

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

FRANCISCO IVANILDO ABREU FERNANDES

ESTUDO DE TINTAS EPÓXIS À BASE D'ÁGUA UTILIZANDO
PIGMENTOS ANTICORROSIVOS ATÓXICOS

FORTALEZA
2008

FRANCISCO IVANILDO ABREU FERNANDES

**ESTUDO DE TINTAS EPÓXIS À BASE D'ÁGUA UTILIZANDO
PIGMENTOS ANTICORROSIVOS ATÓXICOS**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. **PEDRO DE LIMA NETO**

FORTALEZA
2008

F399e Fernandes, Francisco Ivanildo Abreu
Estudo de tintas epóxis à base d'água utilizando pigmentos anticorrosivos atóxicos [manuscrito] / Francisco Ivanildo Abreu Fernandes
74 f. : il. color. ; enc.

Orientador: Dr. Pedro de Lima Neto
Área de concentração: Processos de transformação e degradação de materiais
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008

1. Corrosão 2. Pintura industrial 3. Revestimento orgânico I. De Lima Neto, Pedro (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais III. Título

CDD 620.11

FRANCISCO IVANILDO ABREU FERNANDES

**ESTUDO DE TINTAS EPÓXIS À BASE D'ÁGUA UTILIZANDO
PIGMENTOS ANTICORROSIVOS ATÓXICOS**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Aprovada em 18/ 03/ 2008

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. **PEDRO DE LIMA NETO** (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. **RICARDO EMÍLIO FERREIRA QUEVEDO NOGUEIRA**
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. **JOSÉ CARLOS DE ARAÚJO CARDOSO FILHO**
Universidade Federal do Pará - UFPA

A Deus.

Aos meus pais Francisco e Ivonilde, meus irmãos Francinilde e Sílvio, meu sobrinho Pedro, minha esposa Rejane e ao nosso amado filho Francisco.

AGRADECIMENTOS

Especial – Ao Professor Dr. **Pedro** de Lima Neto, pela orientação, confiança e incentivo durante toda realização do trabalho.

Ao Coordenador Dr. **Lindberg** Lima Gonçalves e aos Professores Dr. **Hamilton** Ferreira Gomes de Abreu, Dr. **Ricardo** Emílio Ferreira Quevedo Nogueira, Dra. **Verônica** Vieira Costa e Dr. Vicente **Walmick** Almeida Vieira, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, pela dedicação, competência e incentivo que tornaram agradável meu retorno à sala de aula.

Aos Professores Antônio **Eurico** Belo Torres e Francisco **Belmino** Romero pela confiança depositada indicando-me para o curso após o longo tempo de ausência da área acadêmica.

Ao Dr. **Walney** Silva Araújo e ao Dr. **Lúcio** Wanderley Vasconcelos pela ajuda e orientação concedidas.

Aos colegas de turma do curso de mestrado **Francisco, Gilberto, Márcio, Sitônio** e **Thiago** e aos companheiros do Laboratório de Eletroquímica **Alexsander, Amanda, Célia, Gérson, Gustavo, Josenir, Leandro, Nathalie, Othon, Rafael, Regilany, Roger, Sanderli e Wirley** pela acolhida, convivência e alegria de ser integrante de ambos os grupos o que muito contribuiu para a realização do curso.

À Dra. **Adriana** de Oliveira Sousa Leite, por oportunizar sempre com a maior boa vontade o uso da câmara de névoa salina da empresa Ferragens e Aparelhos Elétricos S.A. (FAE).

Ao Sr. **Lucivaldo** Sousa Pereira, pela cordialidade e presteza com que sempre atende os alunos nos assuntos relativos à secretaria do Programa.

Ao primo **Venâncio** Raimundo de Sousa Neto e ao amigo Francisco **Charles** Teixeira de Vasconcelos pela ajuda, conselhos e incentivos.

“Tudo tem seu tempo determinado, e há tempo
para todo o propósito debaixo do céu.”

Eclesiaste 3.1

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

ESTUDO DE TINTAS EPÓXIS À BASE D'ÁGUA UTILIZANDO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS ATÓXICOS

FRANCISCO IVANILDO ABREU FERNANDES

Março/2008

Orientador: **Dr. PEDRO DE LIMA NETO**

Foi verificado o desempenho anticorrosivo de tintas epóxis à base d'água, especialmente formuladas para este trabalho, pigmentadas com cromato de zinco (CZ), fosfato de zinco (FZ), fósforo molibdato de zinco e cálcio (M) e sílica trocadora de cálcio (CS). O processo foi conduzido pela exposição das amostras à atmosfera natural marinha, em cabine de névoa salina e em imersão total em solução 10^{-2} mol.dm⁻³ de NaCl. Todos os ensaios, quanto à corrosão, foram monitorados por espectroscopia de impedância eletroquímica e potencial de circuito aberto. Teste de aderência, verificação de empolamento e inspeção visual das superfícies serviram como exames complementares. Os resultados sugerem que as tintas apresentaram um bom desempenho em atmosfera marinha e teste de névoa salina. Contudo, sua performance não foi boa em ensaios de imersão total.

Palavras-chave: corrosão, pintura industrial, revestimento orgânico

Abstract

The anticorrosive performance of water-borne epoxy coating pigmented with zinc chromate (CZ), zinc phosphate (FZ), zinc calcium phosphomolybdate (M) and calcium exchanged silica (CS) pigments was investigated. The investigation was carried out by exposure of the samples in natural marine atmosphere, in a salt spray cabinet and in total immersion in 10^{-2} mol.dm⁻³ NaCl solution. All the corrosion tests were monitored by electrochemical impedance spectroscopy and open circuit measurements. Adhesion, blistering and visual inspection of the surfaces were used as complementary tests. The results suggested that studied coatings presented a good performance in marine atmosphere and salt spray test. However, its performance was not good in total immersion test.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estruturas moleculares dos grupos epoxídicos mais simples.	7
Figura 2	Estrutura molecular do grupo glicídila.	7
Figura 3	(a) Componentes usados na preparação da resina epoxídica. (b) Resina epoxídica não curada.	8
Figura 4	Estrutura molecular de poliamida mono substituída.	9
Figura 5	Esquema da teoria da troca iônica controlada de cálcio.	15
Figura 6	Velocidade de corrosão versus tempo para aço carbono em tinta alquídica com cromato de zinco e com Ca/sílica.	16
Figura 7	Dispositivo experimental para monitoramento do potencial de corrosão.	19
Figura 8	Curva clássica do comportamento do potencial versus o tempo para metais revestidos com tintas anticorrosivas.	19
Figura 9	Resposta senoidal de corrente em um sistema linear com deslocamento de fase.	21
Figura 10	Célula eletroquímica típica de três eletrodos (1) auxiliar, (2) referência e (3) trabalho, com seu diagrama de circuito equivalente, onde R_{tc} é a resistência de transporte de carga, R_s a resistência da solução e C_d a capacitância da dupla camada.	22
Figura 11	Gráfico de Nyquist.	23
Figura 12	Alterações esperadas do perfil do gráfico de Nyquist com o tempo para metal revestido com tinta.	24
Figura 13	Padrão fotográfico classificado como tamanho da bolha número 2 e frequência MD (médium dense) de acordo com a Norma ASTM D 714 (fora de escala).	26
Figura 14	Fotografia parcial de um painel pintado neste trabalho, após sofrer ensaio de aderência, cujo resultado, de acordo com a norma NBR 11003, pode ser classificado como Gr_1	27
Figura 15	Corpos de prova pintados nas bordas com tinta à base de esmalte acrílico poliuretano (Centauro 100 – Polidura).	32
Figura 16	Risco provocado na área de imersão dos corpos de prova sujeitos ao ensaio de (a) imersão e (b) névoa salina e campo.	33
Figura 17	Dispositivo para o teste de imersão.	34
Figura 18	Fotografia da estação marinha localizada na enseada do Mucuripe na cidade de Fortaleza – CE e do cabide de exposição das amostras.	35
Figura 19	Contato elétrico dos corpos de prova e risco intencional.	37
Figura 20	Fotografia do eletrodo de calomelano saturado utilizado no monitoramento do potencial de corrosão.	38
Figura 21	Fotografia e dados de catálogo do voltímetro utilizado.	38
Figura 22	Fotografias da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nas leituras de impedância eletroquímica.	39
Figura 23	Fotografia do sistema eletroquímico de medição por EIE.	39
Figura 24	Circuito equivalente definido no <i>software</i> FRA para obtenção dos dados de resistência da solução (R_s), resistência dos poros (R_p), Elemento de fase constante (CPE) e desvio da idealidade (n).	40
Figura 25	Medidas dos potenciais iniciais de corrosão no primeiro minuto de imersão e suas médias por pigmento.	42

Figura 26	Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com cromato de zinco.	43
Figura 27	Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com fosfato de zinco.	43
Figura 28	Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com fosfato molibdato de zinco e cálcio.	44
Figura 29	Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio. ...	44
Figura 30	Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com fosfato de zinco e sílica trocadora de cálcio.	45
Figura 31	Monitoramento do E_{corr} – comparação entre os diversos pigmentos.	45
Figura 32	Fotografia da amostra CZ19 pintada com tinta pigmentada com cromato de zinco após 40 dias de imersão.	47
Figura 33	Fotografia da amostra FZ26 pintada com tinta pigmentada com fosfato de zinco após 40 dias de imersão.	47
Figura 34	Fotografia da amostra M20 pintada com tinta pigmentada com fosfato molibdato de zinco e cálcio.	48
Figura 35	Fotografia da amostra CS25 pintada com tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio após 40 dias de imersão.	48
Figura 36	Fotografia da amostra FC19 pintada com tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio e fosfato de zinco após 40 dias de imersão.	49
Figura 37	Fotografia das áreas onde a película de tinta foi removida nos locais de empolamento (tinta pigmentada com fosfato molibdato de zinco e cálcio). ...	49
Figura 38	Corrosão sob o risco, tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio.	51
Figura 39	Fotografias das áreas no entorno do risco dos corpos de prova após exposição de 950h em câmara de névoa salina.	52
Figura 40	Fotografia da área no entorno do risco da amostra CZ6 após exposição de 1550 h em câmara de névoa salina.	53
Figura 41	Fotografia da área no entorno do risco da amostra FZ2 após exposição de 1550h em câmara de névoa salina. Pequenos pontos de corrosão na região do risco podem ser atribuídos ao corte do empolamento.	54
Figura 42	Fotografia da área no entorno do risco da amostra M12 após exposição de 1550h em câmara de névoa salina.	54
Figura 43	Fotografia da área no entorno do risco da amostra CS8 após exposição de 1550h em câmara de névoa salina.	54
Figura 44	Fotografia da área no entorno do risco da amostra FC7 após exposição de 1550h em câmara de névoa salina.	55
Figura 45	Diagrama de Nyquist correspondente às amostras M12 e CZ6 nos ciclos iniciais e de 950 h submetidas a ensaios em névoa salina.	57
Figura 46	Diagrama de Nyquist correspondente às amostras FZ2 e CS8 nos ciclos iniciais e de 950 h submetidas a ensaios em névoa salina.	57
Figura 47	Diagrama de Nyquist correspondente à amostra FC7 nos ciclos inicial e de 950 h submetidas a ensaios em névoa salina.	58
Figura 48	Comportamento das medidas de R_p das amostras expostas em câmara de névoa salina, nos ciclos de zero, 350 h, 650 h e 950 h.	58
Figura 49	Comportamento das medidas de CPE das amostras expostas em câmara de névoa salina, nos ciclos de zero, 350 h, 650 h e 950 h.	59
Figura 50	Fotografia da amostra CZ9, (a) após 7 meses de exposição, onde se evidencia o surgimento de pontos localizados de corrosão, (b) evolução deste fato até os dezoito meses e (c) distribuição dos pontos de corrosão em outra áreas do corpo de prova.	60

