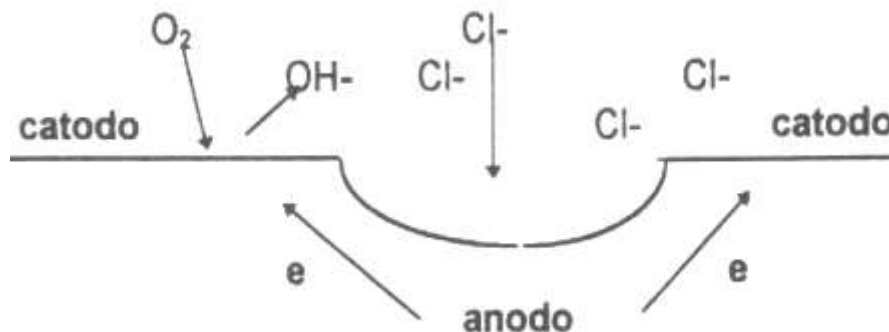
2a. teoria: aumento da condutividade iônica

Um aumento da condutividade iônica da película passiva, em função do ânion agressivo adsorvido penetrar na camada, difundindo através dos defeitos da sua rede cristalina, aumentando o campo elétrico para a saída de cátions do metal, o que caracteriza ataque local e início de pites. Teoria boa para explicar quebra em películas de alta espessura

3a. teoria: diminuição da força de coesão da película

A diminuição da força de coesão da película pela adsorção do ânion agressivo gera diminuição da tensão superficial em decorrência da adsorção, enfraquecendo a película, localmente, e o pite tem seu início. Esta teoria explica a quebra de películas de média espessura.

2.3 Mecanismo autocatalítico envolvido na propagação de pites



2.4 Fatores do meio que intervêm na quebra da película

1) Presença de ânions agressivos como Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , $S_2O_3^{2-}$

Tabela 1 – Concentração mínima de Cl^- necessária para iniciar Pite

Liga	$Cl^-(N)$
Fe	0.0003
5.6 Cr-Fe	0.017
11.6 Cr-Fe	0.069
20 Cr-Fe	0.1
24.5Cr-Fe	1.0
29.4Cr-Fe	1.0
18.6Cr-9.9Ni-Fe	0.1

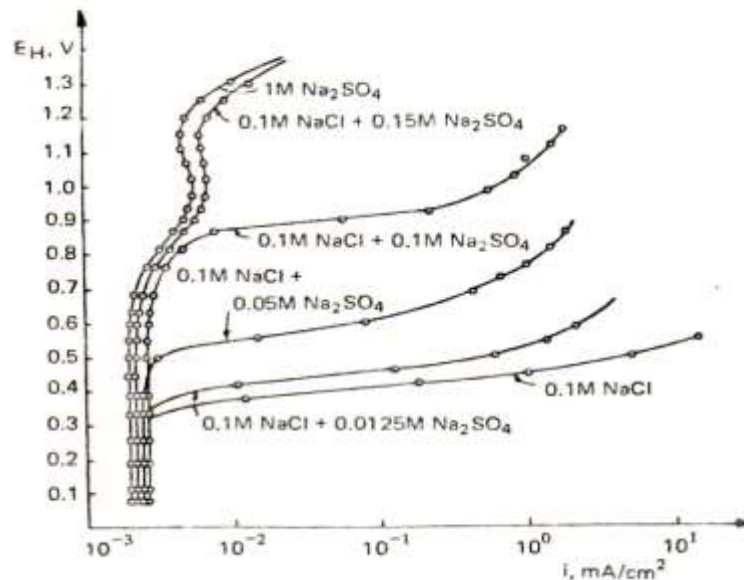
2) Presença de espécies oxidantes: O_2 , Fe^{+3} , Hg^{+2} , Cu^{+2} que elevam o potencial do metal (E_{corr}) acima do potencial de pite E_p .

O potencial de pite depende de:

- tipo de ânion agressivo ($>agressividade$, $<E_{pite}$)
- concentração do ânion agressivo ($>concentração$, $<E_{pite}$)
- tipo de metal ou liga ($+Cr, +Ni, +Mo \leftrightarrow > E_{pite}$)

3) Composição de eletrólito – ânions não agressivos como o NO_3^- , CrO_4^{-2} , SO_4^{-2} , OH^- , ClO_3^- e CO_3^{-2} inibem o início do pite. O E_{pite} fica mais positivo na presença destes inibidores.

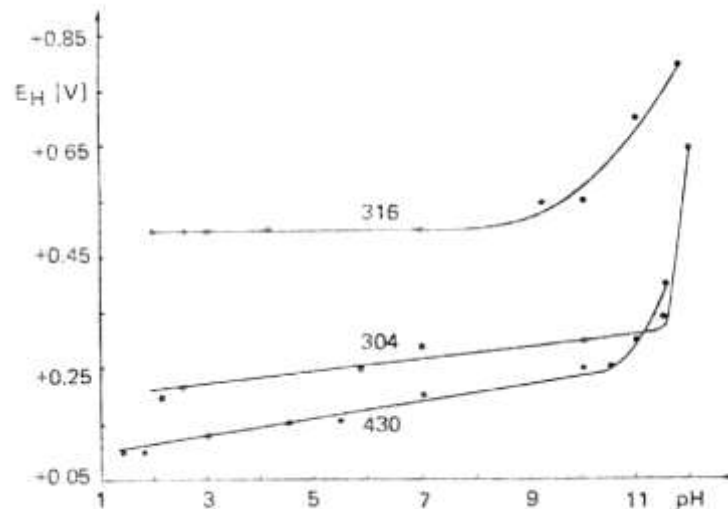
Figura 11



Curvas de polarização anódica para a liga de aço 18Cr-8Ni em solução 0,1M de NaCl com adições diferentes de Na_2SO_4 (ref.1)

- $\log [\text{Cl}^-] = 1,62 \log [\text{OH}^-] + 1,84$
- $\log [\text{Cl}^-] = 1,88 \log [\text{NO}_3^-] + 1,18$
- $\log [\text{Cl}^-] = 0,85 \log [\text{SO}_4^{2-}] - 0,05$
- $\log [\text{Cl}^-] = 0,83 \log [\text{ClO}_4^-] - 0,44$
- $\log [\text{Cl}^-] = 1,13 \log [\text{acetate}] + 0,06$

4) efeito do pH – via de regra, a região de pH entre 4-8, leva a ataque localizado, formando pites. Em pH's acima de 11 não ocorrem pites e abaixo de 4 ocorre uma corrosão generalizada;

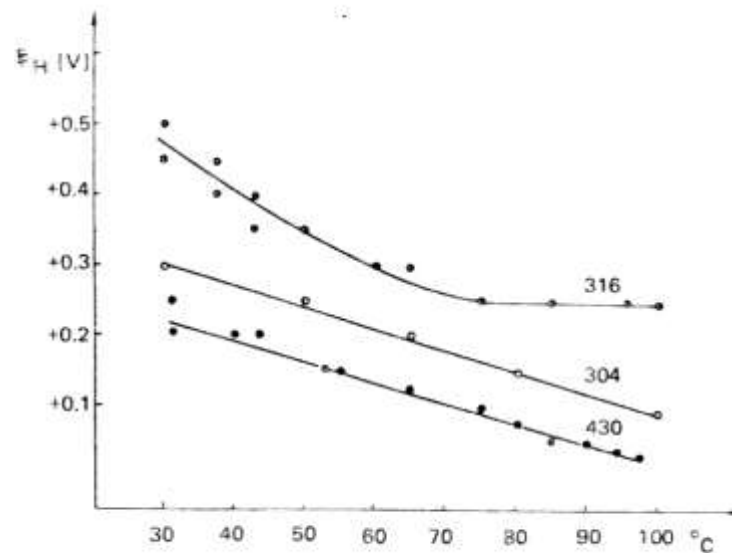


Dependência do potencial com o pH para os aços 304, 316 e 430 em solução 3% de NaCl (ref.1)

5) ausência de O_2 o que pode não permitir uma possível repassivação da liga dentro do pite.

6) baixas velocidades relativas entre meio e metal e que favoreçam a presença de depósitos e permanência de solução em frestas (aeração diferencial). Velocidades maiores permitem que haja renovação do eletrólito dentro do pite, diminuindo a acidez criada no mecanismo autocatalítico.

7) efeito da temperatura - o aumento da temperatura leva à diminuição do potencial de pite (valores mais negativos) e maior número de pites. Para o Al não há muita variação de E_{pite} com a temperatura.



Potencial de pite dos aços 304, 316 e 430 variando a temperatura de 30 a 90°C em solução 3% de NaCl (ref.1)

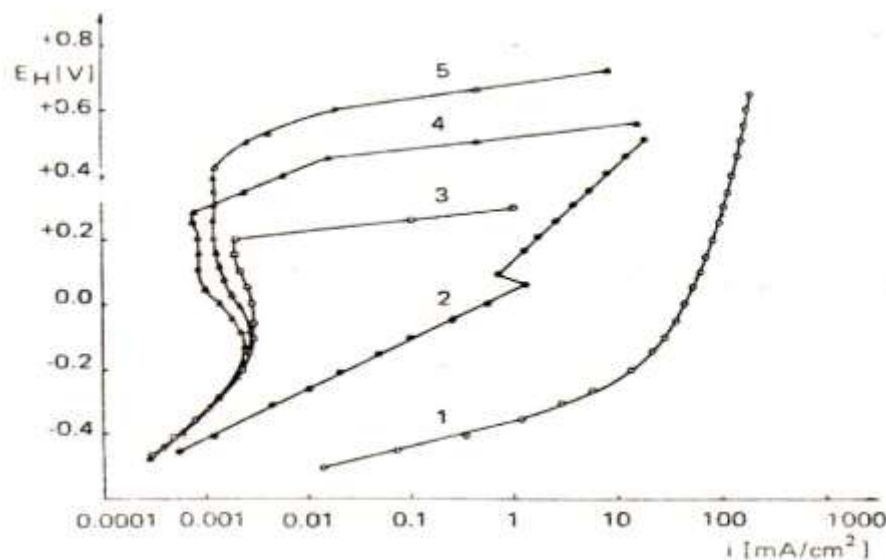
8) tempo de indução de formação de pites – depende da concentração de Cl^- , o que pode ser visto pela equação de Engell e Stolica:

$$\frac{1}{\tau} = k[Cl^-]$$

O tempo de indução depende também do potencial de corrosão, sendo menor o tempo de indução para potenciais crescentes. Um aumento da concentração de cloreto, diminui o tempo de indução, o que é facilmente observado pela equação acima.

9) condições relativas ao metal:
- influência da natureza do metal

Figura 14

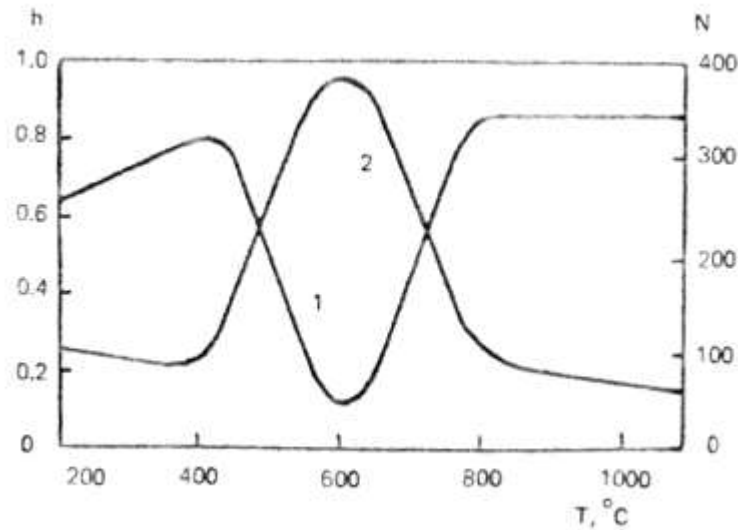


Curvas de polarização anódica quasi-estacionárias (50 mV/3 min) em solução 3%NaCl a 30°C para diferentes metais e ligas

1. aço 2. níquel 3. aço inox 430 4. aço inox 304 e 5. aço inox 316 (ref.1)

- tratamento térmico – têmpera é mais resistente a pites.

