



CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS



ATMOSPHERIC CORROSION
OF MILD STEEL IN MARINE
ATMOSPHERES

INFLUENCE OF THE WATER
pH ON THE DETERMINATION
OF CORROSIVENESS OF
PETROLEUM DERIVATIVE ON
CARBON STEEL.

INFLUÊNCIA DA COR DE
TINTAS DE POLIURETANO
NA ABSORÇÃO E NA
DISSIPAÇÃO DE CALOR



HEMPPEL
soluções globais
de pintura
que respeitam
o meio ambiente

HEMPPEL (Portugal) Lda.

Vale de Cantadores • 2954-002 Palmela

Telef: 212 351 022/212 352 326

Fax: 212 352 292

Fax directo para encomendas: 212 332 862

E-mail: sales-pt@hempel.com

Website: www.hempel.pt

HEMPPEL

FICHA TÉCNICA

Directora: Teresa Cunha Diamantino

Directora Adjunta: Isabel Figueira Vasques

Conselho Editorial:

Alda Simões (IST)
Ana Cabral (ISQ)
Elisabete Almeida (Consultora)
Inês Fonseca (FCUL)
Isabel Tissot (Archeofactu)
João Salvador (IST)
Jorge Correia (FCUL)
José Gomes (Consultor)
José Inácio Martins (FEUP)
José M. Antelo (Consultor)
José Vieira (SIKA)
Leonor Côrte-Real (Hempel)
Manuela Cavaco (APT)
Manuela Salta (LNEC)
Maria João Carmezim (I.P.Setúbal)
Victor Lobo (UC)
Zita Lourenço (Zetacorr)

Comissão Científica:

César Sequeira (IST)
Christopher Brett (UC)
Fernando Fragata (CEPEL, BR)
Paula Rodrigues (LNEC)
João Machado (CIN)
José Luís Nogueira (ARCP)
Manuel Morcillo (CENIM, ES)
Mário Ferreira (UA)
Zehbour Panossian (IPT, BR)

Concepção Gráfica e Paginação

What Colour Is This? – Design & Graphic Arts
info: comercial@wcit.pt

Editor

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P.
Estrada do Paço do Lumiar, nº 22, Edif. E, R/C
1649-038 Lisboa
Tel. + 351 21 092 46 51/2
revista.cpm@lneg.pt
www.lneg.pt

Depósito Legal: 28088/89

ISSN: 2182-6587

Capa: Foto de um parque eólico em Cabo Vilano, Espanha (foto cedida gentilmente por Manuel Morcillo)

Se desejar receber esta publicação cómoda e gratuitamente no seu e-mail clique [aqui](#) e envie os seus dados.



 CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS

SUMÁRIO

COMENTÁRIO

Manuel Morcillo
CENIM, Espanha

ARTIGOS

- Atmospheric corrosion of mild steel in marine atmospheres
E. Pino, J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, J. Simancas, D. De La Fuente and M. Morcillo

- Study of the influence of the water pH on the determination of corrosiveness of petroleum derivative on carbon steel.
V. Nagayassu, Z. Panossian and M. M. Seckler

- Influência da cor de tintas de poliuretano na absorção e na dissipação de calor.
F. Fragata, M. Sens e M. Sebrão

INFORMAÇÃO

- Novidades
- Regulamentação
- Notícias Breves
- Calendário
- Instruções para os autores



Manuel Morcillo Linares

Profesor de Investigación del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) / Consejo Español de Investigaciones Científicas (CSIC)

Ha sido Presidente del International Corrosion Council (ICC) y de la Asociación Iberoamericana de Corrosión y Protección (AICOP)

Atendiendo la amable invitación de la Dirección de la Revista *Corrosão e Proteção de Materiais* para que escribiera un Comentario de Apertura de la Revista, expondré en estas líneas una visión muy personal sobre esta temática a tenor de las experiencias adquiridas a lo largo de más de 45 años en investigación científica y técnica, asistencia a numerosos congresos de la especialidad y puestos de responsabilidad desempeñados en el International Corrosion Council, Comisión Europea y Programa Iberoamericano CYTED. La exposición la abordaré desde diversos frentes: Enseñanza, Financiación, Conocimiento y Divulgación.

El importante Informe realizado en 1971 por el Comité de Corrosión y Protección del Reino Unido, mundialmente conocido como Informe Hoar, marca un antes y un después sobre Enseñanza de la Corrosión y Protección de Materiales. El informe concluía diciendo que de las enormes pérdidas ocasionadas por la corrosión metálica en los distintos países, aproximadamente un 25 % se podrían haber evitado con un mejor uso de los conocimientos y técnicas existentes. A partir de este informe, la enseñanza de la corrosión y de los medios disponibles para hacerla frente experimentó un aumento notable. De ser inicialmente un capítulo aislado en algunos libros de Metalurgia General o de Ciencia de Materiales, y existir en los distintos países núcleos aislados dedicados a su investigación, actualmente existen numerosos grupos de investigación, hay una extensísima bibliografía dedicada a este campo, se realizan abundantes cursos, jornadas, congresos, etc. y hoy día la enseñanza de la corrosión y protección de materiales está presente en la mayoría de las Facultades Universitarias e Institutos Técnicos de un modo u otro relacionados con esta temática.

Las posibilidades de Financiación son obviamente un factor clave en el número y calidad de las investigaciones que se puedan llevar a cabo en el mundo en este campo. La escasez de recursos que disponen los países en Investigación y Desarrollo, y más en situaciones de crisis económica como la que estamos viviendo, hace que sea para los corrosionistas cada vez más difícil obtener financiación (a nivel nacional e internacional) para llevar a cabo sus investigaciones, donde la competitividad entre los diferentes grupos de investigación es feroz. Es bien sabido que una de las partidas presupuestarias donde más fácil resulta para los políticos hacer recortes es la destinada a gastos en I+D.

Sin embargo, los corrosionistas tenemos a nuestro favor que la corrosión de materiales no pierde actualidad y los problemas derivados de ella están presentes en todas las ramas de la industria. Los metales presentan el terrible defecto de su propensión a la corrosión a cuántos medios queden expuestos, bien en su elaboración o en su empleo. Así, muchos proyectos de investigación con objetivos principales distintos a la temática de corrosión, consideran a ésta entre sus objetivos secundarios, y ahí los corrosionistas tenemos la posibilidad de contribuir.

Mientras tanto, el aumento del Conocimiento sobre corrosión y protección de materiales sigue sin detenerse, aunque con sucesivos y continuos pasos cortos. Ya no se producen, por lo general, los grandes avances que se produjeron en el siglo pasado. En esta situación surge la imaginación del investigador abriendo nuevos caminos en campos científicos tradicionales e innovadores. Centrándonos en dos campos científicos que me son más familiares, la corrosión atmosférica y los recubrimientos orgánicos, en el primero de ellos la investigación sobre corrosión de componentes electrónicos, de gran importancia con el vertiginoso avance de la electrónica, y la degradación y conservación del patrimonio cultural de los distintos países, tema de gran sensibilidad a nivel político, han sido dos líneas de investigación a las que se han dotado de importantes recursos financieros para su desarrollo. En el campo científico de los recubrimientos orgánicos un reto al que se le está prestando gran atención en los últimos años lo constituyen las pinturas inteligentes. Estos recubrimientos están diseñados para ofrecer una respuesta óptima ante un estímulo externo; sólo actúan bajo demanda como consecuencia de un cambio en las condiciones del ambiente en que están expuestos: cambios de temperatura o pH, daño mecánico, etc. Por ello, a los pigmentos de intercambio iónico y a las pinturas auto-reparadoras (self healing), entre otros, se les augura un futuro muy prometedor.

Los nichos de investigación en corrosión y protección de materiales a los que se dedica un mayor interés por parte de los corrosionistas están cambiando. Si en el último cuarto del siglo pasado la investigación en los campos del transporte, construcción y química-petroquímica ocupaba un 57 % del esfuerzo investigador, actualmente son la investigación sobre corrosión a alta temperatura, o por la acción conjunta de factores mecánicos, los nuevos materiales y el avance en nuevas técnicas de estudio de la corrosión los campos donde se concentra prácticamente el 50 % del interés de los investigadores, cifras obtenidas a partir de las ponencias presentadas a los distintos congresos internacionales y artículos publicados en revistas del Science Citation Index (SCI).

Finalmente, en cuanto a la Divulgación de la especialidad, los congresos internacionales generalistas de corrosión y protección (ICC, EUROCORR, etc.) están abiertos a muchas temáticas y por lo general de un año a otro apenas muestran grandes avances. Como comentábamos anteriormente, son los pasos cortos que se van produciendo en las distintas temáticas y que van engrosando el acervo existente en el campo. En mi opinión, deberían proliferar más los congresos monográficos, más dilatados en el tiempo y específicos de una temática, donde se expusieran los últimos avances y conceptos innovadores (*breakthrough*).

Estamos desde hace tiempo asistiendo a una desaparición gradual de importantes revistas, particularmente de aquellas no escritas en lengua inglesa, en beneficio de las revistas del JCR/SCI. La situación actual es que los investigadores estamos cada vez más presionados por nuestras instituciones para publicar nuestros resultados en revistas del JCR, incluso en aquellas situadas en el primer cuartil en cuanto a factor de impacto, lo que en ocasiones es totalmente imposible. Como consecuencia, se invaden con un excesivo número de manuscritos las redacciones de las escasas revistas del JCR específicas en la temática de corrosión, lo que dificulta el proceso de revisión y publicación en tiempos razonables. Damos la bienvenida en este sentido a la iniciativa que está fraguándose en estos momentos en el "Nature Publishing Group" para editar una nueva revista en el campo de la corrosión (degradación) y protección de materiales, y aplaudimos los inauditos esfuerzos de la Revista *Corrosão e Proteção de Materiais* para resistir aquellas presiones y seguir su edición regular.

ATMOSPHERIC CORROSION OF MILD STEEL IN MARINE ATMOSPHERES

E. Pino⁽¹⁾, J. Alcántara⁽¹⁾, B. Chico⁽¹⁾, I. Díaz⁽¹⁾, J. Simancas⁽¹⁾, D. de la Fuente⁽¹⁾ and M. Morcillo^{(1)*}**Abstract**

Research has been carried out for 6 months in seven pure marine atmospheres with average chloride deposition rates (salinities) of 41-886 mg Cl⁻/m².day. The paper considers the entrainment of marine aerosol inland and the exponential relationship between the atmospheric salinity values and the shore distance. The paper also considers mild steel corrosion rate and the resulting corrosion products and layers, and its dependence of atmospheric salinity of the site. Characterization of corrosion products was performed by SEM and XRD. In addition to lepidocrocite and goethite (major contents), high akaganeite and magnetite (minor contents) were found in the corrosion products, the latter ones found mainly at the steel/rust interface.

Key-words: Mild Steel, Corrosion, Marine Atmospheres, SEM, XRD

CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO AÇO MACIO EM ATMOSFERAS MARINHAS**Resumo**

Foi realizada uma investigação durante seis meses em sete atmosferas marinhas com velocidades de deposição de cloretos (salinidades) médias compreendidas entre 41 e 886 mg Cl⁻/m².dia. O presente trabalho considera a influência do avanço do aerosol marinho e a variação exponencial entre os valores da salinidade atmosférica e a distância à costa. Apresenta também a velocidade de corrosão do aço macio e os produtos e camadas de corrosão resultantes e a sua dependência da salinidade atmosférica local. A caracterização dos produtos de corrosão foi realizada por microscopia eletrônica de varrimento (MEV) e difracção de raios X (DRX). Para além da lepidocrocite e goetite (maiores teores), foram ainda encontradas akaganeite e magnetite (menores teores), principalmente na interface aço/ferrugem.

Palavras Chave: Corrosão, Aço Macio, Atmosferas Marinhas, MEV, DRX

1. INTRODUCTION

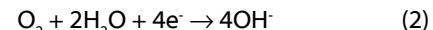
The atmospheric corrosion of metals is an electrochemical process which is the sum of individual processes that take place when an electrolyte layer forms on the metal. This electrolyte can be either an extremely thin moisture film (just a few monolayers) or an aqueous film of hundreds of microns in thickness (when the metal is perceptibly wet). Aqueous precipitation (rain, fog, etc.) and humidity condensation due to temperature changes (dew) are the main promoters of metallic corrosion in the atmosphere.

The magnitude of the corrosion fundamentally depends upon the length of time that the surface is wet, although it is, in fact, a function of a series of factors, such as rain, relative humidity, temperature, exposure conditions, atmospheric pollution, composition of the metal, properties of the formed oxide, etc.

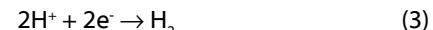
Atmospheric corrosion, as a global process, includes simultaneous oxidation and reduction reactions. The anodic reaction, consisting of the oxidation of the metal, can be given as:



The reduction of oxygen in neutral or basic media takes place according to the reaction:



Only in the case of a high degree of pollution with acid products does the cathodic reaction of a discharge of hydrogen ions becomes of importance



Atmospheric salinity in coastal regions notably increases the atmospheric corrosion rate of steel in comparison with a clean atmosphere, as marine chlorides dissolved in the moisture layer considerably raise the conductivity of the electrolyte film on the metal and tend to destroy any passivating films. The corrosion rate is a

⁽¹⁾ National Centre for Metallurgical Research (CENIM/CSIC), Department of Surface Engineering Corrosion and Durability, Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040 – Madrid, Spain
E-mails: epinodirauso@gmail.com; jenialcantara@hotmail.com; bchico@cenim.csic.es; ivan.diaz@cenim.csic.es; jsimancas@cenim.csic.es; delafuente@cenim.csic.es

^(*) Corresponding author: morcillo@cenim.csic.es

function of the chloride deposition rate [1].

In general, atmospheric corrosion studies consider very few test sites located in marine atmospheres, often with not particularly high Cl⁻ ion deposition rates and frequently affected by SO₂ pollution. In the present work research has been carried out at 7 testing stations located at distances of between 332 m and 2,500 m from the shoreline, allowing the study of steel corrosion across a broad spectrum of atmospheric salinities in pure marine atmospheres (without significant SO₂ pollution). This paper assesses the mild steel corrosion rate and analyses the resulting corrosion products and layers, and its dependence of atmospheric salinity of the site of exposure.

2. EXPERIMENTAL

Research has been carried out in the pure marine atmosphere at Cabo Vilano wind farm (Camariñas, Spain) at seven corrosion stations located at different distances from the shoreline (Table 1). Meteorological data were supplied by a weather station belonging to the Spanish Meteorological Agency (AEMET), situated very close (25 m) to corrosion station 1 of Viravento. The seven atmospheric corrosion stations were equipped with the necessary instrumentation to measure atmospheric pollution in terms of SO₂ [2, 3] and Cl⁻ [4]. The atmospheric SO₂ content was negligible (0.96-1.44 mg SO₂/m².day) [5].

Panels of mild steel (whose composition is shown in Table 2) measuring (100 x 50 x 2) mm were exposed in quadruplicate for 3 and 6 months (April-September 2014) on open-air racks at an angle of 90° from the horizontal plane at the seven test sites. After 3 and 6 months of exposure the specimens were withdrawn from the testing stations in order to obtain data on mass loss due to corrosion (in triplicate) and a fourth specimen was employed for characterisation of the corrosion products formed. Each station (Fig. 1) was fixed by magnets to the leg of a wind turbine, facing north, which according to historic records is a dominant wind direction at the exposure site. The station consisted of a rack holding the atmospheric salinity measuring device (wet candle [4]) at the bottom and the mild steel specimens at the top.

Table 1 - Location of test sites, distance between the testing stations and the shore in northerly direction and average salinity values.

Corrosion station	Distance to the shore (m)	Average salinity (mg Cl/m ² .day)	
		3 months (April-July 2014)	6 months (April-Oct. 2014)
1 (Viravento)	332	881	886
2	720	160	130
3	825	110	90
4	945	122	99
5	1050	75	53
6	1250	54	41
7	2500	67	69

Table 2 - Chemical composition (wt %) of the mild steel used.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0.13	0.09	0.55	<0.02	0.018	0.02	0.02	0.02

**Fig. 1** - Atmospheric testing corrosion station.

The corrosion rate of the steels during atmospheric exposure was determined gravimetrically by mass loss using a solution of hydrochloric acid and hexamethylenetetramine (corrosion inhibitor) according to ISO 8407, Annex A, designation C.3.5 [6]. In all cases a Mettler AT261 DeltaRange microbalance to the nearest 10^{-4} g was used.

From visual observation of the rusts formed in the atmosphere it

is possible to identify different types of morphology: powdery rust particles, grains, flakes and sheets or laminations that peel off easily [7]. In severe marine atmospheres, as is the case of station 1, in conditions with a high chloride content and long moisture retention times, it is common to see the formation of coarse flakes and layered sheets. The exposure of carbon steel in these atmospheres can lead to the formation of thick rust layers containing a number of "compact laminas". These thick rust layers tend to become detached from the steel substrate, leaving it uncovered and without protection, and thus accelerating the metallic corrosion process [7]. With the assistance of a very thin sharp blade, those compact laminas were carefully separated from the exfoliated rust layer to be analysed separately.

XRD analysis was carried out on powdered rust samples obtained by grinding in an agate mortar the corrosion product layer formed on the skyward surface of the steel specimens, screening the rust to obtain a particle size of less than 125 μm . XRD measurements were performed with a Bruker AXS D8 diffractometer equipped with a Co X-ray tube, Goebel mirror optics and a LynxEye Linear Position Sensitive Detector for ultra-fast XRD measurements. This type of radiation is especially suitable for iron-rich samples to avoid the strong fluorescence resulting from copper radiation and to produce high resolution data. A current of 30 mA and a voltage of 40 kV were employed as tube settings. Operating conditions were selected to obtain XRD profiles of sufficient quality, namely optimal counting statistics, narrow peaks, and detection of small diffraction peaks of minor phases. The XRD data was collected over a 20 range of 10-80° with a step size of 0.02°. The qualitative identification of crystalline phases present in the rust formed on steels was performed from XRD patterns using the JCPDS database and DIFFRACplus EVA software by Bruker AXS.

Microscopic observation of the rust layers formed has been carried out using a Nikon model Epiphot 300 polarised light optical microscope equipped with an Infinity 2 camera, and a Hitachi S4800 high resolution scanning electron microscope (SEM) (3 nm in high vacuum mode) equipped with secondary electron and backscattered electron detectors and an Oxford Inca energy dispersive microanalysis system (EDS). Microscopic analysis was carried out on cross sections, observing the structure of the rust layer and on the metal surface, observing the morphology of the different corrosion products comprising the rust.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The area of Cabo Vilano wind farm presented during the exposure time a high relative humidity (RH_{avg} 86.8 %) and mild temperature (T_{avg} 16.3 °C), together with high precipitation rates. These values indicate high times of wetness of the metallic surface which favour atmospheric corrosion processes.

3.1. Entrainment of marine aerosol inland

Aerosol particles can be entrained inland by marine winds, settling after a certain time and after travelling a certain distance. The wind regime directly influences aerosol production and transportation, and is significantly affected by geostrophic winds, large-scale atmospheric stability, and the difference between diurnally-averaged land and sea temperatures, which varies according to the season of the year. It is also dependent on the latitude, ruggedness of the coastline, and undulation of the land surface [8, 9]. A reduction in the size and mass of aerosol particles due to drying of the droplets can considerably increase the entrainment distance.

The largest fraction (by mass) of aerosol particles have diameters of between 8 μm and 80 μm [8]. The largest aerosol particles (diameter > 10 μm) remain in the atmosphere for short time periods; the larger the particle size the shorter the time. In contrast, particles of a diameter of < 10 μm can travel hundreds of kilometres in the air without settling [10].

It is known that the main effect of marine atmospheres reaches just a few hundreds of metres from the shoreline and subsequently drops off further inland [10]. This initial decrease in the marine aerosol particle concentration (atmospheric salinity) is due mainly to a dry deposition process. Essentially two mechanisms are responsible for the dry deposition of aerosol [11]: (a) sedimentation due to the effect of gravity, and (b) removal by contact of the turbulent air mass with the land. This effect depends on the roughness and type of terrain (open land, presence of vegetation, etc.).

Thus, the possibility of aerosol particles reaching points that are more or less distant from the shoreline will depend on the balance between entrainment inland by the action of marine winds and deposition on the land by the aforementioned mechanisms. This matter was addressed in previous studies [1, 12] by developing a simple exponential model of the variation in atmospheric salinity with distance from the shore.

In the present study an exponential relationship is also clearly seen between the atmospheric salinity values obtained in the three-monthly periods from April 2014 to June 2014 and July 2014 to September 2014 and the distance between stations 1 to 7 and the shoreline (Fig. 2). The corresponding exponential equations would be:

$$Y = 4952.44 \exp\left(-\frac{X}{184.28}\right) + 63.46 \quad (4)$$

$$Y = 8873.57 \exp\left(-\frac{X}{141.19}\right) + 45.94 \quad (5)$$

being Y the atmospheric salinity expressed as mg Cl/m².day and X the distance from the shore in meters (m).

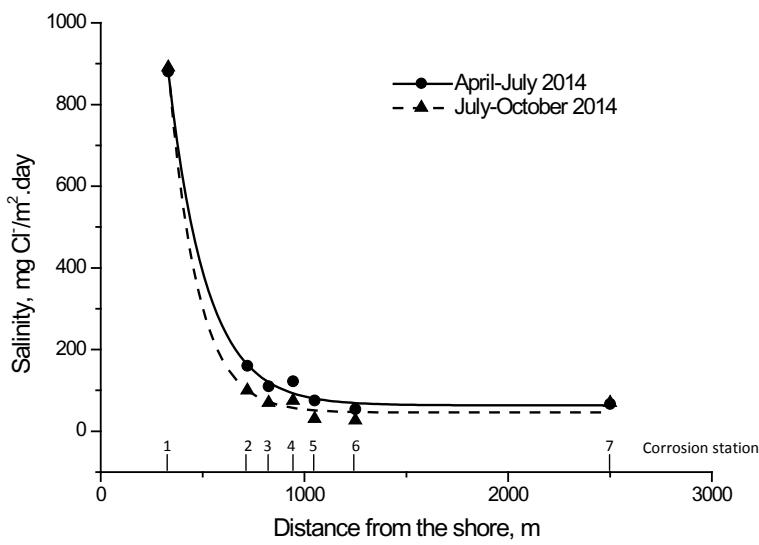


Fig. 2 - Variation in atmospheric salinity with distance from the shore.

