



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102018075908-6 A2



(22) Data do Depósito: 13/12/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 23/06/2020

(54) **Título:** MÉTODO ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS E USO DO MESMO

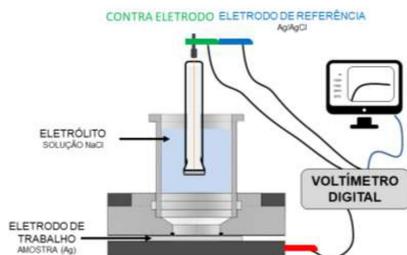
(51) **Int. Cl.:** G01N 27/403.

(52) **CPC:** G01N 27/403.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** LUÍS FREDERICO PINHEIRO DICK; VINÍCIUS CERVEIRA; JANINE RACHEL VISCARDI.

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve uma metodologia eletroquímica para a determinação direta da concentração (teor) de cloretos em uma tinta aplicada como filme (pintura), podendo ser utilizada para cálculo do teor inicial de cloretos, sua solubilidade, a capacidade de sua retenção por pigmentos e seu coeficiente efetivo de difusão. A invenção baseia-se na diferença de potencial galvânico entre uma placa de prata (Ag) revestida com um filme uniforme de tinta e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em uma solução de um sal de cloreto. A presente invenção se situa nos campos da química, eletroquímica, engenharia química e ciência dos materiais.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

MÉTODO ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS E USO DO MESMO

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um método eletroquímico para a determinação direta da concentração (teor) de cloretos em uma tinta aplicada como filme (pintura), podendo ser utilizada para cálculo do teor inicial de cloretos, sua solubilidade, a capacidade de sua retenção por pigmentos e seu coeficiente efetivo de difusão. A invenção baseia-se na diferença de potencial galvânico entre uma placa de prata (Ag) revestida com um filme uniforme de tinta e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em uma solução de um sal de cloreto. A presente invenção se situa nos campos da química, eletroquímica, engenharia química e ciência dos materiais.

Antecedentes da Invenção

[0002] A presença de cloretos é um dos principais fatores determinantes da corrosão de metais, seja na forma de um ataque localizado, como no caso da corrosão por pites, seja pelo ataque uniforme de toda a superfície, o que ocasiona a perda de espessura e eventual perfuração do material. As tintas têm como principal função agir como barreira da difusão de água, de gases como o oxigênio, e de íons corrosivos. Em tintas protetoras ditas anticorrosivas, cargas minerais com formato lamelar são adicionadas para impedir ou deixar mais lenta a penetração tanto da água, como de gases e de íons agressivos, tais como os cloretos.

[0003] Portanto, poder determinar a permeabilidade de tintas a cloretos é essencial para classificar e desenvolver novas e conhecidas tintas e seus aditivos.

[0004] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0005] Utilizando-se a palavra-chave "*Chloride diffusion*", encontra-se o documento CN106970207, intitulado "*Microscopic model-based method used for diffusion analysis of chloride ions in concrete*", o qual caracteriza a difusão de íons cloreto em concreto por meio de método baseado na comparação com imagens de modelamento e análise por microscopia, não sendo aplicável a tintas sobre substrato metálico.

[0006] O documento CN106951617, intitulado "*Fractal derivative simulation method of anomalous diffusion dynamics data reconstruction of data in concrete*" revela a simulação de uma análise de eventos que ocorre na difusão de íons cloreto em amostras de concreto. O invento CN106951617- *Fractal derivative simulation method of anomalous diffusion* somente pode ser empregado a concretos, pois analisa o grau de agregação e forma das partículas de concretos. Assim sendo, tal metodologia não tem nenhuma aplicabilidade a películas de tinta, objeto do presente invento.

[0007] O documento CN1269816, intitulado "*Anti-corrosive pigments*" revela o desenvolvimento de tintas empregando o pigmento oxiaminofosfato como substituto não-poluente e livre de cromatos tóxicos. Portanto, não descreve metodologia de medida de coeficiente de difusão, do teor e da solubilidade de cloretos em tintas, objeto do presente invento.