Figura 15



Efeito do tratamento térmico na susceptibilidade da corrosão por pite do aço 18Cr-9Ni-Ti em $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 2% + NH_4Cl 3% onde h é profundidade dos pites em mm e N o número de pites em 1 dm^2 (ref.1)

- tamanho da peça
- condição da superfície – mais polida, mais homogênea → maior resistência

2.5 Fatores relativos ao metal que intervêm na quebra da película

- condição superficial do metal: numa superfície polida ocorre menos ataque por pites do que numa superfície rugosa;
- presença de fases secundárias como ferrita delta e sigma (em aços inoxidáveis) ou precipitados como carbonetos de cromo em contorno de grão, promovem uma maior incidência de pites;
- elementos de liga como Cr, Ni, Mo, Cu e N aumentam a resistência à corrosão por pites, ao passo que Mn e S diminuem, pois se formam inclusões de MnS que são preferencialmente atacadas.

2.6 Avaliação de corrosão por pite

Não se pode usar ensaios de perda de massa. É preciso medir a frequência de ocorrência de pites, bem como sua forma e profundidade. Há uma classificação de 1 a 7 de acordo com normas da ASTM G 46 para classificar o pite (vide Figura 8). Quando o número de pites é muito grande, coloca-se a média da profundidade dos dez mais profundos.

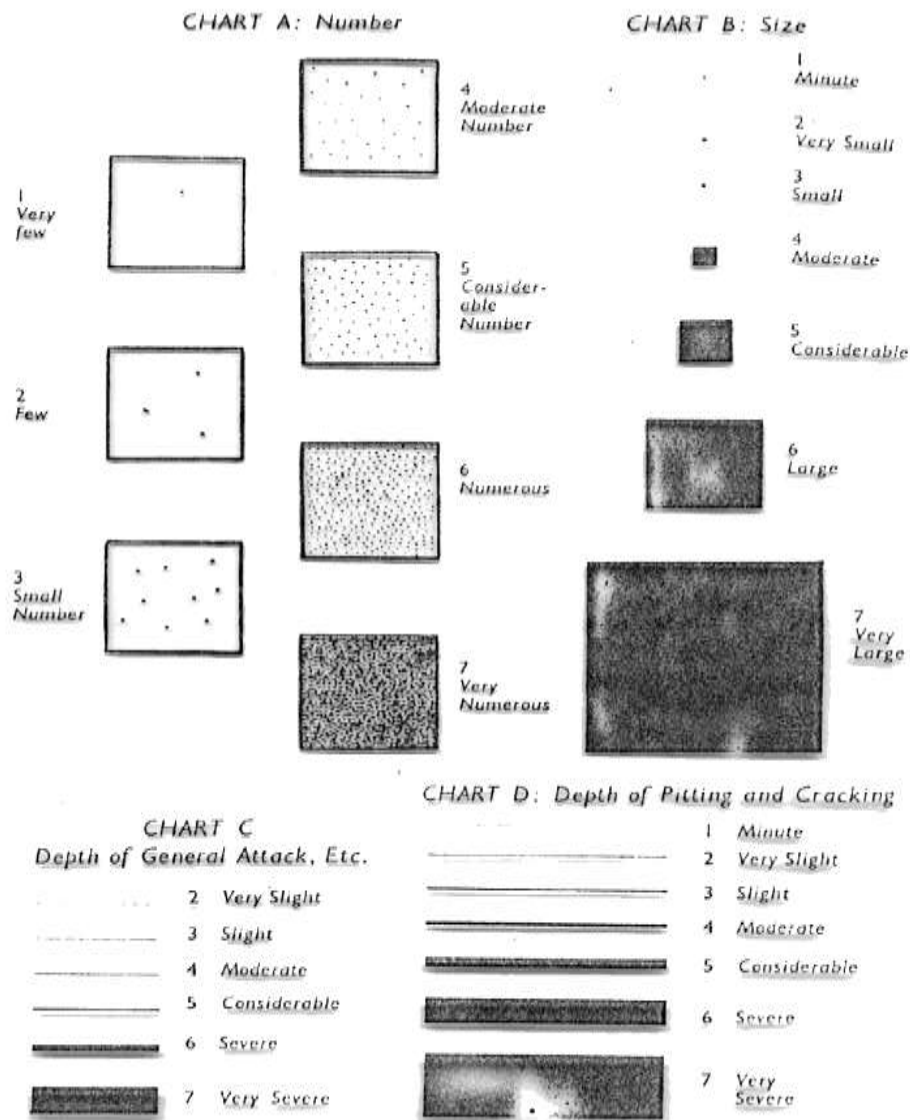


FIG. 41.— Standard charts for microscopic and macroscopic examination (Champion).

(Facing p. 201)

2.7 Ensaios de corrosão por pite

1) ASTM G 48 → imersão de amostras em solução contendo íon agressivo 10% FeCl_3 , a 50°C durante 24 a 72h.. A inspecção é visual e a classificação é dada pela norma da ASTM G 46.

2) Técnicas potenciométricas: polarização anódica das amostras nas soluções agressivas para determinação de seu E_p (E_{pite}) e de seu E_{prot} (E crítico de proteção). ASTM F746-87 (1994) e ASTM G61.

2.8 Prevenção contra a corrosão por pite

aço inoxidável AISI 304 < aço inoxidável AISI 316 < hastelloy F < hastelloy C < titânio

Curvas de polarização mostrando ocorrência de pites

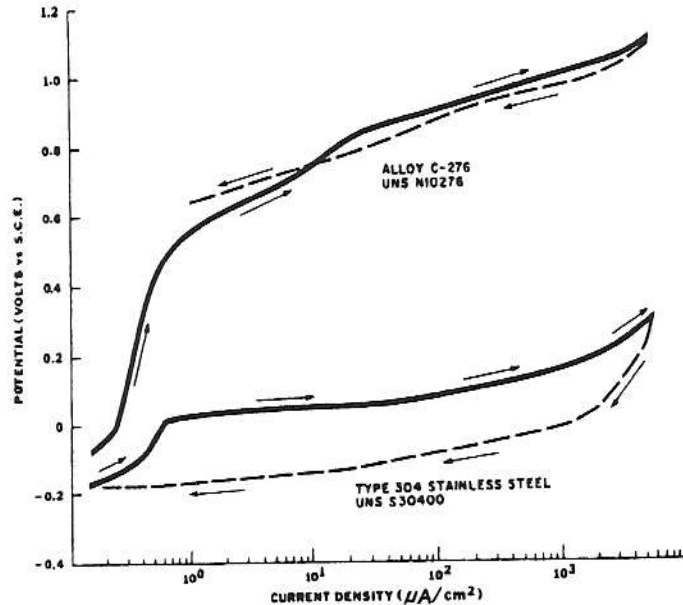


FIG. 4—Representative cyclic potentiodynamic polarization curves (ASTM G 61). The average E_{bd} for Type 304SS was approximately +0.15 V(SCE), while the average E_{rp} was approximately -0.21 V(SCE).

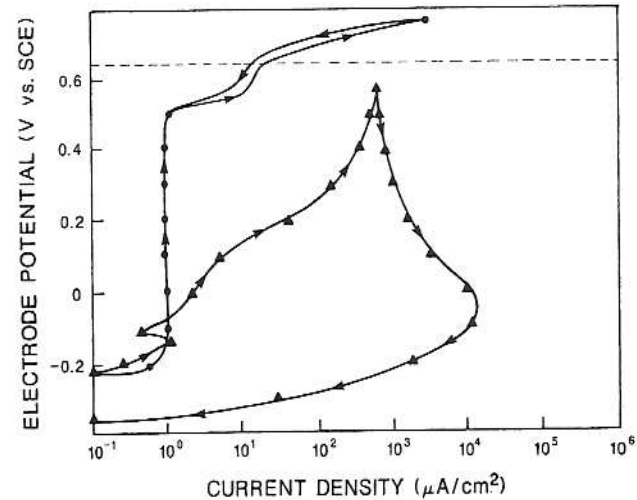


FIG. 6—Cyclic polarization curve for Fe-30Cr-3Mo alloy in deaerated 1 M NaCl for specimens (a) without a crevice (●) and (b) with a crevice (▲) [15].

local penetration rates cannot be predicted, but the test has been used successfully for alloy selection. However, in studies that have attempted to study the relative *pitting* susceptibility of alloys, it has been found that comparisons are valid **only**

METODOS DE CONTROLE OU DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PQI 3120 Químicas Tecnológica

Aula Proteção Catódica

Aula Revestimentos
poliméricos -Tintas

Métodos de Proteção contra a Corrosão

Os métodos de controle do processo de corrosão ou de proteção contra ele podem ser classificados em:

Método termodinâmico – altera-se o potencial do metal de modo que ele não possa corroer.

➤ Proteção catódica

Proteção por barreira – o metal é protegido recobrimo-o com uma camada não metálica que funciona como barreira física entre ele e o meio agressivo.

➤ Revestimentos cerâmicos

➤ Revestimentos orgânicos

➤ camadas espessas (lining)

➤ tintas

➤ Revestimentos de conversão

➤ Fosfatização

➤ Anodização

➤ Cromatização

Proteção por revestimentos metálicos -

➤ De sacrifício

➤ Nobres

➤ Alta dureza e resistência à abrasão

Tratamentos de Superfície

Proteção por cuidados em projeto – na fase de projetar uma planta ou equipamento pode-se tomar alguns cuidados para evitar a corrosão no futuro como:

➤ Seleção de materiais

➤ Desenho de estruturas e componentes

Controle da agressividade do meio

➤ Remoção de O₂, partículas sólidas, acerto de pH e uso de outros aditivos como antiincrustantes e emulsificantes

➤ **Uso de inibidores de corrosão**

PROTEÇÃO CATÓDICA

Proteção catódica

O método de proteção foi estudado em 1823 por Sir Humphray Davy (trabalhava com Faraday) no intuito de desenvolver método para proteger a frota da marinha mercante inglesa – chapas de cobre dos cascos dos navios - da corrosão provocada pela água do mar.

Ele percebeu que ao ligar pedaços de ferro aos cascos de cobre, estes eram protegidos da corrosão

No Brasil o método passou a ser utilizado em larga escala com o início das atividades da Petrobrás, ao instalar oleodutos e gasodutos, na década de 60.