3.2 Mild steel marine atmospheric corrosion and its dependence of atmospheric salinity

3.2.1 Corrosion versus atmospheric salinity

In studies of atmospheric corrosion in marine atmospheres, a direct relationship is generally established between corrosion and the saline content of the atmosphere. Ambler and Bain [10] were the first to demonstrate this relationship, which has subsequently been addressed in many other papers, such as the work of M. Morcillo *et al.* presenting abundant bibliographic information for atmospheric salinities of up to 600 mg Cl/m².day [13] and of Alcántara *et al.* who extended the atmospheric salinity range to values in excess of 600 mg Cl/m².day [1].

Figure 3 has been elaborated with data obtained in this study. For atmospheric salinities less than 200 mg Cl/m².day a linear relationship between corrosion of steel and salinity is clearly established. The lack of data between 200 and 900 mg Cl/m².day (only one point corresponding to the station 1) prevents to draft any conclusion, however can be inferred that for salinities well above 200 mg Cl/m².day steel corrosion seems to be stabilized.

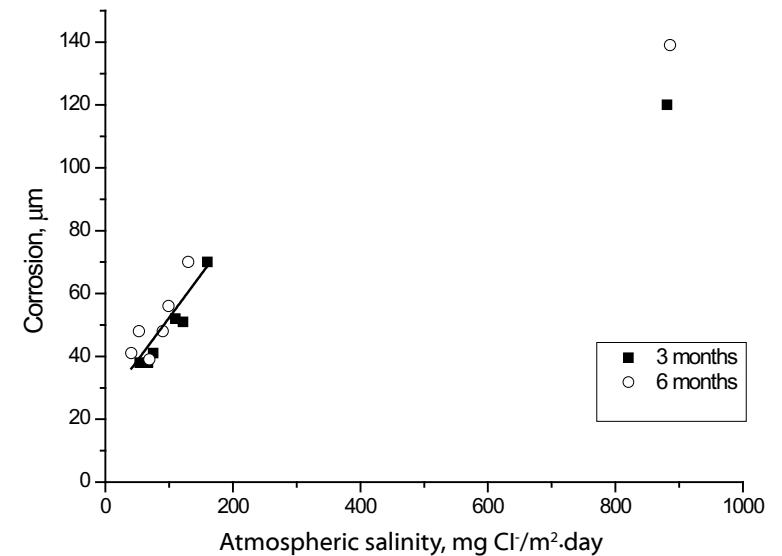


Fig. 3 - Variation of mild steel corrosion with atmospheric salinity.

3.2.2 Rust phases formed and its evolution with time of exposure

The surface appearance (Figure 4) of the patinas formed after 3 and 6 months of exposure in corrosion stations 1, 2 and 6, with very different atmospheric salinities, varies according to the aggressiveness of the environment. Thus a lighter colored rust is observed in the less aggressive station 6 (Figure 4e) while darker patinas are seen in the most aggressive atmosphere (station 1, Figure 4a). Patinas are darker with time of exposure. With regard to texture, smoother rusts (more homogeneous and finer granulometry) are observed in the less aggressive atmosphere (station 6, Figure 4e) whereas the rust textures are rougher, their appearance more heterogeneous and their grain sizes coarser in the more aggressive atmosphere of station 1 (Figure 4a). In station 1 (Figure 4 a-b) exfoliations of the rust layers are observed.

The corrosion products most commonly found in rust formed on steel exposed at the atmosphere are lepidocrocite (γ -FeOOH), goethite (α -FeOOH) and magnetite (Fe_3O_4) /maghemite (γ - Fe_3O_4). Hiller [14] considers that lepidocrocite is the first crystalline corrosion product to form. In mild acid solutions lepidocrocite is transformed into goethite, which is the most stable of the different oxyhydroxides. Magnetite is also one of the main constituents of rust and is usually detected in the inner zone closest to the base steel, where the oxygen concentration is depleted. In marine atmospheres, where the surface electrolyte contains chloride, akaganeite (β -FeOOH) also forms [15] and magnetite content is usually higher [14]. Other phases (feroxyhyte (δ -FeOOH), ferrihydrite ($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$), hematite (α - Fe_2O_3 , etc.) can also be formed.

When semi-quantitative XRD information about the content of the different phases in the rust is required, the quickest way to carry out XRD analysis is to use the reference intensity ratio (RIR) method. Semi-quantitative analysis was thus performed using the I/I_c ratio from each phase (where I is the intensity of the strongest peak of the phase and I_c is the intensity of the strongest corundum reflection in a 50/50 weight fraction mixture) taken from the Powder Diffraction Files (PDF) card [16].

However, the RIR method is subject to high inaccuracy in this case due to systematic peak overlap of the different phases present. This problem can be overcome by using Rietveld analysis. As this method fits the whole diffraction pattern, all reflections, overlapping or not,

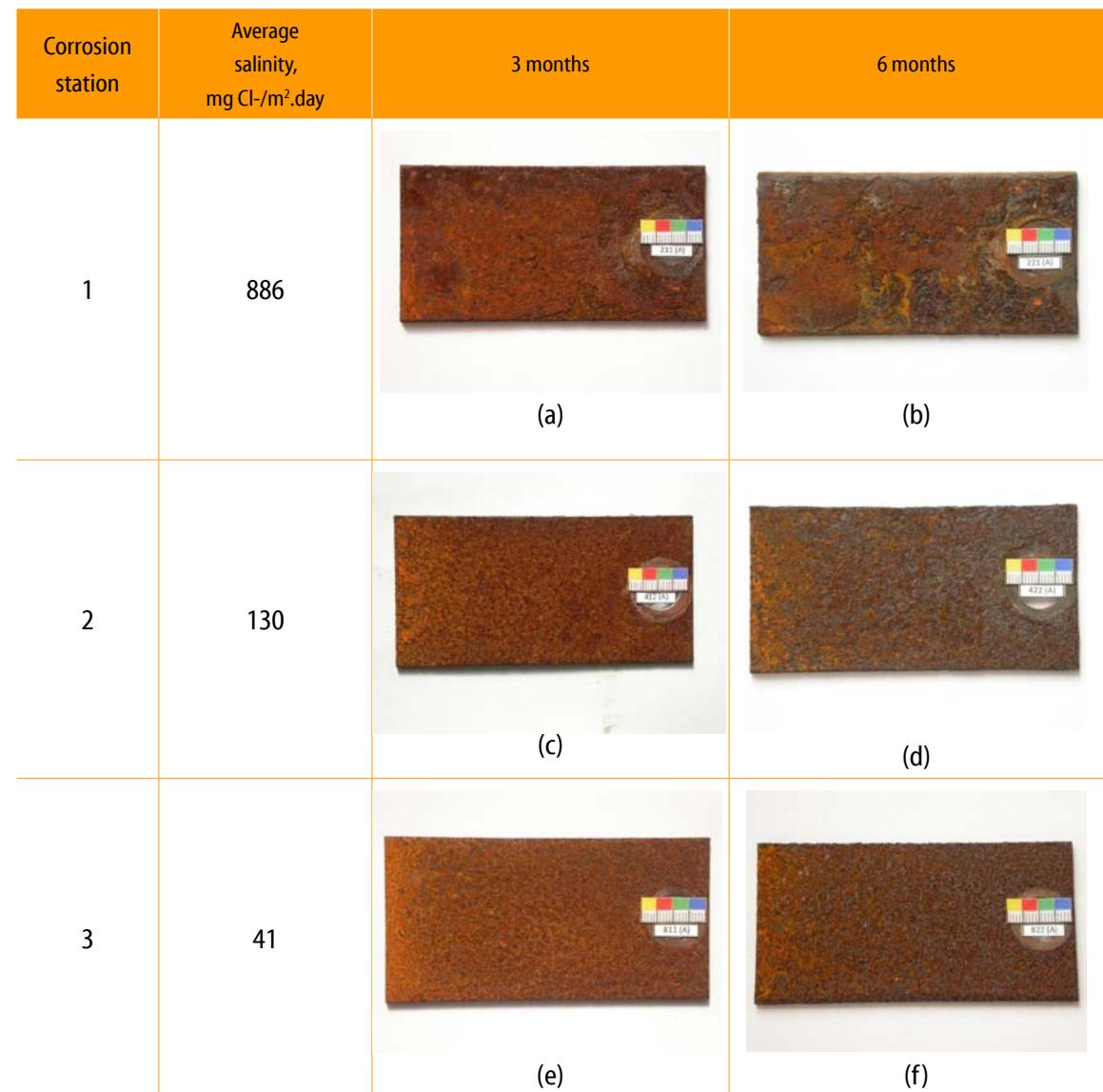


Fig. 4 - Optical images of the outermost rust surface of mild steel specimens (skyward surface) exposed for 3 and 6 months at three corrosion stations with different atmospheric salinity.

are used in the fitting process, and the complex severely overlapped patterns of our samples can, in principle, be analysed. For this reason, the Rietveld method has been widely reported as one of the most suitable techniques for quantifying crystalline phases in multiphase systems from the XRD pattern [17, 18]. In this work, version 4.2 of the TOPAS Rietveld analysis program (Bruker AXS) was used for XRD data refinement. For the application of Rietveld refinement, instrument functions were empirically parameterised from profile shape analysis of a corundum sample measured in the same conditions. The refinement protocol also included the major parameters like background, zero displacement, scale factors, peak breadth and unit cell parameter. The quality and reliability of the Rietveld analysis was quantified by the corresponding figures of merit: the weighted sum of residuals of the least squares fit, R_{wp} , the statistically expected least squares fit, R_{exp} , the profile residual, R_p , and the goodness of fit (sometimes referred as chi-squared), $G_o F$.⁴⁶ Since $G_o F = R_{wp}/R_{exp}$, a $G_o F = 1.0$ means a perfect fitting.

Table 3 sets out the corresponding quantifications of the different rust phases found making a comparison between the two fitting methods, RIR and Rietveld. The three iron oxyhydroxides, lepidocrocite, goethite and akaganeite, were identified in all the samples, along with the strongest diffraction peak corresponding to a cubic iron oxide, magnetite and/or maghemite. Because both oxide compounds crystallise in a spinel crystal structure and their lattice parameters are very similar, their diffractograms are practically identical. Both phases are associated to the diffraction angle next to 35° [19]. As it is very complicated to discriminate between magnetite and maghemite, both being cubic iron oxides, have been referred to in this paper as "spinel". As can be deduced from Table 3, the RIR method underestimates very notably the goethite phase content and overestimates the akaganeite (very notably) and spinel (slightly) phase contents. In rust phase mixtures containing akaganeite and spinel, as in this study, the most intense spinel peak (113), at ~35.4° for Cu radiation, overlaps with several akaganeite reflections, producing a high relative error in the determination of both phase fractions with the RIR method. Use of the RIR method also provides only low accuracy in the quantification of goethite because it does not include any correction to quantify the texture effect. Orientation problems can also be recognised when using Rietveld refinement and then corrected by the introduction of preferred orientation modelling parameters for goethite on the crystallographic plane (101) according to the March-Dollase model [20].

Table 3 - XRD quantification (wt %) of corrosion products formed on mild steel exposed for 3 and 6 months in the corrosion stations. Comparison between RIR and Rietveld fitting methods.

Corrosion station	Time of exposure (months)	Lepidocrocite		Goethite		Akaganeite		Spinel	
		RIR	Rietveld	RIR	Rietveld	RIR	Rietveld	RIR	Rietveld
1 (Viravento)	3	26.1	22.0	37.6	59.8	29.0	9.5	7.3	8.7
	6	26.3	23.8	40.7	55.0	21.5	8.7	11.5	12.5
2	3	29.4	28.8	32.9	53.4	29.1	10.6	8.6	7.2
	6	33.3	35.5	28.6	45.7	30.5	8.8	7.6	10.0
3	3	32.1	34.1	29.3	51.0	33.3	10.6	5.3	4.3
4	3	38.2	38.5	30.0	47.1	26.1	9.0	5.7	5.4
	6	37.2	40.7	28.6	42.6	27.0	8.7	7.2	8.0
5	3	36.0	44.1	26.8	44.0	28.6	7.6	8.6	4.3
6	3	42.7	46.3	27.1	42.9	22.0	6.6	8.2	4.2
	6	42.5	45.0	24.0	39.5	26.1	6.5	7.4	9.0

The high atmospheric salinities recorded throughout the entire exposure time and high times of wetness have created suitable conditions for the formation of akaganeite in all corrosion stations. This has not been the case in many field studies reported in the literature that have failed to identify the akaganeite phase among the corrosion products formed, even in marine atmospheres with important Cl⁻ ion deposition rates [5], raising uncertainty as to what conditions are necessary for the formation of this oxyhydroxide. To elucidate this point the authors have been carrying out a study to clarify the environmental conditions that lead to the formation of akaganeite: an average RH around 80 % or higher and simultaneously an average chloride deposition rate of around 60 mg/m².day or higher [5], both conditions generally fulfilled in the study presented in this paper.

It is interesting to know the variation of rust phases content with the salinity of the site. Looking at Figure 5 can be observed that as atmospheric salinity increases the akaganeite, goethite and spinel contents are higher, 43.9 %, 39.4 % and 107.1 % respectively,

particularly in the latter rust phase. In contrast, the lepidocrocite content is notably lower (52.5 %). Tamura *et al.* [21] suggest that lepidocrocite is transformed into spinel in the absence of oxygen according to the reaction:



It is important to observe how the different rust phase contents vary when the exposure time increases from 3 to 6 months (stations 1, 2, 4 and 6 in Table 3). The values obtained, after applying the Rietveld fitting method, show no great variations in the lepidocrocite, goethite and akaganeite contents but a considerable increase in the spinel phase content. This seems to indicate a gradual spinel-enrichment of the steel/rust interface as a consequence of electrochemical reduction of the iron oxyhydroxides [22, 23]. The fact that no clear decrease in the content of these oxyhydroxides is seen with exposure time may be due to their ongoing formation as a consequence of prolonged exposure to the atmosphere.

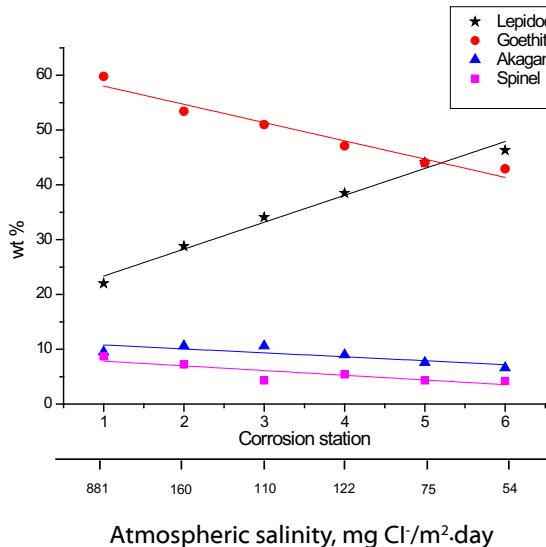


Fig. 5 - Variation of rust phases content in the rusts formed on mild steel (skewward side) exposed during 3 months in atmospheres with different levels of salinity. Values obtained by XRD applying Rietveld fitting.

3.2.3 Microstructure of rust layers formed

3.2.3.1 Cross-section observations

As commented earlier the rust formed on mild steel in the station 1 with very high salinity, around 900 mg Cl/m².day, was strongly exfoliated with rust layers cracked and detached in some areas, leaving the steel uncovered. The rust layers formed in stations 2 and 6 with lower salinity (Figure 6 a-d) was not exfoliated and presented less cracking, lower as atmospheric salinity decreases. The higher steel corrosion rates promoted by the presence of chlorides (and akaganeite phase) give rise to an expansion of the rust volume which leads to the formation of cracks flakes and exfoliation [7, 24].

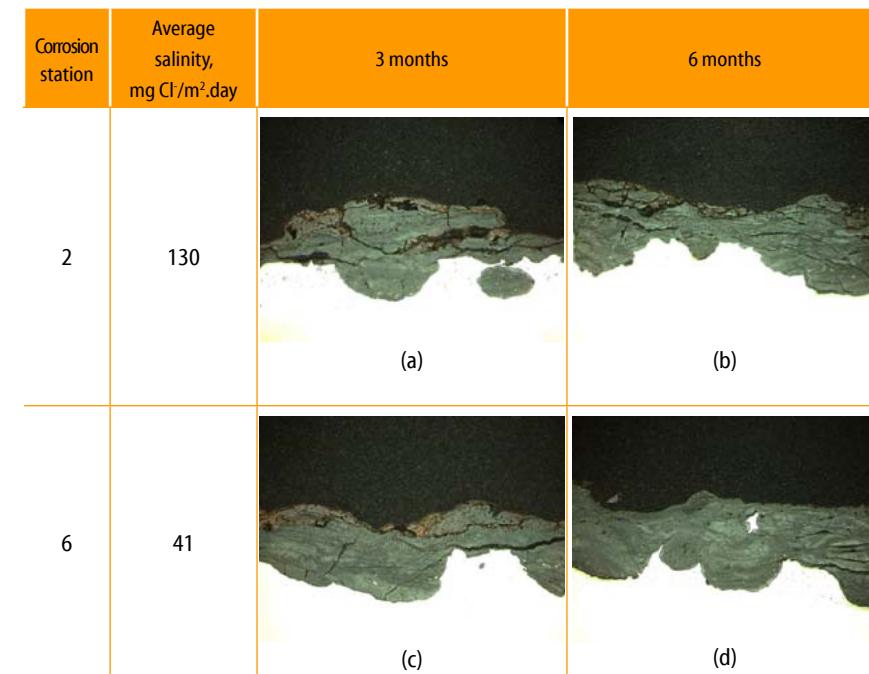


Fig. 6 - Cross-section observations (X500), obtained by polarised light optical microscope, of mild steel specimens exposed for 3 and 6 months at different corrosion stations.

3.2.3.2 Outermost rust surface observations

The literature contains few rigorous studies of the surface morphologies of the different rust phases as a consequence of the exposure of carbon steels in different types of atmospheres. Mention may be made of the exhaustive work of Raman *et al.* [25-28] in which rust phases formed on weathering steels on bridges in Louisiana (United States) were identified by SEM by comparison with rusts synthesised in the laboratory and identified by infrared spectroscopy. In many papers other researchers have assigned morphologies to the different phases in their studies, often making claims of identification without presenting a rigorous analytical check.

Based on the findings of Raman *et al.* [25-28], we tentatively propose the identification of the morphologies of the different phases in our rusts as presented in SEM micrographs in Figures 7 and 8. On the residual base steel from which the thick exfoliated rust layer was detached in the very severe marine atmosphere of station 1, the formation of magnetite and akaganeite was predominant. Magnetite formations showed the typical "doughnut-like" morphology in the form of black circular discs with bulging around their periphery [25] (Figure 7a). Formation of very porous and voluminous white corrosion products also take place constituted by aggregates of elongated cylinder or tube-shaped crystals typical of akaganeite [5] (Figure 7b). Lepidocrocite formations as coarse laminas (Figure 7c) and goethite crystals resembling "cotton balls" (Figure 7d) could also be observed.

On the outermost rust surface of the corrosion layers formed on steel during 3 months in the less severe marine atmospheres of stations 2 and 6, together with lepidocrocite formations resembling a "worm's nest" (Figure 8a-b) and of goethite in the shape of thin, straight, sharp laminas (Figure 8c) or cotton balls-like (Figure 8d), formations of feroxyhyte showing open "rose-type flowers" structures (Figure 8e) and ferrihydrite as coarse laminas forming "compartments" could also be observed (Figure 8f). Great effort has been dedicated to searching for magnetite and akaganeite morphologies on the outermost surface of the rust layers formed, heaving in mind the high content of these phases in the corrosion products (see Table 3), however could not be observed the typical morphologies of both compounds (see Figure 7 a-b). It must be pointed out that the presence of magnetite and akaganeite is more abundant in the inner stratum of the rust layer, at the steel/rust interface, as suggested by some researchers [5, 29].