[0008] Utilizando-se a palavra-chave "*Chloride permeation in paints*" não foi possível encontrar inventos que descrevam a determinação da concentração de íons cloretos em tintas. Existem apenas invenções para a permeação em concreto. O documento IN201741022023, intitulado "*Development of strength and corrosion analysis of concrete structural elements by embeddable zirconium oxide potential sensor*" revela o monitoramento da corrosão de estruturas de concreto por meio de estudos eletroquímicos utilizando sensor de óxido de zircônio. Portanto, não descreve metodologia de medida de coeficiente de difusão, do teor e da solubilidade de cloretos em tintas, objeto do presente invento.

[0009] O documento WO2017005885, intitulado "*System for assessing chloride*

concentration and corresponding method and sensor” revela um sistema para avaliar a concentração de cloreto em uma área predeterminada de um material poroso ou compósito, como uma estrutura de concreto. Portanto, não descreve metodologia de medida de coeficiente de difusão, do teor e da solubilidade de cloretos em tintas, como o presente invento.

[0010] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

[0011] Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir do desenvolvimento de um método que permite medir a velocidade de difusão de cloretos da superfície externa de uma tinta aplicada como filme até a interface interna entre a tinta e o metal. Desta forma, é possível avaliar tintas e seus componentes quanto à capacidade de proteger o metal contra a penetração de cloretos e a corrosão. Ainda, o método aqui descrito permite determinar o teor inicial de cloretos na tinta e a solubilidade de cloreto nesta tinta exposta à concentração de cloretos da solução de medida a, por exemplo, 1 molar.

[0012] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um método eletroquímico para determinação direta de cloretos tendo como base a diferença de potencial galvânico entre uma placa de prata revestida com um filme de tinta e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata em uma solução de sais de cloreto.

[0013] Em um segundo objeto, a presente invenção revela o uso do método eletroquímico, na determinação do coeficiente efetivo de difusão de cloreto em uma tinta, na determinação do teor inicial de cloretos em uma tinta e na determinação da solubilidade de cloretos na tinta exposta à concentração de cloretos da solução de medida.

[0014] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados refere-se a um método eletroquímico que permite medir a velocidade de difusão de cloretos da superfície externa de uma tinta aplicada como filme até a interface interna entre a tinta e o metal, tornando possível avaliar tintas e seus componentes quanto à capacidade de proteger o metal contra a penetração de cloretos e a corrosão.

[0015] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0016] São apresentadas as seguintes figuras:

[0017] A figura 1 mostra a distribuição esquemática das concentrações de cloreto através da tinta (perfil de concentração) para diferentes tempos de exposição.

[0018] A figura 2 mostra o transiente de concentração normalizada de cloreto na tinta junto à superfície do metal $C_n = (C - C_0) / (C_1 - C_0)$.

[0019] A figura 3 mostra a célula eletroquímica empregada para os experimentos de permeação de cloretos. A célula consiste de uma base de aço inox constituindo um flange, que se divide em duas peças. A placa recoberta com a tinta a ser testada é inserida entre estas peças do flange e presa pelo aperto dos parafusos do flange. O contato elétrico da placa de prata pintada é feito através da base de inox, a ser ligada no polo positivo (*high*) de um voltímetro, de preferência, com registro digital de valores. A célula também possui um tubo de vidro destinado para o depósito de solução de eletrólito, que pode ser cloreto de sódio 1 M, bem como outros sais de cloreto em concentrações variadas no intervalo de 10^{-5} M à saturação da solução. Nesta solução, é mergulhado também o eletrodo de referência, constituído de fio ou placa de prata de mesma pureza que a placa pintada, recobertos por fina camada de AgCl (cloreto de prata) formado por polarização positiva diretamente sobre o eletrodo de referência, imerso diretamente na solução de

cloreto e conectado ao polo negativo (*low*) do voltímetro de registro da medida.

[0020] A figura 4 mostra as dimensões típicas da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

[0021] A figura 5 é uma representação da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

Descrição Detalhada da Invenção

[0022] A presente invenção descreve uma metodologia eletroquímica simples para a determinação direta da concentração de cloretos que podem permear por um revestimento (pintura). O princípio da metodologia se baseia no fato que o íon cloreto após difundir pelo revestimento e chegar à superfície do metal irá modificar o potencial do eletrodo Ag/AgCl constituído por uma placa de Ag pintada com a tinta em teste. Pode-se, assim, por meio da medida deste potencial em relação ao um potencial de eletrodo de referência na solução de teste, determinar a concentração de cloreto na superfície da placa de Ag sob a tinta em tempo real e, por meio dos cálculos indicados, determinar a velocidade de difusão do cloreto na tinta.