Figura 51	Fotografia das amostras FZ14, M11, CS12 e FC9 com 18 meses de exposição em campo marinho, após remoção da tinta por decapagem química.	61
Figura 52	Fotografia das amostras CZ8 com 18 meses de exposição em campo marinho, após remoção da tinta por decapagem química.	62
Figura 53	(a) Amostra CZ9 logo após o corte para realização do ensaio de aderência, com 18 meses de exposição em campo marinho, mesmo sem a colocação da fita, já apresentando destacamento da tinta . (b) Tentativa de preparação do filme de CZ pra realização do ensaio de permeabilização com água.	63
Figura 54	Fotografia dos corpos de prova especificados depois do ensaio de aderência após 18 meses de exposição em campo marinho.	64
Figura 55	Diagramas de Nyquist relativos as amostras CZ9, M3, FC4 e CS11 nos ciclos iniciais e de 13 meses submetidas a ensaios em campo marinho.	65
Figura 56	Diagramas de Nyquist relativos a amostra FZ6 nos ciclos iniciais e de 13 meses submetidas a ensaios em campo marinho.	66
Figura 57	Comportamento das medidas de R_p das amostras expostas em atmosfera de campo marinho, nos ciclos de zero, 7meses e 13 meses.	66
Figura 58	Comportamento das medidas de CPE das amostras expostas em atmosfera de campo marinho, nos ciclos de zero, 7meses e 13 meses.	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Classificação e propriedades de algumas resinas.	6
Quadro 2	Pigmentos empregados e representação das tintas epóxi à base d'água utilizadas no trabalho.	30
Quadro 3	Constituintes das tintas.	31
Quadro 4	Parâmetros gerais das tintas formuladas.	31
Quadro 5	Resultado do ensaio de aderência após 18 meses de exposição em campo atmosférico marinho.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Espessura média dos filmes das amostras utilizadas no monitoramento do potencial de corrosão e a R_p inicial medida por EIE.	41
Tabela 2	Resultados da inspeção de empolamento (dimensão e densidade das bolhas, com o tempo em dias), dos corpos de prova submersos em solução de NaCl 10^{-2} mol.dm ⁻³	50
Tabela 3	Espessura média dos filmes das amostras utilizadas no ensaio de névoa salina e a R_p inicial medida por EIE.	51
Tabela 4	Resultados da inspeção de empolamento (dimensão e densidade das bolhas, com o tempo em horas de ensaio acelerado), dos corpos de prova submetidos ao ensaio de névoa salina.	55
Tabela 5	Espessura média dos filmes das amostras utilizadas no ensaio de campo atmosférico marinho e a R_p inicial medida por EIE.	60
Tabela 6	Resultados da inspeção de empolamento (dimensão e densidade das bolhas, com o tempo em meses) dos corpos de prova submetidos ao ensaio de campo atmosférico marinho.	62

SUMÁRIO

I	INTRODUÇÃO	1
II	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1	Constituintes das tintas	5
II.1.1	Veículo	5
II.1.1.1	Resina epoxídica	7
II.1.2	Pigmentos anticorrosivos	9
II.1.2.1	Cromato de zinco	10
II.1.2.2	Fosfato de zinco	11
II.1.2.3	Fosfato molibdato de zinco e cálcio	13
II.1.2.4	Sílica trocadora de cálcio (Ca/sílica)	14
II.2	Tinta epoxídica à base d'água	16
II.3	Técnicas de caracterização e avaliação de desempenho anticorrosivo	17
II.3.1	Monitoramento do potencial de corrosão	18
II.3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	20
II.3.3	Inspeção visual	25
II.3.4	Inspeção de empolamento	25
II.3.5	Ensaio de aderência	26
II.3.6	Ensaio acelerado	28
II.3.7	Ensaio de campo	28
III	MATERIAIS E MÉTODOS	30
III.1	Formulação das tintas	30
III.2	Confecção dos corpos de prova	31
III.3	Ensaio de imersão	34
III.3.1	Inspeções/ensaios paralelos ao ensaio de imersão	34
III.4	Ensaio de névoa salina	34
III.4.1	Inspeções/ensaios paralelos ao ensaio de névoa salina	35
III.5	Ensaio de campo	35
III.5.1	Inspeções/ensaios paralelos ao ensaio de campo	35
III.6	Inspeção quanto ao empolamento	36
III.7	Ensaio de aderência	36
III.8	Monitoramento do potencial de corrosão	37
III.9	Espectroscopia de impedância eletroquímica	38
IV	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
IV.1	Ensaio de imersão	41
IV.1.1	Monitoramento do potencial de corrosão	42
IV.1.2	Aspecto visual das amostras após o ensaio de imersão	47
IV.1.3	Inspeção de empolamento paralela ao ensaio de imersão.	50
IV.1.4	Corrosão sob o risco (ensaio de imersão).	51
IV.2	Ensaio de névoa salina	51
IV.2.1	Inspeção visual paralela ao ensaio de névoa salina	52
IV.2.2	Inspeção de empolamento paralela ao ensaio de névoa salina	55
IV.2.3	EIE paralela ao ensaio de névoa salina	56
IV.3	Ensaio de campo marinho	59
IV.3.1	Inspeção visual paralela ao ensaio de campo marinho	50
IV.3.2	Inspeção de empolamento paralela ao ensaio de campo atmosférico marinho ...	62
IV.3.3	Ensaio de aderência	63

IV.3.4	EIE paralela ao ensaio de campo marinho	64
V	CONCLUSÃO	68
VI	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

CAPÍTULO I

“A nossa sobrevivência depende do conhecimento e da ação inteligente para preservar e melhorar a qualidade ambiental por meio de uma tecnologia harmoniosa e não prejudicial.”

Eugene P. Odum

INTRODUÇÃO

Como nos ensinado pelo Professor Vicente Gentil, corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (1). Esta deterioração é indesejável na grande maioria das vezes e é o fator limitante mais evidenciado da vida útil dos materiais metálicos (2).

Entre as tecnologias mais aplicadas, como meio de proteção anticorrosiva, são encontrados os revestimentos orgânicos, popularmente conhecidos como tintas. A melhoria, ao longo dos anos, no desempenho das tintas com as inovações tecnológicas, infelizmente, resultou no uso de produtos agressivos aos trabalhadores e ao meio ambiente, os quais se enquadram como substâncias não conformes às novas legislações ambientais. Entre estas restrições citam-se os compostos orgânicos voláteis (COVs) e o cromato de zinco.

No caso dos COVs, produtos que fazem parte das tintas tradicionais como solventes, podem ser citados o benzeno, o tolueno, o n-butanol, o metilisobutilcetona e os xilenos. Esses compostos quando emitidos na atmosfera acarretam a degradação do ozônio estratosférico e a formação de ozônio troposférico, do efeito estufa e, na presença de óxidos de nitrogênio e radiação solar, atuam na formação de oxidantes fotoquímicos ao nível do solo (3). Além disso, são substâncias comumente encontradas no ar durante a diluição, a aplicação e a secagem de tintas. A atividade de pintura expõe assim os trabalhadores a uma má

qualidade do ar interior no local onde se aplica a tinta, representando um risco à saúde humana, principalmente, quando medidas de proteção individual e/ou coletiva não são devidamente aplicadas de acordo com a necessidade imposta pelo serviço a ser executado. Sua utilização tem sofrido restrições incisivas, uma vez que tais substâncias químicas atuam predominantemente sobre o sistema nervoso central como depressoras que, dependendo da concentração e do tempo de exposição, podem causar sonolência, tontura, fadiga, narcose e até morte (4).

Há poucas evidências que o cromo metálico ou na condição de trivalente causem problemas ambientais. Ao contrário o Cr^{3+} é reconhecido atualmente como um elemento essencial no metabolismo. Já na forma de Cr^{6+} , como no caso do cromato de zinco ($ZnCrO_4$), pode causar no ser humano mal-estar estomacal, úlceras, convulsões, e danos aos rins e fígado e na ocorrência de exposição crônica, na forma de poeira, o Cr^{6+} atua como uma substância carcinogênica, causadora de câncer no pulmão. No entanto, a questão da contaminação por Cr^{6+} não é um problema que se restringe aos limites industriais ou aos que trabalham diretamente com os compostos, mas, também, um problema ambiental, vez que esse constituinte da tinta pode ser liberado na atmosfera, solo e água durante a manufatura, lavagem ou eliminação do produto. Suas partículas assentam em menos de 10 dias, dependendo das suas dimensões, da chuva e do vento, e ligam-se fortemente às partículas do solo. Pequenas quantidades podem ser levadas até os corpos d'água. O Cr^{6+} na água adere-se a partículas em suspensão que sedimentam, com dissolução muito pequena. Por estas características, o Cr^{6+} integra a listagem dos poluentes mais críticos, de diversas instituições reguladoras (5).

Esse cenário, a natureza tóxica de alguns COVs e dos mais tradicionais pigmentos, serviu de força motriz para as mudanças na formulação das tintas e este setor vem desenvolvendo alternativas para substituir ou mitigar esses dois fatores, com resultados satisfatórios em diversas condições, a saber: no tocante à redução do impacto causado pelos COVs, algumas das possibilidades são as tintas em pó, os sistemas de altos sólidos, sistemas de cura por ultra-violeta e sistemas à base d'água. Este último, objeto deste estudo, vem ganhando importância na proteção de substratos metálicos contra a corrosão atmosférica e quanto à substituição do cromato de zinco por pigmentos anticorrosivos atóxicos, já existem algumas alternativas com resultados satisfatórios, como o fosfato de zinco, o fosfato molibdato de zinco e cálcio e a sílica trocadora de cálcio, assunto aqui tratado.

O contexto acima apresentado motivou a realização deste trabalho, onde se busca desenvolver e estudar tintas epóxis, ditas de alto desempenho, à base d'água, pigmentadas

com fosfato de zinco, fosfato molibdato de zinco e cálcio e sílica trocadora de cálcio a serem comparadas com tinta pigmentada com cromato de zinco. Os pigmentos sílica trocadora de cálcio e fosfato de zinco serão utilizados sozinhos e combinados para avaliar se há algum efeito sinérgico. Ao conduzir o estudo nessa direção, objetiva-se alcançar o desenvolvimento dessas tintas e comparar o desempenho das tintas formuladas, para otimização da formulação e das condições de uso, por meio de ensaios de campo, acelerados e eletroquímicos.

O assunto está compreendido nas linhas de concentração do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, ministrado pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará (UFC). Está também de acordo com a linha de pesquisa do Grupo de Eletroquímica e Corrosão desta Universidade, que busca desenvolver tintas alternativas com utilização de pigmentos atóxicos e matérias primas ditas ecologicamente corretas.

Esta dissertação estrutura-se em seis capítulos, assim intitulados: o Capítulo I – Introdução, apresenta um breve relato da abordagem, motivação e objetivo do trabalho; no Capítulo II – Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica, é feita uma revisão dos aspectos gerais sobre o assunto e base introdutória para os demais capítulos; o Capítulo III – Materiais e Métodos, consiste na descrição dos materiais e das metodologias adotadas nos experimentos; o Capítulo IV – Resultados e Discussão, expõe e discute os resultados obtidos; no Capítulo V – Conclusão, mostra as conclusões obtidas e os objetivos alcançados; e no Capítulo VI – Referências Bibliográficas, listam-se os documentos técnicos que serviram de fundamento para o estudo.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pode-se definir tinta como uma composição química líquida, sólida ou pastosa que após a sua aplicação, secagem e/ou cura converte-se num filme sólido conferindo ao substrato opacidade, cor, propriedades anticorrosivas e outras (6).