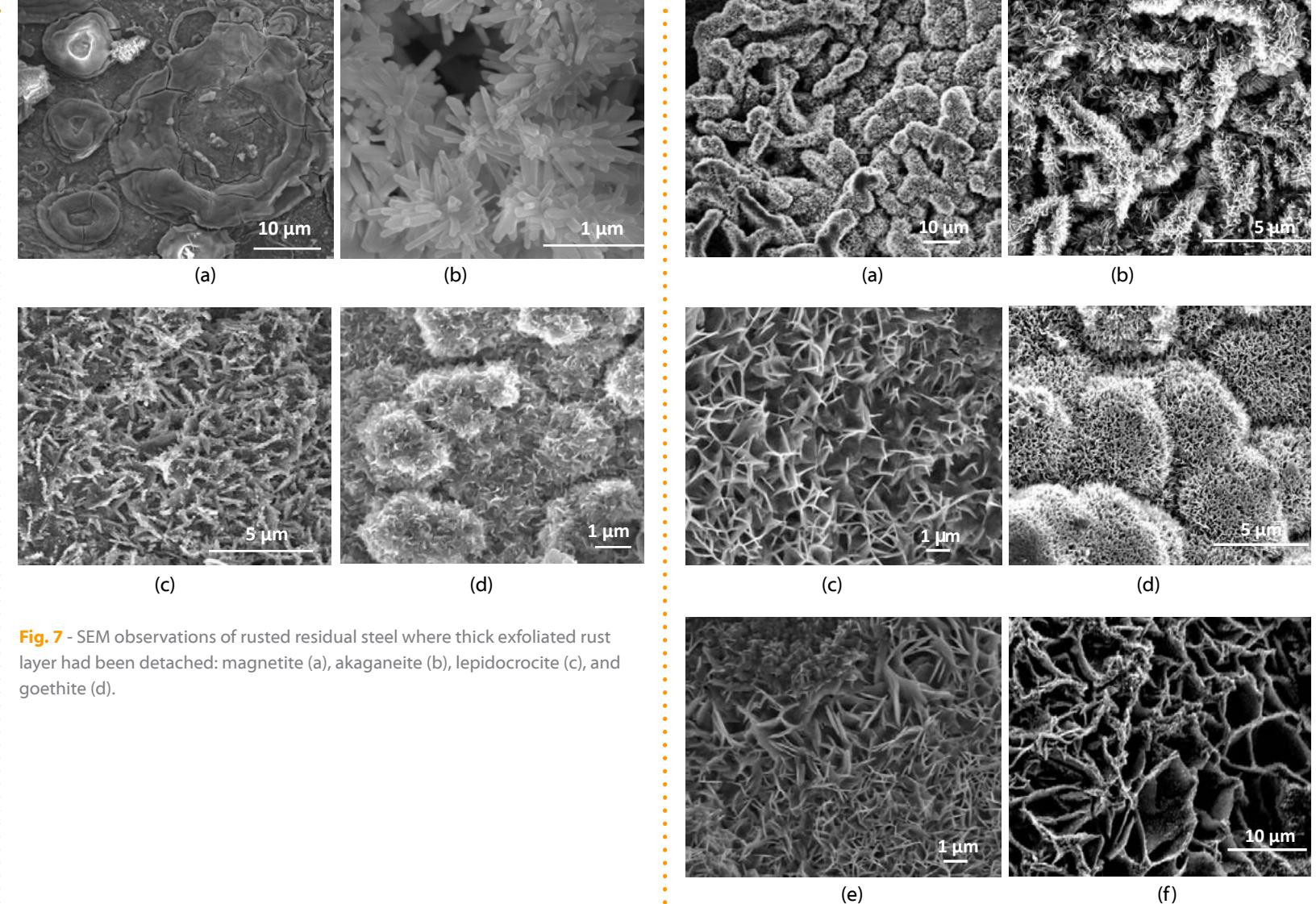


Fig. 7 - SEM observations of rusted residual steel where thick exfoliated rust layer had been detached: magnetite (a), akaganeite (b), lepidocrocite (c), and goethite (d).

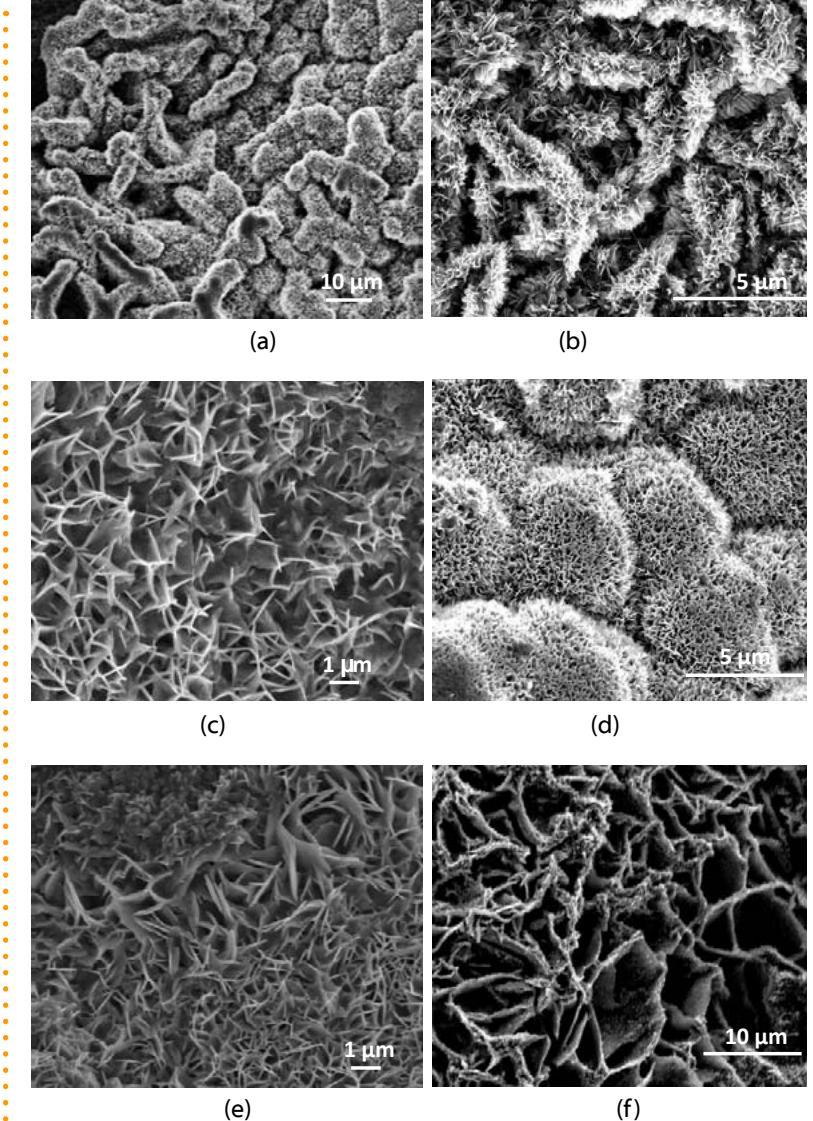


Fig. 8 - SEM observations of outermost surface of the rust layers showing different morphologies for the phases formed: lepidocrocite (a-b), goethite (c-d), feroxyhyte (e), and ferrihydrite (f).

4. CONCLUSIONS

The following are the most relevant conclusions of this work:

1. Both atmospheric salinity and the steel corrosion obey an experimental decay function with the distance from the shore.
2. For atmospheric salinities less than 200 mg Cl/m².day a linear relationship between corrosion of mild steel and salinity is clearly established.
3. For XRD quantification of rust phases formed on mild steel exposed in marine atmospheres it is necessary to carry out fitting of the diffraction pattern using the Rietveld method. The semi-quantitative analysis performed by the Reference Intensity Ratio (RIR) method is subject to high inaccuracy due to systematic peak overlaps of the different rust phases.
4. As atmospheric salinity increases, goethite, akaganeite and spinel contents are higher. In contrast, lepidocrocite content is notably lower.
5. As atmospheric salinity increases, corrosion layers are less compact, more cracked and even can exfoliate from the underlying steel.
6. The SEM morphology of the different rust phases formed varies considerably. On the outermost surface of the rust lepidocrocite and goethite are more abundant. On the contrary, on the residual base steel from which the exfoliated rust layer was detached (very severe marine atmosphere), the formation of magnetite and akaganeite was predominant.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support for this study from the Ministry of Science and Innovation of Spain (CICYT-MAT 2008-06649). The authors would like to express their gratitude to the

companies ENEL and GAS NATURAL for the facilities provided and for allowing the location of the corrosion stations at Cabo Vilano wind farm (Camariñas, Spain). A special acknowledgement must be done to Dr. J. A Jiménez for interpretation of XRD measurements. E. Pino acknowledges the scholarship financed by Universidad Simón Bolívar (Caracas, Venezuela) to carry out this project in CENIM/CSIC. I. Díaz also acknowledges the PhD scholarship financed by CSIC JAE Programme.

REFERENCES

- [1] J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, D. de la Fuente and M. Morcillo, *Corros. Sci.*, 97, 74-88 (2015).
- [2] G. R. Carmichael, Report on Passive Samplers for Atmospheric Chemistry Measurements and their Role in GAW, World Meteorological Organization, Geneve (1997).
- [3] Air Quality Monitoring-diffusive and passive sampling [cited July 3rd 2011], <http://www.diffusivesampling.ivl.se>
- [4] EN ISO 9225: 2012. (Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres), European Committee for Standardization, Brussels (2012).
- [5] M. Morcillo, J. M. González-Calbet, J. A. Jiménez, I. Díaz, J. Alcántara, B. Chico, A. Mazarío-Fernández, A. Gómez-Herrero, I. Llorente and D. de la Fuente, *Corrosion (in press)* (2015). doi: 10.5006/1672
- [6] ISO 8407: 1991. (Corrosion of metals and alloys - Removal of corrosion products from corrosion test specimens), International Organization for Standardization, Genève (1991).
- [7] B. Chico, J. Alcántara, E. Pino, I. Díaz, J. Simancas, A. Torres-Pardo, D. De la Fuente, J. A. Jiménez, J. F. Marco, J. M. González-Calbet and M. Morcillo, *Corros. Rev (in press)*, (2015).
- [8] D. C. Blanchard and A. H. Woodcock, *Ann. NY Acad. Sci.*, 338, 330-347 (1980).
- [9] J. W. Fitzgerald, *Atmos. Environ.*, 25A, 533-545 (1991).
- [10] H. R. Ambler and A. A. J. Bain, *J. Appl. Chem.*, 5, 437-527 (1955).
- [11] T. A. McMahon and P.J. Denison, *Atmos. Environ.*, 13, 571-585 (1979).
- [12] S. Feliu, M. Morcillo and B. Chico, *Corrosion*, 55, 883-891 (1999).
- [13] M. Morcillo, B. Chico, E. Otero and L. Mariaca, *Mater. Perform.*, 38, 72-77 (1999).
- [14] J. E. Hiller, *Werkst. Korros.*, 17, 943-951 (1966).
- [15] P. Keller, *Werkst. Korros.*, 20, 102-108 (1969).
- [16] C. R. Hubbard and R.L. Snyder, *Powder Diffrr.*, 3, 74-77 (1988).
- [17] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65-71 (1969).
- [18] D. L. Bish and S. A. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, 21, 86-91 (1988).
- [19] L. Lutterotti and P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 23, 246-252 (1990).
- [20] W. A. Dollase, *J. Appl. Cryst.*, 19, 267-272 (1986).
- [21] Y. Tamaura, K. Ito and T. Katsura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2, 189-194 (1983).
- [22] T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda and T. Kodama, *Corrosion*, 56, 935-941 (2000).
- [23] V. Lair, H. Antony, L. Legrand and A. Chaussé, *Corros. Sci.*, 48, 2050-2063 (2006).
- [24] K. Ståhl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebech, J. C. Hanson, P. Norby and J. van Lanschot, *Corros. Sci.*, 45, 2563-2575 (2003).
- [25] A. Raman, S. Nasrazadani and L. Sharma, *Metallography*, 22, 79-96 (1989).
- [26] A. Razvan and A. Raman, *Pract. Met.*, 23, 223-236 (1986).
- [27] A. Raman, S. Nasrazadani, L. Sharma and A. Razvan, *Pract. Met.*, 24, 535-548 (1987).
- [28] A. Raman, S. Nasrazadani, L. Sharma and A. Razvan, *Pract. Met.*, 24, 577-589 (1987).
- [29] T. Ishikawa, Y. Kondo, A. Yasukawa and K. Kandori, *Corros. Sci.*, 40, 1239-1251 (1998).

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE WATER pH ON THE DETERMINATION OF CORROSIVENESS OF PETROLEUM DERIVATIVE ON CARBON STEEL

V. Y. Nagayassu^{1*}, Z. Panossian² and M. M. Seckler³

Abstract

Light petroleum derivatives consist of nonpolar hydrocarbons, which are aggressive to carbon steel due to the presence of water. In this study, we show both experimentally and theoretically that the water-phase pH during corrosion is controlled by the interaction of the aqueous phase with the atmospheric CO₂ and with iron corrosion products in both solution and precipitates. During the corrosion process, the pH of the solution changes, regardless of its initial value, towards a neutral value. This behaviour explains why the corrosiveness of a petroleum derivative emulsion is not influenced by the initial water-phase pH.

Keywords: Carbon Steel, Fuel Corrosiveness, Petroleum Derivate, Naphtha

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH DA ÁGUA NA DETERMINAÇÃO DA CORROSIVIDADE DE DERIVADOS DE PETRÓLEO AO AÇO-CARBONO

Resumo

Derivados claros de petróleo consistem de hidrocarbonetos não polares os quais são agressivos ao aço-carbono devido à presença de água. Neste trabalho, será mostrado experimentalmente e teoricamente que o pH da fase aquosa durante a corrosão é controlado pela interação da fase aquosa com o CO₂ atmosférico e com os produtos de corrosão de ferro tanto em solução, quanto no precipitado. Durante o processo de corrosão, o pH da solução varia, independentemente do seu valor inicial, no sentido de um valor neutro. Este comportamento explica a razão da corrosividade de uma emulsão de derivado de petróleo não ser influenciada pelo pH inicial da fase aquosa.

Palavras-chave: Aço-carbono, Corrosividade, Derivado de Petróleo, Nafta

1. INTRODUCTION

Light petroleum derivatives such as gasoline and naphtha consist mainly of nonpolar hydrocarbons, which are not aggressive to carbon steel in the absence of water [1,2]. However, these derivatives are often mixed with water, which is originated during the refining processing and during storage in nonhermetic tanks [1]. Water is slightly soluble in

light petroleum derivatives, and thus it partly emulsifies. The amount of emulsified water depends, among other factors, on the degree of stirring. A large amount of water may be kept emulsified as long as a high degree of stirring is maintained. When stirring ceases, the water droplets coalesce and form an aqueous phase beneath an organic phase. In such conditions, light petroleum derivatives become very corrosive to carbon steel. Knowledge of the corrosiveness of such petroleum derivative water emulsions is important in relation to the physical integrity of carbon-steel tanks and pipelines used for their storage and transportation, respectively. Therefore, before petroleum derivatives (gasoline and distillate fuels) are transported through pipelines, their corrosiveness is determined by means of the NACE standard TM-0172 [3]. This test consists of visual evaluation of the corroded area of carbon steel specimens (coupons) after their immersion for 4 h, under stirring, in the tested petroleum derivatives previously mixed with 10 % distilled water of pH 7.0. The degree of corrosiveness of the derivatives is given as the percentage of the specimen surface area that is corroded, as opposed to other methods that are based on the weight loss.

Today, the role of water in the corrosiveness of light petroleum derivatives is widely accepted. In view of the difficulty of preventing water intake, the corrosion is usually controlled in the petrochemical industry by adding corrosion inhibitors to the white petroleum derivatives. Thus, much research in this area focuses on the efficiency of corrosion inhibitors (a review on the subject is given in [4]).

An extensive literature search revealed that there are many fundamental studies related to crude petroleum-water mixtures, but studies related to petroleum derivative-water emulsions are rare. The interest in petroleum-water mixtures is probably due to the complexity of the formation water present in crude petroleum, which exhibits high concentrations of a great variety of dissolved salts and gases, such as chloride, CO₂ and H₂S [1, 5 - 8], while the water in light petroleum derivatives presents a lower concentration of corrosive impurities [1,9].

Kirkov [9] has mentioned that the solubility of oxygen and ionic species is very low in petroleum derivatives, and thus the expected corrosion rates

¹ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais, Laboratório de Corrosão e Proteção, Av. Professor Almeida Prado, 532, 05508-901, São Paulo, Brasil

² Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., Diretoria de Inovação e Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 05508-901, São Paulo, Brasil, e-mail: zep@ipt.br

³ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, 05508-010, São Paulo, Brasil, e-mail: mseckler@abeq.org.br

* A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: vann@ipt.br

of carbon steel are very low. He pointed out that the presence of moisture in petroleum derivatives increases the rate of carbon steel corrosion to a higher degree than that in which HCl affects the dissolution of metals in an aqueous solution. According to Kirkov, this fact indicates that the mechanism of metal corrosion in a light petroleum derivative is a more complex phenomenon than the electrochemical processes of metal dissolution in aqueous solutions.

The deleterious effect of moisture on the corrosiveness of petroleum derivatives was argued by Foroulis [1] as well as by Groysman and Erdman [2], however, the role of oxygen was not. According to these authors, the solubility of oxygen in crude oil is very low, but it becomes considerably high in light refined products such as gasoline and naphtha, reaching values between 60 ppm and 70 ppm. These values are much higher than the solubility of oxygen in water which is almost 8 ppm. The oxygen solubility in different nonaqueous fluids was investigated by Hale [10], who confirmed the high solubility of oxygen in light hydrocarbons.

Groysman and Erdman [2] concluded that the main cause of the corrosiveness of light petroleum products (naphtha and gasoline) is the presence of water and dissolved oxygen. They found that the corrosion mechanism in the naphtha-water or gasoline-water mixtures was similar to the mechanism of atmospheric corrosion under a wet film of electrolyte. In this case, naphtha and gasoline provided a reservoir of oxygen (instead of the atmosphere) and corrosive species such as chlorides, sulphates, nitrates and organic acids. In some instances, naphtha can also be considered as a reservoir of corrosive organic compounds, which are produced by its bacterial degradation [11,12].

From the above discussion, it appears that the corrosiveness of petroleum derivative emulsions has been generally associated with the presence, in the aqueous phase, of dissolved oxygen, of compounds transported from the organic phase and of organic compounds produced

by bacterial activity. Given the low concentrations of such corrosive impurities [1,9], it is likely that the composition of the aqueous solution is also influenced by its interaction with external systems other than the petroleum derivatives, such as the air and the metal surface with, for example, the atmospheric carbon dioxide and corrosion products such as iron hydroxides, respectively. These compounds participate in chemical reactions in the aqueous phase that may consume or produce hydroxyl ions, thereby affecting the water pH.

In Brazil, the residual water found in pipelines is often of an acidic nature (pH of about 4). Therefore, the NACE method has been modified by the local oil industry to better simulate this condition: the distilled water added to the derivatives is previously acidified to a pH of 4.5 with HCl.

Surprisingly, Ferreira *et al.* [13] found experimentally that the pH does not affect the corrosiveness of such emulsions. We also came to the same results in a comprehensive study that took into account, in addition to the water pH, the water amount, temperature, stirring intensity and corrosion time [14]. In the present work, we further investigate the effect of the water pH on the corrosion of carbon steel in the presence of petroleum derivative emulsions. We explain, both experimentally and theoretically, how the interactions of the water-phase with atmospheric carbon dioxide and with the corrosion products determine the solution pH in the course of the corrosion process.

2. EXPERIMENTAL

All the experiments were conducted using commercial grade naphtha and distilled water following the NACE TM-0172 [3] test method. Therefore, all the materials and equipment described in the test method were used, which included a cylindrical AISI 1020 carbon steel specimen with a conical base (81.0 mm x 12.7 mm), a grinding and polishing apparatus, a modified 400 mL Berzelius-type glass beaker (Fig. 1a), an appropriate beaker cover, a rust-preventing oil bath and a thermometer.

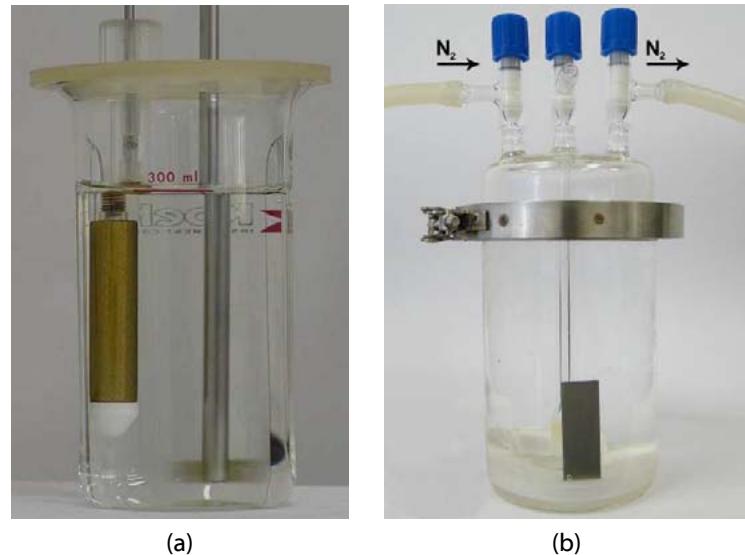


Fig. 1 – Immersion experiments in naturally aerated distilled water using a modified 400 mL Berzelius type glass beaker (a) and in nonaerated distilled water using an hermetic cell with a cover provided with valves which were used to introduce ultrapure nitrogen gas (b)

The NACE test method [3] presents a step-by-step test procedure. A brief description of this procedure is as follows:

- a. **Specimen preparation:** the specimens were cleaned with acetone, mounted in the chuck of the grinding and polishing apparatus and rotated at speeds ranging from 1,700 rpm to 1,800 rpm while a 100 grit J-weight silicon carbide abrasive cloth was applied. The polishing was done until a uniform, finely scratched surface free from longitudinal scratches was obtained.
- b. **Testing procedure:** 300 mL of the petroleum derivative to be tested was added into the beaker, and the beaker was placed in the oil bath, which was maintained at a temperature that kept the petroleum derivative at $(38 \pm 1)^\circ\text{C}$. The cover, the specimen, the thermometer and the stirrer were adequately installed, and the petroleum derivative was submitted to stirring at $(1,000 \pm 50)$ rpm for 30 min to ensure complete wetting of the steel specimen. After 30

min, distilled water (30 mL) was added. The stirring was maintained for a 3.5-hour period. After the completion of the test, the stirring was stopped and the specimen was removed. The specimen was washed with xylene followed by acetone.

- c. **Classification of the tested petroleum derivative corrosiveness:** each specimen was inspected with a lighted glass of 2x magnification, and its corroded area was visually estimated.

Initially, the effects of the following variables on the corrosiveness of naphtha-water emulsions were studied: water-phase pH, water amount, temperature, stirring intensity, test period and carbon steel specimen geometry.

Simple immersion experiments in naturally aerated distilled water with different pH values were also conducted using the above-mentioned beaker (Fig. 1a). Additionally, an immersion experiment in nonaerated distilled water was conducted using an hermetic cell with a cover, which was provided with valves made of glass and polytetrafluoroethylene (PTFE), which were used to introduce ultrapure nitrogen gas to the tested water (Fig. 1b). In the interior of the cell, a test specimen holder made of polytetrafluoroethylene (PTFE) was inserted. The latter experiment was conducted using an AISI 1020 carbon steel plate (60 mm x 20 mm). In these experiments, the above-mentioned specimen preparation procedures were adopted.