[0023] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um método eletroquímico para determinação direta de cloretos tendo como base a diferença de potencial galvânico entre uma placa de prata revestida com um filme de tinta e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata em solução de sais de cloreto.

[0024] Em uma concretização, o sal de cloreto utilizado é, por exemplo, o cloreto de sódio, podendo ser igualmente outro tipo de cloreto.

[0025] Em uma concretização, a concentração do sal de cloreto pode variar no intervalo de valores de 10^{-5} M até a saturação completa da solução, sendo preferencialmente 1 M.

[0026] Em uma concretização, a invenção define um método eletroquímico compreendendo as etapas de:

- (a) preparação da placa de prata; e

(b) ensaio de permeação de cloreto.

[0027] Em uma concretização, a invenção define um método eletroquímico no qual a placa de prata é a placa e de alta pureza, por exemplo 99,999 %Ag, por exemplo 99,99 %Ag, por exemplo 99,9 %Ag.

[0028] Em uma concretização, a etapa de preparação da placa de prata compreende as etapas de:

- (a) Limpeza;
- (b) Secagem em estufa;
- (c) Pintura de forma homogênea; e
- (d) Determinação da espessura da camada pintada

[0029] Em uma concretização, a etapa de ensaio de permeação de cloreto compreende as etapas de:

- (a) Inserção da placa de prata recoberta com a tinta a ser testada em uma célula eletroquímica;
- (b) Contato elétrico da placa de prata recoberta através de uma base de inox ligada ao polo positivo de um voltímetro;
- (c) Depósito de solução de eletrólito em um tubo de vidro;
- (d) Inserção do eletrodo de referência na solução de eletrólito; e
- (e) Ligação do eletrodo de referência ao polo negativo do voltímetro.

[0030] Em um segundo objeto, a invenção define o uso do método eletroquímico para a determinação do coeficiente efetivo de difusão de cloreto em uma tinta, determinação do teor inicial de cloretos em uma tinta e determinação da solubilidade de cloretos na tinta exposta à concentração de cloretos da solução de medida.

[0031] Em uma concretização, o uso do método eletroquímico é para avaliar tintas e seus componentes quanto à capacidade de proteger o metal contra a penetração de cloretos e a corrosão.

[0032] Desta forma, a presente invenção permite a determinação de propriedades importantes e decisivas de tintas protetoras contra a corrosão (tintas anticorrosivas) que não podem ser determinadas para revestimentos

pela tecnologia existente. Ou seja, uma vez que o íon cloreto é o principal agente corrosivo de metais, a metodologia da invenção permite avaliar quantitativamente a proteção conferida por dado tipo de tinta em análise, fornecendo dados sobre coeficiente de difusão de cloreto, teor inicial de cloreto e solubilidade de cloreto na tinta. Visto que, atualmente, não existe metodologia similar para tanto, devendo-se indiretamente avaliar a resistência à corrosão do conjunto metal/tinta meio com cloreto, sem se poder classificar diretamente o desempenho da tinta quanto aos parâmetros de permeabilidade a cloretos.

[0033] Adicionalmente, deve-se observar que para o desenvolvimento de novas tintas mais resistentes ou como simples controle de qualidade, se poderá pela metodologia da presente invenção, quantificar diretamente o desempenho de cargas minerais adicionadas à tinta que absorvam ou impeçam a difusão de cloretos.

[0034] Sendo a pintura da superfície metálica a principal forma de proteção de estruturas metálicas, a presente invenção poderá ter grande aplicação no teste e desenvolvimento de novas tintas, para comprovar a resistência da tinta à permeação de cloretos, essencial para o desenvolvimento de tintas anticorrosivas. A invenção é destinada para setores de pesquisa e desenvolvimento do segmento de fabricantes de tintas.

Exemplos

[0035] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1. Determinação do valor da concentração de cloreto na superfície do metal pintado.

[0036] Não houve grandes desafios para utilizar a célula eletroquímica utilizada nos experimentos, entretanto constatou-se ser relevante fazer o isolamento elétrico da base de inox da figura 5 da superfície onde estiver apoiada e isolamento de ruídos eletromagnéticos intenso pelo uso de gaiola de Faraday, para que não haja ruídos elétricos (oscilações) provenientes de fontes

externas.