Há muitos anos as tintas vêm sendo usadas como meio de proteção anticorrosivo, e apresentam resultados bastante satisfatórios. O grande avanço desta tecnologia ocorreu na primeira metade do século passado, com desenvolvimento de novos polímeros, que substituíram as resinas naturais até então utilizadas (1). O emprego dessas novas resinas sintéticas, com suas características próprias, combinadas com outros componentes da tinta, como os pigmentos anticorrosivos, produziram uma grande diversidade na destinação desses produtos, proporcionando uma especificidade tal que, hoje, com raras exceções, cada necessidade de proteção apresentada é atendida, satisfatoriamente, dentro de um intervalo de tempo determinado, por um esquema de pintura adequado.

O desempenho da tinta como agente protetor da corrosão envolve fatores como substrato metálico, tratamento da superfície, esquema de pintura, método de aplicação, procedimento de cura e características ambientais, sendo então necessário obter um conhecimento detalhado de como esses elementos contribuem para o resultado final (7). De modo geral, pode ser dito que um revestimento orgânico protege o substrato contra a corrosão de duas maneiras não necessariamente excludentes: como uma barreira para as espécies reativas como água, oxigênio, cloretos ou outros íons; e agindo como um reservatório de

inibidores ativos contra a corrosão e/ou como um depósito para as espécies corrosivas (7).

II.1 Constituintes das tintas

Os constituintes das tintas, conhecidos na indústria da pintura como matérias-primas, podem ser divididos em quatro grupos fundamentais (8):

- o veículo (resina), componente que forma a película aderente ao substrato e contém em seu interior todos os demais componentes da tinta, deve formar uma película contínua e impermeável que cumpra com as funções de evitar o contato entre o substrato e os agentes corrosivos do meio ambiente;
- os pigmentos, partículas sólidas, finamente divididas, insolúveis no veículo fixo, que conferem à tinta suas características de cor, de opacidade e de melhoria das propriedades físicas da película;
- os solventes, componentes que contribuem e facilitam a fabricação e a aplicação das tintas, mas que não fazem parte da película seca de tinta. O solvente evapora do filme, primeiro durante a aplicação e depois durante a secagem; e
- os aditivos, diversos compostos empregados em pequenas proporções, que conferem à tinta propriedades especiais, entre as quais a melhoria da secagem, a não sedimentação e a não formação de pele.

II.1.1 Veículo

É o responsável direto pela continuidade e formação da película de tinta, e dele decorrem as propriedades físico-químicas do filme, como coesão e adesão. Por ser o constituinte que caracteriza a tinta, geralmente o nome da tinta associa-se ao nome da resina presente em sua composição (1). Existe atualmente no mercado um grande número de resinas, naturais e sintéticas, que podem ser selecionadas em função das condições de exposição e de trabalho a que se destinam (6).

As resinas podem ser classificadas segundo diversos critérios, entre eles, como veículos não convertíveis, quando a película se forma simplesmente pela evaporação do solvente, i.e., não sofrem, durante ou após a aplicação, nenhuma modificação estrutural; e como veículos convertíveis, quando na formação de uma película, a evaporação do sistema solvente é coincidente ou prévia a um mecanismo de polimerização da resina, observando-se assim transformações físico-químicas, na estrutura da resina como oxidação, entre outras.

Outro critério é quanto ao desempenho da resina nos diversos meios, podendo ser classificadas como convencionais, seminobres e nobres (1). O Quadro 1 apresenta além dessas classificações para algumas resinas, suas aplicações, vantagens e limitações.

Alquídica – Convencional (convertível)	
Aplicação	– Superfícies expostas a ambiente corrosivo de baixa agressividade. – equipamentos industriais e agrícolas; – estruturas metálicas (vigas, portões, grades, etc.); e – superestrutura e costados de navios.
Vantagens	– Fácil aplicação; – Monocomponente; e – Baixo custo.
Limitações	– Baixa resistência química e mecânica; e – Enrugamento a temperaturas mais elevadas.
Acrílica – Seminobre (não convertível)	
Aplicação	– Superfícies expostas a ambiente corrosivo moderado. – equipamentos industriais; – instalações metálicas interiores (praças de máquinas); e – superestrutura, costados e <i>boottops</i> de navios.
Vantagens	– Secagem rápida; – Monocomponente; e – Retenção de cor e brilho.
Limitações	– Baixa resistência a solventes, óleos e graxas; e – Amolecimento com elevação da temperatura.
Epóxi – Nobre (convertível)	
Aplicação	– Superfícies expostas a ambiente corrosivo agressivo. – equipamentos industriais; – tanques de produtos químicos diversos; e – cascos, porões, conveses, tanques de carga de navios.
Vantagens	– Alta resistência química e mecânica; – Boa aderência e flexibilidade; – Excelente impermeabilidade; e – Elevada proteção anticorrosiva.
Limitação	– Perda de brilho quando exposta ao sol, embora sem redução de sua performance anticorrosiva.
Poliuretana – Nobre (convertível)	
Aplicação	– Superfícies expostas a ambiente úmido, salino, ácido e a solvente: – equipamentos industriais; e – superestruturas, conveses, praças de máquina, etc, de navios.
Vantagens	– Alta resistência química (solventes, atmosfera ácida e respingo de ácidos) e mecânica; – Boa aderência e flexibilidade; e – Excelente retenção de cor e brilho.
Desvantagens	– Baixa resistência a ambientes alcalinos.

Quadro 1 – Classificação e propriedades de algumas resinas.

II.1.1.1 Resina epoxídica

Produzidas pela primeira vez em 1947, as resinas epoxídicas tiveram praticamente aceitação imediata na indústria dos revestimentos de superfície (8), isto devido as suas características de compor filmes, os quais aplicados e curados adequadamente, apresentam produtos finais com excelentes propriedades físicas (aderência, flexibilidade, resistência à abrasão, tenacidade) e químicas (resistência à maioria dos solventes e ao ataque químico).

A palavra epóxi de origem grega "*epi*" (sobre ou entre) e inglesa "*oxi*" (oxigênio), coincide, literalmente, com a forma do grupo químico epóxi ou oxirano, onde um átomo de oxigênio situa-se entre dois átomos de carbono. Na Figura 1 pode observar-se os grupos epoxídicos mais simples (9).

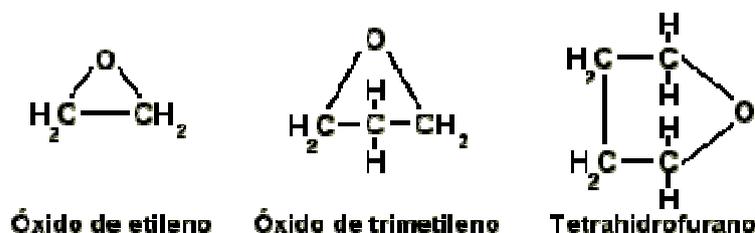


Figura 1 – Estruturas moleculares dos grupos epoxídicos mais simples.

As resinas epoxídicas são polímeros obtidos por reações de policondensação dos óxidos orgânicos com compostos polioxidrilos, como álcoois polivalentes e principalmente com di ou polifenóis, e são caracterizadas, principalmente, pela presença de grupos glicídila (Figura 2) que na sua estrutura conferem-lhe uma grande reatividade com grupos amínicos presentes nas poliaminas e poliamidas.

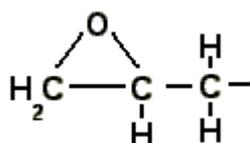


Figura 2 – Estrutura molecular do grupo glicídila.

A reação ocorre em presença de hidróxido de sódio em solução aquosa. A resina epoxídica (Figura 3 (a)) fabricada a partir do bisfenol A – 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, e da epícloridrina – 1-cloro-1,3-epóxi-propano, é a resina mais utilizada nos revestimentos de superfícies, conhecida como diglicidil éter de bisfenol A – DGEBA (Figura 3 (b)).

As resinas epoxídicas podem ser caracterizadas por diversos critérios, tais como:

estado físico, apresentam-se como líquidas, quando o n (Figura 3(b)) do diglicidil éter bisfenol A está entre 0 e 2 e sólidas para maiores valores de n; peso equivalente, quantidade em gramas da resina necessária para esterificar um equivalente grama de um monoácido; e equivalente epoxídico, é o peso da resina expresso em gramas, que contém um equivalente grama do grupo epoxídico.

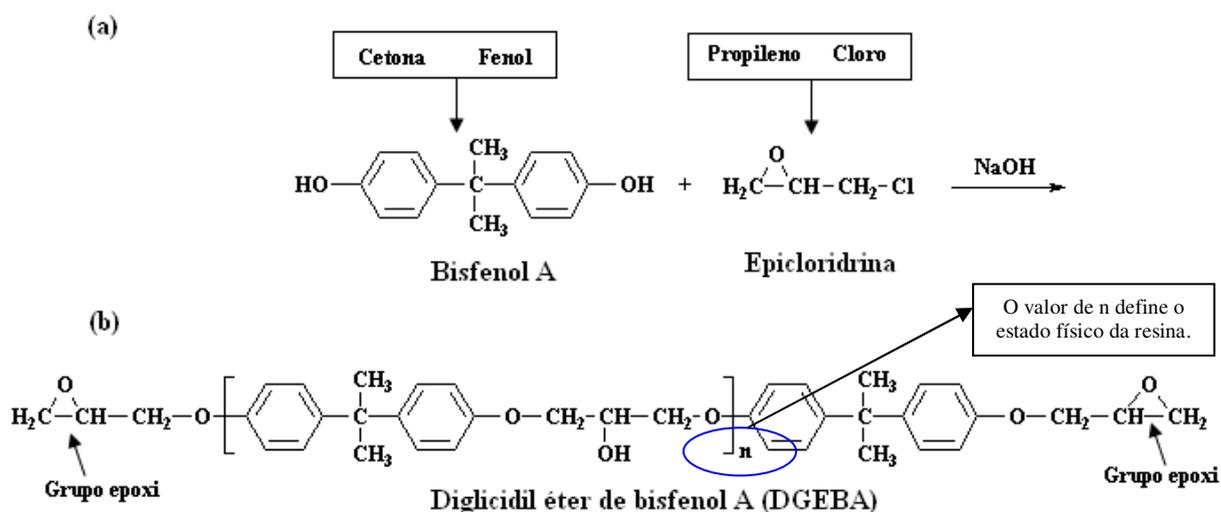


Figura 3 – (a) Componentes usados na preparação da resina epoxídica. (b) Resina epoxídica não curada.

As resinas epoxídicas têm pouca utilidade prática como revestimento de superfície quando utilizadas sozinhas, uma vez que não se polimerizam por si mesmas. São preponderantemente do tipo bi-componente, isto é, o polímero se forma devido à reação entre a resina epoxídica e um agente de cura adequado. Os grupos epoxídicos (Figura 3 (b)) em cada extremo são altamente reativos com átomos de hidrogênio (8) entre os quais os das amidas, das aminas, dos ácidos e dos álcoois. Estes agentes causam polimerização por formação de ligações cruzadas com as moléculas epoxídicas dando origem a um filme sólido à temperatura ambiente. Depois de misturados à resina, a nova composição tem um período de tempo limitado para sua utilização, denominado *pot-life*, que é o tempo em que se pode empregar a composição resina/agente de cura após a mistura (8).

Entre esses agentes de curas temos as poliamidas (Figura 4) que contêm grupos aminos primários e secundários (amidas mono e dissustituídas) passíveis de polimerização com as resinas epoxídicas. A reatividade das resinas poliamidas está relacionada com o índice de amina, que se expressa como o número de miligramas de KOH que se necessita para reagir como os hidrogênios da amina de um grama da resina (8 e 10). Quando misturados com a

resina epoxídica, estes compostos formam uma película lisa, brilhante, com boas propriedades de adesão, dureza, tenacidade e flexibilidade; um maior *pot-life* e velocidade de cura mais lenta que as resinas curadas com poliaminas. São ressaltados também duas propriedades importantes destes agentes de cura, quando comparadas com os outros, como baixa toxicidade e boa resistência a água (8).