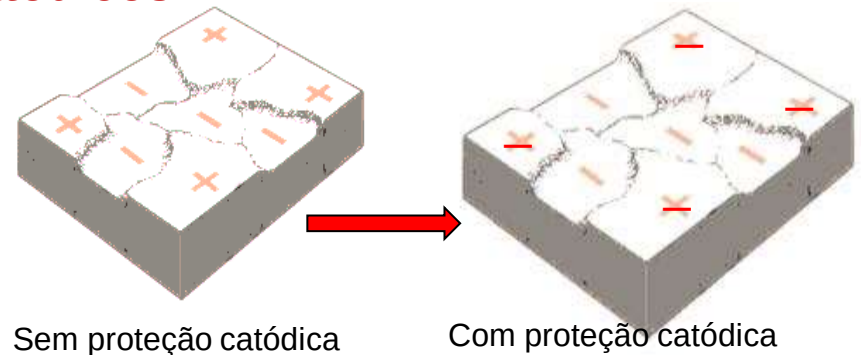
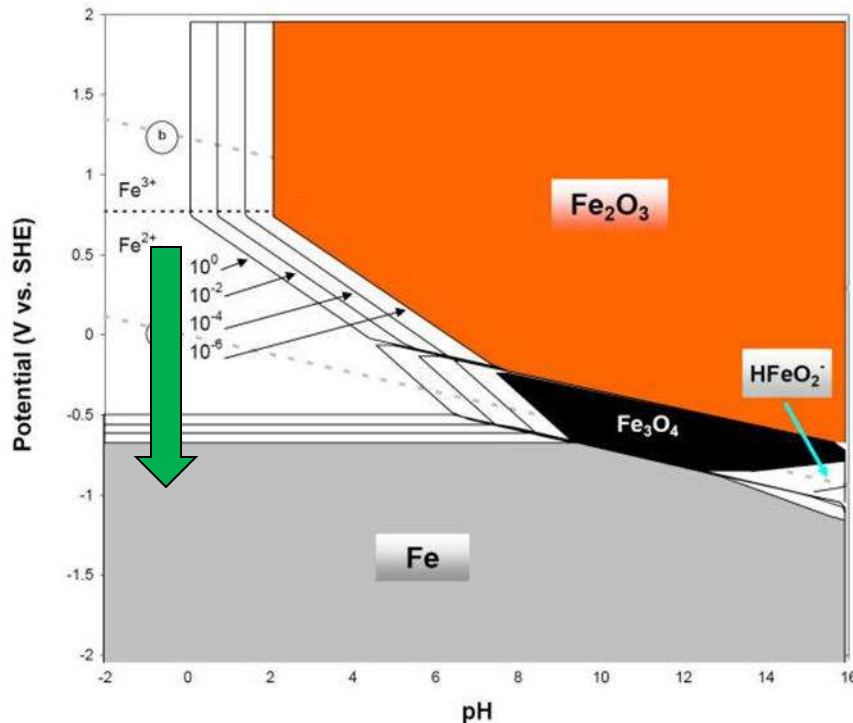
O que se protege com esse método?

Tanques de aço com aterramento de cobre, oleodutos e gasodutos, adutoras para abastecimento de água potável, sistema de tubulações para distribuição de GLP e gás natural, tanques de combustível em postos de serviço, etc

Proteção catódica

Princípio do método

Trata-se de **método termodinâmico** em que o metal tem a sua tendência natural a corroer alterada, por modificação do seu potencial no meio agressivo, de modo que **na sua superfície só existam sítios catódicos**.



O metal deve ter seu **potencial alterado no sentido catódico**, de modo que atinja valor abaixo da linha de equilíbrio M^+/M , saindo do domínio de corrosão e **entrando no domínio de imunidade à corrosão**.

Proteção catódica

Princípio do método

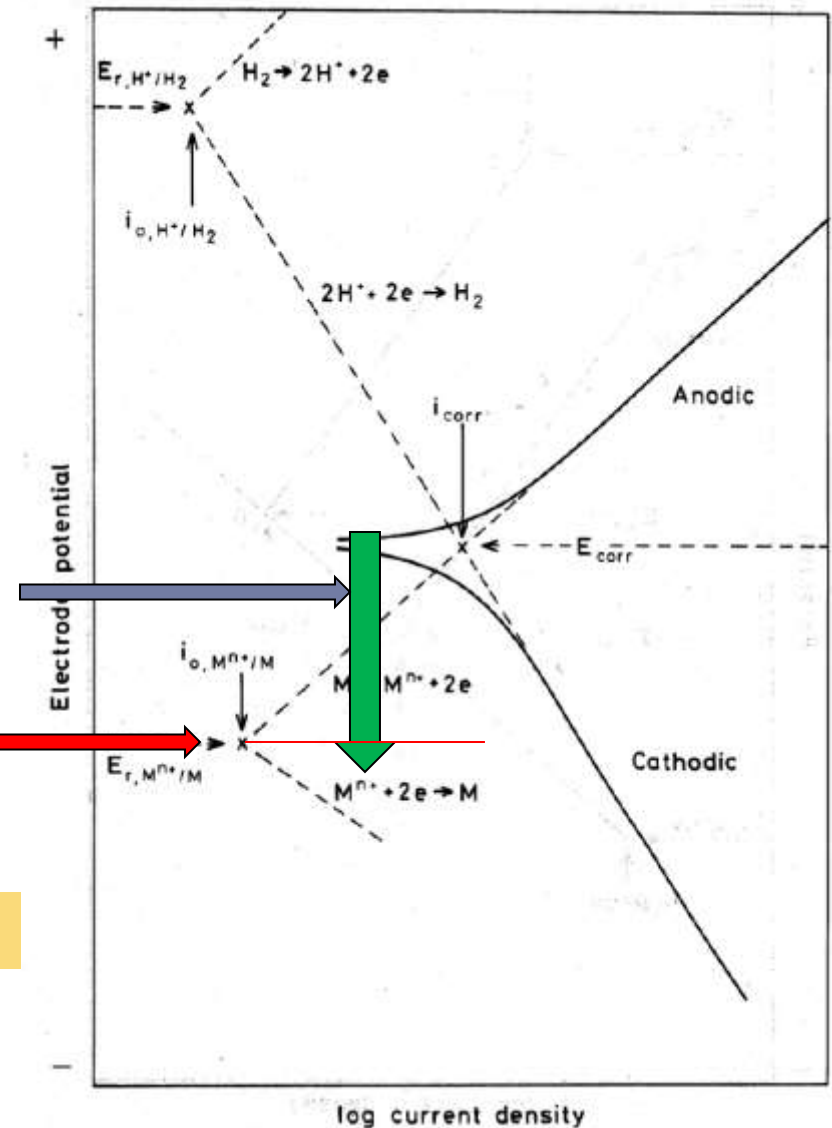
Critério de proteção

A estrutura a ser protegida deve ser **polarizada catodicamente** a potencial abaixo do seu potencial de corrosão, mas para estar totalmente protegida deve ir até **o potencial de equilíbrio do metal** a ser protegido, no meio em questão

Polarização catódica até potencial abaixo do E_{eq}

Potencial de equilíbrio

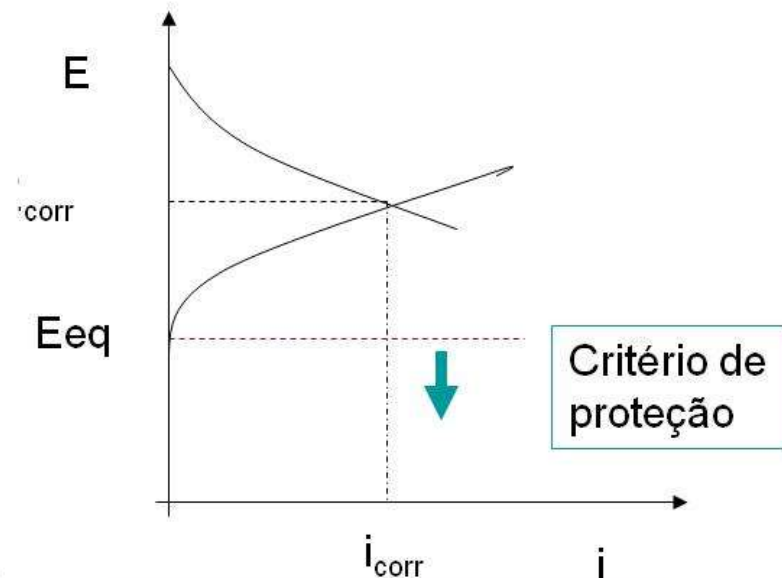
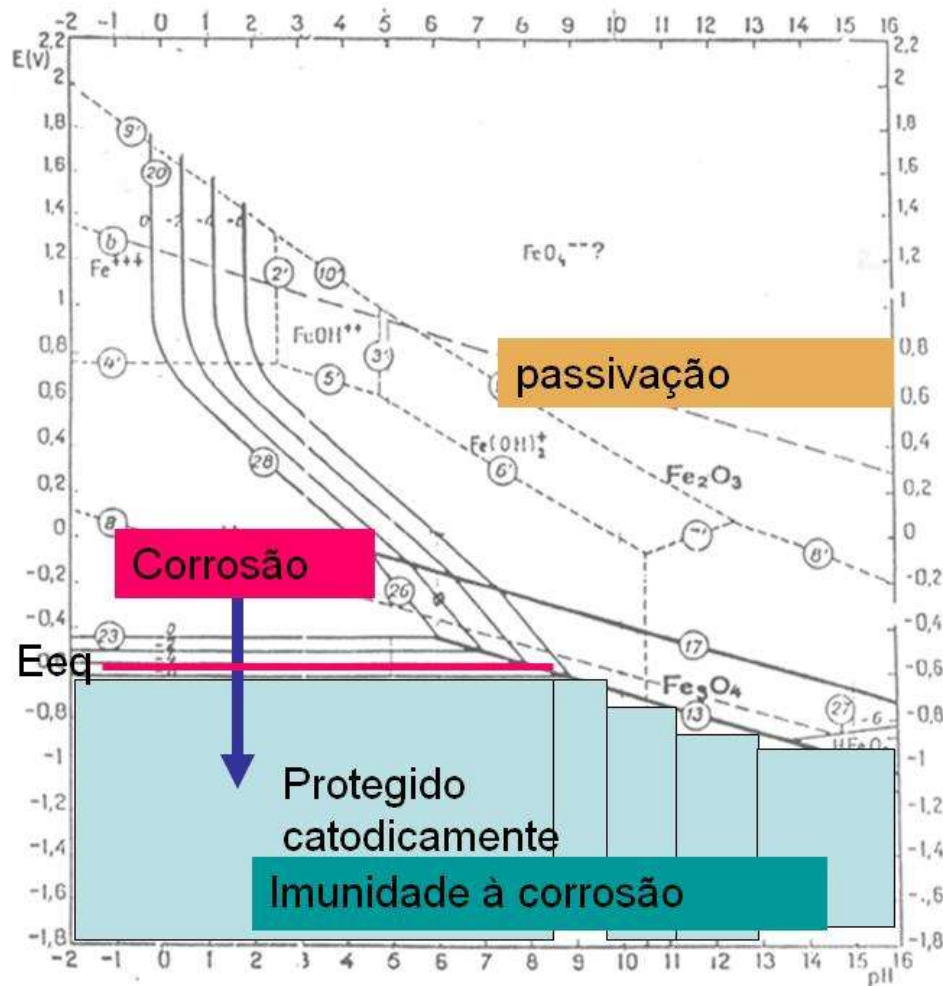
$E_{proteção}$ para aço = -0,850VxCu/CuSO4



Proteção catódica

Princípio do método - resumindo

Proteção Catódica – princípios e critérios de proteção



Todas as regiões da superfície do metal precisam sentir um potencial mais negativo que o E_{eq} do metal no meio

$$E \leq -0,85V_{x \text{ Cu/CuSO}_4}$$

Proteção catódica

Tipos

Condição necessária: contato direto da estrutura a ser protegida com um eletrólito, no qual se instalam os anodos.

Tipos: (a) Galvânica ou por anodos de sacrifício;
b) Por corrente impressa

Galvânica

A corrente de proteção se origina na diferença de potencial entre o metal a ser protegido e o metal do anodo.