[0037] O potencial de um eletrodo de prata em solução contendo íons cloreto é determinado pela equação de Nernst para o eletrodo de Ag/AgCl, conforme a equação [1a], em que:

E é o potencial medido em mV,

E_{0 Ag/AgCl} é o potencial padrão de redução da prata com o valor de 222,5 mV,

z é o número de elétrons envolvidos no processo de redução da prata ($z = 1$),

a_{Cl⁻ Metal} é a atividade de íons cloreto que difundiram pela tinta e chegaram à superfície do metal,

γ é o coeficiente de atividade do cloreto na concentração e temperatura de medida.

a_{Cl⁻ solução} é a atividade de íons cloreto na solução (= 0,657 para 1 mol/L) (LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 2005; ZHUO, K. *et al. Fluid Phase Equilibria*, 2008).

[Cl⁻] é a concentração de cloretos em moles/litro na solução.

[0038] A uma temperatura de 25 °C, teremos:

$$E \text{ (mV)} = E_{0 \text{ Ag/AgCl}} - 59,16 \times \log (a_{\text{Cl}^-}) \quad [1a]$$

[0039] Expressando em termos de concentração, teremos:

$$\begin{aligned} E \text{ (mV)} &= E_{0 \text{ Ag/AgCl}} - 59,16 \log ([\text{Cl}^-] \times \gamma) \\ &= 222,5 - 59,16 \log (\gamma) - 59,16 \log([\text{Cl}^-]) \end{aligned} \quad [1b]$$

[0040] Caso seja empregada uma solução com concentração de um molar, teremos para a expressão [1c]:

$$\begin{aligned} E \text{ (mV)} &= 222,5 - 59,16 \cdot \log (0,657) - 59,16 \cdot \log([\text{Cl}^-]) \\ &= 236,72 - 59,16 \cdot \log([\text{Cl}^-]) \end{aligned} \quad [1c]$$

[0041] Caso seja empregada uma solução de atividade de cloreto **a_{Cl⁻} = 1**, obtida em uma concentração de cloreto de 1,505 moles/Litro, teremos para a expressão [1d]:

$$E = 222,5 \text{ mV} \quad [1d]$$

[0042] A diferença de potencial em mV (ΔE) medida entre a placa de prata pintada e um eletrodo de prata, ambos imersos na solução de teste da célula, conforme figura descrita adiante, será dado por:

$$\Delta E = 222,5 - 59,16 \cdot \log(a_{\text{Cl}^-} \text{ metal}) - 222,5 + 59,16 \cdot \log(a_{\text{Cl}^-} \text{ solução}) \quad [2a]$$

[0043] Se for usada uma concentração da solução de testes de um molar, a equação se reduz a:

$$\Delta E = -59,16 \cdot \log(a_{\text{Cl}^-} \text{ metal} / 0,657) \quad [2b]$$

[0044] Finalmente, a atividade de íons cloreto que difundiram pela tinta e chegaram à superfície do metal será dada para 1 molar de cloreto, por:

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,657 \cdot 10^{-\Delta E / 59,16} \quad [3a]$$

[0045] e, para atividade 1, respectivamente, por:

$$a_{\text{Cl}^-} = 10^{(-\Delta E / 59,16)} \quad [3b]$$

Exemplo 2 – Determinação do coeficiente de difusão do cloreto na tinta.

[0046] Aplicando-se equações descritas por Crank (CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*, 1975) à metodologia descrita, a concentração, C, de cloreto na superfície do metal ao longo do tempo normalizada em relação à variação total de concentração, $C_n = (C - C_0) / (C_1 - C_0)$, para uma distribuição inicial uniforme de cloreto na tinta será dada por C_0 , conforme:

$$C_n = \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \left(\frac{4}{\pi}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{-1^n}{2n+1} \exp - D(2n+1)^n \left(\frac{\pi^2 t}{4L^2}\right) \right\} \quad [4a]$$

Onde:

C_n é a concentração normalizada de cloreto no metal,

C é a concentração de cloreto no metal,

C_0 é a concentração ou teor inicial de cloreto no metal,

C_1 é a concentração final estacionária do metal,

D é o Coeficiente de Difusão do cloreto na tinta,

t é o tempo de exposição ao cloreto na solução de teste e

L é a espessura da tinta.