Diluted hydrochloric acid and sodium hydroxide solutions were used to vary the water pH. All the reagents used were analytical grade.

The corrosion product composition was determined by X-ray diffraction using a Rigaku, model RINT 2000.

3. RESULTS

An experimental design with all considered variables was executed. Table 1 shows the selected variables and their levels. It was found that 216 experiments would be needed. To reduce the number of experiments, an asymmetric fractional factorial design of $3^3 \cdot 2^3 / 36$ was implemented. Thus, it was possible to evaluate the main effects and the interactions between two factors (independent variables) in an answer expressed as the percentage of a corroded area of carbon steel specimens (dependent variable). Table 2 shows the established design of the experiments. Each independent variable assumed all the levels considered, taking into account, as mentioned previously, combinations of each of the two selected factors.

Table 1 - Studied variables and their values.

Variable name	Level 1	Level 2	Level 3	Number of levels
Stirring intensity	Intermittent stirring	Continuous stirring 1050 rpm	-	2
Geometry of solid specimen	Cylinder with flat base	Cylinder with conic base	-	2
Temperature	25 °C	38 °C	-	2
Water content	5 %	10 %	20 %	3
Time	4 h	8 h	16 h	3
Water pH	4.5	7.0	10.0	3
Number of experiments = product of levels = $2 \times 2 \times 2 \times 3 \times 3 \times 3 = 23 \times 33 =$				216

Table 2 - Established experimental designs.

Random run	Standard run	Stirring	Geometry	T (°C)	Water (%)	t (h)	Initial pH	Corroded area (%)
05	01	Intermittent	Cylindrical	25	5	4	4.5	82
03	02	Intermittent	Cylindrical	25	10	8	7.0	90
21	03	Intermittent	Cylindrical	25	20	16	10	65
32	04	Intermittent	Cylindrical	25	5	4	4.5	90
36	05	Intermittent	Cylindrical	25	10	8	7.0	83
24	06	Intermittent	Cylindrical	25	20	16	10	68
14	07	Intermittent	Cylindrical	38	5	4	7.0	90
30	08	Intermittent	Cylindrical	38	10	8	10	95
15	09	Intermittent	Cylindrical	38	20	16	4.5	65
25	10	Intermittent	Conic	25	5	4	10	100
17	11	Intermittent	Conic	25	10	8	4.5	88
19	12	Intermittent	Conic	25	20	16	7.0	75
01	13	Intermittent	Conic	38	5	8	10.0	88
13	14	Intermittent	Conic	38	10	16	4.5	92
11	15	Intermittent	Conic	38	20	4	7.0	55
09	16	Intermittent	Conic	38	5	8	10	95
10	17	Intermittent	Conic	38	10	16	4.5	95
16	18	Intermittent	Conic	38	20	4	7.0	65
33	19	Continuous	Cylindrical	38	5	8	4.5	95 (cont.)

Table 2 (cont.) - Established experimental designs.

Random run	Standard run	Stirring	Geometry	T (°C)	Water (%)	t (h)	Initial pH	Corroded area (%)
34	20	Continuous	Cylindrical	38	10	16	7.0	85
27	21	Continuous	Cylindrical	38	20	4	10.0	73
04	22	Continuous	Cylindrical	38	5	8	7.0	88
02	23	Continuous	Cylindrical	38	10	16	10.0	88
08	24	Continuous	Cylindrical	38	20	4	4.5	60
22	25	Continuous	Cylindrical	25	5	16	7.0	94
12	26	Continuous	Cylindrical	25	10	4	10.0	77
28	27	Continuous	Cylindrical	25	20	8	4.5	77
18	28	Continuous	Conic	38	5	16	7.0	96
23	29	Continuous	Conic	38	10	4	10.0	68
20	30	Continuous	Conic	38	20	8	4.5	73
31	31	Continuous	Conic	25	5	16	10	95
35	32	Continuous	Conic	25	10	4	4.5	85
29	33	Continuous	Conic	25	20	8	7.0	77
07	34	Continuous	Conic	25	5	16	4.5	96
26	35	Continuous	Conic	25	10	4	7.0	85
06	36	Continuous	Conic	25	20	8	10	63

The results obtained for the experiments shown in Table 2 were analysed, and, among other conclusions described elsewhere [4, 14], no influence of the water-phase pH on the corroded area was found. Similar results were found by Ferreira *et al.* [13]. These results were unexpected because it is widely known that acidic media are more aggressive to carbon steel than neutral and alkaline solutions. To clarify this unexpected behaviour, the results related to water pH influence were carefully analysed. Thus, the water pH values after completion of the experiments conducted under the 36 described conditions were compared to the pH values before the experiments, as shown in Table 3.

Observation of Table 3 reveals that:

- a) Regardless of the initial pH, the aqueous phase tended to assume a value close to neutral.
- b) In general, the final pH values for experiments initiated with acidified water were slightly lower than those initiated with neutral or alkaline water.

Three additional experiments were conducted, each of which utilised initial water pH values of 4.5, 7.0 and 10.0, for which the pH of the aqueous phase was measured every 10 minutes. The results are shown in Fig. 2.

Table 3 - pH values before and after the naphtha-water emulsion corrosiveness experiments conducted under the 36 conditions presented in Table 2.

Run	pH before	pH after	Run	pH before	pH after	Run	pH before	pH after
01	4.5	6.60	02	7.0	7.47	03	10.0	7.91
04	4.5	6.87	05	7.0	7.19	06	10.0	7.87
09	4.5	7.08	07	7.0	7.27	08	10.0	7.54
11	4.5	6.81	12	7.0	8.02	10	10.0	7.68
14	4.5	7.35	15	7.0	7.39	13	10.0	7.73
17	4.5	6.86	18	7.0	7.51	16	10.0	7.95
19	4.5	6.77	20	7.0	7.49	21	10.0	7.44
24	4.5	6.70	22	7.0	7.49	23	10.0	7.85
27	4.5	5.94	25	7.0	7.58	26	10.0	8.10
30	4.5	6.62	28	7.0	7.82	29	10.0	8.31
32	4.5	6.42	33	7.0	7.28	31	10.0	7.59
34	4.5	7.50	35	7.0	7.19	36	10.0	8.02

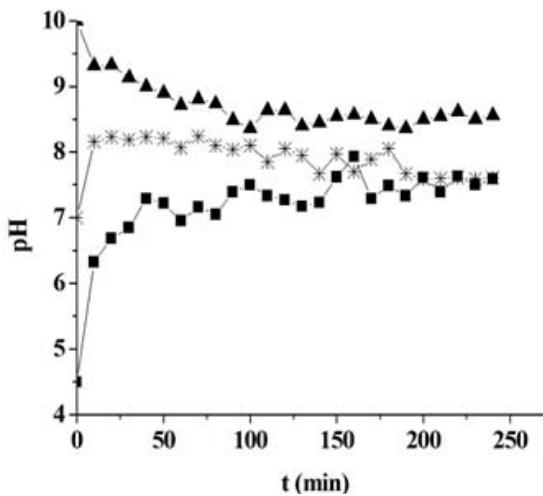


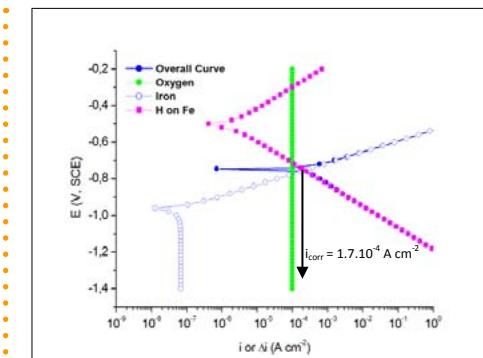
Fig. 2 – Variation of the water pH during the naphtha-water emulsion corrosiveness experiments with initial water pH values of 4.5, 7.0 and 10.0.

Observation of Fig. 2 shows that:

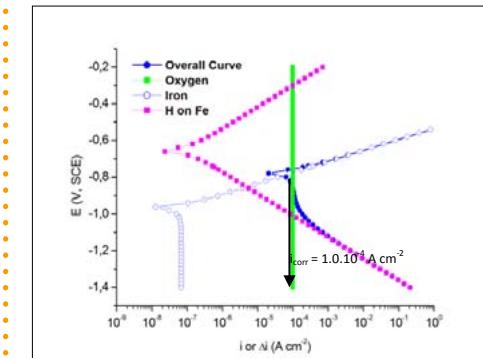
- For the three cases, the water pH varied towards a value close to neutral.
- For an initial water pH of 4.5, a rapid increase in water pH took place initially until a value close to neutral was reached. Subsequently, the pH stabilised close to neutral.
- For an initial water pH of 7.0, a fast initial increase in water pH took place. In this case, it occurred until a pH value of about 8.0 was reached. Subsequently, the pH decreased slowly towards values close to neutral.
- For an initial water pH of 10.0, the pH dropped rapidly at first, and thereafter it decreased slowly towards values slightly higher than neutral.

Firstly, the issue was raised about the nature of the cathodic reaction: in the experiments, an intense stirring was applied, and thus the water added to the derivative became saturated in oxygen, leading to the supposition that oxygen reduction would be the predominant cathodic reaction. The only exception may be the experiment with initial water pH of 4.5. At this pH, hydrogen reduction also may occur. However, as can be seen in Fig. 2, in the beginning of this experiment, a deep increase of the pH occurred reaching values higher than 6.0. At this pH, the main cathodic reaction is also the oxygen reduction.

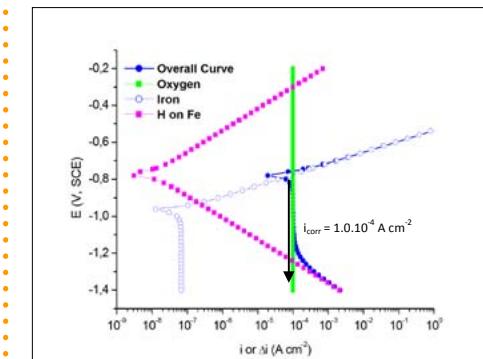
In order to verify this hypothesis, polarisation curves were experimentally determined for carbon steel immersed in water in stirring conditions similar to the experiments. The limiting current found for oxygen reduction was of the order of $1.10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$. Using this information and the electrochemical parameters (shown in Fig. 3) of the corrosion reactions of carbon steel, theoretical polarisation curves were built for the three pH values considered. These curves are shown in Fig. 3.



a) pH=4.5



b) pH=7.0



c) pH=10.0

Fig. 3 – Theoretical polarization curves for carbon steel in distilled water, for a limiting current density of oxygen of $1.10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ and pH values of 4.5, 7.0 and 10.0.

The electrochemical parameters used in Fig.3 were [15]:

$$E_{H^+ / H_2} = (-0.059 \text{ pH} - 0.241) \text{ V, SCE}$$

$$i_o(H^+ / H_2 \text{ on Fe}) = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$$

$$b_{a(H^+ / H_2)} = |b_{c(H^+ / H_2)}| = 0.118 \text{ V / decade}$$

$$E_{Fe^{2+} / Fe} = -0.865 \text{ V, SCE for } a_{Fe^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$i_o(Fe^{2+} / Fe) = 3.6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2} \text{ for } a_{Fe^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$b_{a(Fe^{2+} / Fe)} = |b_{c(Fe^{2+} / Fe)}| = 0.059 \text{ V / decade}$$

Fig. 3 shows that, for water pH values of 7.0 and 10.0, the reaction of oxygen reduction determines the rate of carbon steel corrosion, whereas the influence of the hydrogen cation reduction is expected for the pH of 4.5. However, as the water pH rapidly approaches neutrality, the action of hydrogen reduction becomes negligible.

Based on the above results, it was concluded that the reaction of oxygen reduction is indeed the predominant cathodic reaction for water pH values of 4.5 to 10.

The following questions still remain:

- Why does the water pH tend to reach a value close to neutral, regardless of the initial pH?
- Is this variation of water pH related to some action of the petroleum derivatives?

To investigate these questions, three additional experiments were performed with distilled water, without a petroleum derivative addition, with water pH values of 4.5, 7.0 and 9.5, adopting a stirring speed of 1,050 rpm and a temperature of 25 °C. For each experiment, the water pH was measured every 10 minutes. Additionally, the pH was measured at the end of the experiments before and after boiling the aqueous solution.

The results are shown in Fig. 4. The pH variation with time was almost the same as in the case of the petroleum derivative-water emulsion presented previously (Fig. 2). Therefore, the variations in water pH are not related to the presence of the derivatives. Fig. 4 also shows that, in all cases, the water pH changed after boiling. The water pH being affected by the absorption of carbon dioxide from the atmosphere is a well-known fact.

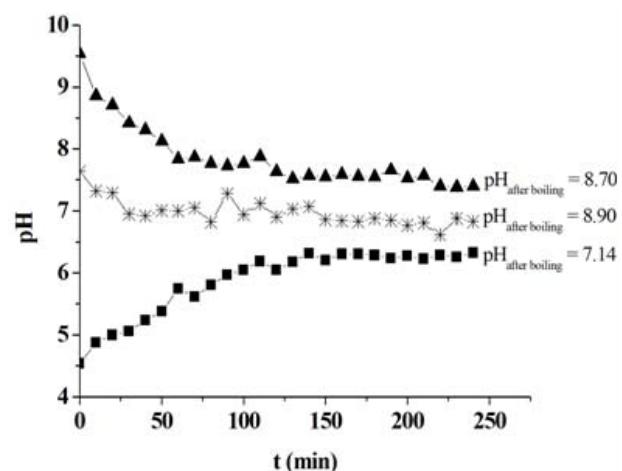


Fig. 4 – Variation of the water pH with time for experiments without addition of petroleum derivatives and with immersion of carbon steel specimen in distilled water with different initial water pH values.

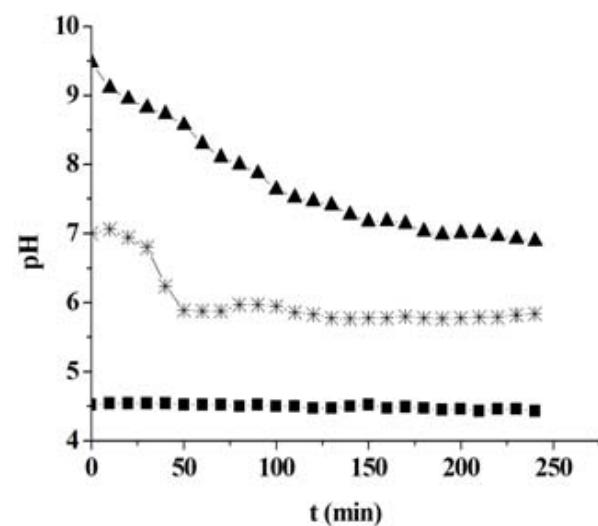


Fig. 5 – Variation of water pH with time for experiments without a petroleum derivative and without a carbon steel specimen.

The following question still needs an explanation: is the water pH variation towards neutral values somehow related to carbon steel? To answer this question, three additional experiments were performed, similar to the previous ones, but in the absence of the carbon steel specimen. The water pH was measured every 10 minutes. The results are shown in Fig. 5.

Fig. 5 shows that, for the initial water pH value of 9.5, the pH decreased with and without the carbon steel specimen, showing that this behaviour does not depend on the presence of carbon steel (compare with Fig. 2), unlike the experiment at a water pH of 4.5 and 7.0. For the latter, an initial increase followed by a slow decrease was observed in the presence of the carbon steel specimen (Fig. 2) and only a decrease of the pH was observed without the carbon steel specimen. The initial increase in the presence of carbon steel is a consequence of the alkalization resulted from the reduction of dissolved oxygen due to the corrosion process and the decrease for both experiments is due to carbon dioxide absorption.

In the case of pH 9.5, an initial alkalization in the presence of the carbon steel specimen is not observed because the ferrous ions generated by the corrosion reaction reacted with the hydroxyl ions generated by the oxygen reduction because the pH is higher than 9.2.

For a water pH of 4.5, no change in the pH was observed without the carbon steel specimen (Fig. 5) and an increase of the pH is observed in the presence of carbon steel specimen (Fig. 2).

It is convenient to mention that in all experiments described up to this point, the corrosion products adhering to the surface of the specimens as well as those in solution assumed a reddish colour, indicating the presence of ferric ions, which was actually expected, as all experiments were performed in open cells under intense stirring and therefore in aerated media. For confirmation, the corrosion products formed at the surface of one specimen, as well as those present in the aqueous solution, were analysed by X-ray diffractometry. The corrosion products were found to be composed of ferric oxides containing ferrous oxides, namely:

- surface products: lepidocrocite (basic iron III oxide), magnetite (oxide of iron II and III) and maghemite (oxide of iron III);
- aqueous phase product: lepidocrocite.

4. THEORY AND DISCUSSION

The theoretical analysis to elucidate the results obtained in all experiments was done by considering the following systems: pure water in contact with the atmosphere (aerated condition), pure water in contact with iron and with (aerated condition) and without (nonaerated condition) contact with the atmosphere and pure water in contact with iron and with a CO₂-free atmosphere (aerated).

Variation of the pH of pure water in contact with the atmosphere (Aerated Condition)

The experiments shown in Fig. 5 were conducted using distilled water with three different pH values in contact with atmospheric air, i.e., in a natural aerated condition. In these cases, the observed pH variation can only be attributed to the absorption of atmospheric CO₂.

Carbon dioxide is present in the atmosphere in concentrations of about 0.03 % [16]. This gas dissolves in water and reacts with it, forming carbonic acid (H₂CO₃), which in turn dissociates to form the bicarbonate ion HCO₃⁻ and the carbonate ion CO₃²⁻. Table 4 presents the main reactions occurring among the species present in the H₂O-CO₂ system as well as the equilibrium constants and concentrations (partial pressures).

Table 4 - Possible reactions in the H₂O - CO₂ system [16,17].

Species/or reaction	Data
CO _{2(g)} ^a	In the atmosphere at sea level ≈ 0.03 % P _{CO₂} = 3.10 ⁻⁴ atm ^a
CO _{2(g)} ^a + H ₂ O ⇌ H ₂ CO ₃ ^a	K = $\frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}}$ = 26.9
CO _{2(g)} ^a + H ₂ O ⇌ CO ₃ ²⁻ + 2H ^a	K = $\frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{P_{CO_2}}$ = 0.15.10 ⁻⁷
CO _{2(g)} ^a + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ^a	K = $\frac{[HCO_3^-][H^+]}{P_{CO_2}}$ = 0.72.10 ⁻¹⁸
H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻ ^a	[H ⁺].[OH ⁻] = 10 ⁻¹⁴ ^a

Table 4 shows that the determination of the equilibrium pH requires the solution of a system of nonlinear equations. To this end, the method of intuitive approximation can be applied [18] in combination with simplifying hypotheses. The consistency of the solution is verified against the original equations. If the solution is unacceptable (because the hypotheses are not suitable), successive approximations are performed until an acceptable solution is found. The solution in each attempt is used as a guess for the next attempt. A more complete and accurate solution is obtained numerically. As an example, the equilibrium pH value of distilled water with a pH of 7 in contact with atmospheric air was calculated using the method of intuitive approximation. This calculation is shown in Appendix A.

The software MINTEQA2/PRODEFA2 [19] was used to calculate the equilibrium pH of the water in contact with atmospheric air for various initial water pH values (including pH of 7) to simulate the conditions found in the experiments of Fig. 5. The results are shown in Table 5.

Table 5 - Initial and final pH values of water in contact with atmospheric air. Experimental values along with values calculated with the software MINTEQA2/PRODEFA2 [19].

System	Input data	pH	
		Experimental	Calculated
Distilled water at pH 4.5 (with HCl) saturated with atmospheric CO ₂	P _{CO₂} = 3.10 ⁻⁴ atm [Cl ⁻] = 3.177.10 ⁻⁵ mol/L	4.43	4.50
Distilled water at pH 7.0 saturated with atmospheric CO ₂	P _{CO₂} = 3.10 ⁻⁴ atm	5.84	5.68
Distilled water at pH 9.48 (with NaOH) saturated with atmospheric CO ₂	P _{CO₂} = 3.10 ⁻⁴ atm [Na ⁺] = 3.054.10 ⁻⁵ mol/L	6.89	6.84

It can be seen that the estimated values when considering CO₂ absorption are very close to the experimental values. Therefore, one can conclude that the variations in water pH observed when distilled water is brought into contact with atmospheric air are due to CO₂ absorption. The absorption is more important for higher water pH and is negligible for acidic water.

Variation of the pH for pure water in contact with Iron and with (Aerated Condition) and without (Nonaerated Condition) contact with a CO₂-Free atmosphere

When an iron specimen is immersed in distilled water, even at pH 7.0, in contact with CO₂-free atmospheric air (aerated condition), several reactions take place; therefore, the calculation of the final pH is more complex than in the previous discussion where iron was absent. Table 6 shows some of the possible reactions in this system, after iron corrosion, as well as their equilibrium constants. The dissolved species considered were Fe²⁺, Fe³⁺, H⁺ and OH⁻, and the precipitated solids taken into account were Fe(OH)₂ and Fe(OH)₃. Actually, many other compounds can be formed, such as soluble complexes (e.g., FeOH⁺) or solids such as magnetite (Fe₃O₄), hematite (Fe₂O₃), goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) and ferrous oxide FeO. The simplification of adopting only Fe(OH)₂ or Fe(OH)₃ is justified based on the fact that the free energy of formation of the Fe³⁺ compounds (main constituents of the corrosion products) are of the same order of magnitude among each other, and similarly for the Fe²⁺ compounds [17, 20].

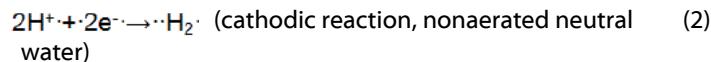
Table 6 - Possible reactions in the system Fe²⁺, Fe³⁺, OH⁻, H⁺, H₂O and their equilibrium constants [17, 21].