Anodos mais usados: magnésio, zinco e alumínio. São chamados de **anodos de sacrifício**

Motivo:

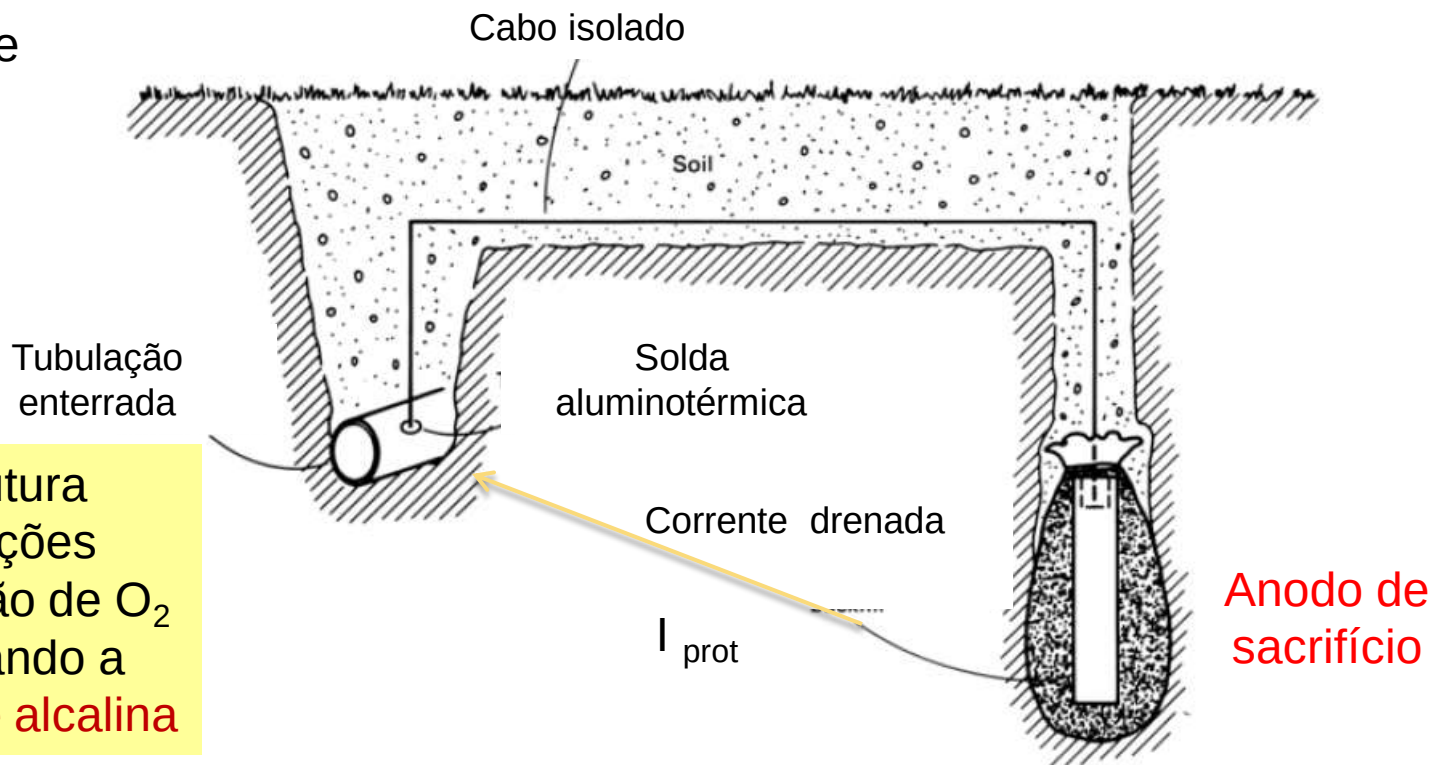
- maior diferença de potencial entre anodo e o metal a ser protegido;
- menor polarização anódica (dissolve com facilidade).

Proteção catódica - galvânica

Como é realizada

Os **anodos galvânicos**
ou de sacrifício
drenam a corrente e
esta adentra a
tubulação que se
sentirá o cátodo

Sobre a estrutura
ocorrerão reações
catódicas: redução de O_2
ou de H^+ , deixando a
região **fortemente alcalina**



Sistema de proteção catódica galvânica em tubulação enterrada usando anodos de sacrifício, de magnésio, com enchimento condutor.

Proteção catódica - galvânica

Características dos anodos de sacrifício

Limitação:

- Diferença de potencial é pequena, no máximo 1,2 V, logo é preciso ter baixa resistência no circuito.

Mg $\Rightarrow$ usado em meios de resistividade, ρ , até 6.000 $\Omega \cdot \text{cm}$. (água doce ou solo)

Zn $\Rightarrow$ usado em meios de resistividade, ρ , até 1.500 $\Omega \cdot \text{cm}$. (água do mar)

Anodos galvânicos: são distribuídos ao longo da estrutura para manter boa distribuição de corrente. São usados com enchimento condutor v para evitar contato direto com o solo natural (formação de macropilhas de corrosão) e para baixar a resistência do circuito.

Tabela 1 – Composição de Enchimentos Condutores para anodos galvânicos

Tipo	Gesso Hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) %	Bentonita (%)	Sulfato de sódio(%)	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	25	75	-	250
2	50	50	-	250
3	75	20	5	50

Tipo 1 – usado em solos de baixa umidade, pois bentonita retém água.

Tipo 2 – usado em condições gerais.

Tipo 3 – usado em solos de alta resistividade.

Proteção catódica - galvânica

Características do anodos galvânicos ou de sacrifício

Material do anodo	Massa específica (g.cm-3)	Potencial x Cu/CuSO ₄	Corrente drenada A.h/kg	Densidade de corrente típica do anodo
Zn	7,1	-1,10	780	0,5-2,0
Al	2,7	-1,15	2700	0,6-2,5
Mg	1,7	-1,55	1230	1,5-5,6

Usos

Anodos de Zn – em água doce ou em água do mar

Anodos de Al – em água do mar (não pode ser liga passiva!!!!)

Anodos de Mg – em solos ou em água doce

Proteção catódica - galvânica

Características

- ✓ **Reposição de anodos após o consumo;**
- ✓ **Não funciona quando há correntes de interferência;**
- ✓ **Para meios de baixa resistividade;**
- ✓ **Não permitem regulagem da corrente injetada;**
- ✓ **Para correntes de até 5 A (pequenas estruturas).**

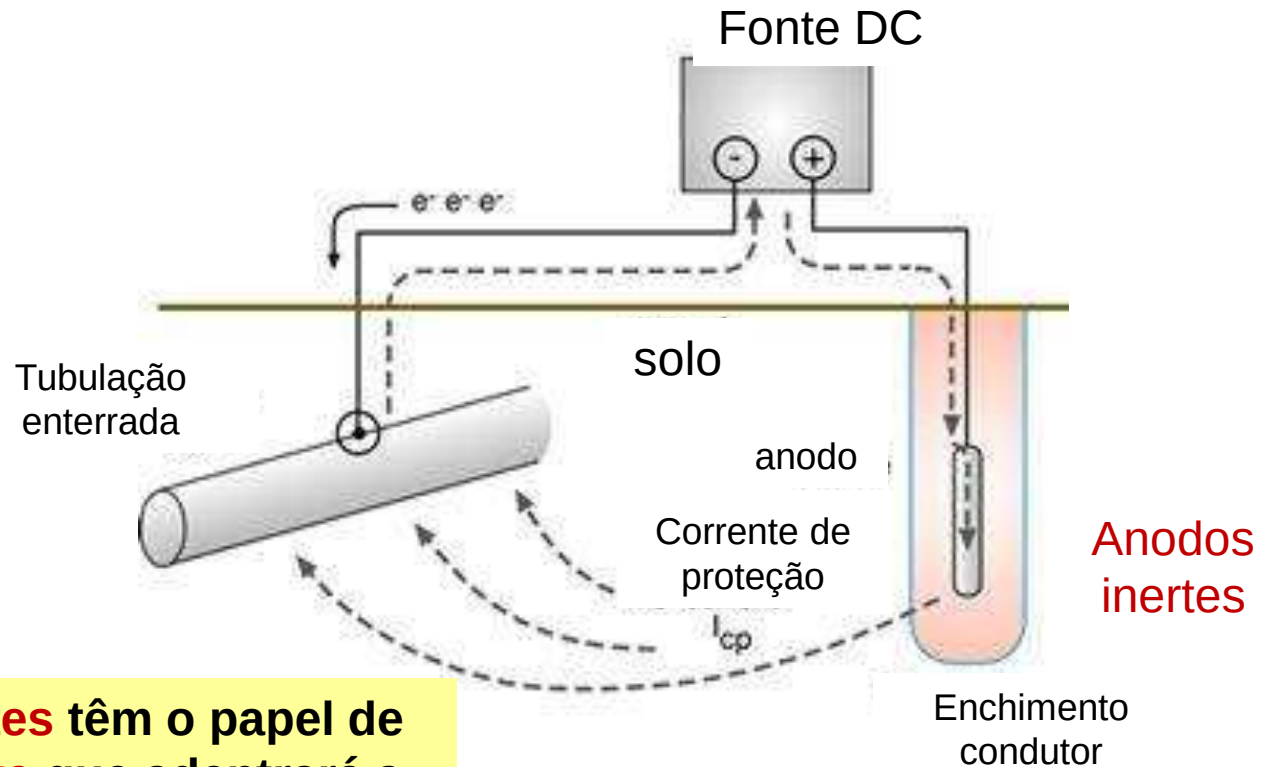
Proteção catódica – por corrente impressa

Como funciona?

A corrente provem de uma **fonte** externa geradora de **corrente contínua** (retificador, bateria ou gerador), usando um sistema dispersor de corrente no meio, por meio de **anodos inertes.**

Proteção catódica – por corrente impressa

Como é realizada?



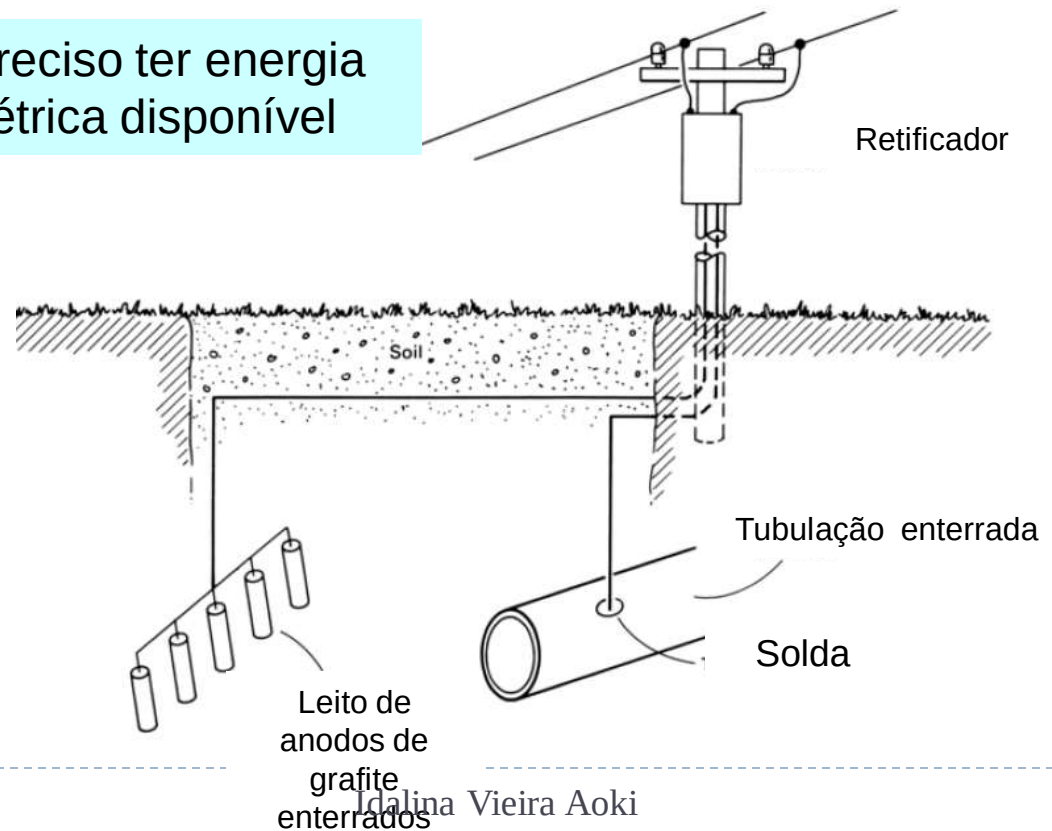
Os **anodos inertes** têm o papel de **drenar a corrente** que adentrará a estrutura a ser protegida e esta se sentirá protegida, ou seja, se sentirá como sendo o cátodo do sistema.