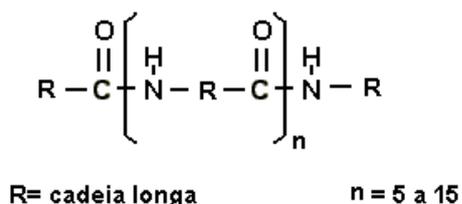


Figura 4 – Estrutura molecular de poliamida mono substituída.

As tintas fabricadas com resina epoxídica são definidas hoje como produto de alto desempenho anticorrosivo e devido a sua grande produção, possuem um custo adequado quando comparado ao das demais resinas de preço mais acessível; são empregadas como tintas de fundo, intermediárias ou de acabamento; e uma de suas poucas limitações reside na exposição ao intemperismo natural, pois apresentam fraca resistência aos raios ultravioletas e como consequência perdem brilho e cor muito rapidamente.

II.1.2 Pigmentos anticorrosivos

Os pigmentos anticorrosivos agem como inibidores de corrosão, isto é, quando incorporados às tintas conferem proteção à superfície do metal.

Ainda hoje, mesmo para pigmentos tradicionais, os mecanismos de proteção não são completamente explicados. Controvérsia à parte, no estabelecimento de qual processo se sucede, é sabido que as ações de inibição desses pigmentos podem ocorrer por diferentes processos. Alguns inibidores agem melhorando as propriedades de barreira dos revestimentos, os quais apresentam apenas atividade física, e separam o substrato metálico do meio. Outros pigmentos apresentam atividades químicas ou eletroquímicas, interferindo principalmente nas velocidades, ou mesmo no impedimento, das reações anódicas e/ou catódicas e podem ser classificados em quatro grandes grupos de acordo com o seu mecanismo de ação (11): primeiro, os pigmentos que diminuem a velocidade da reação anódica pela ligação dos íons metálicos produzidos nas reações de corrosão, e como consequência, compostos de coordenação são formados na zona anódica; em segundo, os pigmentos que diminuem as atividades dos processos anódicos e catódicos pela liberação de íons passivadores; na

seqüência, os pigmentos que reagem com as resinas, produzindo compostos que diminuem a corrosão do metal; e por último tipo, pigmentos que agem pelo aumento da concentração de íons OH^- em difusão na água através dos poros da tinta. Nos aços, o aumento do pH, teoricamente, diminui o processo de corrosão do substrato metálico.

Vale aqui ressaltar que dois índices relativos aos pigmentos são de fundamental importância na formulação das tintas, uma vez que afetam as propriedades físico-químicas das mesmas: a concentração volumétrica de pigmento (PVC) que é a concentração volumétrica do pigmento expressa em porcentagem, em relação ao volume total da película seca, que pode ser expresso como

$$PVC = \frac{\text{Volume do pigmento}}{\text{Volume do pigmento} + \text{Volume do veículo}} \times 100\% ; e$$

a concentração volumétrica de pigmento crítica (CPVC) que consiste na maior porcentagem de pigmento que o veículo agrega sem haver descontinuidade da película, pois acima desta porcentagem muitas propriedades da película podem sofrer variações bruscas.

$$CPVC = \frac{\text{Volume do pigmento}}{\text{Volume do pigmento} + \text{Volume do veículo absorvido}} \times 100\% .$$

Na realidade, recentemente se descobriu que propriedades como permeabilidade, resistência ao empolamento, resistência elétrica e a corrosão são afetadas pela relação PVC/CPVC (12).

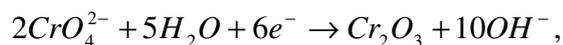
II.1.2.1 Cromato de zinco

O cromato de zinco, como pigmento de revestimentos orgânicos, vem há muito tempo sendo utilizado, pois associado ao seu custo relativamente baixo (13) tem apresentado resultados positivos na proteção anticorrosiva sobre diversos substratos metálicos, mas a limitação do seu uso, nos dias de hoje, deve-se a sua elevada toxidez.

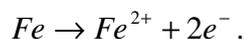
Quando a umidade permeia a película de tinta dissolvendo o pigmento, mesmo parcialmente solúvel em água, o íon CrO_4^{2-} é liberado (13) e estes íons controlam a corrosão pela interação direta com o substrato metálico ou adicionalmente pela formação de uma camada óxido/hidróxido (14). O composto cromato de zinco (ZnCrO_4) é pouco solúvel em água, e para aumentar sua solubilidade é feita uma mistura de cromato de potássio, cromato de zinco e hidróxido de zinco, representada pela fórmula $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$, fórmula tradicional do pigmento cromato de zinco utilizado nas formulações de tintas anticorrosivas.

A ação inibidora do cromato parece ser baseada, sobretudo no poder de oxidação

do Cr^{6+} , o qual se torna reduzido a Cr^{3+} em uma reação que a pH neutro ocorre como:



formando uma camada de óxido de cromo. As propriedades inibidoras do cromo surgem do fato de que esta redução ocorre em locais onde se iniciaria a oxidação do ferro



Embora os íons cromatos participantes da reação catódica venham essencialmente da solução, parece que as camadas de conversão formadas na superfície de aço podem ter uma quantidade alta de Cr^{6+} que age como uma fonte de agente oxidante sempre que a corrosão é iniciada (15). O óxido de cromo, (Cr_2O_3), é termodinamicamente estável acima de pH 5, mas já foi reportado que para soluções com pH baixo ($\approx 3,5$) o poder de oxidação dos íons Cr^{6+} pode acelerar a corrosão de aço (16). O modo de ação deste pigmento, embora essencialmente fundado no cromato, é reforçado pelo íon hidroxila do hidróxido de zinco, o qual eleva o pH, aumentando a estabilidade dos sais de Cr^{3+} , considerando que Zn^{2+} precipita como $Zn(OH)_2$ nos sítios catódicos, criando também camadas protetoras .

Os cromatos são inibidores anódicos, e por isso deve-se considerar a possibilidade de corrosão localizada ou por pite (1), principalmente, em locais de alta umidade que tendem a formação de bolhas (13).

II.1.2.2 Fosfato de zinco

Nas últimas décadas, o fosfato de zinco tem sido recomendado como a alternativa mais importante para substituir o cromato de zinco como pigmento anticorrosivo (15 e 17-19), pois não é tóxico, confere boa durabilidade, possui excelente propriedade de adesão entre camadas e boas propriedades de secagem, apesar de manifestar baixo poder de cobertura (13).

Muito se tem pesquisado e são propostos vários mecanismos, desde a ação puramente por barreira a uma diversidade de ações químicas ou eletroquímicas. Mais que controvérsias a literatura apresenta uma multiplicidade de metodologias que nem sempre conduzem à convergência de resultados, uma vez que a inibição química ou eletroquímica em superfícies ferrosas, parece depender muito de critérios na formulação da tinta, como a relação entre PVC/CPVC; o teor de pigmento ativo; o tipo de carga; e o volume relativo pigmento/carga (18). As propriedades anticorrosivas do fosfato de zinco são também altamente influenciadas pela solubilidade do material encontrado na composição do pigmento, pois afetam a formação da camada protetora (20). Além do mais não se pode entender como

antagônico, por exemplo, alguns autores mencionarem que o fosfato de zinco aumenta as propriedades de barreira dos revestimentos orgânicos à base de solventes orgânicos (21), enquanto outros relatam, por exemplo, no caso de tintas à base d'água, não haver nenhum efeito de barreira deste pigmento (14 e 22). Salienta-se também, que o pigmento pode atuar tanto pela polarização de áreas anódicas como catódicas (23).

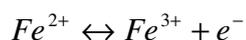
O fato é que a ação inibidora do pigmento ainda não está estabelecida, porém algumas características do pigmento podem assim ser relacionadas: a ação inibidora do fosfato só é alcançada depois de longo tempo de exposição, devido à cinética lenta de deposição do fosfato e o ataque corrosivo acontecer em área relativamente grande e mostrar-se como corrosão uniforme (15); e em testes acelerados, o comportamento de tintas pigmentadas com fosfato de zinco tem conduzido a resultados pouco animadores, porém essas tintas têm apresentado boa performance para testes longos de campo (20), principalmente em ambientes industriais, devido à solubilidade do fosfato aumentar com a diminuição do pH (15, 21 e 23).

Na tentativa de melhor elucidar a ação do fosfato de zinco como pigmento anticorrosivo, a literatura científica apresenta várias propostas de mecanismo:

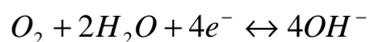
– a hidrólise do fosfato de zinco forma hidróxido de zinco e íons secundário de fosfato. Os íons fosfato formam basicamente fosfato de ferro (III) como um complexo na superfície do ferro (14).

– a ocorrência de um filme aderente, compacto, muito fino e descontínuo, composto principalmente de Fe_2O_3 e pequena quantidade de zinco em vez de uma camada de $FePO_4$ não aderente, embora o fosfato férrico tenha sido encontrado nos poros do filme. Neste caso o pigmento também apresenta inibição catódica, uma vez que o óxido de zinco formado nas áreas catódicas diminui a corrente de redução do oxigênio (23). As seguintes reações são propostas para interpretar a reação heterogênea entre o aço e o fosfato de zinco:

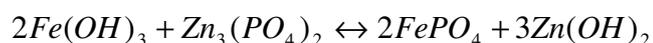
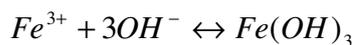
Oxidação:



Redução:



Precipitação:



– a inibição está relacionada com a capacidade do fosfato de zinco de formar um complexo aderente e inibidor, o qual contribui na fosfatização do substrato. Camadas protetoras são produzidas e são efetivas, principalmente nas áreas anódicas (18).

Apesar dos esforços envidados, o fosfato de zinco parece não poder substituir completamente o cromato de zinco e muitas tentativas têm sido feitas para modificá-lo (18). A fórmula básica do fosfato de zinco é $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O)$, porém este pigmento vem passando por algumas modificações tais como tamanho das partículas e, principalmente, a adição de sais metálicos (Al, Mn, e Mo) à sua composição formando novos fosfatos (20 e 21).

II.1.2.3 Fosfato molibdato de zinco e cálcio

Os molibdatos também apresentam baixa toxidez e vêm sendo há anos, usados comercialmente como inibidores de corrosão em meio aquoso. Os molibdatos mais simples possuem o íon tetraédrico MoO_4^{2-} e estrutura eletrônica similar aos cromatos, mesmo sendo o oxianion MoO_4^{2-} um oxidante fraco. Sua ação inibidora é a passivação, isto é, o potencial do eletrodo de ferro, quando imerso em soluções aquosas contendo seus íons, torna-se mais nobre.

Quando uma camada de tinta contendo pigmentos de molibdatos é exposta à água, uma pequena quantidade de íons passa para a solução e migra para a superfície do metal promovendo a formação de uma camada aderente e protetora sobre o ferro ou algum outro metal (13).

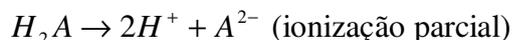
O fosfato de zinco, conforme dito, surgiu de início como um promissor substituto do carcinogênico cromato de zinco, mas, o desempenho, infelizmente, não apresentou resultados satisfatórios (18). Uma segunda geração de fosfatos foi então desenvolvida, pela adição de outros elementos metálicos e uma das novidades foi o fosfato molibdato, que incorpora uma sinérgica combinação destes ânions com desempenho igual, em alguns casos até superior aos cromatos (17). Quando também o cálcio é agregado, forma-se o fosfato molibdato de zinco e cálcio, recomendado tanto para tintas à base de solventes orgânicos como à base de água. Nesta última, porque a adição do metal alcalino terroso diminui a

solubilidade quando comparado com o molibdato de zinco (24).