[0047] Para pequenos tempos de exposição, a expressão [4a] pode ser aproximada por:

$$C_n = \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n+1)L}{\sqrt{4Dt}} \right) \right\} \quad [5]$$

[0048] Onde **erfc(x)** é a função erro complementar. Esta série pode ser expandida em seus termos, obtendo-se:

[0049] Para grandes valores do argumento da função erro complementar, isto é, para pequenos tempos, vale a seguinte aproximação:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{x} \quad [6]$$

[0050] Fazendo $x = (2n+1)L / (4Dt)^{1/2}$, teremos:

$$\operatorname{erfc} \left(\frac{(2n+1)L}{\sqrt{4Dt}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{4Dt}}{(2n+1)L} \quad [7]$$

[0051] Com as considerações anteriores obtemos a seguinte equação:

$$C_n = \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{Dt}}{(2n+1)L} \right\} \quad [8]$$

[0052] A expressão [9] converge lentamente para o resultado final, mas calculada para 10^6 termos, a série “ $\sum_{n=0}^{\infty} \{4(-1)^n / (2n+1)\}$ ” atinge o valor 3,1416 e a equação finalmente será dada por: (Considerar o 4 dentro da raiz que não foi multiplicado) :

$$C_n = \left(\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} \right) = 3,1416 \sqrt{Dt / \pi L^2} \quad [9]$$

Exemplo 3 - Cálculo do teor inicial de cloreto, do coeficiente de difusão de cloreto e da solubilidade de cloreto a partir das medidas eletroquímicas.

[0053] Por meio da medida do potencial da célula, ΔE , e da equação [3a] “ $a_{Cl^-} = 0,657 \cdot 10^{(-\Delta E / 59,16)}$ ” calcula-se a concentração ou a atividade inicial do cloreto (a_{Cl^-}) contido de forma homogênea na tinta, proveniente do processo de sua fabricação e aplicação ou de exposição ao intempérie, por exemplo em caso de exposição atmosférica. O teor inicial de cloreto tem a denominação C_0 na equação [4a].

Solubilidade de Cloreto

[0054] Da mesma forma como é calculado o *Teor Inicial de Cloreto*, determina-se a *Solubilidade de Cloreto* na tinta após exposição em uma solução concentrada de cloreto, por exemplo, de 1 mol/Litro de NaCl. A *Solubilidade de Cloreto* tem a denominação C_1 na equação [4a].

Coeficiente de Difusão de Cloreto da Tinta

[0055] Tendo-se a medida da concentração de cloreto C pela equação [3a] em função do tempo desde o início da exposição da placa pintada na solução de teste, calcula-se, segundo a equação 9, o Coeficiente de Difusão de Cloreto na tinta. Para tanto, traça-se um gráfico da concentração normalizada $C_n = (C - C_0)/(C_0 - C_1)$ versus a raiz quadrada do tempo, $t^{1/2}$. Obtém-se a pendente $\partial C_n / \partial t^{1/2}$ da parte inicial da curva, próximo ao início da exposição, tendo esta pendente o valor $\partial C_n / \partial t^{1/2} = 3,1416 \cdot (D/L^2\pi)^{1/2}$. Logo, o *Coeficiente de Difusão de Cloreto* na tinta é dado pela expressão:

$$D = \partial C_n / \partial t^{1/2} \cdot L \cdot \sqrt{\pi} / (3,1416) \approx \partial C_n / \partial t^{1/2} \cdot L \cdot 0,5642 \quad [10]$$

[0056] Observa-se que se a concentração normalizada C_n for graficada versus a raiz do tempo normalizada pela espessura, isto é, $t^{1/2}/L$, as medidas se tornam independentes da espessura da tinta e diversas tintas de diferentes experimentos podem ser diretamente comparadas. Ou seja, graficando-se $C_n \cdot L$ versus \sqrt{t} , sendo a inclinação $3,1416\sqrt{D}/\pi$ independente da espessura da tinta, é possível assim a comparação entre diversos íons ou diversas espessuras L em um mesmo gráfico.

[0057] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

Reivindicações

1. Método eletroquímico para determinação direta da concentração de cloretos **caracterizado por** basear-se na diferença de potencial galvânico entre uma placa de prata revestida com um filme de tinta e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata em uma solução de sais de cloreto.

2. Método eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela solução de sal de cloreto ser cloreto de sódio.

3. Método eletroquímico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pela concentração da solução de sal de cloreto variar de 10^{-5} M até a saturação da solução.

4. Método eletroquímico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender as etapas de

- (a) preparação da placa de prata; e
- (b) ensaio de permeação de cloreto.