Proteção catódica – por corrente impressa

Como é realizada?

Os anodos inertes são colocados formando um leito (para diminuir a resistência de aterramento) e têm o papel de drenar a corrente que adentrará a estrutura a ser protegida e esta se sentirá protegida, ou seja, se sentirá como sendo o cátodo do sistema.

É preciso ter energia elétrica disponível

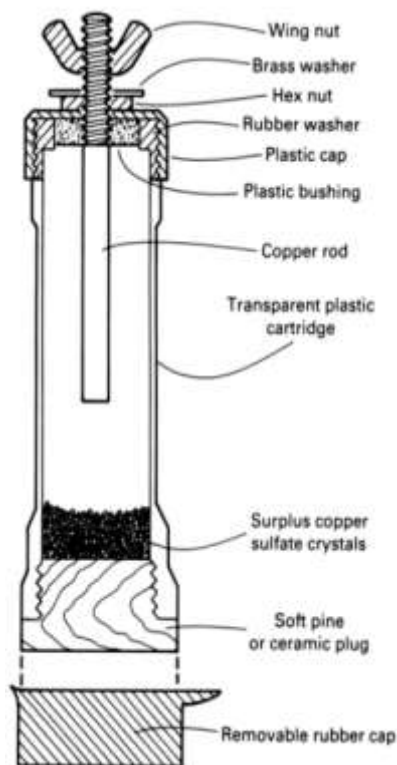


Proteção catódica – por corrente impressa

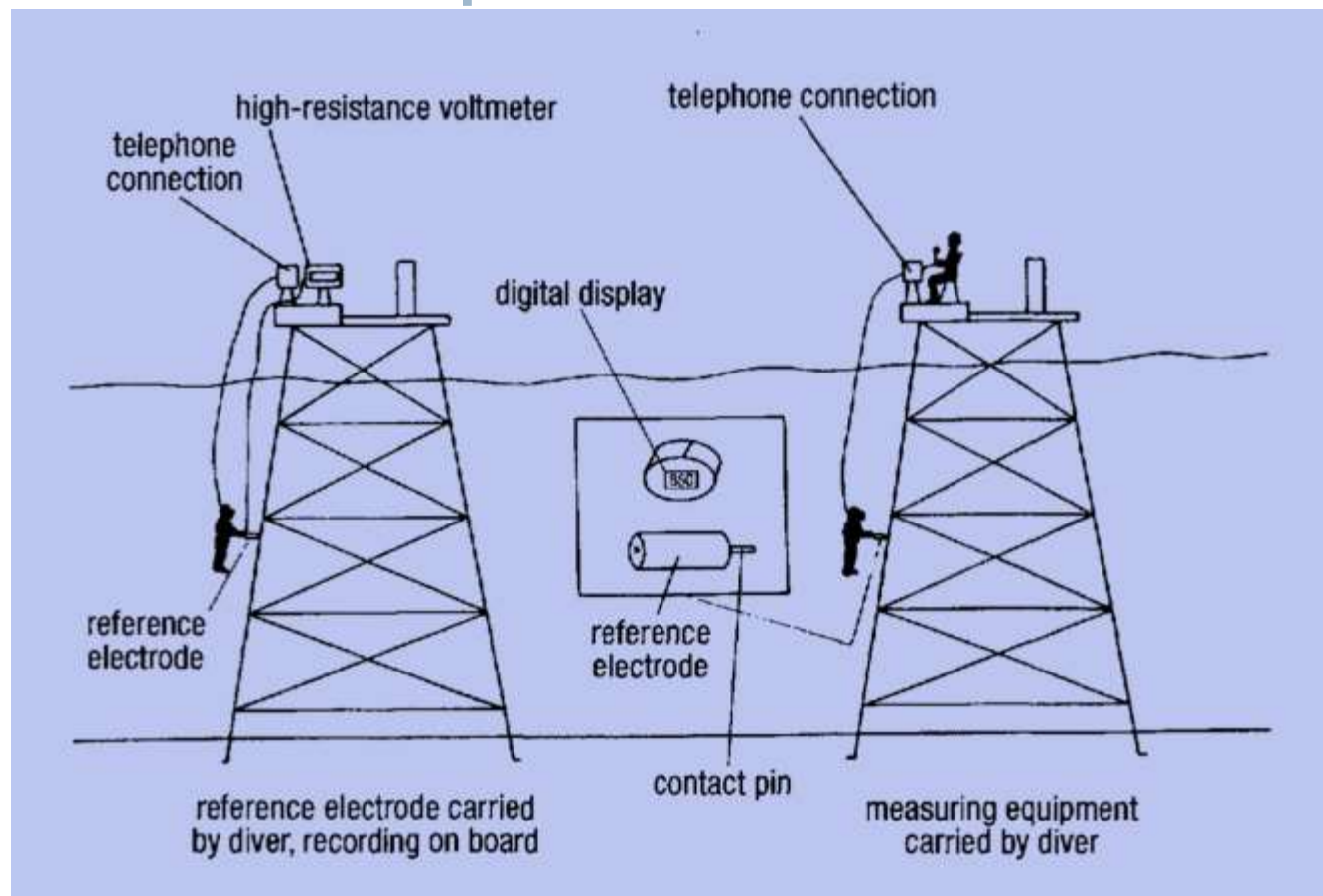
Características do anodos inertes

Material do Anodo	Para uso em	Densidade de Corrente drenada pelo anodo (A/ m ²)	Desgaste (kg/ A. ano)
Grafite	Solos, água doce e água do mar.	3 – 5	0,4
Fe-Si	Solos e água doce.	10 – 15	0,2
Fe-Si-Cr	Solos, água doce e água do mar.	10 – 15	0,4
Pb-Sb-Ag	Água do mar	50 – 100	0,1
Ti platinizado	Água do mar	Ampla faixa	Desprezível
Nióbio platinizado	Água do mar	Ampla faixa	Desprezível

Proteção catódica – por corrente impressa monitoramento do potencial da estrutura

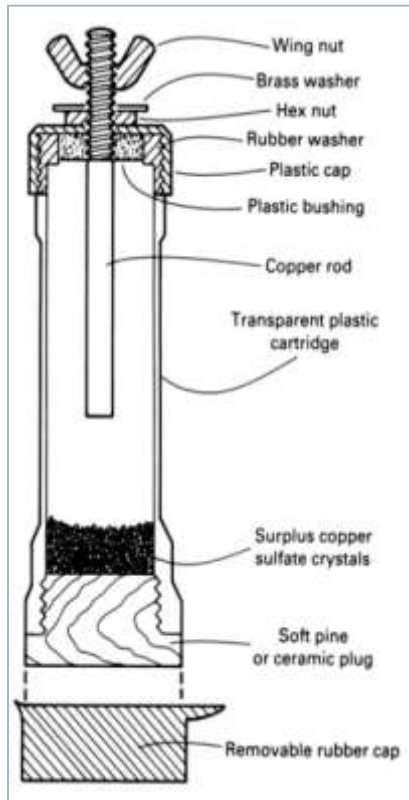


Eletrodo de
referência
 Cu/CuSO_4 para solo

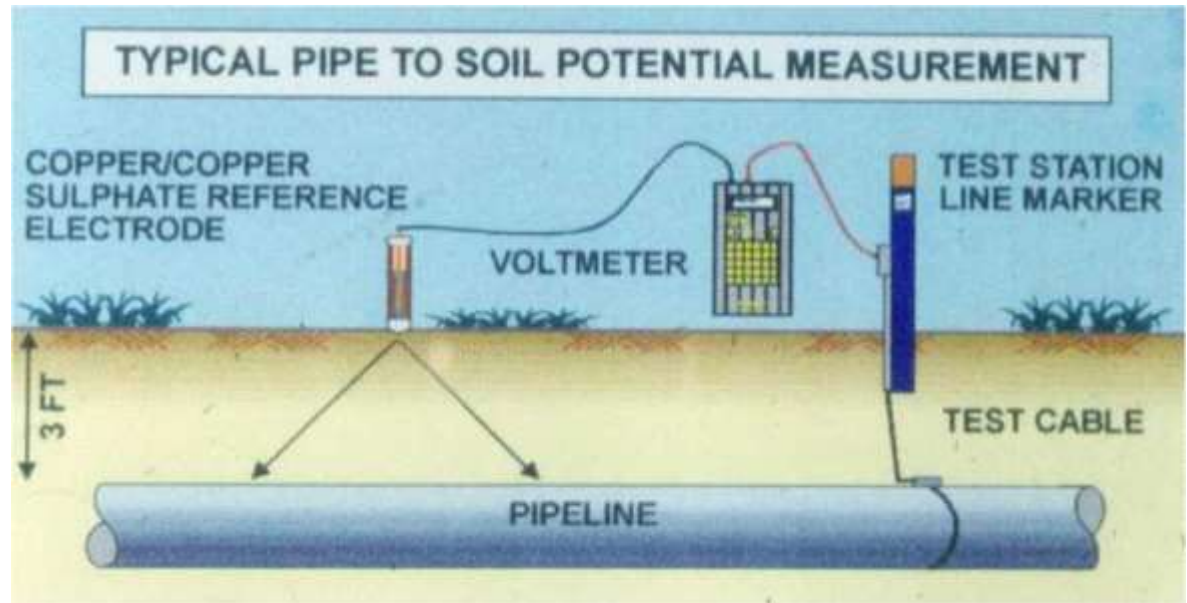


Monitoramento do potencial da estrutura em relação ao
eletrodo de referência Ag/AgCl feito por um mergulhador.

Proteção catódica – por corrente impressa monitoramento do potencial da estrutura



Eletrodo de referência
 Cu/CuSO_4 para solo



Monitoramento do potencial da estrutura em relação ao
eletrodo de referência Cu/CuSO_4 , no solo.

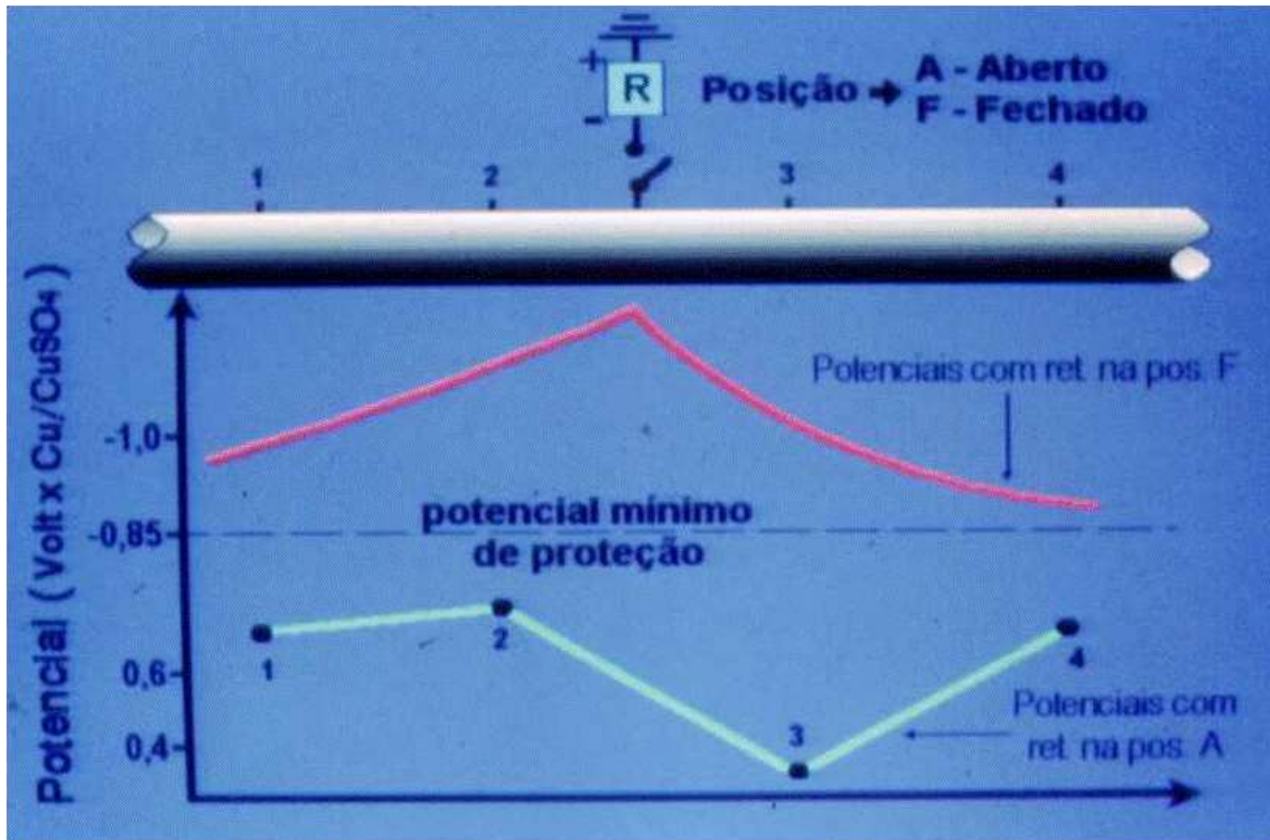
Proteção catódica – por corrente impressa