Species/Reaction	Equilibrium constants
H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻	K = [H ⁺].[OH ⁻] = 10 ⁻¹⁴
Fe(OH) ₂ ⇌ Fe ²⁺ + 2OH ⁻	K _{ps} = [Fe ²⁺].[OH ⁻] ² = 2.10 ⁻¹⁵
Fe(OH) ₃ ⇌ Fe ³⁺ + 3OH ⁻	K _{ps} = [Fe ³⁺].[OH ⁻] ³ = 6.10 ⁻³⁸

To better understand the variations in water pH observed in the experiments of Fig. 4, two simplified conditions were considered: the Fe/H₂O system isolated from atmospheric air with a predominance of Fe²⁺ species and the same system in contact with CO₂-free atmospheric air with a predominance of Fe³⁺ species. Thereafter, the observed pH variations will be explained.

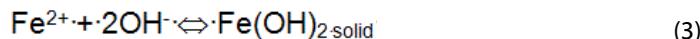
Fe/H₂O system isolated from atmospheric air (water with pH 7.0)

The reactions responsible for the iron corrosion are the following:



From the equations above, one can conclude that corrosion promotes the alkalinisation of water, a well-established fact.

These reactions proceed until the solubility limit of Fe(OH)₂ is reached. At this point, precipitation of Fe(OH)₂ takes place, i.e.,

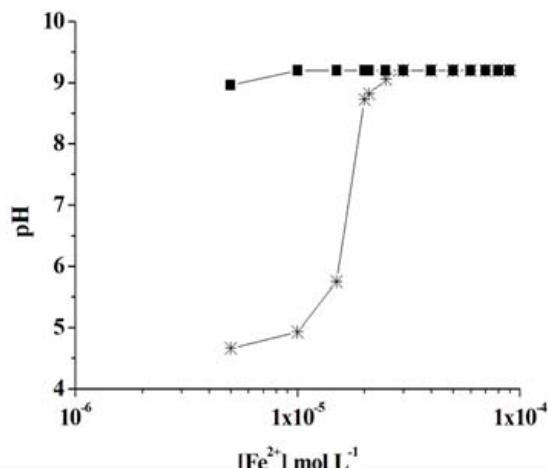


Once formed, solid Fe(OH)₂ remains in equilibrium with the soluble species that it originated from.

Using the method of successive approximations, it is possible to calculate the saturation pH for Fe(OH)₂, i.e., the pH at which Fe(OH)₂ precipitation starts (see Appendix B). A pH value of 9.2 was derived, which is the same as the literature value for the pH of a saturated Fe(OH)₂ solution [20]. During the corrosion of iron in water with pH 7.0, an increase of pH values is observed until the saturation point of Fe(OH)₂, which occurs at pH 9.2. After this point, the water pH remains constant. Fig. 6 illustrates this

fact by means of calculations with the software MINTEQA2/PRODEFA2 [19].

Fig. 6 – Dependency of pH of water in contact with iron. When Fe(OH)₂ precipitation starts the pH assumes a constant value of 9.2.



If the initial water pH were lower than 7.0, the same behaviour would be observed, i.e., the corrosion of iron would cause an increase in the pH and in the concentration of Fe²⁺ up to the solubility limit of Fe(OH)₂. The amount of Fe²⁺ ions necessary to reach saturation would be greater for smaller initial pH values.

If the initial pH is higher than 9.2, the solution rapidly becomes supersaturated with respect to solid Fe(OH)₂, as soon as the corrosion starts. The pH might remain above 9.2 in a super saturation condition. However, after some time, Fe(OH)₂ precipitation takes place, with a consequent pH decrease to the equilibrium value of 9.2.

As an example, the amount of Fe²⁺ necessary for the formation of the first Fe(OH)₂ crystal in water, which has an initial pH of 9.5, is calculated below:

$$\text{pH} = 9.5$$

$$\text{pOH} = 14 - 9.5 = 4.5$$

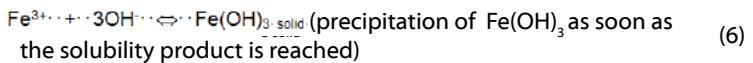
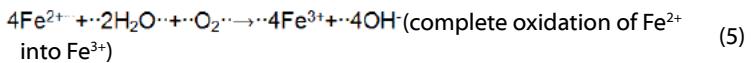
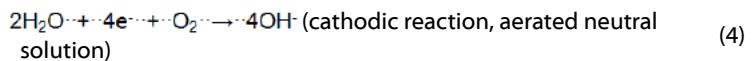
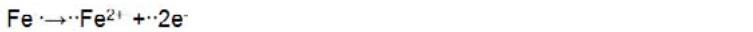
$$[\text{OH}^-] = 10^{-4.5}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 2.10^{-15}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{2.10^{-15}}{(10^{-4.5})^2} = 2.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Fe/H₂O system in contact with CO₂-Free atmospheric air (water with pH 7.0)

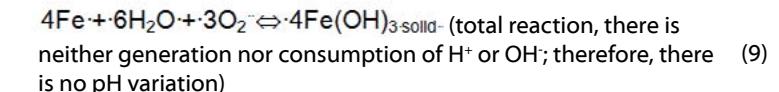
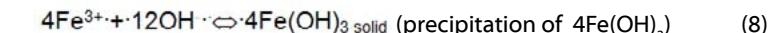
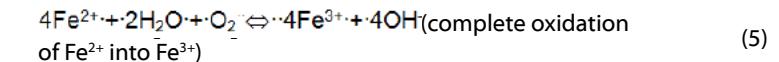
Under these conditions, the reactions responsible for iron corrosion are



It is possible to calculate, by the method of intuitive approximation, the equilibrium pH of this system by assuming that after oxidation of both metallic iron and the total amount of generated Fe²⁺ ions, precipitation of Fe(OH)₃ takes place immediately upon saturation of the solution (see

Appendix C). Once formed, solid Fe(OH)₃ remains in equilibrium with the soluble species that it originated from.

Because the solubility of Fe(OH)₃ is very low (see Table 6), all Fe³⁺ and OH⁻ ions produced by iron corrosion react with each other to form Fe(OH)₃, leaving the solution almost free of these ions. Therefore, iron corrosion in these circumstances would not cause the pH to change. This assertion can be better understood from the partial and total equations given below:



A very important fact to note is the oxidation of Fe²⁺ into Fe³⁺ ions. In practice, this reaction is never complete, so a residual amount of Fe²⁺ ions remains in solution. However, this reaction is favoured in acidic media because it produces OH⁻ ions. Therefore, during iron corrosion, the more acidic the solution, the more pronounced the oxidation of Fe²⁺ into Fe³⁺.

Fe/H₂O System in contact with CO₂-Free atmospheric air, with partial oxidation of Fe²⁺ into Fe³⁺ (water with pH 7.0)

The problem now proposed is very similar to the experiment shown in Fig. 4 after boiling. By application of the previously presented results to the Fe/H₂O system in contact with CO₂-free atmospheric air, the following reactions would take place:

a) Step 1: iron corrosion with generation of Fe²⁺ ions and consumption of H⁺ ions (or generation of OH⁻ ions). This process leads to a gradual increase of the solution pH.

b) Step 2: oxidation of some of the Fe²⁺ ions formed in Step 1 into Fe³⁺ ions, followed by precipitation of Fe(OH)₃. The formation of Fe³⁺ and the precipitation of Fe(OH)₃ do not by themselves alter the solution pH.

c) Step 3: saturation of the solution with Fe²⁺ ions and precipitation of Fe(OH)₂. From this point on, the solution pH remains at a value of 9.2.

Therefore, the final pH of the solution is governed by the amount of dissolved Fe^{2+} ions that have not yet been transformed into Fe^{3+} .

In short, when an iron specimen is immersed in water in contact with CO_2 -free atmospheric air, the water pH might, for a finite period of time, reach a value between the initial value and the saturation pH 9.2 for Fe(OH)_2 . The more alkaline the solution, the closer the pH approaches the Fe(OH)_2 saturation value; the more acidic the solution, the closer the pH remains at the initial value.

Variation of the pH for pure water in contact with iron and with CO_2 -containing atmospheric air

Finally, it is necessary to consider the presence of CO_2 in the atmosphere. The system in question consists of an iron specimen immersed in pure water (pH 7.0) in contact with air, i.e., in contact with both O_2 and CO_2 .

The first question that arises is whether the CO_2 absorbed in the aqueous solution remains in dissolved form (HCO_3^- or CO_3^{2-}) or precipitates as Fe^{2+} or Fe^{3+} iron compounds, such as FeCO_3 ($K_{\text{ps}} = 3.13 \times 10^{-11}$) [22].

For pure water (pH 7.0), the amount of CO_3^{2-} present following atmospheric CO_2 absorption is very small, of the order of 3.75×10^{-11} mol L⁻¹ (see Appendix A). The corresponding amount of Fe^{2+} ions necessary for FeCO_3 precipitation is very high, so it can be assumed that no precipitation occurs. Pourbaix[20] described an experiment in which an iron specimen was immersed in an aerated solution saturated with sodium bicarbonate (pH 8.4). Under these conditions, iron remains passive due to the formation of iron oxides/hydroxides upon its surface, without the formation of carbonate-containing compounds. In addition, simulations performed for the conditions of the experiment shown in Fig. 4 with the software MINTEQA2/PRODEFA2 [19] revealed that iron carbonate does not form.

Therefore, one can assume that under the experimental conditions investigated here, all carbonate absorbed from the air remains in dissolved form as HCO_3^- and CO_3^{2-} ions, the amount of the latter being negligible. Therefore, pH variations are consequences of CO_2 absorption, iron corrosion and the precipitation of iron oxides/hydroxides.

Discussion of the experimental results

The experimental results previously presented in Fig. 4 and Fig. 5 are summarised in Table 7. This table shows that water with a pH of 4.5 in contact with air does not undergo a change in pH. This finding is expected

because the only possible cause for pH variation is CO_2 absorption from air, which is negligible under these acidic conditions.

Table 7 - Summary of experimental results of figures 4 and 5.

Initial pH	pH after 4 h in contact with air	pH of solution in contact with air and a steel specimen	
		After 4 h	After 4 h, after boiling
4.5	4.4	6.3	7.14
7.6	---	6.8	8.9
7.0	5.84	---	---
9.5	6.89	7.4	8.7

However, when a steel specimen is immersed in this same water, the pH immediately starts to increase (Fig. 2) due to steel corrosion, as expected. However, the pH stabilises close to the neutral value because there are reactions that either produce or consume OH. The former consists of the cathodic reactions (reactions 2 and/or 4) and of the oxidation of Fe^{2+} into Fe^{3+} (reaction 5). The latter includes the precipitation of iron oxides/hydroxides (reactions 3 and 6), which is favoured due to alkalinisation.

With neutral (pH 7.0) and alkaline (pH 9.5) water, the contact with air is sufficient to promote a decrease in pH, which is more pronounced for the most alkaline water of both. This pH decrease is a consequence of the absorption of atmospheric CO_2 , where the most alkaline water absorbs more CO_2 . The pH decrease persists in the presence of an iron specimen, even though the iron corrosion contributes to an increase of the pH. The role of CO_2 is confirmed by the observed increase of water pH when CO_2 is removed by boiling (Fig. 4).

For solutions (pH 4.5, 7.0 or 9.5) kept in an inert atmosphere, the final equilibrium pH is determined by the solubility product of ferrous oxide/hydroxide, which is 9.2.

The factors that control the water-phase pH variation during corrosion of carbon steel in petroleum derivative emulsions are now understood: the oxidation of Fe into Fe^{2+} and of Fe^{2+} to Fe^{3+} , the precipitation of iron oxides/hydroxides and the absorption of atmospheric CO_2 .

Therefore, the interactions of the aqueous phase of the petroleum derivative emulsions with the atmospheric carbon dioxide and with the corrosion products determine the changes in pH during the corrosion processes. Understanding such pH variations may largely contribute to the

establishment of corrosion mechanisms and kinetics.

5. CONCLUSIONS

The pH of the aqueous phase in petroleum derivative emulsions is controlled during corrosion by the interactions of water with the atmosphere and with corrosion products. In aerated conditions, such interactions are represented by the absorption of CO_2 from the air and by the oxidation of iron, respectively. The latter involves the transportation of Fe^{2+} ions into the aqueous solution, their partial oxidation to Fe^{3+} and the subsequent precipitation of some of the Fe^{2+} and Fe^{3+} ions as iron oxides/hydroxides. The chemical reactions and phase equilibria are such that, during the corrosion process, the pH of the solution changes, regardless of its initial value, towards a value close to neutral. The timescale for such pH changes is of the order of minutes. Therefore, the interactions of the aqueous phase with the air and corrosion products explain why the corrosiveness of a petroleum derivative emulsion is not influenced by the initial water-phase pH.

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support from CNPq - National Council for Scientific and Technological Development (Brazil) is gratefully appreciated. The authors also thank Renata Angelon Brunelli, Gislaine Maria Bragagnolo Nunes and Johny Hernandes de Oliveira for their assistance with experiments.

APPENDIX A

pH of Distilled Water in Contact With Atmospheric Air

In the conditions considered¹, there are two sources of H^+ :

a) the auto ionisation of water:



where:

$$[H^+]_{H_2O} = [OH^-]_{H_2O}$$

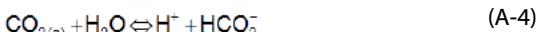
$[H^+]_{H_2O}$ the H^+ originating from the auto-ionisation of water

$[OH^-]_{H_2O}$ the OH^- originating from the auto-ionisation of water

b) the absorption of CO_2 the formation of H_2CO_3 and the dissociation of this acid²:



or the total reaction:



In the total CO_2 reaction, it can be observed clearly that if **n moles** of CO_2 react with water, the formation of **n moles** of HCO_3^- and **n moles** of H^+ will result:

$$[CO_2]_{\text{used to form } HCO_3^-} = [HCO_3^-]_{\text{formed by } CO_2} = [H^+]_{\text{formed by } CO_2}$$

For simplification $[HCO_3^-]$, will be used to designate the HCO_3^- formed by CO_2 , and $[H^+]_{CO_2}$ will be used to designate the quantity of H^+ formed by CO_2 (reaction A.4).

Based on the above, it is possible to say that when water is in contact with a CO_2 containing atmosphere, the CO_2 absorption will displace the

¹For simplification, H^+ will be used instead of H_3O^+

²For simplification, only the formation of HCO_3^- will be considered, as the dissociation of the H_2CO_3 for the formation of CO_3^{2-} is negligible.

auto-ionisation of water, according to the Le Chatelier principle, in order to decrease it, i.e., $[H^+]_{H_2O}$ will be less than $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Considering all possible reactions, the following equations can be written:

$$[H^+]_{\text{equilibrium}} = [H^+]_{H_2O} + [H^+]_{CO_2}$$

$$[H^+]_{CO_2} = [HCO_3^-]$$

$$[H^+]_{H_2O} = [OH^-]_{H_2O}$$

$$[H^+]_{CO_2} + [H^+]_{H_2O} = [HCO_3^-] + [OH^-]_{H_2O}$$

$$\frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]_{\text{equilibrium}}}{p_{CO_2}} = 0.15 \cdot 10^{-7} \text{ (from Table 4)}$$

$$[H^+]_{\text{equilibrium}} \cdot [OH^-]_{H_2O} = 10^{-14}$$

$$pH = -\log [H^+]_{\text{equilibrium}}$$

For the resolution of the above problem, it was assumed that:

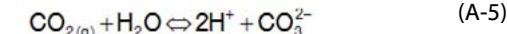
a) contour condition: the amount of CO_2 absorption by water is negligible when compared with the amount of CO_2 present in the atmosphere, which means that this absorption does not affect the partial pressure of CO_2 (infinite source of CO_2), i.e.,

$$p_{CO_2} = p_{CO_2 \text{ before the absorption}} = p_{CO_2 \text{ after the absorption}}$$

hypothesis 1: the amount of H^+ produced by the auto-ionisation of water is not affected by the absorption of CO_2 and it is equal to $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, i.e.,

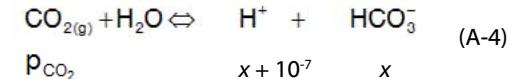
$$[H^+]_{\text{equilibrium}} = [H^+]_{CO_2} + 10^{-7}$$

Hypothesis 2: the formation of CO_3^{2-} , according to the reaction



is negligible at $pH=7$.

Consideration of all the above hypotheses results in:



$$\frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]_{\text{equilibrium}}}{p_{CO_2}} = 0.15 \cdot 10^{-7} \text{ (from Table 4)}$$

$$\frac{x(x + 10^{-7})}{3 \cdot 10^{-4}} = 0.15 \cdot 10^{-7} \text{ (} p_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ atm from Table 4)}$$

Then, the solution of the second-level equation is:
 $x = 23 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

$$[H^+]_{\text{equilibrium}} = x + 10^{-7} = 24 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = -\log [H^+]_{\text{equilibrium}} = 5.62$$

Once the solution of the problem is found, its consistency should be verified:

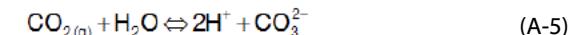
$$\text{Hypothesis 1} \Rightarrow [H^+]_{H_2O} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H^+]_{H_2O} = [OH^-]_{H_2O} = \frac{10^{-14}}{[H^+]_{\text{equilibrium}}} = \frac{10^{-14}}{24 \cdot 10^{-7}} = 4.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

It was verified that the absorption of CO_2 does decrease the auto-ionisation of water, which is in disagreement with hypothesis 1. In this case, the amount of H^+ after the CO_2 absorption is given by:

$$[H^+]_{\text{equilibrium}} = [H^+]_{CO_2}$$

Hypothesis 2



where

$$p_{CO_2(g)} = 3.10^{-4} \text{ atm (from Table 4)}$$

$$[H^+]_{\text{equilibrium}} = 24.10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K = \frac{[H^+]_{\text{equilibrium}}^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{p_{CO_2}} = 0.72.10^{-18}$$

Resolving the above equilibrium equation, one obtains:

$$[CO_3^{2-}] = 3.75.10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

It can be verified that the amount of $[CO_3^{2-}]$ formed is indeed negligible, which is in accordance with hypothesis 2, which is then accepted.

In order to improve the solution of the proposed problem, another calculation was performed with the following data:

$$[HCO_3^-] = x$$

$$[H^+]_{\text{equilibrium}} = x + 4.2.10^{-9} \text{ (hypothesis 1 corrected)}$$

$$p_{CO_2} = 3.10^{-4} \text{ atm (contour condition from Table 4)}$$

$$K = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]_{\text{equilibrium}}}{p_{CO_2}} = 0.15.10^{-7} \text{ (from Table 4)}$$

$$\frac{x(x+4.2.10^{-9})}{3.10^{-4}} = 0.15.10^{-7}$$

$$x = 2.1.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H^+]_{\text{equilibrium}} = x + 4.2.10^{-9} = 2.1.10^{-6} + 4.2.10^{-9} \approx 2.1.10^{-6}$$

$$pH = 5.678$$

Once the new solution is obtained, it is necessary to test hypothesis 1 again:

$$\text{Hypothesis 1} \Rightarrow [H^+]_{H_2O} = 4.2.10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H^+]_{H_2O} = [OH^-]_{H_2O} = \frac{10^{-14}}{[H^+]_{\text{equilibrium}}} = \frac{10^{-14}}{2.1.10^{-6}} = 4.76.10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

The obtained value is very close to the previously established value, which means that it can be considered as very close to the exact value. Therefore, the pH value of 5.678 should be accepted as very close to the real one.