II.1.2.4 Sílica trocadora de cálcio (Ca/sílica)

Os silicatos são inibidores de corrosão do tipo anódicos, não-oxidantes na proteção do ferro, principalmente em altas temperaturas. Seu provável mecanismo de proteção é a formação de íons complexos carregados negativamente, que são adsorvidos nas áreas anódicas carregadas negativamente, formando ferrosilicatos ou uma mistura de gel de sílica e hidróxido férrico (1).

Nesse sentido foram desenvolvidos estudos com a finalidade de viabilizar o uso destes compostos como pigmentos anticorrosivos para tinta. Os mesmos são obtidos por reação do tipo ácido-base entre os grupos silanos, $Si-OH$, presentes na superfície da sílica gel e íons cálcio em solução. O íon H^+ do grupo silano é substituído por íons Ca^{2+} . O pigmento Ca/sílica é básico, de baixa massa específica e com alta absorção de óleo quando comparado a outros pigmentos e sua solubilidade em água varia de $0,120 \text{ gL}^{-1}$ (25) a $0,261 \text{ gL}^{-1}$ (26). Uma solução saturada tem condutividade de $7,1 \times 10^{-5} (\Omega m)^{-1}$ e pH 9. Essas propriedades resultam de ionização e hidrólise parciais conforme as reações abaixo:



onde o ânion A^{2-} é um polissilicato, $Si_8O_{17}^{2-}$. O mecanismo de atuação proposto considera que o revestimento a um meio agressivo tem cátions permeando o filme, os quais irão retirar cálcio do pigmento e ao mesmo tempo serão imobilizados. As implicações de tal mecanismo são de que as espécies inibidoras são liberadas somente quando o filme estiver sendo permeado por espécies corrosivas, e a quantidade trocada depender da severidade do meio. O cálcio liberado da superfície da sílica migra para a interface metal-filme, onde uma fina camada inorgânica é depositada, sendo essencialmente impermeável à umidade e a íons evitando dessa forma, que a reação de corrosão continue. A espessura dessa camada depende da severidade do ataque e varia entre 25 a 60 Å. Já que o principal mecanismo de atuação das partículas é a troca iônica, a permeação do filme não implicaria a formação de poros e a resistência permaneceria alta, o que garante também excelentes propriedades de barreira. Obviamente, esse mecanismo de proteção deve depender das interações entre o pigmento e os demais constituintes da tinta.

Desta maneira, três teorias foram propostas para explicar o mecanismo de ação da

sílica trocadora de cálcio (27): a primeira é a chamada teoria da troca iônica, a qual sugere que pigmentos com capacidade de troca iônica suficiente poderiam prender íons agressivos ou ao menos reduzir sua disponibilidade, trocando o íon Ca^{2+} , originalmente presente no pigmento. Tal troca ocorreria gradualmente durante o processo de permeação e seria controlada pela agressividade do meio. Este processo encontra-se esquematizado na Figura 5, onde o cátion Ca^{2+} é trocado por íons H^+ do meio;

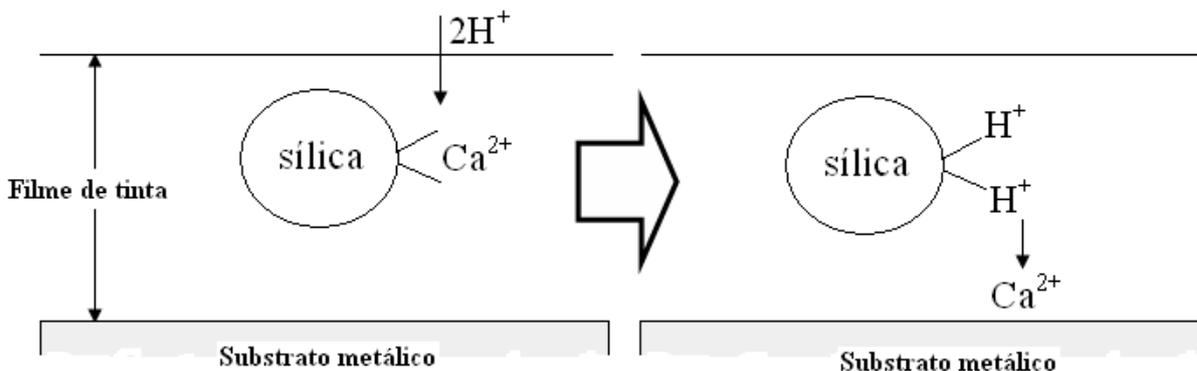


Figura 5 – Esquema da teoria da troca iônica controlada de cálcio (25).

a segunda, sugere que tanto a sílica quanto o íon trocador seriam móveis no interior do filme durante o processo de permeação, levando à formação de um filme protetor de Ca/sílica sobre os produtos de corrosão, ou ligeiramente incorporados aos mesmos; e a terceira, considera a influência que a Ca/sílica pode ter na cura e nos graus de *crosslinking*. Efeitos benéficos nas propriedades químicas, físicas e estruturais do revestimento poderiam explicar as propriedades protetoras.

A sílica gel é insolúvel em pH neutro, mas em soluções alcalinas sua solubilidade aumenta. Na solução de Ca/sílica, que tem pH 9, a sílica estaria na forma de oligômeros de baixo peso molecular que, associados com íons cálcios liberados, teriam uma carga parcial positiva (δ^+) ou uma carga parcial negativa (δ^-). Essas pequenas cargas seriam uma das forças condutoras a mover espécies através do filme de tinta até a superfície metálica, onde regiões positivas e negativas se desenvolvem devido à presença de umidade. As partículas de sílica lentamente se aglomerariam na interface metal/pintura e no meio alcalino se rearranjariam formando um filme fino.

Um fato importante é a diferença do comportamento da velocidade de corrosão com o tempo para pigmentos convencionais e para o pigmento Ca/sílica. Para o Ca/sílica é inicialmente mais alta, cai de maneira abrupta e continua a uma taxa baixa como pode ser observada na Figura 6.

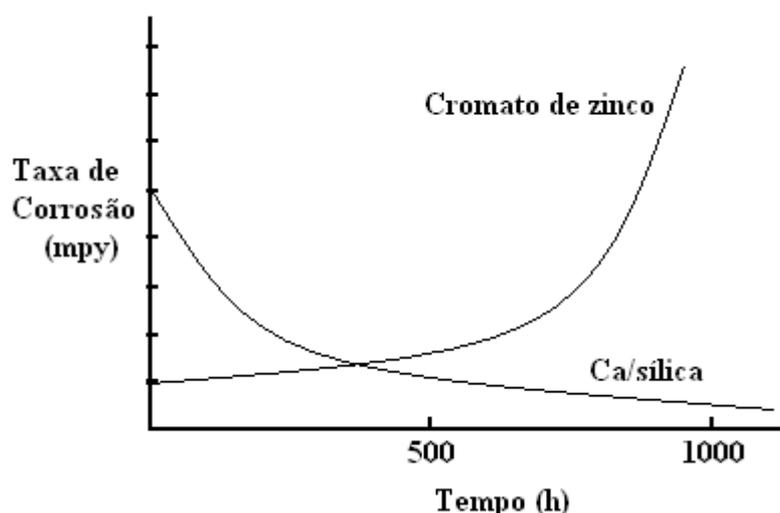


Figura 6 – Velocidade de corrosão versus tempo para aço carbono em tinta alquídica com cromato de zinco e com Ca/silica (25).

O período inicial pode ser considerado de tempo de indução, tempo que o cálcio leva para ser liberado e para que seja formada camada protetora. Uma vez que a camada se forme, a corrosão praticamente fica estacionária. O tempo de indução depende obviamente da espessura do filme de tinta e da permeabilidade do mesmo. Este resultado tem várias implicações nos ensaios de *primers* pigmentados com Ca/silica. Quanto maior for o tempo de duração do teste, maior a diferença entre Ca/silica e os pigmentos convencionais.

II.2 Tinta epoxídica à base d'água

Para redução do impacto causado pela contaminação da atmosfera por solventes tóxicos, o setor de tintas desenvolveu algumas alternativas que já apresentam resultados satisfatórios, por exemplo, tinta em pó (28), sistema de alto sólidos, sistema de cura por ultravioleta e sistema à base de água (29 e 30). A tinta anticorrosiva à base d'água, vem trilhando um longo caminho para melhorar sua eficiência, mas seu desempenho tem sido aquém da ação da tinta à base de solvente orgânico (31). Mesmo assim, já apresenta uma grande importância na proteção do aço contra a corrosão atmosférica (17, 32 e 33).

Resinas diluídas em água são polímeros que aceitam quantidades substanciais de água e formam soluções translúcidas e transparentes. Descritas no mercado como tinta à base de água, tinta à base de resina solúvel em água e às vezes, tinta reduzível em água. Contudo, poucos polímeros podem ser considerados verdadeiramente solúveis neste meio (30). As resinas epoxídicas podem ser dispersas em água pela copolimerização com polímeros

contendo grupos funcionais polares. Essas resinas podem formar uma tinta pela simples coalescência ou através do uso de agentes de cura entrecruzantes.

Os fatores que afetam a formação de um filme para uma resina à base d'água são a composição química e o peso molecular, pois modificam a mobilidade do polímero e, com isto, algumas características da tinta, como alastramento; a temperatura, que altera o entrecruzamento do polímero e a aplicação (sempre superior ao ponto de congelamento da água); a umidade relativa do ar, que interfere na velocidade de evaporação da água; e a porosidade do substrato que também pode influir na velocidade com que a água sai do filme, nos sistemas de secagem a ar.

Entre as vantagens da tinta à base d'água pode-se citar o menor nível de COVs, menor risco de causar explosões, menor toxicidade (17), odor fraco, maior segurança no manuseio, filmes sem calcinação e facilidade de limpar com a própria água (30).

Sobre as desvantagens vale citar uma menor resistência à corrosão em processos gerados pela água, uma maior propensão a ataques bacteriológicos (17), a necessidade no armazenamento do controle de temperatura para regiões muito frias (evitar congelamento), retenção de ar durante a aplicação (34) e um maior custo de produção do que a tinta à base de solventes orgânicos, pois do ponto de vista tecnológico são mais complexas (32).

II.3 Técnicas de caracterização e avaliação de desempenho anticorrosivo

As técnicas de caracterização e avaliação de desempenho dos revestimentos utilizam uma variedade de dispositivos que vão de simples instrumentos, como unhas humanas e estiletos até equipamentos sofisticados como os de espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica (35). São vários os propósitos para os quais as tintas são testadas: desenvolver novos materiais; determinar o melhor revestimento para um meio em particular; controlar a qualidade das tintas; e pesquisar as propriedades fundamentais dos filmes e seus modos de proteção.

Estes testes podem ser classificados como (36): físicos, que estão relacionados com as propriedades primárias dos filmes; acelerados, através do incremento da temperatura ou da ação do meio corrosivo; atmosféricos, via amostras expostas em diferentes condições geográficas; e eletroquímicos, onde os painéis pintados são monitorados por métodos de controle eletroquímicos.

Antes da apresentação das técnicas, algumas considerações preliminares devem ser observadas: nenhum revestimento é adequado a todas as condições de uso; por mais

cruciais que sejam os procedimentos de preparo e aplicação dos filmes dos corpos de prova, eles apresentarão sempre heterogeneidade entre si (ocorrem diferenças até em áreas distintas do mesmo corpo de prova); os ensaios de exposição nas condições de trabalho apresentam resultados fidedignos, mas nem sempre o tempo de realização é viável (7); os ensaios acelerados aumentam a incidência de fatores degradantes dos filmes; e os ensaios, principalmente os de monitoramento do potencial de corrosão, e de medidas de impedância têm limitações, por isso seus resultados não devem ser avaliados isoladamente e sim, em conjunto com um ou mais outros ensaios.