Densidades de corrente necessárias para
proteção de aço carbono

Meio	Densidade de corrente/ $A.m^{-2}$
Soluções ácidas	350 - 500
Soluções salinas	0,3 - 10
Água do mar	0,05-0,15
Lama salina	0,025-0,05

Proteção catódica – por corrente impressa

Distribuição de potencial ao longo da tubulação quando a proteção catódica está operando, ou não.



Legenda:

Linha vermelha=
distribuição de potencial -
ligado

Linha Verde = distribuição
de potencial quando a
proteção não está operando
- desligado

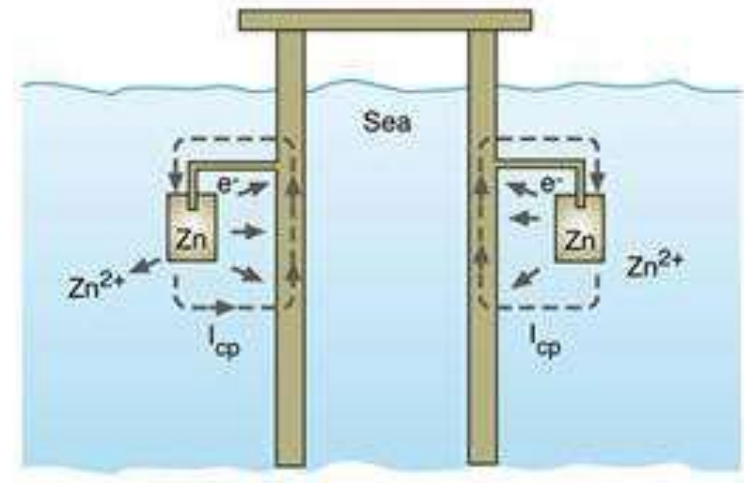
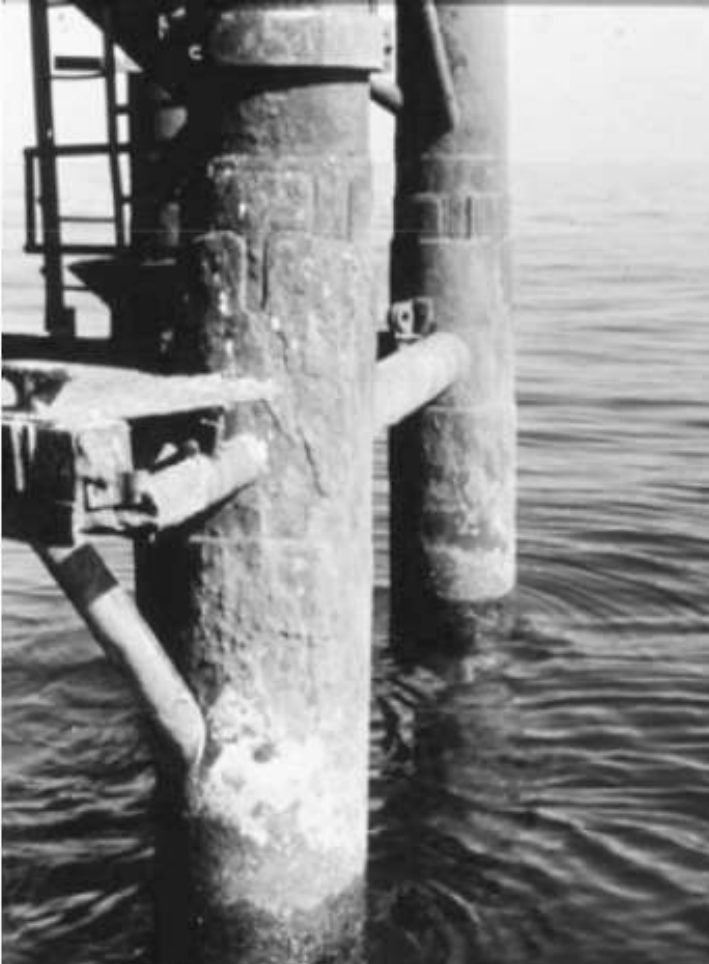
Fonte: IEC

Proteção catódica – por corrente impressa

Características

- ✓ A resistividade do meio não é entrave;
- ✓ Para estruturas de médio e grande porte;
- ✓ Recomendado quando há correntes de interferência;
- ✓ Permite regulagem;
- ✓ Necessita acompanhamento operacional;
- ✓ Custo inicial maior;
- ✓ Sujeito a interrupção;
- ✓ Pode haver inversão de polaridade (catastrófica).

Proteção catódica – exemplos de uso



Sistema de proteção catódica galvânica em estrutura submersa, por anodos de sacrifício de zinco.

Sistema de proteção catódica por corrente impressa em que a pintura da estrutura precisa resistir à elevada alcalinidade que se forma na estrutura polarizada catodicamente. Ocorre a incrustação de organismos marinhos.

Proteção catódica – galvânica - exemplo



Plataforma offshore mostrando dois (vide setas) de centenas de anodos. Cada anodo pesa 375 kg e drena 5 A . Note que a parte que fica fora da água é pintada e a que fica submersa não necessita de pintura porque estará protegida catodicamente. Sistema de proteção catódica por corrente impressa.

Proteção catódica – usos

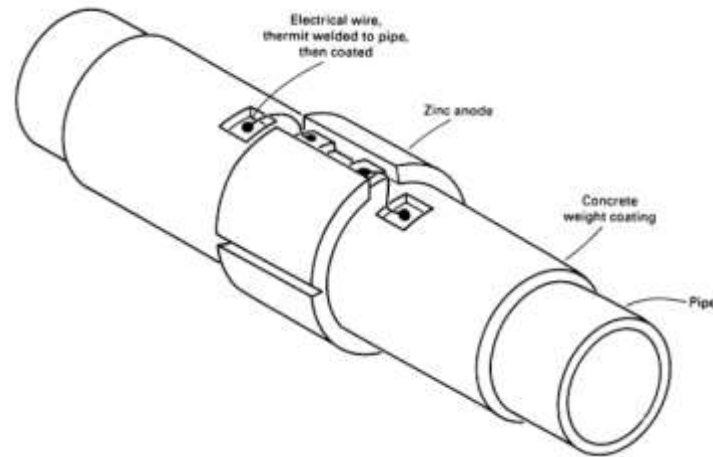


Tanques de estocagem para serem enterrados parcialmente , com os seus anodos de sacrifício já colocados

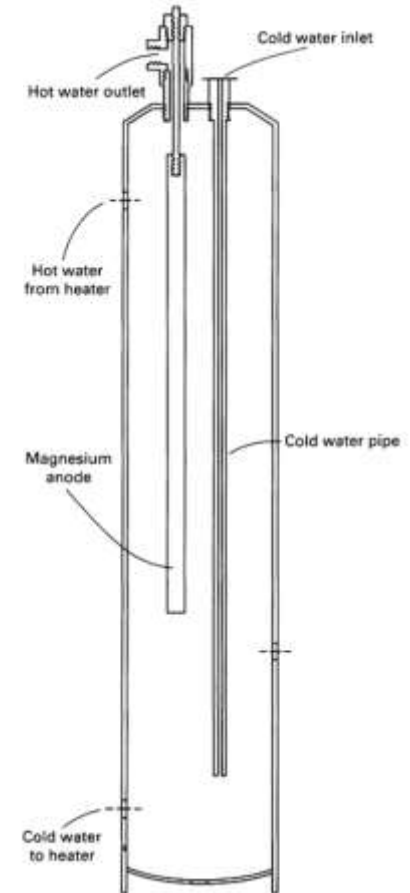
Proteção catódica – galvânica - usos



Anodos de zinco na parte inferior de um barco



Anodo de zinco na forma de abraçadeira em tubulação de sistema offshore.



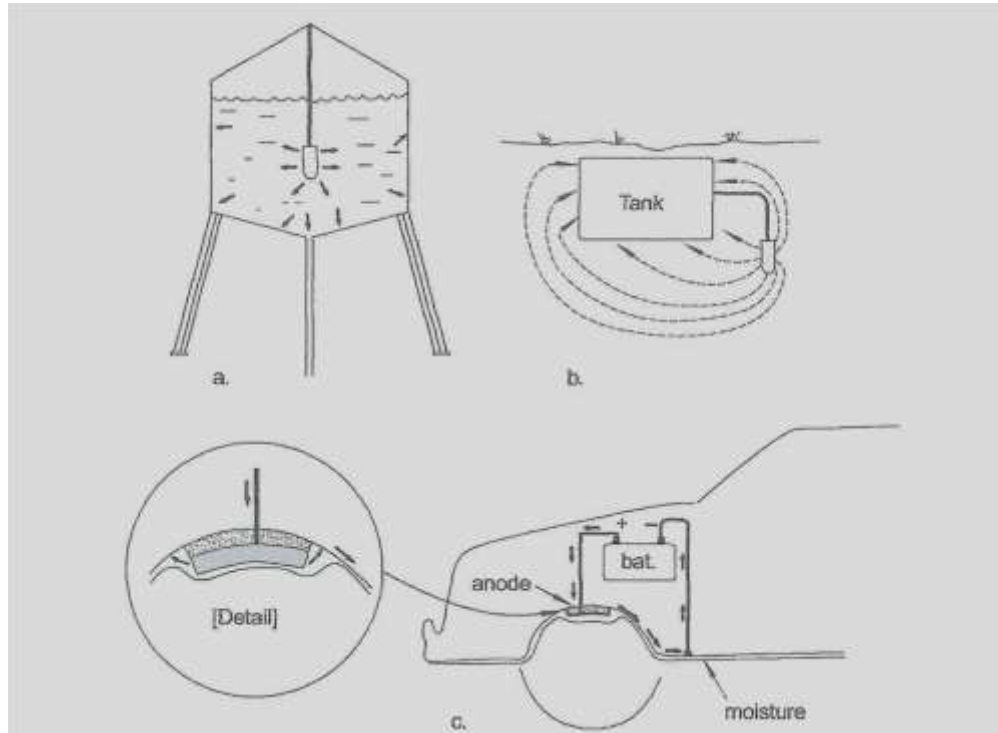
Folha de Mg como anodo de sacrifício na proteção de um aquecedor de água.