APPENDIX B

The Fe/H₂O System Isolated From Atmospheric Air (Water With pH 7.0)

In the considered system, Fe is corroded, Fe^{2+} is produced and alkalinization is promoted, according to the reactions:



When the amount of Fe^{2+} reaches a critical value, precipitation of $Fe(OH)_2$ occurs as follows:



In this system, the auto-ionisation of water also occurs:



Combining reaction B.1, B.2 with B.4, one obtains:



From the reaction B.5, it can be seen that when Fe is oxidized, OH^- and Fe^{2+} are formed:

$$[OH^-]_{Fe} = 2[Fe^{2+}]_{Fe}$$

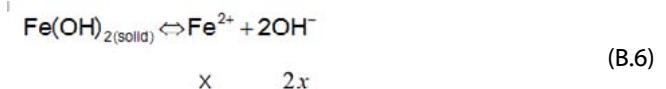
where

$[OH^-]_{Fe}$ = is the amount of OH^- formed through Fe oxidation
 $[Fe^{2+}]_{Fe}$ = is the amount of Fe^{2+} formed through Fe oxidation

The production of OH^- displaces the auto-ionisation of water, according to the Le Chatelier principle, in order to decrease it. Therefore, for the resolution of this problem, the following hypothesis can be considered: the auto-ionisation of water does not affect the amount of OH^- at the equilibrium. Therefore, the amount of OH^- at the equilibrium is given by

$$[OH^-]_{\text{equilibrium}} = [OH^-]_{Fe} + [OH^-]_{H_2O} = [OH^-]_{Fe} + 10^{-7} \approx [OH^-]_{Fe}$$

Considering the above hypothesis, one can obtain:



$$K_{ps} = [Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 2.10^{-15} \quad (\text{from Table 6})$$

$$x \cdot (2x)^2 = 2.10^{-15}$$

$$x = 0.79.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Once the solution of the problem is obtained, its consistency should be verified:

$$[OH^-]_{\text{equilibrium}} = 2x + 10^{-7} \approx 2x \text{ (hypothesis)}$$

$$2x = 2 \cdot 0.79.10^{-5} = 1.58.10^{-5} = 158.10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

The amount of OH^- formed due to the oxidation of Fe is 158-fold greater than that formed by the auto-ionisation of water, if it were assumed to be $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Because $[OH^-]_{H_2O}$ is less than $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (because the Fe oxidation decreases the auto-ionisation of water), it can be concluded that the amount of OH^- formed by the dissociation of $Fe(OH)_2$ is almost equal to the amount of OH^- present at the equilibrium state. Now, it is easy to estimate the pH value at the equilibrium state:

$$\begin{aligned} pOH &= -\log [OH^-]_{total} = -\log(158.10^{-7}) = 4.80 \\ &= -\log [OH^-]_{total} \\ pH &= 14 - pOH = 14 - 4.8 = 9.2 \end{aligned}$$

APPENDIX C

The Fe/H₂O System in Contact With CO₂-Free Atmospheric Air (Water With pH 7.0)

For the calculation of the equilibrium pH value of this system, it is necessary to consider the two sources of OH⁻: the auto-ionisation of water and the oxidation of Fe and of the Fe²⁺. Because the solubility product of Fe(OH)₃ is extremely low ($6 \cdot 10^{-38}$, Table 6), the following hypothesis is considered: the amount of OH⁻ formed through the oxidation of Fe, followed by the oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺, does not affect the auto-ionisation of water, being much smaller than 10^{-7} mol L⁻¹.

$$[\text{OH}^-]_{\text{equilibrium}} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{OH}^-]_{\text{Fe(OH)}_3} \approx [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7}$$

Considering the above hypothesis:



where:

x = the amount of Fe³⁺

$3x+10^{-7} \approx 10^{-7}$ = the amount of the total OH⁻ ions present in the solution at the equilibrium (hypothesis)

$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ (from Table 6)

$$x \cdot (10^{-7})^3 = 6 \cdot 10^{-38}$$

$$x \cdot 10^{-24} = 6 \cdot 10^{-38}$$

$$x = 6 \cdot 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$$

Once the solution of the problem is obtained, its consistency should be verified:

$$[\text{OH}^-]_{\text{equilibrium}} = 3x+10^{-7} = 18 \cdot 10^{-17} + 10^{-7} \approx 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

The amount of OH⁻ from the auto-ionisation of water is much higher than that formed by the dissociation of Fe(OH)₃. Now, it is easy to estimate the pH value at the equilibrium point:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(10^{-7}) = 7$$

$$\text{pH} = 14 - 7 = 7$$

REFERENCES

- [1] Z. A. Foroulis, *Werkst. Korros.*, 33, 121-131 (1982).
- [2] A. Groysman, N. Erdman, *Corrosion*, 56, 1266-1271 (2000).
- [3] NACE Standard TM-017-2001. (Determining Corrosive Properties of Cargoes in Petroleum Product Pipelines), NACE International, Houston (2001).
- [4] V. Y. Nagayassu, Master Degree Thesis, University of São Paulo, Brazil (2006).
- [5] G. A. Lee, G. A. Haines, (Corrosion Problems of the Petroleum Industry), 1st Ed., Staples Printers Limited, Rochester, England (1960).
- [6] J. I. Bregman, (Corrosion Inhibitors), 1st Ed., Macmillan Company, N.Y., USA (1963)
- [7] P. Altoé, C. F. Moulin, S. L. Díaz and O. R. Mattos, *Electrochim. Acta*, 41, 1165-1172 (1996).
- [8] J. L. Benítez, C. Martínez and R. Roldan, *Oil Gas J.*, 100, 66-70 (2002).
- [9] P. Kirkov, *Electrochim. Acta*, 32, 921-926 (1987).
- [10] J. M. Hale, Orbisphere Document, Technical Bulletin No. 6 (2002).
- [11] A. Rajasekar, S. Maruthamuthu, N. Muthukumar, S. Mohanan, P. Subramanian and N. Palaniswamy, *Corros. Sci.*, 47, 257-271 (2005).
- [12] A. Rajasekar, S. Ponmariappan and S. Maruthamuthu, *Curr. Microbiol.*, 53, 374-381 (2007).
- [13] P. A. Ferreira, G. S. Pimenta, E. M. O. Paiva, R. F. Brito e E. O. Pinto, (Pré-seleção de Inibidores para Dutos de Produção com Aplicação de Técnica Eletroquímica e Gravimétrica), COTEQ 2002, Salvador, Brasil (2002).
- [14] Z. Panossian, V. Y. Nagayassu, A. A. G. Bernal and G. S. Pimenta, (Improvement of the NACE Test for Determination of the Corrosive Properties of Gasoline and Distillate Fuels), in *Proceedings of Corrosion 2009*, Paper No 09578, March, Atlanta, USA (2009).
- [15] M. Ohba, PhD Thesis, University of São Paulo, Brazil (2003).
- [16] Science is fun. Carbon dioxide. Available in: <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/CO2/CO2.html>. Accessed on June 28 (2010).
- [17] M. Pourbaix, (Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions), 2nd Ed., NACE, Houston (1974).
- [18] B. H. Mahan, (University Chemistry), 1st Ed., Addison-Wesley (1970).
- [19] MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems, Computer Sciences Corporation, Assessment Branch, Ascl Corporation (1990).
- [20] M. Pourbaix, (Lectures on Electrochemical Corrosion), 1st Ed., CEBELCOR (1973).
- [21] J. B. Russel, (General Chemistry), Vol. 1, CIP-Brasil, McGraw-Hill (1992).
- [22] Faculté technologique de chimie. Available in: <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/abc/kpt.html>. Accessed on June 28 (2010).

INFLUÊNCIA DA COR DE TINTAS DE POLIURETANO NA ABSORÇÃO E NA DISSIPAÇÃO DE CALOR

F. Fragata^(1*), M. Sens⁽²⁾ e M. Sebrão⁽³⁾**Resumo**

É amplamente conhecido que a cor das tintas tem uma influência significativa na temperatura das superfícies em geral, principalmente quando estas estão expostas à radiação solar. Neste sentido, há o consenso de que a cor preta tende a deixar a superfície ou o meio mais quente, enquanto que a branca, mais frio. Por se tratar de um tema de grande interesse para os diversos segmentos da indústria, principalmente para o setor elétrico brasileiro, o CEPEL (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica) realizou um estudo prático dentro do qual se avaliou, utilizando-se metodologias específicas, a influência da cor das tintas, à base de poliuretano alifático, na absorção e dissipação de calor. Neste trabalho apresentam-se as metodologias utilizadas, os resultados dos ensaios realizados e as considerações técnicas a respeito da influência da cor da tinta nas propriedades de absorção e dissipação de calor.

Palavras-chave: Cor, Tintas, Temperatura, Calor, Absorção, Dissipação

INFLUENCE OF THE COLOUR OF POLYURETHANE PAINTS IN THE ABSORPTION AND HEAT DISSIPATION**Abstract**

It is widely known that the colour of paints has a significant influence on the temperature of painted surfaces, mostly when exposed to the solar radiation. So, there is a consensus that for the same kind of surface, black is the hottest while white is the coldest. This subject has a great interest for several industrial segments specially for the brazilian power generation industry. So, Cepel conducted a practical study, using specific methodologies, to evaluate the influence of the colour of polyurethane paints in the absorption and heat dissipation. In this paper, the methodologies used and the results obtained are presented.

Keywords: Color, Paints, Temperature, Heat, Absorption, Dissipation

1. INTRODUÇÃO

Os esquemas de pintura, além da proteção anticorrosiva, podem conferir aos substratos em geral, dependendo da cor da tinta de acabamento, outras propriedades importantes, como, por exemplo, estética, sinalização e redução ou aumento de temperatura. Neste último caso, é amplamente conhecido que a cor das tintas tem uma influência significativa na temperatura das superfícies em geral, principalmente quando estas estão expostas à radiação solar. Neste sentido, há o consenso de que a cor preta tende a deixar a superfície ou o meio mais quente, enquanto a branca, mais frio. Isto se deve, basicamente, ao seguinte fato: as superfícies que têm absorvividade elevada na faixa de comprimento de onda solar alcançam, substancialmente, maiores temperaturas de equilíbrio do que as de menor absorvividade. Em particular, a cor preta absorve cerca de 95 % da radiação solar incidente enquanto a branca, da ordem de 18 % [1]. As temperaturas de equilíbrio mais baixas são obtidas com tintas de cor branca, que são emissores seletivos.

Por se tratar de um tema de grande interesse para os diversos segmentos da indústria, principalmente para o setor elétrico brasileiro [2], o Cepel realizou um estudo prático dentro do qual se avaliou, utilizando-se metodologias específicas, a influência da cor de tintas à base de poliuretano alifático, na absorção e dissipação de calor. As cores estudadas foram: branca, cinza, preta e alumínio. Com exceção desta última, nas demais cores também se avaliou a influência do brilho da película (brilhante e fosca) nas propriedades mencionadas. Basicamente, o estudo foi realizado em duas etapas. Na primeira, estudou-se a influência da cor da tinta na absorção de calor, em decorrência da incidência da radiação solar, enquanto na segunda foi avaliada a influência na dissipação de calor gerado por meio de corrente elétrica.

É importante deixar claro que, face à complexidade do tema em questão, muitos fatores estão envolvidos, como, por exemplo, o tipo de energia incidente, o comprimento de onda da radiação e as características

⁽¹⁾Engenheiro químico, Av. Francisco Alves, 61/ap 202, Ilha do Governador, 21940-260, Rio de Janeiro, Brasil.

⁽²⁾Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Av. Horácio Macedo, 354, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, RJ 21941-911 Brasil, e-mail: sens@cepel.br

⁽³⁾Eng. Metalúrgico, e-mail: zaninicepel@gmail.com

^(*)A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: fragata200@gmail.com

superficiais do objeto. O trabalho realizado teve um objetivo prático, ou seja, mostrar com números como a cor de uma tinta afeta as propriedades de absorção e de dissipação térmica, para uma dada metodologia de ensaio.

Neste trabalho, apresentam-se as metodologias utilizadas em ambas as etapas do estudo, os resultados dos ensaios realizados e as considerações técnicas a respeito da influência da cor da tinta nas propriedades de absorção e dissipação de calor.

2. METODOLOGIA**2.1 Tintas utilizadas no estudo**

As tintas utilizadas foram fabricadas especialmente para o desenvolvimento do estudo por uma importante empresa brasileira com grande tradição no segmento de tintas industriais. Para tal, foram fabricadas tintas de acabamento nas seguintes cores: branca, cinza, preta e alumínio. No caso das três primeiras, foram confeccionadas tintas brilhantes e foscas, com a finalidade de se avaliar também a influência do brilho em relação às propriedades em questão. Na Tabela 1, apresentam-se algumas características técnicas das tintas utilizadas.

2.2 Sistemas e dispositivos de medição de temperatura**2.2.1 Etapa I: Influência da cor e do brilho na absorção de calor**

Para se avaliar a influência da cor e do brilho das tintas na absorção de calor, foram utilizados segmentos de barramentos condutores tubulares, em liga de alumínio, utilizados em subestações de transmissão de energia elétrica, na forma de cilindros metálicos. A superfície do metal encontrava-se ligeiramente fosca, ou seja, não estava brilhante nem polida. Os cilindros possuíam as seguintes dimensões: comprimento = 300 mm; diâmetro externo = 170 mm; espessura da parede = 6,5 mm. A pintura dos mesmos foi feita utilizando-se o seguinte procedimento:

- Desengorduramento da superfície por meio de solventes orgânicos adequados;
- Aplicação, por meio de pistola de pulverização, de uma demão de tinta de aderência à base de cromato de zinco e polivinilbutíral (*wash-primer*), com espessura seca de (8 a 12) μm e,
- Aplicação, por meio de pistola de pulverização, de duas demãos de tinta de acabamento poliuretano alifático, conforme Tabela 1, com espessura seca de (35 a 45) μm por demão.

A espessura média do esquema de pintura é de 90 μm , não diferindo entre os cilindros em mais de que 5 %.

Tabela 1 – Características técnicas das tintas de acabamento utilizadas no estudo.

Cor	Notação (Munsell)	Código (*)	Brilho ASTM D 523, 60°, (UB)	Pigmento(s) básico(s)	Resinas
Branca (brilhante)	N 9.5	B.B	90 a 94	Dióxido de titânio	Componente A: poliéster ortoftálico
Branca (fosca)		B.F	15 a 20	Dióxido de titânio e talco	
Cinza (brilhante)	N 6.5	C.B	92 a 95	Dióxido de titânio e negro de fumo	Componente B: Polisocianato alifático
Cinza (fosca)		C.F	14 a 20	Dióxido de titânio, negro de fumo e talco	
Preta (brilhante)	N 1	P.B	94 a 97	Negro de fumo	
Preta (fosca)		P.F	15 a 20	Negro de fumo e talco	
Alumínio	-	AI	-	Alumínio em pasta	

(*) A primeira letra refere-se à cor da tinta e a segunda ao aspecto da película. (B: brilhante e F: fosca).

Além dos cilindros revestidos com pintura, utilizou-se no estudo um cilindro sem revestimento, para fins comparativos, no qual a superfície metálica foi submetida apenas a um processo de limpeza por meio de solventes orgânicos. No caso deste cilindro, o código adotado para sua identificação nos gráficos foi S/P (sem pintura).

Após a preparação, os cilindros foram expostos à radiação solar (estação do ano verão), no pátio do Cepel (Ilha do Fundão – Rio de Janeiro - RJ), local em que foram realizadas as medições de temperatura. Os cilindros com e sem revestimento por pintura foram instalados de modo que a posição de um não interferisse na circulação de ar ao redor do outro. Isto foi feito para que a troca de calor por convecção natural não sofresse influência da posição, fato este que havia ocorrido numa fase inicial dos trabalhos. Na Figura 1, mostra-se a distribuição dos cilindros no local dos ensaios, a uma altura aproximada de 1,0 m acima do relvado.



Fig. 1 – Cilindros com e sem revestimento por pintura no pátio do Cepel (RJ).

A medição de temperatura foi realizada no interior dos cilindros e na parede interna de alumínio (temperatura do metal). Para tal, utilizou-se um sensor de temperatura tipo termopar T (cobre/constantan) em cada ponto de medição, o qual foi conectado a um sistema de aquisição de dados por computador. Na Figura 2, mostra-se, de forma esquemática, o sistema de medição utilizado. Além dos pontos mencionados, também foi feita a medição de temperatura ambiente e no interior de cilindros contendo óleo mineral isolante, por ser este um fluido utilizado no sistema de isolamento elétrico de transformadores e de outros equipamentos de subestações. Neste caso, apenas cilindros pintados nas cores branca, cinza e preta (películas brilhantes e foscas) e aquele sem pintura foram submetidos aos ensaios.

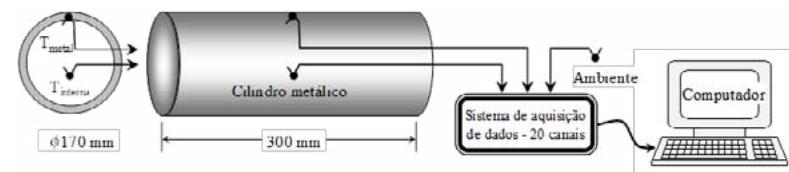


Fig. 2 – Sistema de medição de temperatura dos cilindros metálicos.

2.2.2 Etapa II: Influência da pintura e da cor das tintas na dissipação de calor

Nesta etapa do trabalho, avaliou-se a capacidade de dissipação térmica superficial de placas de cobre, com e sem pintura. No caso das placas pintadas, estudou-se as tintas de cores branca, cinza e preta (películas brilhantes e foscas). As placas de cobre utilizadas nos ensaios possuíam dimensões de 330 mm x 30 mm x 0,1 mm. Entretanto, o comprimento útil foi de 150 mm, pois esta foi a distância adotada entre os pontos de tomada de potencial. Visando à acomodação das placas, utilizou-se, como suporte, um quadro de madeira, especialmente construído para este fim, ao qual as mesmas foram fixadas por meio de porcas e arruelas. Por intermédio destas, as placas foram interligadas entre si. A montagem utilizada está, de forma esquemática, representada na Figura 3.

No caso específico desta etapa, os ensaios foram realizados em laboratório, ou seja, sem a incidência de radiação solar. Para a medição de resistência elétrica das amostras, foram instaladas tomadas de potencial, através de condutores de cobre soldados (aos pares em cada placa, distando 150 mm em média entre si) que foram ligados a pares de bornes,

na parte inferior do quadro, para a realização das leituras de tensão, sendo seis pares para as placas de cobre e mais um para as tensões de referência, totalizando sete pares conectados ao nanovoltímetro digital, através de um seletor de canais.

A espessura média do revestimento é de 80 µm, não diferindo entre as chapas de cobre em mais de que 5 %.

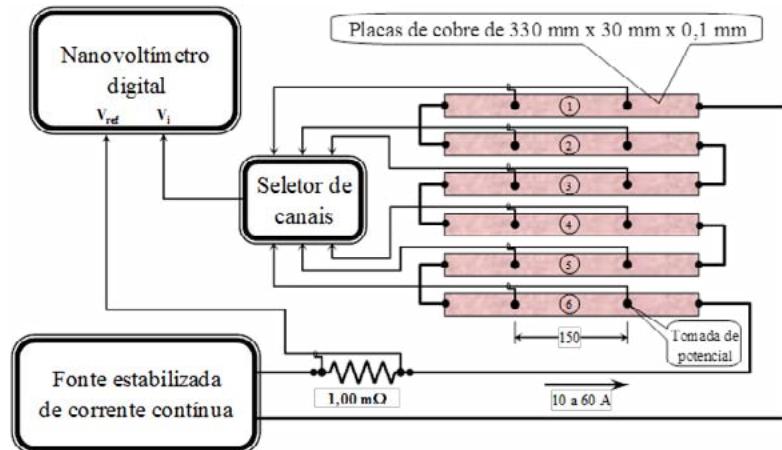


Fig. 3 – Circuito montado para o ensaio nas placas de cobre (1 a 6), com e sem pintura.

2.2.2.1 Medição da resistência das placas

Foram medidas as resistências elétricas, na temperatura ambiente, de todas as placas de cobre, pintadas e não pintadas, entre tomadas de potencial distanciadas de 150 mm, por meio de um micro-ohmímetro digital. A temperatura ambiente foi medida através de termômetro digital.

2.2.2.2 Aquecimento das amostras

O aquecimento das placas de cobre foi feito através de passagem de corrente contínua, conforme pode ser observado na Figura 3. O aquecimento foi realizado em degraus de 5 A, iniciando em 10 A e terminando em 60 A, com intervalos de 35 minutos, em média, entre cada degrau. Antes de iniciar o aquecimento, no primeiro degrau de corrente, foi realizado um pré-aquecimento do sistema por 30 minutos, com a aplicação de corrente elétrica de 10 A.

2.2.2.3 Determinação da dissipação térmica pelas amostras

Todas as leituras de tensão, necessárias para a avaliação das temperaturas, foram realizadas com cinco algarismos significativos. Com a tensão sobre o resistor padrão, e com o valor de sua resistência, obtinha-se, com precisão, a intensidade de corrente elétrica aplicada no circuito. Pela razão da tensão de cada placa de cobre, entre tomadas de potencial (V_i), e a tensão do resistor de referência (V_{ref}), foi determinada a resistência elétrica da amostra na corrente de ensaio, onde ($i = 1 \text{ a } 6$). Lendo-se as tensões e repetindo-se o procedimento para cada uma das placas (pares de bornes de 1 a 6), podia-se então ler a razão entre as tensões (tensão da placa pela tensão padrão de referência). A partir desta leitura, calculou-se a resistência das placas sob aquela condição e, daí, a temperatura, a sobrelevação de temperatura e a potência térmica dissipada. A sobrelevação de temperatura (ΔT) foi determinada pela variação de resistência elétrica das amostras em relação à condição inicial, na temperatura ambiente, com base na variação de resistividade do cobre eletrolítico com a temperatura, conforme fórmula abaixo:

$$\Delta T = \frac{R_T(K + T_{a1})}{R_{Ta1}} - K - T_{a2}$$

onde,

ΔT = sobrelevação de temperatura;

R_T = resistência elétrica da amostra, na corrente de ensaio;

$K = 234,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (coeficiente do cobre);

T_{a1} = temperatura ambiente no momento da medição inicial da amostra;

T_{a2} = temperatura ambiente no momento da medição, sob corrente e;

R_{Ta1} = resistência inicial da amostra, na temperatura T_{a1} .

O fator de dissipação térmica foi determinado pela correlação da potência dissipada (W/m^2) com a elevação de temperatura da amostra ($^{\circ}\text{C}$). A sobrelevação de temperatura das amostras (em relação à temperatura ambiente) e o fator de dissipação térmica foram determinados, inicialmente, para as seis placas de cobre sem pintura e, em seguida, para as revestidas com as tintas de cores branca, cinza e preta, nas versões brilhante e fosca.

3. RESULTADOS

3.1 Etapa I: Influência da cor na absorção de calor

Na Figura 4, mostra-se a temperatura interna em cada um dos cilindros, pintados com as tintas brilhantes nas cores branca, cinza e preta e na cor alumínio. Também apresentam-se os gráficos da temperatura interna do cilindro sem pintura (S/P) e da temperatura ambiente, ao longo do período de medição.