Dessa maneira, a avaliação dos revestimentos deve envolver ensaios diferenciados e complementares, não só para definição de suas melhores condições de uso, como também para evidenciar o seu mecanismo de ação. Os ensaios utilizados na avaliação de tintas podem ser classificados em dois grupos de ensaios: os eletroquímicos e os não eletroquímicos.

II.3.1 Monitoramento do potencial de corrosão

O potencial de corrosão (E_{corr}) é o potencial real de um metal em uma dada solução, o qual é função da habilidade e da velocidade com que os elétrons podem ser disponibilizados e trocados nas reações anódicas e catódicas (37). O método foi introduzido em meados dos anos trinta, sendo a partir de então utilizado por muito pesquisadores (38) até os dias de hoje. Seu processo depende de vários fatores, entre outros a magnitude das correntes elétricas para os possíveis equilíbrios; o número de reações possíveis que podem ocorrer nos eletrodos; a formação de películas ou de íons complexos; as impurezas na solução; e a temperatura.

Na maioria das reações de oxidação podem ocorrer simultaneamente mais de um desses fatores, daí ser o potencial, na realidade, o resultante de dois ou mais processos no eletrodo (1). Em outras palavras, é um compromisso entre os processos anódicos e catódicos ocorrendo em uma interface eletroquímica. Portanto, espera-se que sua variação com o tempo forneça informações sobre fenômenos de interface (39), que engloba somatórios de processos anódicos e catódicos, embora não seja possível dentre desses processos, definir qual sub-processo contribuiu ou quanto contribuiu para determinado resultado, pois não há como haver seletividade na análise de determinado resultado.

A célula utilizada para o monitoramento do potencial de corrosão (Figura 7) é constituída pelo próprio metal revestido, denominado eletrodo de trabalho, por um eletrodo secundário que servirá como eletrodo de referência e um voltímetro (quanto maior a

resistência interna deste equipamento, melhor a precisão da leitura).

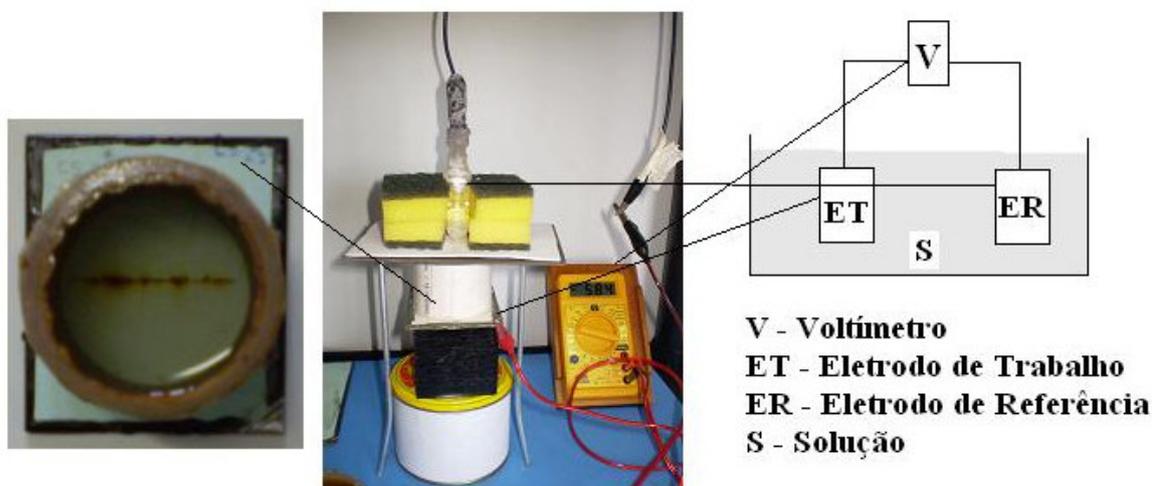


Figura 7 – Dispositivo experimental para monitoramento do potencial de corrosão.

É preciso enfatizar que o potencial de corrosão não é relativo apenas à reação de uma meia célula, mas de duas ou mais, as quais estão contribuindo com seus potenciais de equilíbrio para o valor do potencial de corrosão (37).

A literatura apresenta a curva de potencial com o tempo como mostrada na Figura 8, onde é possível observar três regiões com comportamentos distintos, aqui designadas por regiões I, II e III.

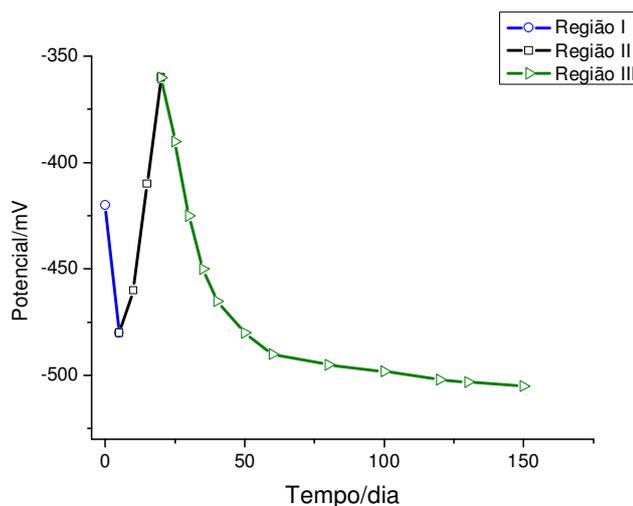


Figura 8 – Curva clássica do comportamento do potencial versus o tempo para metais revestidos com tintas anticorrosivas (38).

Na Região I, logo nos primeiros momentos de imersão, verifica-se um declínio de potencial que foi associado à rápida permeação do filme de tinta por água, oxigênio e sais

dissolvidos, provocando um leve ataque do metal base. Isto se confirma por pequena perda de peso. Na região II existe movimentação da curva em direção a potenciais mais nobres, mais positivos, que é atribuída à formação de uma leve camada de óxido com características protetoras ou a algum tipo de ação inibidora por constituintes da tinta. Finalmente a região III caracteriza o período de tempo no qual o potencial começa a diminuir e que precede por poucos dias aumento na velocidade de corrosão (38).

O monitoramento do potencial de corrosão apresenta facilidades, entre as quais vale citar o fornecimento de informações quanto às técnicas de proteção contra a corrosão e os processos corrosivos; a possibilidade de aplicação ainda na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão que promovem proteção anódica; o uso da análise de seus resultados com ou como complemento de outro ensaio; pode ser usado como não destrutivo, apesar de neste trabalho ter sido utilizado como destrutivo; e o baixo custo tanto com relação aos equipamentos e aos insumos.

Em resumo, é um método direto e simples. Entre as desvantagens, podemos citar a heterogeneidade dos filmes de tinta não permitir uma reprodutibilidade dos resultados; e a limitação do método para tinta que protege por barreira. Em geral essas medidas se caracterizam por grandes flutuações, sempre interpretadas como função da interface metal/revestimento, mas que são de difícil comprovação (40).

II.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na caracterização de revestimentos orgânicos protetores de sistema muito resistivo, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), é uma técnica adequada, dada a possibilidade de se obter informações tais como a presença de defeitos, reatividade da interface, adesão, propriedade de barreira para a água, e outros mecanismos eletroquímicos (41). Esta técnica, principalmente devido ao controle de medidas por microcomputadores e análise e interpretação de dados por *softwares* adequados (7), vem sendo amplamente utilizada nos últimos anos, como ferramenta para comparar o processo de deterioração e/ou desempenho de revestimentos poliméricos em substratos metálicos de diversos tipos expostos em vários ambientes ou sob diversos tipos de testes (14-16, 28 e 42).

A EIE envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação, normalmente, por meio da aplicação de um potencial AC, de pequena amplitude ($5 \text{ mV} \leq E \leq 20 \text{ mV}$), a uma célula eletroquímica (geralmente a convencional de três eletrodos, trabalho, referência e auxiliar) e da medição da corrente a esse

sinal, possibilitando assim, o estudo de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio. Quando são empregados potenciais de pequenas amplitudes, o sistema pode ser tratado como “quase linear”, isto é, um sistema que se afasta muito pouco da linearidade. Assim sendo, a resposta da corrente a um potencial senoidal será uma senóide de mesma frequência, mas deslocada de fase, como representado na Figura 9.

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t)$$

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)$$

A perturbação do potencial e a resposta da corrente podem ser expressas, também, como as seguintes funções complexas:

$$E_t = E_0 e^{(j\omega t)}$$

$$I_t = I_0 e^{(j\omega t - \phi)}$$

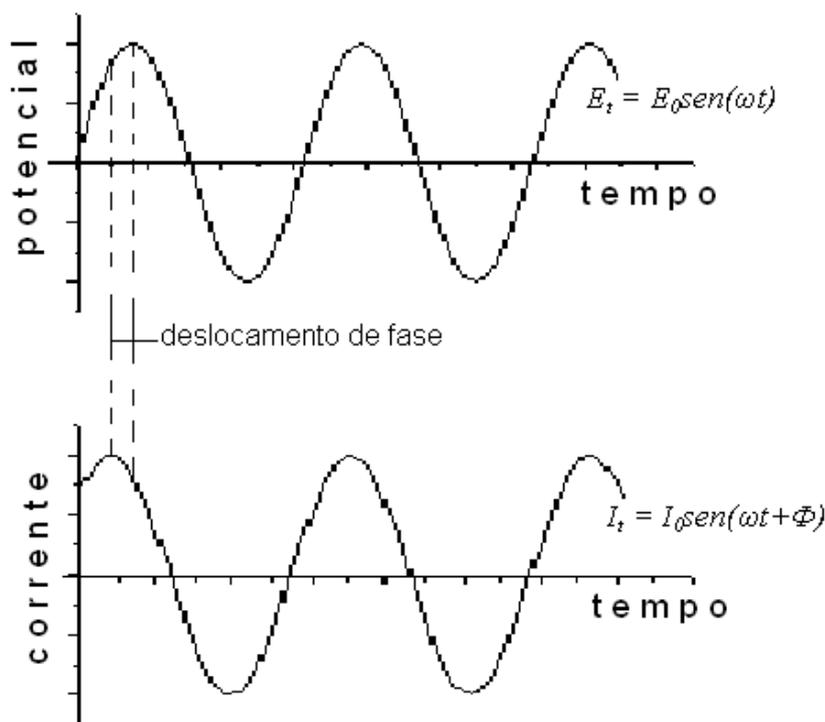


Figura 9 – Resposta senoidal de corrente em um sistema linear com deslocamento de fase.