Proteção catódica

Comparação entre os dois tipos – galvânica e corrente impressa

Proteção catódica galvânica	Proteção por corrente impressa
Simples	Complexa
Pouca manutenção	Requer manutenção
Atua bem em meios condutores	Pode atuar em meios resistivos
Anodos próximos à estrutura	Anodos podem ficar longe (remotos)
Grande capital de investimetno para grandes estruturas	Pouco capital de investimento para grandes estruturas
	Pode causar: - Correntes de fuga que interferem em outras estruturas próximas - Descolamento de revestimento da tubulação - Fragilização por hidrogênio (excesso de proteção)

Proteção catódica – limitação do uso



- a) O anodo de magnésio **só protege o reservatório** de água potável , mas **não dentro do tubo de distribuição!!!**
- b) O **tanque** enterrado **não terá sua parte superior protegida**, pois a corrente não chega até lá.
- c) **O carro não pode ser protegido catodicamente**, ligando-se a carroceria ao terminal negativo da bateria e um anodo num dao local ,pois não há eletrólito (apenas pequena extensão com umidade adsorvida) colocando toda a chapa do carro e os anodos no mesmo eletrólito

REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS - TINTAS

Revestimentos poliméricos

O emprego de tintas ou camadas de polímeros para proteção contra corrosão representam 30% dos gastos diretos com todos os tipos de proteção anticorrosiva.

A causa desse uso massivo se deve a vários fatores, entre eles:

- facilidade de **aplicação**;
- boa relação **benefício/ custo**;
- melhoria na **estética** – cor e diminuição da rugosidade
- serve para marcação das tubulações e sinalização geral – **segurança**



Revestimentos poliméricos

Legislação ambiental – grande pressão nesse setor e com conquistas como:

- Banido o uso de jateamento com areia por força de lei estadual (São Paulo e Rio de Janeiro)
- Diminuição da emissão de VOC (compostos orgânicos voláteis) - aumentando o teor de sólidos nas tintas e o desenvolvimento das tintas a base de água
- banido o uso de inibidores à base de chumbo e cromo (VI) – desde julho/2007 - na Europa



hidrojateamento



Cabines de
jateamento abrasivo

Revestimentos poliméricos

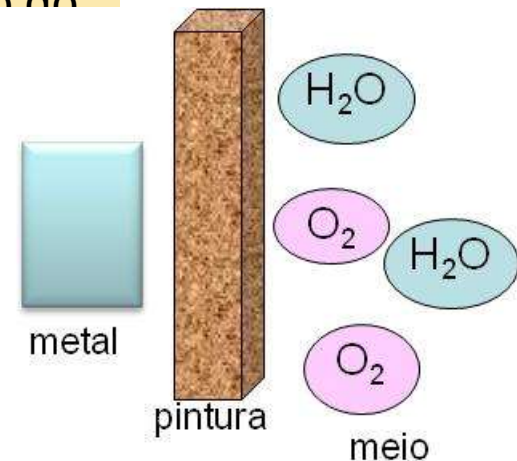
Tipos : Pintura

Camadas de polímeros (lining)

Pintura – camada de filme polimérico de até 500µm.

Camada de polímero – tem espessura a partir de 1mm podendo chegar a 30mm. São aplicados em mantas ou na forma de plastissóis a quente.

Função: isolar o material metálico do substrato do contato com o meio agressivo



Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

- O uso de tintas, lacas e vernizes é, sem dúvida, a forma mais utilizada para proteger metais da corrosão
- Conferem proteção por longos períodos sob uma larga faixa de condições agressivas, que vão da exposição atmosférica à imersão total em soluções corrosivas
- Devem manter a resistência e a integridade das estruturas

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: FUNÇÃO E PRINCÍPIOS DE ATUAÇÃO

FUNÇÃO:prevenir que meios agressivos entrem em contato com o substrato reativo.

- **Proteção por barreira**

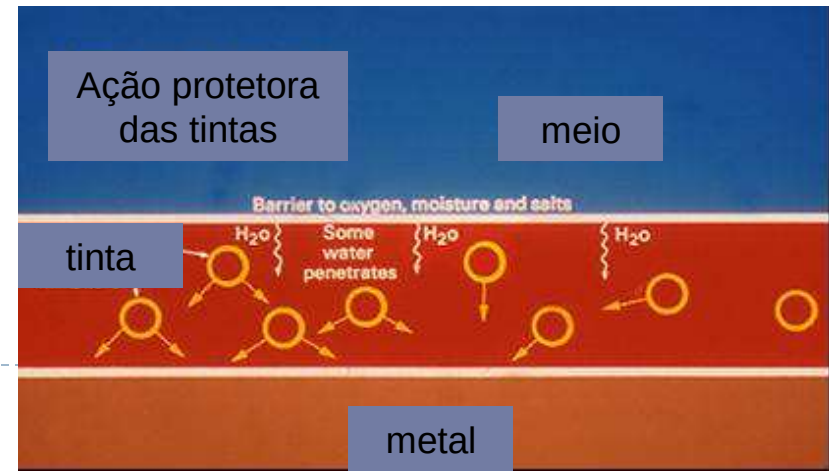
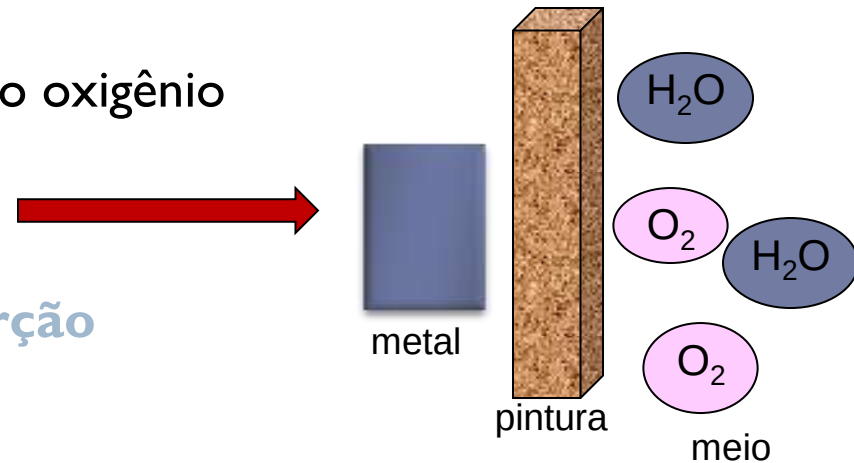
- permeabilidade à água e ao oxigênio
- alta espessura
- teor de pigmento

- **Proteção anódica e por adsorção**

- cromato de zinco
- tetroxicromato de zinco
- fosfato de zinco
- zarcão

- **Proteção catódica**

- tintas ricas em zinco



Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: CONSTITUINTES

- **VEÍCULO:** RESINA e/ou solvente – formador de filme
- **PIGMENTOS:** inibidores e/ou reforço
- **ADITIVOS** anti-peeling, espessantes, etc

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILME

- **Polimerização sob ação do calor**
 - alquídico-melaminas, fenólicas, epóxi-melaminas, acrílicas
- **Evaporação do solvente**
 - acetatos e nitratos de celulose
 - acrílicas termoplásticas
 - vinílicas, borracha clorada
 - asfaltos e alcatrões
- **Oxidação- formação de um peróxido na reação de moléculas com dupla ligação e O_2**
 - alquídicas e alquídicas modificadas a partir de óleos secativos
 - ésteres de epóxi

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILME

- **Condensação ou reação entre componentes da tinta**
 - ou sistema de dois componentes: resina e agente de cura
 - epoxi e poliaminas
 - poliuretanos e isocianatos
- **Coalescência** - a resina é dispersa na água e há um solvente verdadeiro da resina para formação do filme contínuo após a evaporação da água
 - emulsões em água de poliacetato de vinila
 - emulsões de copolímeros acrílicos

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: PROPRIEDADES BÁSICAS DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO

- **Resistência à permeação de água**
 - os mecanismos envolvem absorção, osmose e gradiente térmico através do revestimento
 - ocorrência de dano vai depender da aderência
 - as resinas epóxi apresentam os menores valores de permeabilidade à água, e as vinílicas os maiores
- **Poder dielétrico**
 - quanto maior a resistência elétrica, menor a chance de se estabelecer a pilha de corrosão

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: PROPRIEDADES BÁSICAS DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO

- **Resistência à passagem de íons**
 - os revestimentos epoxi e vinílicos, com grande número de ligações cruzadas, apresentam boa resistência a íons
- **Resistência química**
 - a ácidos, bases, sais e solventes orgânicos
 - depende das resinas com as quais o revestimento é formulado
 - resinas vinílicas apresentam excelente resistência a ácidos e bases
 - resinas epóxi apresentam boa resistência a bases e à maioria dos solventes orgânicos

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: PROPRIEDADES BÁSICAS DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO

- **Aderência**

- é, sem dúvida, a **principal propriedade de um revestimento resistente à corrosão**
- é promovida por forças físicas e químicas que interagem na interface substrato/revestimento
- a presença de rugosidade, na superfície do substrato, permite a entrada do revestimento, no estado líquido, nas reentrâncias e, na posterior passagem para o estado sólido, a película estará “ancorada”
- a presença de grupos polares na resina, com grande afinidade pela superfície do metal, também promovem adesão da película ao substrato

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: PROPRIEDADES BÁSICAS DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO

- **Resistência à abrasão**
 - filmes elastoméricos (borracha natural ou clorada) apresentam grande resistência a abrasão
- **Resistência às intempéries**
- **Resistência às radiações**
- **Resistência às temperaturas extremas**
 - elevadas
 - compostos inorgânicos de zinco
 - polímeros de silicone
 - baixas
 - borracha butílica e polímeros de poliisobutileno
- **Flexibilidade**
 - acompanhar a expansão e a contração do substrato
 - suportar ciclos térmicos

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: PROPRIEDADES BÁSICAS DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO

- **Flexibilidade**
 - resinas termoplásticas cumprem esse papel com maior facilidade sem apresentar trincas
 - resinas termofixas tendem a serem mais frágeis e a apresentarem trincamento com a ciclagem de temperatura
- **Resistência ao descolamento catódico**
 - falha característica de estruturas revestidas sujeitas à proteção catódica
 - uso de potenciais mais negativos que $-1,1V_{xESC}$, resultam em possibilidade de desprendimento de H_2 criando um pH altamente alcalino se o revestimento apresentar permeabilidade à água e pobre adesão ao substrato
 - revestimentos mistos de alcatrão (piche de carvão mineral) e epóxi são os mais resistentes