5. Método eletroquímico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 4, **caracterizado** pela placa de prata ser plana e de alta pureza.

6. Método eletroquímico, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pela etapa de preparação da placa de prata compreender as etapas de

- (a) Limpeza;
- (b) Secagem em estufa;
- (c) Pintura de forma homogênea; e
- (d) Determinação da espessura da camada pintada.

7. Método eletroquímico, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo ensaio de permeação de cloreto compreender as etapas de

- (a) Inserção da placa de prata recoberta com a tinta a ser testada em uma célula eletroquímica;
- (b) Contato elétrico da placa de prata recoberta através de uma

base de inox ligada ao polo positivo de um voltímetro;

(c) Depósito de solução de eletrólito em um tubo de vidro;

(d) Inserção do eletrodo de referência na solução de eletrólito; e

(e) Ligação do eletrodo de referência ao polo negativo do voltímetro.

8. Uso do método eletroquímico, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado por** ser na determinação do coeficiente efetivo de difusão de cloreto em uma tinta, na determinação do teor inicial de cloretos em uma tinta e na determinação da solubilidade de cloretos na tinta exposta à concentração de cloretos da solução de medida.

9. Uso, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado por** ser na avaliação de tintas e de seus componentes quanto à capacidade de proteger o metal contra a penetração de cloretos e a corrosão.