O conceito de impedância, como sendo a razão entre o potencial e a corrente,

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t}$$

donde se deduz que,

$$Z = Z' + jZ''$$

originalmente introduzido para descrever a resposta de sistemas compostos por capacitâncias,

resistências e indutâncias, estendeu-se aos sistemas eletroquímicos, uma vez que inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e o potencial do sistema. Dessa forma, a obtenção de informações a partir dos dados de impedância eletroquímica pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes métodos de análise, por exemplo, circuitos equivalentes ou equações matemáticas deduzidas a partir de considerações cinéticas das reações participantes do processo de corrosão. A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as similaridades entre o comportamento da célula eletroquímica e um circuito elétrico de resistores, capacitores e indutores (43). Para um circuito equivalente simples, tipo interface metal(corroído)/solução, apresentado na Figura 10, pode-se representar as componentes real e imaginária como (44):

$$Z' = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{tc}^2}$$

$$Z'' = \frac{\omega C_d R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{tc}^2}$$

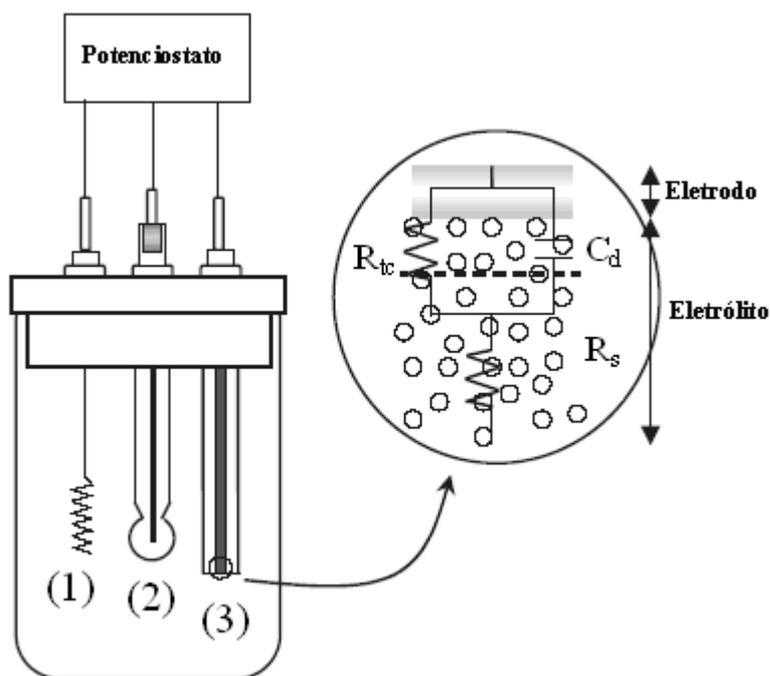


Figura 10 – Célula eletroquímica típica de três eletrodos (1) auxiliar, (2) referência e (3) trabalho, com seu diagrama de circuito equivalente, onde R_{tc} é a resistência de transporte de carga, R_s a resistência da solução e C_d a capacitância da dupla camada (43).

Da análise das expressões anteriores, observa-se que na região de altas freqüências a componente real da impedância tende a R_s , enquanto que nas regiões de baixa freqüência tende a $R_s + R_{tc}$. Ao avaliar este comportamento é possível inferir um meio de

obter informações sobre a resistência da solução na região de altas frequências e, na região de baixas frequências, sobre os processos de eletrodo (resistência à transferência de carga). Por outro lado, na eliminação da frequência nas expressões anteriores, obtém-se a relação entre a componente imaginária e a componente real da impedância, tal como apresentado a seguir,

$$[Z' - (R_s + \frac{R_{tc}}{2})]^2 + (Z'')^2 = (\frac{R_{tc}}{2})^2$$

Pode ser verificado na expressão anterior que um gráfico de Z'' em função de Z' resulta num comportamento circular com raio de $R_{tc}/2$ e centro em $Z' = R_s + R_{tc}/2$ e $Z'' = 0$. Isto é, no plano complexo pode-se representar a impedância de uma frequência definida como um vetor de comprimento igual a $|Z|$ e que faz um ângulo ϕ com o eixo real de impedância Z' que representa a parte resistiva, enquanto Z'' é a parte imaginária da impedância e representa a parte capacitiva (7). Isto é, em sendo o eixo das ordenadas a parte real e na direção positiva dos eixos das abscissas o simétrico da parte imaginária, Figura 11, temos o denominado diagrama de Nyquist que apresenta a impedância a uma dada frequência. Os dados de baixa frequência estão à esquerda e os de alta frequência estão à direita.

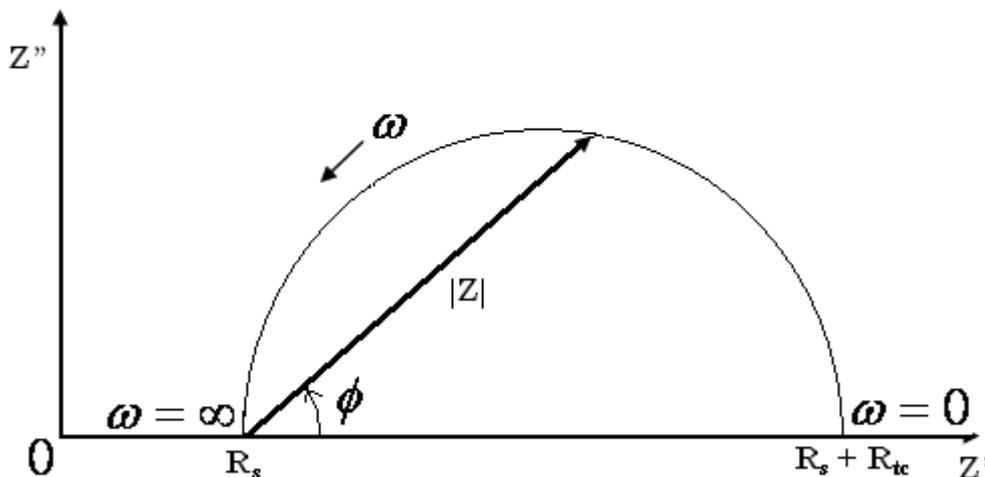


Figura 11 – Gráfico de Nyquist.

Assim, a partir das medidas da impedância e ângulo de fase é possível avaliar os processos de transporte de carga (incluindo estimativa de velocidade de transferência), de condutividade de filmes, de capacitância redox, de dupla camada, de coeficientes de difusão de portadores de carga entre outros. O diagrama de Nyquist é muito utilizado para avaliar de forma qualitativa processos de degradação de filmes de tinta em ensaios de imersão.

Na Figura 12 apresenta-se um conjunto de situações que podem ser observadas a partir do gráfico, para um metal revestido com tinta. Na Figura 12 (a), que se verifica comumente no início do ensaio, o diagrama de Nyquist mostra-se como uma reta quase que

paralela ao eixo imaginário. Dada à alta resistência do filme, o mesmo comporta-se como um perfeito dielétrico; com o passar do tempo (Figura 12 (b)), devido a permeação do eletrólito no filme, ocorrem modificações nas propriedades elétricas do revestimento, o eletrólito possui maior constante dielétrica e menor resistência, e como consequência reduz-se a resistência do revestimento e aumenta-se a sua capacitância, promovendo a evolução do primeiro arco capacitivo no diagrama de impedância; prolongando-se ainda mais a imersão (Figura 12 (c)) observar-se-á a evolução de um segundo arco capacitivo, que estaria relacionado com processos que ocorrem na interface metal-revestimento; e o tipo de diagrama mostrado na (Figura 12 (d)) está associado a um processo de difusão, tendo assim um indicativo de que a degradação do filme já se encontra em um estágio mais avançado e que ocorre um bloqueio dos poros pelos produtos de corrosão formados das reações na interface metal revestimento. Portanto, a etapa mais lenta do processo será a difusão dos produtos de corrosão e de outras espécies através do filme, comandando assim o processo de deterioração (39).

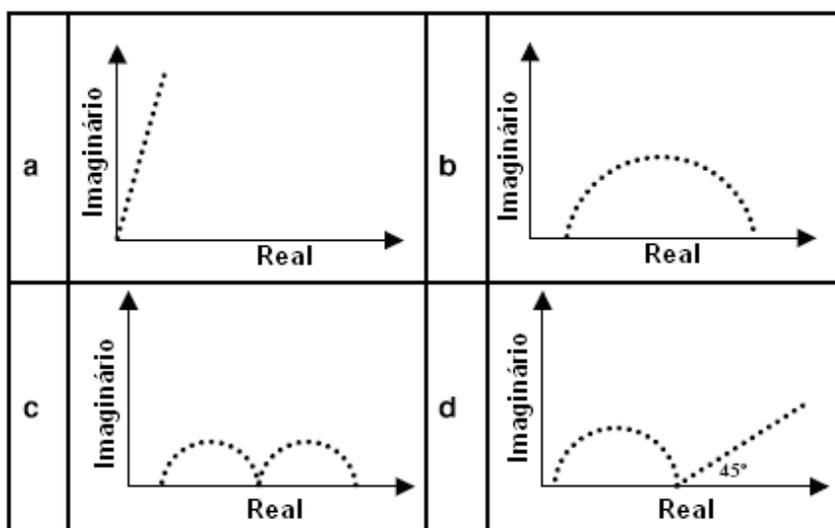


Figura 12 – Alterações esperadas do perfil do gráfico de Nyquist com o tempo para metal revestido com tinta (39).

Dois parâmetros obtidos das medidas de impedância normalmente são selecionados para estudo do comportamento da tinta: a resistência “R” e a capacitância “C”. A resistência R pode ser relacionada ao desenvolvimento de poros e a capacitância C à absorção de eletrólito. Com o tempo do ensaio, a tendência é a diminuição da resistência (aumento do número de poros) e o crescimento da capacitância, já que a constante dielétrica da água [≈80] é maior que a de polímeros epóxi [≈6].

Por causa do comportamento não ideal da maioria dos revestimentos, os diagramas de impedância caracterizam-se por arcos achatados. Quando a capacitância é obtida por simulação, esse desvio tem que ser avaliado, senão a qualidade da simulação não é

satisfatória. Um artifício matemático muito utilizado para obter boas simulações de diagramas distorcidos, consiste no emprego do CPE (Elemento de Fase Constante) em substituição aos componentes resistência, bobina e capacitor. A expressão da impedância para um CPE é (45)

$$Z = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n}$$

onde Y_0 e n são parâmetros de ajuste e $-1 \leq n \leq 1$. Dependendo do valor de n o CPE pode representar uma bobina ($n = -1$), um resistor ($n = 0$), uma impedância do tipo Warburg ($n = 1/2$), ou um capacitor ($n = 1$) (7).

Vale ressaltar que dados de EIE são particularmente sensíveis à imperfeição nas amostras e à espessura da película seca, bem como, muito dos resultados não são tão informativos ou reproduzíveis. A investigação e a modelagem teórica do comportamento eletroquímico de sistemas revestidos, intactos ou corroídos são muito complexas, devido normalmente à alta resistência do filme de tinta (7).

II.3.3 Inspeção visual

A inspeção visual das amostras é efetuada basicamente no corpo pintado das amostras e na região do risco e seu entorno. Na primeira região são verificadas a integridade e a possível ocorrência de defeitos na pintura. Quanto à região do risco feito propositalmente, em cada corpo de prova após a secagem, é verificada a progressão da corrosão a partir dessa falha. Esse avanço é influenciado por duas características da tinta: a aderência e o efeito inibidor dos pigmentos (46), pois quanto maior a proteção que o sistema de pintura oferece, menor será a propagação de corrosão (40).

II.3.4 Inspeção de empolamento

O empolamento é um defeito que surge da formação de bolhas, sob a película da tinta, contendo sólidos, líquidos ou gases. Pode ser causado por diversos fatores entre eles: superfície oleosa ou com tratamento inadequado; substratos quentes; excesso de umidade no substrato ou no ambiente; e alta espessura ou excesso de camadas e retenção do solvente devido à secagem rápida da tinta. Para se evitar o empolamento as precauções necessárias são: melhorar a limpeza superficial; eliminar a umidade no substrato; aplicar camadas mais finas; e utilizar solventes mais voláteis.

Apesar do aparecimento de várias técnicas, até mesmo não destrutivas, para

caracterização da proteção anticorrosiva de revestimentos, as inspeções realizadas de acordo com a norma ASTM D 714 (47), ainda são usadas largamente como padrões industriais e consistem em comparar o tamanho e a frequência por área das bolhas com padrões fotográficos. Quanto ao tamanho, de acordo com a referida norma, as bolhas são classificadas em uma escala de 2 a 8. Quanto maior o valor, menor é o diâmetro das bolhas. No que diz respeito à frequência, elas são classificadas em *few* (F), *medium* (M), *medium dense* (MD) e *dense* (D), nesta escala “F” indica ausência de bolha ou pouca quantidade e “D” indica grande quantidade delas.