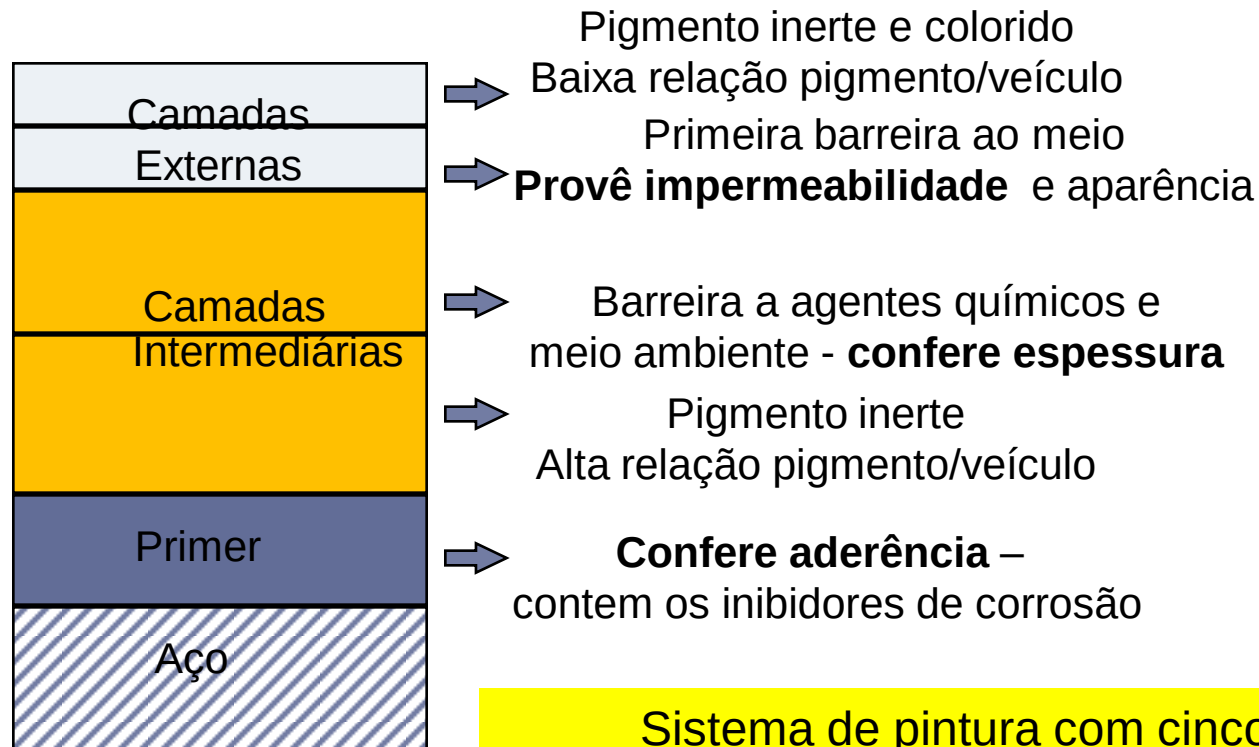
Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA

- Um revestimento não é uma estrutura auto-suportante. Ele é parte de um sistema global que inclui a base (substrato) que o suporta .
- É como um **edifício** que possui três partes principais:
- **fundação, superestrutura e teto.**
- Essas três **partes análogas no revestimento** são:
 - **primer ou tinta de fundo**: primeira camada em contato direto com o substrato
 - **camada intermediária**: responsável pela espessura e resistência química
 - **camada externa ou de acabamento**: deve promover a selagem do sistema e a boa aparência

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA



Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA - PRIMER

- O **uso de primer é universal** para todas as tintas anticorrosivas e é considerado o componente mais importante do sistema de pintura.
- Suas **finalidades** são:
 - promover forte adesão ao substrato
 - possuir grande coesão interna
 - possuir pigmentos inibidores de corrosão
 - grande resistência à corrosão
 - ser uma base adequada às camadas subsequentes
 - flexibilidade adequada

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA – CAMADAS INTERMEDIÁRIAS

- As **finalidades** são prover:
 - espessura para o revestimento global
 - forte resistência química
 - resistência à transferência de vapor d'água
 - elevada resistência elétrica
 - forte coesão
 - forte ligação ao primer e à camada externa
 - resistência física

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA – CAMADAS EXTERNAS

- **Devem:**
 - prover a selagem do sistema de pintura
 - formar a barreira inicial ao meio agressivo
 - prover resistência a agentes químicos, água e ação climática
 - prover uma superfície resistente ao desgaste
 - prover uma aparência agradável com sua textura, cor e brilho
 - ser mais densa que a camada intermediária, com menor relação pigmento/veículo

Revestimentos poliméricos - Tintas

Resumo das
funções de
cada camada
no sistema de
pintura

Camada	Função principal	Requisito específico	Requisito geral
Primer ou de fundo	Adesão	-Adesão ao substrato -Ligação à camada intermediária	Adesão Coesão Resistência Flexibilidade Ligação interna
Intermediária	Espessura e Estrutura	Ligação ao primer Ligação à camada externa	Coesão Ligação entre camadas Espessura Resistência
Externa ou de acabamento	Resistência à atmosfera	Resistência à atmosfera e/ou ao meio Ligação à intermediária	Selar superfície Resistência Flexibilidade Aparência

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA – BOA PRÁTICA DE PINTURA

- **ENVOLVE:**

- **Preparo da superfície**

- retirada de ferrugem, poeira, sais solúveis, óleos, graxas, restos de pinturas e carepa; promoção de rugosidade para ancoragem da tinta

- **Escolha do sistema de pintura**

- escolha do primer
 - escolha das camadas intermediárias
 - escolha da camada externa (topcoat)

- **Aplicação (maior custo)**

- imersão, pulverização por pistola; trincha; rolo; em pó; cataforética; anaforética

- **Testar corpos-de-prova revestidos**



Pistola
pulverização



em pó



cataforética

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA – BOA PRÁTICA DE PINTURA

PREPARO DA SUPERFÍCIE

- Limpeza com solvente -SSPC - SP1
remove graxas e óleos da superfície
- Limpeza manual - ST 2 (SSPC -SP2)
para pequenas superfícies; uso de escovas de fios de aço, lixas - é pouco eficiente
- Limpeza mecânica - ST 3 (SSPC -SP3)
escovas rotativas, esmeril, pistolas de agulha - mais eficiente que o método anterior
- Limpeza por jateamento - SA
equipamento sofisticado; mais eficiente; alto rendimento
- Limpeza ligeira (Brush-off) - SA 1 (SSPC -SP7) - não aplicável à superfície de grau A de enferrujamento (carepa)
- Jateamento comercial - SA 2 (SSPC - SP6) - remove restos de tinta, carepa solta e ferrugem
- Jateamento quase branco - SA 2.1/2 (SSPC - SP10) - podem restar manchas leves de ferrugem
- Jateamento ao metal branco - SA 3 (SSPC - SP5) - remove por completo todas as impurezas



Jateamento de um reator(parte externa)



Jateamento com areia em câmara fechada

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA – BOA PRÁTICA DE PINTURA

ESCOLHA DO SISTEMA DE PINTURA

- Envolve o conhecimento da resistência dos diferentes tipos de resina ao ataque por diferentes agentes agressivos (ver tabelas em anexo)
- É importante a compatibilidade entre as camadas sucessivas que compõem o sistema de pintura (ver tabela em anexo)
- Envolve o conhecimento dos pigmentos inibidores e de reforço (vide tabela em anexo)

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA – BOA PRÁTICA DE PINTURA

Escolha do sistema de pintura

CARACTERÍSTICAS	Alquídica fenolada	Poliuretano	Epóxi rico em Zn	Silicato rico em Zn	Alquídica	Silicone
Dureza	Média	Alta	Alta	Alta	Média baixa	Média alta
Flexibilidade	Média alta	Média alta	Média	Baixa	Média alta	Média
Resistência à abrasão	Média	Alta	Alta	Alta	Média baixa	Média baixa
Resistência a álcalis	Média alta	Alta	Baixa	Baixa	Baixa	Média alta
Resistência à água	Alta	Alta	Alta	Alta	Baixa	Alta
Resistência à temperatura	Até 120°C	Até 120°C	Até 250°C	Até 400°C	Até 105°C	Até 600°C
Preparação mínima da superfície	Sobre fundo	Sobre fundo	Jato Sa 3	Jato Sa 3	Limpeza mecânica	Jato Sa 2
Resistência às intempéries	Alta	Alta(*)	Média alta	Média alta	Média alta	Alta
Resistência a solvente	Média baixa	Alta	Alta	Alta	Baixa	Média baixa
Espessura $\mu\text{m}/\text{demão}$	30/40	30/80	70/80	75	30/40	20/25
Resistência a ácidos	Média alta	Alta	Baixa	Baixa	Média baixa	Média

* Poliuretano alifático

TABELA 22.4B CARACTERÍSTICAS DOS DIVERSOS SISTEMAS DE PINTURA

Fonte:
Fazenda, J.
1995.

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA – BOA PRÁTICA DE PINTURA

Escolha do sistema de pintura

8 COMPATIBILIDADE ENTRE CAMADAS

↓ 2ª demão → 1ª demão

RESINA	ACRÍLICA	ALQUÍDICA	BORRACHA CLORADA	EPÓXI AMINA	EPÓXI POLIAMIDA	EPÓXI BETUMINOSO	ÉSTER EPÓXI	LÁTEX	ÓLEO	ALQUÍDICA FENOLADA	SILICONE	POLIURETANO	VINÍLICA	SILICATO RICO EM ZINCO	EPÓXI RICO EM ZINCO
ACRÍLICA	B	D	B	B	B	NR	D	NR	NR	B	NR	B	B	B	B
ALQUÍDICA	D	B	B	B	B	NR	B	D	B	B	NR	B	B	NR	NR
BORRACHA CLORADA	D	NR	B	B	B	D	B	NR	NR	D	NR	B	B	B	B
EPÓXI AMINA	NR	NR	NR	B	B	NR	NR	NR	NR	NR	NR	B	NR	B	B
EPÓXI POLIAMIDA	NR	NR	NR	B	B	NR	NR	NR	NR	NR	NR	B	NR	B	B
EPÓXI BETUMINOSO	NR	NR	NR	B	B	B	D	NR	NR	NR	NR	B	NR	B	B
ÉSTER EPÓXI	D	NR	B	B	B	D	B	NR	NR	B	NR	B	B	NR	NR
LÁTEX	D	D	D	D	D	D	D	B	D	D	NR	D	D	D	D
ÓLEO	D	B	B	B	B	D	B	D	B	B	NR	B	B	NR	NR
ALQUÍDICA FENOLADA	D	B	B	B	B	D	B	D	D	B	NR	B	B	NR	NR
SILICONE	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	B	NR	NR	B	B
POLIURETANO	NR	NR	NR	B	B	NR	D	NR	NR	NR	NR	B	D	B	B
VINÍLICA	D	NR	D	B	B	D	NR	NR	NR	NR	NR	B	B	B	B
SILICATO RICO EM ZINCO	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	D	NR
EPÓXI RICO EM ZINCO	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	B	B

B=BOM RESULTADO; D=DUVIDOSO; NR=NÃO RECOMENDADO

TABELA 22.5 COMPATIBILIDADE ENTRE CAMADAS

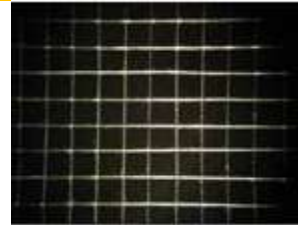
Fonte:
Fazenda, J.
1995.

Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA – BOA PRÁTICA DE PINTURA

TESTE DOS CORPOS-DE-PROVA REVESTIDOS

- **Aderência** - propriedade mais importante com relação à resistência à corrosão
 - corte em grade - ABNT MB 985 e ASTM D 3359
 - corte em X - a fita adesiva deverá ser testada segunda a ASTM D 1000
- **Flexibilidade**
 - mandril cilíndrico e mandril cônico
ASTM D 1373, ISO R 1519
- **Exposição em meios agressivos**
 - testes acelerados
 - Névoa salina (salt spray) - ASTM B 117 e NBR 8094 e DIN 50021
 - com incisões - ASTM D 1654
 - Umidade - ASTM D 2247



Revestimentos poliméricos - Tintas

TINTAS: SISTEMA DE PINTURA – BOA PRÁTICA DE PINTURA

TESTE DOS CORPOS-DE-PROVA REVESTIDOS

- **Dióxido de enxofre** (SO₂) - NBR 8095Kesternich- para simular atmosfera industrial
- **Intemperismo artificial** - sol, chuva, radiações UV e IV - ASTM G 23 e ASTM G 26
- **Imersões**
 - água destilada - ASTM D 870
 - agentes químicos - ASTM I 308
- **testes em campo** - demorados, mas confiáveis
 - em estações de corrosão atmosférica
NBR
- **Bibliografia**
 - Munger, C. Corrosion Prevention by Protective coatings. NACE, Houston, Texas, 1984.
 - Fazenda, J.M.R.Tintas e Vernizes. ABRAFATI, São Paulo, 1993.
 - A Working Party Report on Practical Corrosion Principles. Publ. by European Federation of Corrosion by The Institute of Metals, London, 1989.