FIGURAS

Figura 1

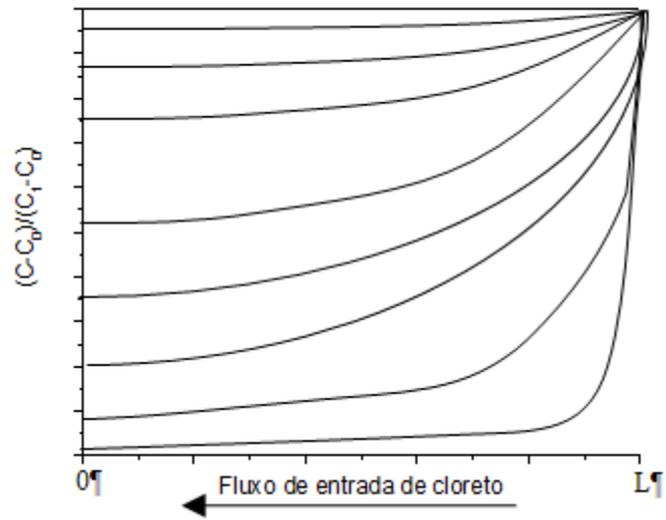


Figura 2

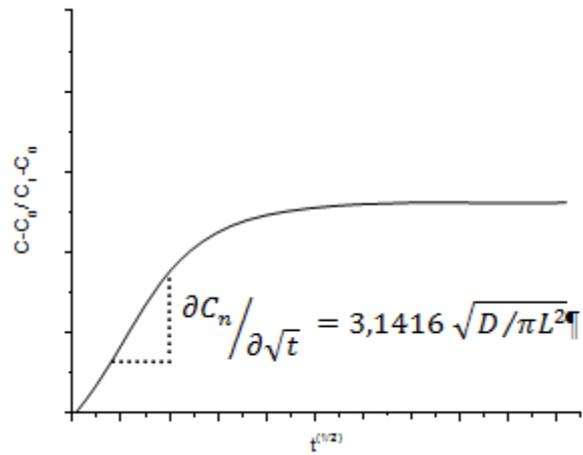


Figura 3

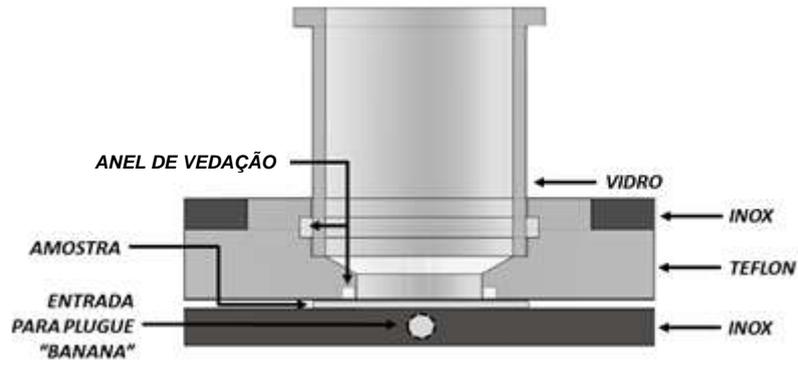


Figura 4

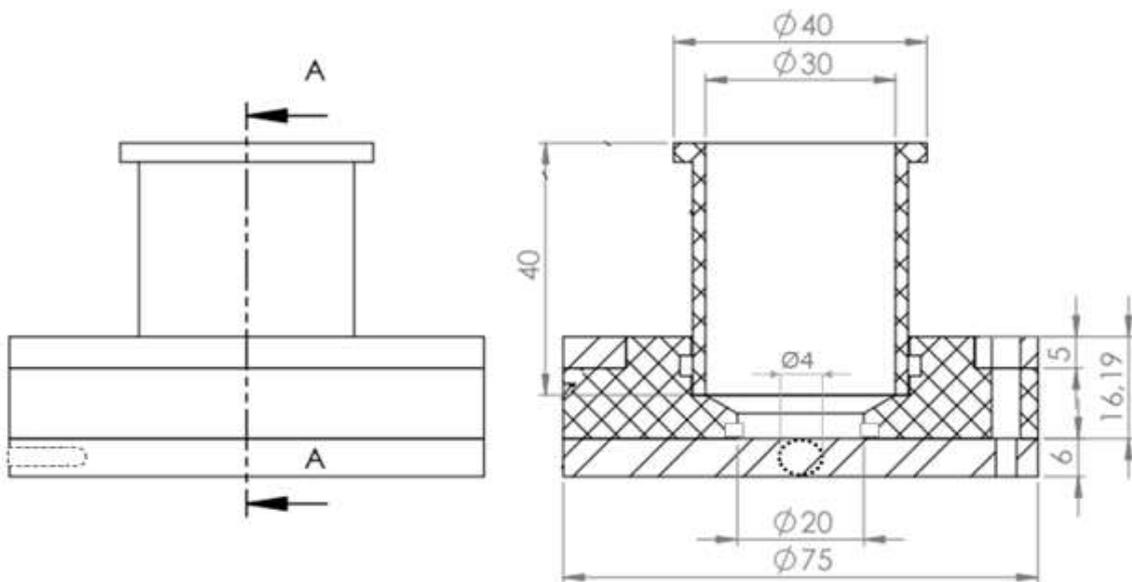
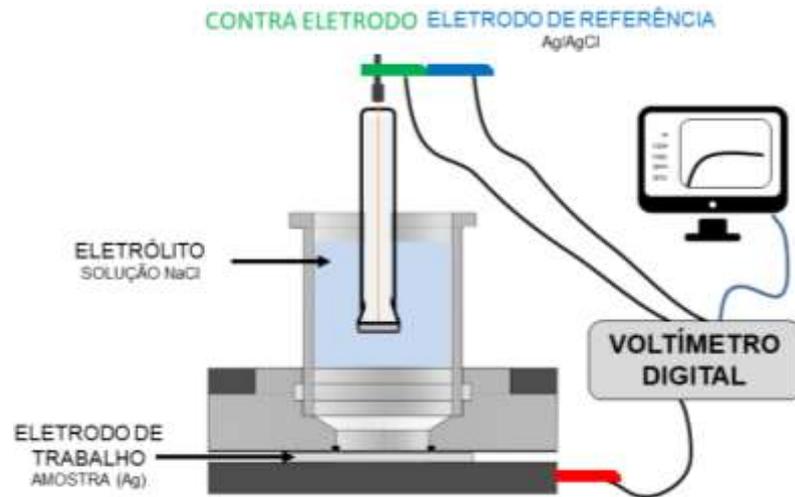


Figura 5



Resumo**MÉTODO ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DA
CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS E USO DO MESMO**

A presente invenção descreve uma metodologia eletroquímica para a determinação direta da concentração (teor) de cloretos em uma tinta aplicada como filme (pintura), podendo ser utilizada para cálculo do teor inicial de cloretos, sua solubilidade, a capacidade de sua retenção por pigmentos e seu coeficiente efetivo de difusão. A invenção baseia-se na diferença de potencial galvânico entre uma placa de prata (Ag) revestida com um filme uniforme de tinta e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em uma solução de um sal de cloreto. A presente invenção se situa nos campos da química, eletroquímica, engenharia química e ciência dos materiais.