Como pode ser observado, a cor da tinta de acabamento, considerando-se a metodologia utilizada no estudo, influenciou de forma substancial a temperatura interna dos cilindros expostos à radiação solar. Neste sentido, a cor branca foi a que propiciou a temperatura interna mais baixa, enquanto a preta, a mais alta. Depois da cor branca, a tinta de alumínio foi a que conduziu à temperatura mais baixa. O cilindro sem pintura veio logo em seguida, inclusive com temperatura mais baixa do que aquela do cilindro de cor cinza. Na Tabela 2, mostra-se a temperatura interna de cada cilindro, num momento em que a temperatura ambiente era de $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a respectiva sobrelevação de temperatura (ΔT) em relação à temperatura ambiente. Como pode ser constatado, a diferença de temperatura interna dos cilindros de cores branca e preta é de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

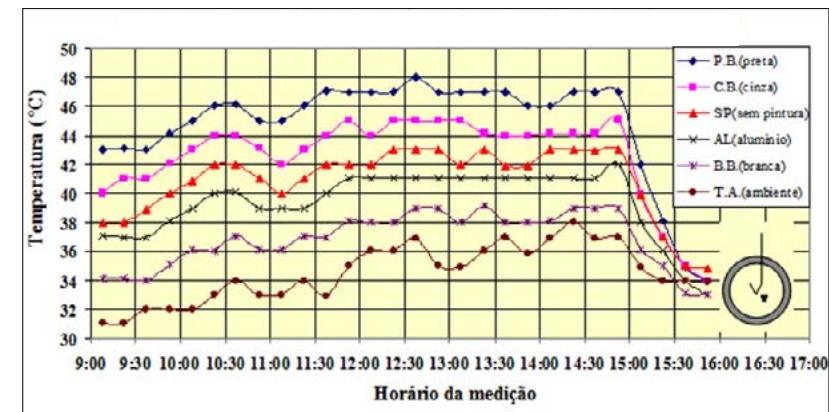


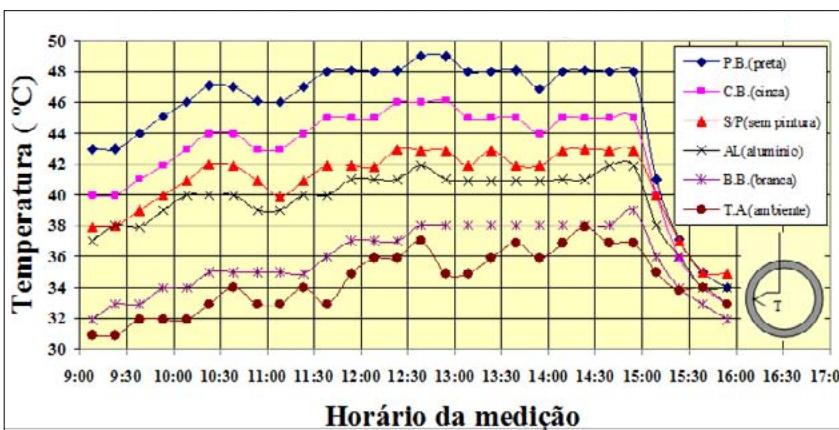
Fig. 4 – Temperatura interna dos cilindros expostos à radiação solar, sem pintura e pintados com tintas brilhantes branca, cinza e preta e na cor alumínio.

Tabela 2 – Temperatura interna dos cilindros, expostos à radiação solar.

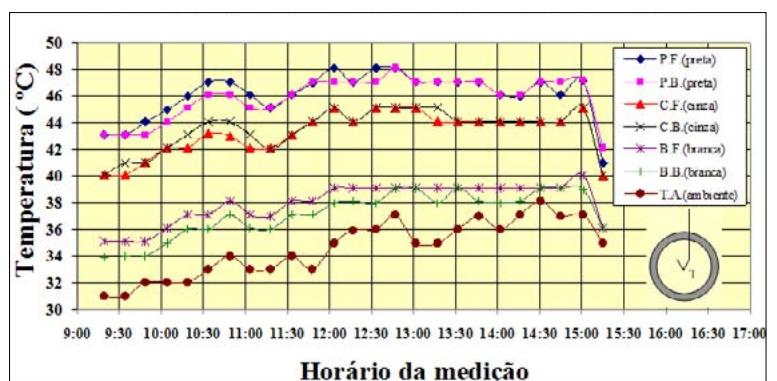
Cor (código)	Temperatura interna T (°C)	Sobrelevação $\Delta T = T - T_a$ (°C)
Branca brilhante (B.B.)	38	1
Cinza brilhante (C.B.)	45	8
Preta brilhante (P.B.)	48	11
Alumínio (AL)	41	4
Sem pintura (S/P)	43	6

Observação: Temperatura ambiente no momento das medições $T_a = 37^{\circ}\text{C}$

Na Figura 5, mostra-se a temperatura interna da parede metálica do cilindro, conforme indicado de forma esquemática na Figura 2. Nela, pode-se observar que, qualitativamente, os resultados são semelhantes aqueles da temperatura interna dos cilindros, como mostrado na Figura 4. Portanto, constatou-se que a cor da tinta afeta também, de forma acentuada, a temperatura do metal quando exposto à radiação solar.

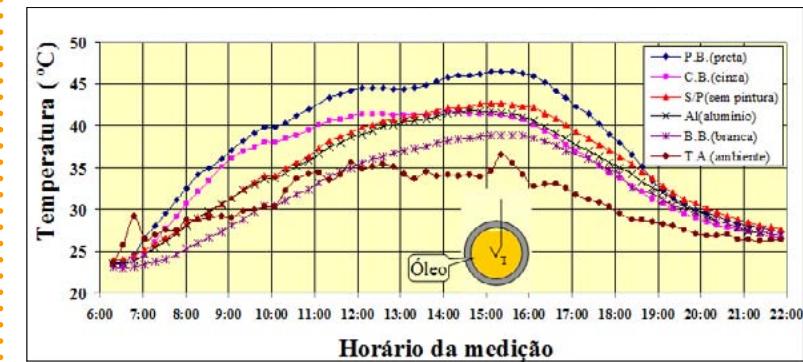
**Fig. 5** – Temperatura do metal dos cilindros expostos à radiação solar, sem pintura e pintados com tintas brilhantes branca, cinza e preta e na cor alumínio.

Na Figura 6, mostra-se a temperatura interna dos cilindros pintados com tintas brilhantes e foscas, nas cores branca, cinza e preta. Como descrito em itens anteriores, o objetivo, neste caso, foi avaliar a influência do brilho das tintas nas propriedades em questão. Observou-se que o brilho praticamente não influenciou a temperatura interna dos cilindros. As diferenças observadas podem ser consideradas desprezáveis, pois estão dentro do limite de incerteza da medição ($\pm 1^{\circ}\text{C}$).

**Fig. 6** – Temperatura interna dos cilindros expostos à radiação solar, pintados com tintas foscas e brilhantes branca, cinza e preta.

Na Figura 7, mostra-se a temperatura do óleo mineral isolante dentro dos cilindros, sem pintura (S/P) e pintados com as tintas brilhantes nas cores branca (B.B.), cinza (C.B.) e preta (P.B.) e na cor alumínio (AL). Observou-se, tal como nos casos anteriores, que a tinta de cor branca foi a que propiciou menor temperatura ao óleo mineral, enquanto a preta, a mais alta. Nos cilindros de cores cinza e alumínio, bem como naquele sem pintura, a temperatura do óleo situou-se em estágios intermediários entre as duas cores, branca e preta.

Na Tabela 3, mostra-se a temperatura do óleo dentro dos cilindros expostos à radiação solar e a respectiva sobrelevação de temperatura (ΔT), em relação à temperatura ambiente, pintados com tintas brilhantes e foscas, nas cores branca, cinza e preta, no momento em que a temperatura ambiente máxima era de 36°C . Como pode ser observado, apesar das diferenças serem muito pequenas, as tintas foscas, para uma mesma cor, conferiram temperatura mais elevada ao óleo.

**Fig. 7** – Temperatura do óleo em cilindros expostos à radiação solar, sem pintura e pintados com tintas brilhantes branca, cinza e preta e na cor alumínio.**Tabela 3** – Temperatura do óleo dentro dos cilindros pintados, expostos à radiação solar.

Cor (aspecto da película)	Temperatura do óleo T (°C)	Sobrelevação $\Delta T = T - T_a$ (°C)
Branca (brilhante)	38	2
Branca (fosca)	40	4
Cinza (brilhante)	42	6
Cinza (fosca)	43	7
Preta (brilhante)	47	11
Preta (fosca)	49	13

Observação: Temperatura ambiente máxima de 36°C

3.2 Etapa II: Influência da pintura e da cor das tintas na dissipação de calor

Antes de apresentar os resultados, é sempre importante frisar que os mesmos foram obtidos em laboratório, portanto sem a incidência de radiação solar e sem ventos. Nas Figuras 8 e 9, apresentam-se os resultados da sobrelevação de temperatura e do fator de dissipação térmica, respectivamente, das seis placas de cobre utilizadas no estudo, porém sem pintura. Procurou-se com isso conhecer as propriedades iniciais das placas, antes da aplicação da pintura.

Na Figura 8, observa-se que, para uma potência de 400 W/m^2 aplicada às placas de cobre (polidas), houve uma sobrelevação superficial de temperatura de aproximadamente 50°C . O gráfico mostra ainda a capacidade de dissipação de calor para o ambiente de cada placa, com o aumento da corrente de aquecimento. Também se nota uma família de retas, na qual cada uma representa uma placa de cobre específica (total de seis), confundindo-se entre si, por serem todas do mesmo material e com características de dissipação semelhantes.

Na Figura 9, pode-se visualizar os valores obtidos para a capacidade de dissipação térmica na condição inicial. Observa-se uma pequena variação dos valores em torno de $8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$, provavelmente devido a diferenças nas condições de convecção das placas. Apesar de possuírem as mesmas dimensões e posicionamento uniforme no quadro, estas apresentavam ligeiras ondulações.

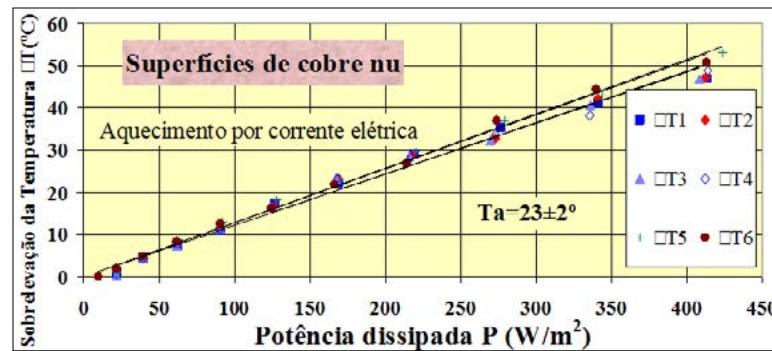


Fig. 8 – Sobrelevações da temperatura, ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 , ΔT_4 , ΔT_5 e ΔT_6 , obtidas para as seis placas de cobre sem pintura, numeradas de 1 a 6 respetivamente.

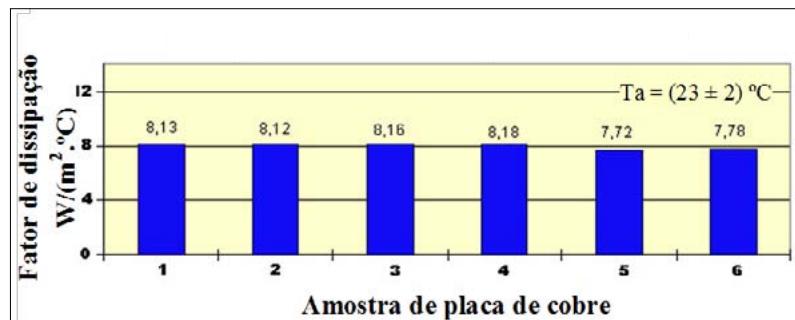


Fig. 9 – Dissipação térmica das seis placas de cobre sem pintura.

Na Figura 10, mostra-se a sobrelevação de temperatura das placas de cobre pintadas com as tintas de cores branca, cinza e preta, nas versões brilhante e fosca. Nela, é possível visualizar um aumento considerável da potência dissipada por cada uma das placas pintadas, a uma dada temperatura, quando se compara com a condição inicial sem pintura, conforme Figura 8. No caso das placas pintadas, independente da cor e do brilho das películas das tintas, para uma potência dissipada de $400\text{W}/\text{m}^2$, a sobrelevação de temperatura não chegou a 35°C . Vale lembrar que, no caso das placas sem pintura, esta foi de, aproximadamente, 50°C . Portanto, isto revela que a pintura aumenta a capacidade de dissipação térmica das placas de cobre polidas. Como consequência, tem-se maior dissipação de calor e uma temperatura mais baixa. Nas condições em que o ensaio foi realizado (na ausência de radiação solar), não se observou influência da cor e do brilho das tintas na propriedade em questão.

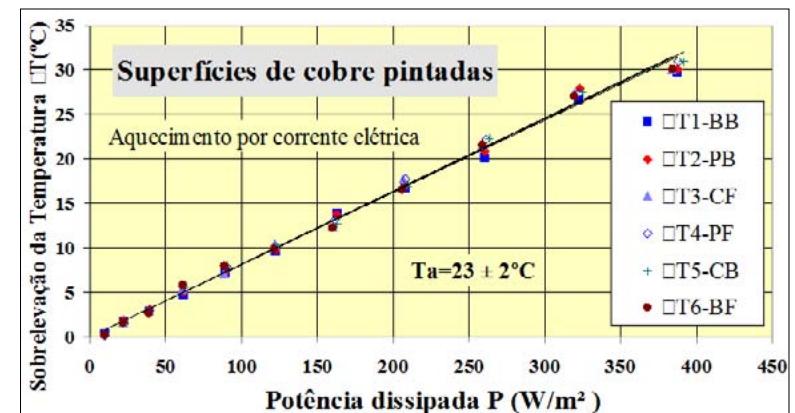


Fig. 10 – Sobrelevações da temperatura, ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 , ΔT_4 , ΔT_5 e ΔT_6 , obtidas para as seis placas de cobre pintadas, numeradas de 1 a 6 respetivamente.

Na Figura 11, mostra-se o gráfico correspondente à dissipação térmica das placas pintadas. Como pode ser observado, foi encontrado um fator de dissipação térmica mais elevado, em torno de $12 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$, que aquele obtido com as placas de cobre sem pintura, em torno de $8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$. Também neste caso, nas condições em que o ensaio foi realizado (ausência da incidência de radiação solar), não se observou influência da cor e do brilho das tintas na propriedade em questão.



Fig. 11 – Dissipação térmica das placas de cobre pintadas.

4. DISCUSSÃO

Como descrito em itens anteriores, o tema cor versus absorção ou dissipação de calor é bastante complexo, pois depende de uma série de fatores. Um deles é o comprimento de onda da energia envolvida. No caso da radiação solar (comprimento de onda curto), quanto mais clara for a cor menos energia é absorvida e mais é refletida. Uma tinta de cor branca é capaz de absorver 10 % da luz solar e refletir cerca de 90 %, enquanto as de cores escuras podem absorver cerca de 85 % e refletir apenas 15 % [3]. Na Tabela 4, mostram-se os valores de absorvividade para tintas de cores diferentes, confeccionadas com resina óleo-resinosa [4]. Nela, pode-se observar o alto valor de absorvividade da tinta de cor preta (0,90) e o baixo valor da tinta de cor branca (0,30). A tinta de cor alumínio apresenta valor intermediário entre as duas cores mencionadas (0,55).

Tabela 4 – Absorvividade solar de tintas óleo-resinosas de diferentes cores [4].

Cor	Absorvividade
Branca (óxido de zinco)	0,30
Cinza	0,75
Preta	0,90
Alumínio	0,55

Quanto à dissipação de calor, esta ocorre com a emissão de radiação de comprimento de onda longo e a eficiência depende, dentre outros fatores, das características superficiais do objeto e do mecanismo de troca de calor envolvido [3]. Dentro deste contexto, a emissividade do material na região do infravermelho é uma das propriedades que norteia a dissipação de calor.

Quanto aos resultados obtidos na etapa I (influência da cor na absorção de calor, item 0) do presente trabalho, os mesmos estão coerentes com as características das tintas, com relação à cor das mesmas e, de certa forma, já eram esperados. Por exemplo, todos os resultados apresentados na Figura 4, na Figura 5 e na Tabela 2 mostram que a tinta branca foi a que proporcionou a menor temperatura interna aos cilindros, bem como às paredes metálicas dos mesmos. A cor preta foi, em ambos os casos, a que conduziu a temperaturas mais elevadas. Estes resultados são semelhantes aqueles obtidos por Gier [5], num estudo em que também foi avaliada a influência de algumas cores de tintas na absorção de calor. Além disso,

os resultados também estão coerentes com os valores de absorvividade mostrados na Tabela 4.

Os mesmos comentários podem ser aplicados aos resultados apresentados na Figura 7 e na Tabela 3, os quais se referem à temperatura do óleo mineral isolante dentro dos cilindros, expostos à radiação solar. Dentro da metodologia utilizada, a cor da tinta afetou sensivelmente a temperatura do óleo. A diferença de temperatura, nos casos das cores branca e preta (brilhantes), foi de 9 °C.

No que diz respeito ao brilho das tintas, nos cilindros vazios (sem óleo), praticamente não se observou influência na absorção de calor, conforme pode ser observado na Figura 6. Já no caso dos cilindros contendo óleo mineral isolante, conforme mostrado na Tabela 3, para uma mesma cor, as películas foscas acarretaram temperaturas mais elevadas ao óleo.

Portanto, nesta etapa do estudo, mostrou-se, quantitativamente, dentro da metodologia utilizada, a influência da cor das tintas na absorção de calor devido à radiação solar. Espera-se que, com estes números, haja uma maior conscientização na utilização correta das cores das tintas, pois, através delas, podem-se obter benefícios técnicos importantes e não só efeitos estéticos como em geral se pensa. Dentro deste contexto, pode-se citar um trabalho feito pelo A.P.I. (American Petroleum Institute) e publicado no Brasil pela PETROBRAS [6]. No referido trabalho, mostra-se que um determinado tanque de gasolina, sem pintura, perdia 1650 barris/ano por evaporação, decorrente do aumento de temperatura. Se o mesmo tanque fosse pintado na cor cinza, a perda era de 1350 barris/ano. Na cor branca, a perda era de apenas 950 barris/ano. Portanto, este é um exemplo prático que, além de corroborar com os resultados do presente trabalho, caracteriza bem a influência da cor das tintas e dos revestimentos em geral na absorção de calor.

Com relação ao estudo da etapa II, descrito no item 3.2, no qual se avaliou a influência da pintura e da cor das tintas na dissipação de calor, na ausência de radiação solar, os resultados apresentados nas Figuras 8 a 11 mostram que a pintura por si só, aplicada às placas de cobre, aumenta, de forma substancial, a capacidade de dissipação térmica do metal. Como consequência, a sobrelevação da temperatura deste metal, pela passagem da corrente elétrica, será menor quando estiver pintado.

Observando-se os resultados apresentados na Figura 8 e na Figura 10, verifica-se que, para uma potência dissipada de 400 W/m² na superfície das amostras, a sobrelevação de temperatura nas placas de cobre nuas foi de aproximadamente 50 °C, enquanto nas pintadas esta não atingiu 35 °C. Isto refletiu no fator de dissipação térmica, conforme pode ser constatado na Figura 9 e na Figura 11. As placas de cobre pintadas apresentaram fatores de dissipação bem mais elevados que aquelas sem pintura. Basicamente, não se observou influência da cor ou do brilho das tintas na dissipação de calor das amostras avaliadas. Este fato pode ser considerado normal uma vez que as tintas possuem emissividades próximas e não estavam sujeitas à incidência de radiação solar.

Quanto ao fato das placas de cobre pintadas terem apresentado sobrelevações de temperatura mais baixas em relação às não pintadas, isto pode ser atribuído à emissividade dos materiais em questão. Uma placa de cobre polida possui emissividade de 0,04, enquanto as películas das tintas, em geral, 0,90 a 0,95. Para uma determinada área, a perda de calor de uma superfície (qT) é função da perda de calor por radiação (qR) e da perda de calor por convecção (qC), ou seja: $qT = qR + qC$ [7], as quais são determinadas pelas equações abaixo:

$$qR = \epsilon \cdot \sigma (T_s^4 - T_a^4) \quad qC = h \cdot (T_s - T_a) \quad \text{onde,}$$

ϵ = emissividade do material

σ = constante de Stefan-Boltzman

T_s = temperatura absoluta da superfície

T_a = temperatura absoluta do ambiente

h = coeficiente de película

Quando a convecção é a mesma, a perda de calor passa a depender da radiação e, neste sentido, a emissividade é o fator determinante, uma vez que os outros parâmetros são constantes. Portanto, quanto maior for a emissividade, maior será a dissipação de calor. Isto explica a razão das placas de cobre pintadas apresentarem temperaturas mais baixas do que as não pintadas, de cobre nu.

Após a conclusão dos estudos da etapa em questão, os resultados obtidos foram fundamentais para solucionar problemas de desligamentos não programados em subestações, devido ao aquecimento de barramentos condutores elétricos acima do limite da temperatura máxima

de operação dos mesmos. De acordo com informações verbais dadas por técnicos do setor elétrico, a pintura dos barramentos, com a seleção correta da cor, em função das condições de exposição dos materiais, acarretou um abaixamento da temperatura do metal e os desligamentos por temperatura excessiva cessaram.

Portanto, este é mais um exemplo prático que mostra o benefício do estudo realizado. O levantamento dos dados numéricos foi fundamental para que técnicos e engenheiros passem a observar o potencial que os revestimentos e a cor das tintas de acabamento têm dentro da atividade industrial, principalmente no que diz respeito aos aspectos de absorção e dissipação de calor.

5. CONCLUSÕES

Considerando-se os objetivos do trabalho, as metodologias utilizadas em seu desenvolvimento, os resultados obtidos e a discussão dos mesmos, pode-se concluir que:

- a) A cor das tintas realmente tem uma influência substancial na absorção de calor, como previsto, decorrente da exposição à radiação solar. Neste sentido, a cor branca foi a que propiciou menor temperatura interna aos cilindros metálicos, bem como à parede dos mesmos, resultando em sobrelevação de apenas um a dois graus quando sob temperatura ambiente de 36 a 37 °C. A cor preta, ao contrário, foi a que propiciou, tanto no interior dos cilindros quanto no metal, a sobrelevação de temperatura mais elevada, em torno de 11 a 13 °C. Quanto às demais cores, estas apresentaram comportamentos intermediários, porém diferenciados entre si.
- b) O brilho das tintas praticamente não influenciou na temperatura interna dos cilindros, para uma mesma cor. As diferenças observadas foram muito pequenas. Apenas no cilindro com óleo mineral isolante é que se observou, para uma mesma cor, que as películas foscas acarretavam um ligeiro aumento na temperatura do óleo.

c) No que diz respeito à dissipação de calor, a pintura por si só acarretou uma redução substancial da sobrelevação da temperatura das placas de cobre quando estas foram aquecidas por meio de corrente elétrica. Todas as pinturas ensaiadas resultaram numa elevação da capacidade de dissipação térmica da superfície do cobre de 8,0 para 12,0 W/(m².°C). Concluiu-se, portanto, que o revestimento por pintura aumenta a capacidade de dissipação térmica da superfície do cobre. Não se observou influência da cor da tinta no processo de dissipação. Contudo, há que se ter em mente que este ensaio em particular foi realizado na ausência de radiação solar.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Kreith (Princípios da Transmissão de Calor), Edgard Blücher, pág. 223, São Paulo, Brasil (1973).
- [2] M. Milasch (Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante), Edgard Blücher, pág. 204-206, São Paulo, Brasil (1984).
- [3] C. Boyle, Comunicação Interna, The Australian Institute of Tropical Architecture, Australia (1997).
- [4] R. Siegel (Thermal Radiation Heat Transfer), McGraw-Hill Kogakusha, pág. 793-797, Tokyo (1972).
- [5] J. T. Gier and R. V. Dunkle (Selective Spectral Characteristics of Solar Collectors), *Trans. Conf. on Applied Solar Energy*, Vol. 2, Tucson, Arizona (1957).
- [6] A. C. Lobo e P. F. Cavalcanti (Avaliação Técnico-Econômica da Pintura Externa de Tanques de Armazenamento de Petróleo e Derivados), 11º Seminário Nacional de Corrosão, Abraco, pág. 106-114, Rio de Janeiro, Brasil (1984).
- [7] D. P. Dewitt e F. P. Incopera, (Fundamentos de Transferência de Calor e Massa), 5ª Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, Brasil (2003).

Coordenador: João Machado
(jmachado@cin.pt)

NOVOS DESENVOLVIMENTOS NOS REVESTIMENTOS DE IMPRESSÃO UV LED

A cura UV é um processo de foto-polimerização que usa energia UV para transformar um líquido num sólido. Após a absorção de energia UV, o foto-iniciador produz radicais livres que iniciam a reticulação com os ligantes (monómeros e oligómeros) numa reacção de polimerização para curar ou solidificar o revestimento de impressão. Um foto-iniciador é um composto químico que se decompõe em radicais livres quando exposto à luz. Estes aditivos especiais asseguram que a película de tinta ou verniz é completamente curada num curto período de tempo de exposição à luz. Os foto-iniciadores necessitam de luz ou de radiação UV de alta energia para desencadear o processo de polimerização.

A formulação de revestimentos de impressão para tecnologias UV LED tem evoluído significativamente e, actualmente, existe um número crescente de fornecedores a desenvolver revestimentos de impressão que funcionam bem com as fontes de luz UV LED. Um dos ingredientes chave na composição química da formulação é um foto-iniciador que reaja a uma reduzida gama de comprimentos de ondas do espectro de energia UV LED. Com a contínua e ampla aceitação dos sistemas UV LED, a disponibilidade de materiais de base adequados continua também a crescer. O desenvolvimento químico das matérias-primas está a aumentar a capacidade e a relação custo-eficiência das fontes de luz UV LED disponíveis comercialmente. Novas resinas, monómeros, oligómeros e foto-iniciadores estão continuamente a ser desenvolvidos.

O facto desta tecnologia se ter tornado mais poderosa e existirem agora mais revestimentos de impressão compatíveis, resultou numa impressão UV com propriedades melhoradas. Os fornecedores responderam positivamente às solicitações e desafios do mundo da impressão para se formularem matérias-primas que absorvessem energia correspondente aos comprimentos de onda das fontes de luz UV LED. Os utilizadores comentam que os revestimentos de impressão UV LED apresentam uma cura melhor e têm uma melhor aderência a uma grande variedade de materiais incluindo os reciclados. Os revestimentos de impressão brancos e pretos são agora muito mais fáceis de curar, conseguindo-se maiores velocidades.

Actualmente, todos os grandes fornecedores de revestimentos de impressão oferecem produtos compatíveis com fontes de luz UV LED. Estes revestimentos estão disponíveis para aplicações de impressão offset, flexográfica e digital.

Os revestimentos UV LED estão a ser utilizados para a impressão decorativa de garrafas de vidro para água, vinho, cerveja, bebidas espirituosas e refrigerantes e frascos de vidro para produtos de alimentação, saúde e beleza. Este processo decorativo utiliza as fontes de luz UV LED para curar os revestimentos de impressão nos recipientes de vidro e melhorar a sua qualidade de impressão. Os processos de impressão decorativa permitem efeitos holográficos, mates e de alto brilho. O processo de fundição e cura é uma tecnologia em rápido crescimento que cria um acabamento decorativo estilo holográfico numa variedade de substratos para aplicações em rede e folha a folha.

A cura UV LED tem uma ampla utilização na impressão digital a jacto de tinta, nos adesivos e nos revestimentos. Embora esta cura se utilize ainda nos processos mais tradicionais de impressão de flexografia, o facto de permitir criar processos de baixa migração permitirá que a indústria de embalagens de alimentação se torne no próximo grande mercado a perceber os seus benefícios.

A baixa migração na impressão de embalagens é um assunto actual na Europa. Com os regulamentos de baixa migração e os desafios regulamentares para as tradicionais lâmpadas de mercúrio que aparecerão em 2016, é imperativo para todo o sistema UV LED que se trabalhe em conjunto para se assegurar uma transição suave e estável. O crescimento irá ser conduzido pela legislação das impressoras e pelos utilizadores e consumidores.

Na indústria das embalagens, o termo "baixa migração" é tradicionalmente utilizado para designar os materiais da sua estrutura cujos componentes não migram da embalagem para o produto. É muito importante salientar que a baixa migração não se refere apenas

Corros. Prot. Mater., Vol. 34, Nº 2 (2015)

ao revestimento de impressão mas a todo o processo que inclui a prensa, substratos, revestimento, cura, rolos/telas, espessura de película, ordem de impressão da cor e máxima deposição de revestimento. Para classificar, os componentes contidos na estrutura da embalagem incluindo revestimentos de impressão e adesivos, como de baixa migração, estes não devem ter qualquer efeito no aspecto, aroma, cheiro, sabor ou segurança do produto contido na embalagem.

Existem dois tipos de migração. A migração por difusão, na qual as pequenas moléculas podem facilmente penetrar e difundir-se através das camadas dos materiais das embalagens. Isto pode ocorrer mesmo se o material imprimido ainda não foi convertido numa embalagem para alimentação e cheia com alimentos ou, mais tarde, quando a embalagem já imprimida é cheia com os alimentos e estes começam a extrair os seus migrantes. A migração "set-off", na qual os migrantes podem migrar de uma camada para outra, como por exemplo de uma superfície imprimida para uma superfície não imprimida que mais tarde vai estar em contacto com alimentos. Durante a impressão o material deve ser bem curado, caso contrário no empilhamento pode ocorrer migração do lado imprimido para o lado não imprimido que vai estar em contacto com o artigo alimentar.

Nos últimos anos, um crescente número de empresas de revestimentos de impressão têm vindo a trabalhar com os fornecedores de equipamentos de impressão para desenvolver formulações que sejam optimizadas para aplicação e cura UV LED. Os utilizadores das tecnologias de revestimentos de impressão e cura UV LED podem assim expandir a gama de aplicações que pretendem oferecer, utilizar os equipamentos a velocidades mais altas, conseguir novos níveis de qualidade de impressão, utilizar substancialmente menos energia, reduzir os desperdícios, diminuir as emissões dos COV no local de trabalho e imprimir com um custo mais baixo e com materiais mais amigos do ambiente.

in "Polymers Paint Colour Journal", August 2015.

Coordenadora: Manuela Cavaco
mcavaco@aptintas.pt

O USO DE SOLVENTES NO SECTOR DAS TINTAS DE PROTEÇÃO DE ALTO DESEMPENHO

Durante a última década tem havido uma crescente preocupação com a qualidade do ar, em particular com as emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) para a atmosfera. No sector das tintas a preocupação ambiental também se vai fazendo sentir, sendo uma indústria ativa na procura do progresso, dirigindo muito dos seus esforços de investigação e desenvolvimento para este objetivo. Ao longo da última década, no âmbito da Diretiva de Produtos, Diretiva 2004/42/CE, de 21 de abril (DL 181/2006, de 6 de setembro), relativa à limitação do teor de COV em determinadas tintas decorativas e vernizes, destinadas a edifícios, e em produtos de repintura automóvel, a indústria de tintas tem vindo a unir esforços na redução significativa das emissões de COV resultantes do uso dos seus produtos.



Apenas as tintas decorativas e as tintas de repintura automóvel foram abrangidas por esta Diretiva. A primeira categoria de tintas, por ser um produto de elevado consumo a nível Europeu e a segunda por utilizar uma quantidade elevada de solvente na sua formulação. Ficaram, assim, fora do âmbito deste diploma as tintas de proteção de alto desempenho, à exceção de alguns produtos deste tipo que são abrangidos pela presente legislação, quando aplicados em obra, em edifícios. Estes produtos são os descritos no Anexo II da Diretiva de Produtos, nas categorias (i) - Produtos de revestimento de alto



desempenho monocomponente e (j) - Produtos de revestimento reativos de alto desempenho bicomponente para utilizações finais específicas, nomeadamente em pisos.

As tintas de proteção de alto desempenho são tintas usadas para conferir resistência química, proteção contra a corrosão e reação ao fogo de estruturas metálicas e de betão. Apesar da grande maioria destes produtos ainda não ter legislação que regule o seu teor de COV, continua a fazer sentido investir na redução de solventes na formulação deste tipo de tintas numa perspetiva de sustentabilidade, dando assim continuidade aos esforços do sector em lutar por um sistema mais sustentável.

(Texto baseado em: "CEPE Guidance Document on the use of solvent in the Protective Coatings Sector").

1ª EDIÇÃO DO CURSO DE CONTROLO DE QUALIDADE, INSPEÇÃO E NORMALIZAÇÃO EM CORROSÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS

CURSO FORMAÇÃO 2015
Controlo de Qualidade, Inspeção e Normalização em Corrosão e Proteção de Materiais

Objetivo Geral
Identificar e reconhecer a importância dos principais referenciais normativos em corrosão e proteção de materiais, assim como da atividade de inspeção na proteção anticorrosiva por pintura.

Conteúdo Programático
O Curso está organizado por módulos, segundo um desenvolvimento sequencial e com a duração total de 8 horas.

- I - Normalização (Conceito, Importância, Estatuto, Benefícios, Organismos de Normalização).
- II - Fundamentos e Normalização em Corrosão e Proteção de Materiais.
 - IIA - Corrosão de Metais e Ligas.
 - IIB - Revestimentos Metálicos e outros Revestimentos Inorgânicos.
 - IIC - Tintas e Vernizes e outros Revestimentos Orgânicos.
 - IID - Proteção Anticorrosiva por Esquemas de Pintura.
- III - O papel do Inspetor.
 - A Especificação de Pintura e a sua relação com a Atividade de Inspeção.
- IV - Condições Ambientais e Preparação de Superfícies.
- V - Equipamentos e Métodos de Controlo de Qualidade Destrutivos e não Destrutivos.
- VI - Defeitos de Pintura. Causas, Prevenção e Correção.

Destinatários
Destina-se a profissionais que pretendam adquirir conhecimentos em controlo de qualidade e inspeção em corrosão e proteção de materiais por revestimentos.

Os formandos devem possuir experiência profissional no domínio do curso, ter preferencialmente o 12º ano de escolaridade ou equivalente e o domínio básico da língua inglesa.

Coordenação e Equipa de Formadores
A coordenação científico-pedagógica é da responsabilidade da DTCPM da SPM.
A equipa de formadores é constituída por:
Mário Apolinário
(Coatano Coatings)
Teresa C. Diamantino
(Laboratório Nacional de Energia e Geologia)

Apoio
LNEG
19 novembro de 2015
Local: Lisboa
LNEG
Campus Lumiar, Solar XXI

www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao
Email: dtcpm@spmateriais.pt
Telf: 351 21 0924651

SPM

A Divisão Técnica de Corrosão e Protecção de Materiais (DTCPM), realizou a 1ª **Edição do Curso de Qualidade, Inspeção e Normalização em Corrosão e Proteção de Materiais**, no dia 19 de novembro de 2015 nas instalações do LNEG, em Lisboa.

Este curso destina-se a profissionais que pretendam adquirir conhecimentos em controlo de qualidade e inspeção em corrosão e proteção de materiais por revestimentos. O curso é composto por 6 módulos, num total de 8 horas, distribuídos por dois formadores, a Doutora Teresa Diamantino e o Eng.º Mário Apolinário.

No curso foram abordados os seguintes temas: Normalização, Fundamentos e Normalização em Corrosão e Proteção de Materiais, o Papel do Inspector, Condições Ambientais e Preparação de Superfícies, Equipamentos e Métodos de Controlo de Qualidade Destrutivos e não Destrutivos e Defeitos de Pintura.

O curso teve a sua lotação esgotada com a participação de 15 formandos, vindos de diferentes setores empresariais. O curso, cuja coordenação científico-pedagógica é da responsabilidade da DTCPM da SPM, teve uma excelente recetividade, tendo sido identificado pelos formandos a excelente qualidade dos formadores e a importância das temáticas abordadas para as suas atividades profissionais. Dado não terem sido aceites todos as inscrições devido ao limite de vagas e uma vez que o curso foi considerado de grande interesse pelos participantes, a DTCPM irá considerar a realização de novas edições.

Para mais informações contactar a Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais (DTCPM) através de dtcpm@spmateriais.pt ou consultar <http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao/>.



2016

TÍTULO	LOCAL	DATA	CONTACTOS
17 th Asian Pacific Corrosion Control Conference	India Mumbai	27 – 30 Jan	www.apccc17.org
PCF 2016 XV Portuguese Conference on Fracture	Portugal Paço D'Arcos	10 – 12 Fev	http://www.dem.ist.utl.pt/pcf2016/
Corrosion/NACE	Canadá Vancouver	11 – 15 Mar	www.nace.org
XXII Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE)	Costa Rica Jacó	14 – 18 Mar	http://rsequelectroquimica.com
11 th International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies	Monaco Monte Carlo	6 – 8 Abr	http://conference.evermonaco.com
HTCPM 9 th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials	França Les Embiez	15 – 20 Mai	http://www.htcpm2016.com
INTERCORR 2016	Brasil Búzios	16 – 20 Mai	www.abraco.org.br
10 th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy	Espanha A Toxa	19 – 24 Jun	http://eis10th.webs.uvigo.es
IRF 2016 5 th International Conference Integrity-Reliability-Failure	Portugal Porto	24 – 28 Jul	http://paginas.fe.up.pt/clme/IRF2016/

2016

TÍTULO	LOCAL	DATA	CONTACTOS
COSI 2016 12 th Coatings Science International Conference	Netherlands Noordwijk	27 Jun – 1 Jul	http://www.european-coatings.com
Junior Euromat 2016	Switzerland Lausanne	10 – 14 Jul	http://junior-euromat.org
EUROCORR 2016 "Advances in Linking Science to Engineering"	França Montpellier	11 – 15 Set	http://www.eurocorr.org
CEPE – Annual Conference & General Assembly 2016	Portugal Lisboa	5 – 7 Out	http://www.european-coatings.com/Events/CEPE-Annual-Conference-General-Assembly-2016
23 rd World Energy Congress	Turquia Estambul	9 – 13 Out	www.worldenergy.org
EuroSun 2016	Espanha Ilhas Baleares	11 – 14 Out	www.eurosun2016.org
23 rd SolarPaces Conference Solar Power & Chemical Energy Systems	Emirados Árabes Unidos Abu Dhabi	11 – 14 Out	www.solarpaces-conference.org
7 ^{as} Jornadas da Revista Corrosão e Proteção de Materiais	Portugal Lisboa	Nov	www.lneg.pt
Corrosion & Prevention 2016	Nova Zelândia Auckland	13 – 18 Nov	www.acaconference.com.au



ZETACORR
ADVANCED CORROSION MANAGEMENT

■ ESTRUTURAS DE BETÃO ARMADO

Protecção catódica
Prevenção catódica
Realcalinização
Dessalinização
Monitorização da corrosão
Inspecção e diagnóstico

■ PROTECÇÃO CATÓDICA

Tubagens
Tanques (interna e externa)
Equipamentos de processo
Estruturas portuárias e marinas
Navios

■ ESTUDOS DE CORROSÃO

Monitorização da corrosão On-line
Estudos de corrosão
Estudos de interferência

INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES

TIPOS DE CONTRIBUIÇÕES

Serão considerados para publicação pela Direcção Editorial artigos originais, comunicações breves, artigos de revisão e outros conteúdos especiais (e.g. casos reais, formação) que se integrem no domínio científico da corrosão/degradação e protecção de materiais.

MANUSCRITOS

Os manuscritos podem ser escritos em português, inglês ou espanhol e enviados por e-mail (revista.cpm@lneq.pt). O ficheiro deve ser elaborado em formato de documento "word". Os manuscritos não devem exceder 25 páginas A4, incluindo tabelas e figuras, com espaçamento duplo entre linhas e escritos no tipo e tamanho de letra "Arial 12". As margens das folhas devem ter uma dimensão de 2,0 cm. A paginação deve ser feita de forma sequencial, incluindo a primeira página e ao centro.

Os artigos devem ter, por ordem sequencial, os seguintes itens:

- Título curto e explícito, com letra a negrito, em maiúsculas e com dimensão 12.
- Autores (texto centrado) com asterisco indicando o autor a quem deve ser dirigida a correspondência. A afiliação deve ser indicada para todos os autores e incluir o nome da instituição a três níveis (Ex: Universidade, Faculdade e Departamento/Centro), o código postal, a cidade, o país e o endereço de e-mail. No caso do autor de correspondência, deverá acrescentar-se a respectiva morada completa. A afiliação deve ser numerada e colocada sequencialmente em nota de pé de página ((1), (2),).
- O Resumo não pode exceder 125 palavras e com espaçamento simples entre linhas.

- As Palavras-chave (máximo 6 palavras) com texto a negrito, em itálico e alinhado à esquerda. Se o manuscrito for escrito em Inglês ou Espanhol, os autores devem acrescentar o título, resumo e palavras-chave em Português. Se for escrito em Português os autores devem escrever o título, resumo e palavras-chave em Inglês.

- Na Introdução os autores devem enquadrar adequadamente o artigo no seu contexto científico ou tecnológico, bem como o objectivo do trabalho. Por exemplo, devem indicar, de forma resumida e com referências, qual a literatura existente nessa área específica, evidenciando desse modo a contribuição do artigo para o conhecimento.

- Nos itens Metodologias Experimentais, Resultados e Discussão todas as unidades devem ser especificadas de acordo com o sistema SI. As figuras e as tabelas devem ser apresentadas centradas no texto, de um modo claro e, tanto quanto possível, comprehensíveis sem ter de recorrer a outra informação. Os cabeçalhos das tabelas devem ser centrados e a negrito. Todos os gráficos, desenhos, fotografias e simbologia especial deverão ser apresentados em boa qualidade (600 dpi) e enviados separadamente do documento "Word" em formato jpg, bmp ou tif. As figuras devem ser legendadas como "Fig.".
 - Os manuscritos devem terminar com conclusões claras, excepto nos casos onde isso não é apropriado (e.g. artigos de revisão).
 - Os Agradecimentos não devem exceder 5 linhas com tamanho de letra 10.
 - As Referências devem ser numeradas sequencialmente, tal como surgem no texto, entre parênteses rectos [1] e apresentadas no fim do manuscrito, incluindo sempre os autores, o título do trabalho referido (ou livro), o título da revista em itálico, abreviado, seguido do número do volume, páginas e ano de publicação entre parênteses ou, no caso dos livros, o editor, a cidade e o ano.

As abreviaturas das revistas devem estar de acordo com as seguintes indicações:

- Index Medicus journal abbreviations: <http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/jji.html>;
- List of title word abbreviations: <http://www.issn.org/2-22661-LTWA-online.php>;
- CAS (Chemical Abstracts Service): <http://www.cas.org/sent.html>.

EXEMPLO:

Revistas:

- [63] D. Wang and G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.*, 64, 327- 338 (2009).

Livros:

- [64] E. Almeida (Corrosão Atmosférica do Aço), in *Corrosão Atmosférica. Mapas de Portugal* (M. E. M. Almeida e M. G. S. Ferreira, ed.), INETI/IMP/LTR, Lisboa, Portugal, pp. 15-38 (1997).

"Proceedings":

- [65] C. Arroyave, F. Echeverria and F. Herrera (NO₂ Measurements in Atmospheric Corrosion Studies) in *Proceedings of Symposium on Outdoor Atmospheric Corrosion*, May, Phoenix, USA (2001).

Normas:

- [66] ISO 9227: 2012. (Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests), ISO, Geneve, Switzerland (2012).

Os títulos mencionados anteriormente devem ser escritos a negrito, com o texto alinhado à esquerda, numerados e em maiúsculas (e.g. **1. INTRODUÇÃO, 2. METODOLOGIAS**, etc.).

Todos os manuscritos submetidos para publicação serão enviados à avaliação por pares. Uma vez recebido o manuscrito, a Direcção Editorial reserva-se o direito de indicar aos autores qualquer outra recomendação aqui não mencionada. Os autores devem verificar cuidadosamente as provas e enviar as versões corrigidas por e-mail (revista.cpm@lneq.pt), durante os dois dias imediatos ao da recepção das referidas provas.

WHAT COLOUR IS THIS?

DESIGN & GRAPHIC ARTS

info@wcit.pt
www.wcit.pt

YOUR COLOUR IS OUR COLOUR