A Figura 13 mostra um painel que se encontra empolado, cujas bolhas se enquadram como o de maior tamanho e a frequência situa-se abaixo do padrão de maior ocorrência, de um conjunto de quatro padrões fotográficos.



Figura 13 – Padrão fotográfico classificado como tamanho da bolha número 2 e frequência MD (*médium dense*) de acordo com a Norma ASTM D 714 (fora de escala).

II.3.5 Ensaio de aderência

Este ensaio destina-se a avaliar a adesão do filme ao substrato. Essa aderência depende fundamentalmente de dois fatores: a coesão entre os constituintes do revestimento e a adesão do revestimento ao substrato (1). Assim sendo, o destacamento da tinta do substrato

pode ocorrer devido às falhas de natureza adesiva (película/substrato ou entre demãos) ou coesiva (internamente numa das camadas de tinta) (13).

A adesão é uma propriedade interfacial, uma função da natureza química do polímero, do seu grau de polimerização, e também função do metal e do tratamento de sua superfície (48) e não há ainda um método adequado para este ensaio (39).

As normas brasileira NBR 11003 (49) e americana ASTM D 3359 (50) baseiam-se no corte do filme e aplicação de fita adesiva sobre as áreas de incisão, com posterior remoção, quando se avaliará a área ensaiada, filme/substrato, quanto ao destacamento da película. A verificação do grau de aderência é feita em função do destacamento do revestimento ao longo dos cortes. No caso do corte em grade, para a norma brasileira, pode variar de Gr₀ a Gr₄, onde quanto menor o índice melhor é a aderência do revestimento.

A Figura 14 exemplifica um resultado deste tipo de ensaio: considerando-se a área destacada em cerca de 5% da região quadriculada, pode-se classificar, de acordo com a tabela 3 da norma NBR 11003 (49), a aderência como Gr₁.

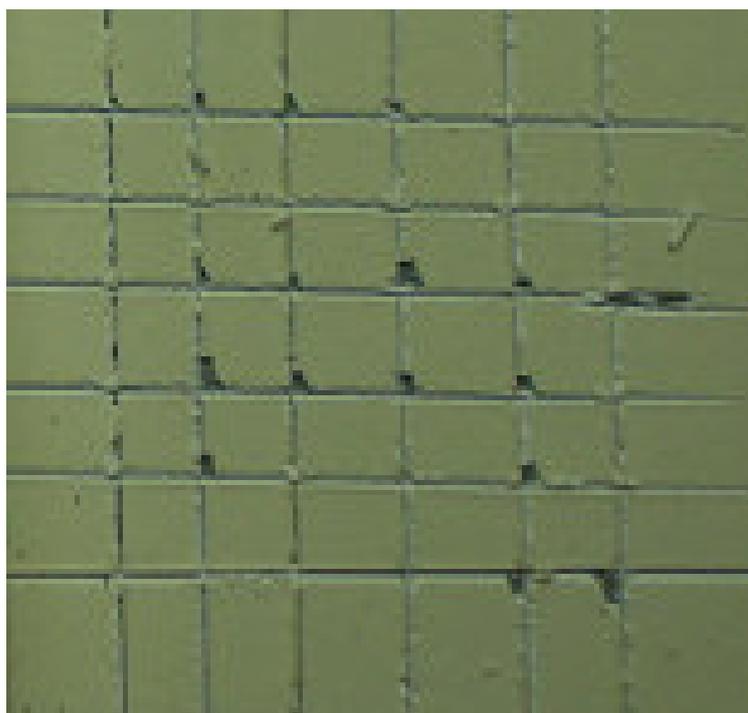


Figura 14 – Fotografia parcial de um painel pintado neste trabalho, após sofrer ensaio de aderência, cujo resultado, de acordo com a norma NBR 11003, pode ser classificado como Gr₁.

Destaca-se também, que do ponto de vista da proteção à corrosão, este teste não é aplicável, pois um filme com grau de adesão menor não necessariamente protege menos que um outro com maior grau de adesão. Além do mais, permanece ainda aberta a discussão, se a perda de adesão é consequência do processo corrosivo ou vice versa (51 e 52).

II.3.6 Ensaio acelerado

No desenvolvimento de um novo produto é de extrema utilidade a capacidade de abreviar o tempo de pesquisa, não só para atender a redução de custos, mas também para atender aos requisitos ambientais. O ensaio acelerado propõe-se a reduzir o tempo de falha do revestimento aumentando a incidência de fatores responsáveis pela sua degradação, tais como: temperatura, umidade e concentração de íons agressivos. A adequação de cada um desses fatores em relação a cada tipo de revestimento precisa ser bem avaliada. Há desconfiança se os mecanismos de degradação nos testes de laboratório são os mesmos que os dos locais de utilização das tintas ou mesmos dos testes em exposição natural (7 e 28). Excesso de agressividade pode levar a uma forma de deterioração que jamais será observada na prática (39).

Neste trabalho foi utilizado o ensaio acelerado mais empregado para testar revestimentos orgânicos e inorgânicos, o de névoa salina neutra, seguindo a norma ASTM B 117 (53). O equipamento usado para este ensaio consiste de uma câmara fechada, na qual uma solução salina, geralmente de cloreto de sódio, é dispersa na forma de névoa com o auxílio de um bico dispersor. Isto cria um ambiente corrosivo no interior da câmara e, assim, as amostras em teste são submetidas a um ataque químico rigoroso.

A avaliação neste método consiste na inspeção visual dos painéis expostos, quanto à corrosão ou degradação do filme, porquanto a aplicação deste método isoladamente não fornece nenhum conhecimento sobre os mecanismos de proteção. Ele somente informa qual sistema é mais avariado ou degradado que outro em um determinado tempo. Este ensaio também não dá nenhum resultado quantitativo para fundamentar as propriedades da tinta, como velocidade de transporte de água e íons no filme ou a velocidade da corrosão do metal sob o revestimento (7). A real importância de testes acelerados consiste no fato de que, em geral, quando realizados em bateria, servem para classificar revestimentos quanto ao desempenho relativo das condições especificadas (54).

II.3.7 Ensaio de campo

O ensaio de campo é útil para o estudo da eficiência de medidas de proteção anticorrosiva, da seleção do material mais adequado para determinado meio corrosivo e também estimar a durabilidade provável nesse meio (1).

Este ensaio consiste na exposição de várias amostras replicadas a meios que são

análogos àqueles em serviço e produz resultados bem confiáveis, sendo em contrapartida, muito demorado. A atmosfera é o meio no qual os metais estão mais frequentemente expostos. Os fatores que influenciam a atmosfera incluem temperatura, umidade relativa, frequência e quantidade de chuva, direção e velocidade do vento (55). Neste trabalho foi escolhida a exposição em ambiente atmosférico marinho.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Formulação das tintas

Neste trabalho foram utilizados cinco tipos de tinta epóxi à base d'água, formuladas no Grupo de Eletroquímica e Corrosão da UFC (GELCOR), especialmente para esta pesquisa, diferenciadas pelo pigmento anticorrosivo.

A resina epoxídica aqui utilizada foi a NPEW 258, gentilmente cedida pelo seu fabricante, Carbono Química Ltda., e trata-se de uma resina epoxídica, produzida pela reação de Bisfenol A e de Epicloridrina, possui equivalente em epóxi, (g/eq) entre 190 e 240.

O agente de cura foi o Jointmide 325, também gentilmente cedido pelo mesmo fabricante, e é uma resina poliamida, produzida pela reação de ácidos dicarboxílicos com diaminas e possui índice de amina (mg KOH/g) entre 350 e 390.

Os pigmentos anticorrosivos trabalhados nomearam os cinco tipos de tinta e se apresentam conforme relação do Quadro 2. O dióxido de titânio e o talco foram instrumentalizados como cargas.

Pigmento	Fabricante	Representação
Cromato de zinco	SNCZ	CZ
Fosfato de zinco	Moly-White	FZ
Fosfato-molibdato de zinco e cálcio	Moly-White	M
Sílica trocadora de cálcio	W. R. Grace	CS
Fosfato de zinco e sílica trocadora de cálcio.	W. R. Grace/ Moly-White	FC

Quadro 2 – Pigmentos empregados e representação das tintas epóxi à base d'água utilizadas no trabalho.

O principal solvente usado foi a água. Foram também utilizados como co-solvente o butilglicol e o dietilenoglicol e diversos aditivos foram aplicados na formulação da tinta como dispersantes, antiespumante, antisedimentante, biocida e umectante, os quais estão listados no Quadro 3, que apresenta os constituintes presentes nas tintas, e no Quadro 4 estão relacionadas algumas das propriedades das diversas tintas.

Função	Produto/Nomenclatura	CZ	FZ	M	CS	FC
Resina epoxídica	NPEW 258	x	x	x	x	x
Agente de cura	Jointmide	x	x	x	x	x
carga	Talco 10 micra	x	x	x	x	x
carga	Dióxido de titânio	x	x	x	x	x
Pigmento anticorrosivo	Cromato de zinco	x				
Pigmento anticorrosivo	Fosfato de zinco		x			x
Pigmento anticorrosivo	Fosfato molibdato de zinco e cálcio			x		
Pigmento anticorrosivo	Sílica trocadora de cálcio				x	x
Dispersante	Viscalex HV30	x	x		x	x
Dispersante	Dispex N40			x		
Antiespumante	Bubreak 4201	x	x	x	x	x
Antisedimentante	Pangel	x	x	x	x	x
Biocida	Busan 1427	x	x	x	x	x
Umectantes	BIK 104	x	x	x	x	x
Emulsionante	Renex 100		x	x	x	x
Co-solventes	Butilglicol	x		x	x	
	Dietilenoglicol		x			x
Solvente	Água	x	x	x	x	x

Quadro 3 – Constituintes das tintas.

Parâmetros/Tintas	CZ	FZ	M	CS	FC
PVC (%)	52,39	53,64	52,63	51,21	54,75
CPVC (médio, %)	69,98	72,10	71,99	67,87	69,76
Teor sólidos por volume (%).	70,14	71,39	68,55	69,73	71,87
Densidade teórica	1,16	1,13	1,14	1,09	1,13

Quadro 4 – Parâmetros gerais das tintas formuladas.

III.2 Confecção dos corpos de prova

O material para confecção dos corpos de prova (CPs) foi o aço carbono AISI 1010 em chapa de 2 mm de espessura. Os CPs apresentam as seguintes características e/ou foram submetidos aos processos abaixo, em seqüência:

- os CPs para o ensaio de imersão foram confeccionados nas dimensões 80 mm x 70 mm e para os ensaios de campo e névoa salina 150 mm x 100 mm;
- as superfícies dos corpos de prova apresentavam-se, antes de serem

trabalhadas no Grau A de oxidação de acordo com a norma sueca SIS 05-5900 (56);

– o processo de remoção da carepa de laminação foi o jateamento abrasivo, apresentando a superfície, após o tratamento, o padrão Sa 2½ da norma acima citada;

– antes e após o jateamento, bem como anteriormente à pintura, os corpos de prova foram desengraxados com tolueno;

– os corpos de prova foram pintados por meio de aspersão com pistola a ar comprimido convencional;

– nas bordas foi aplicado, sobre o filme e/ou substrato, com pequeno pincel, uma tinta automotiva, de desempenho satisfatoriamente reconhecido, para minimizar o perigo do início de corrosão por estas áreas (Figura 15);



Figura 15 – Corpos de prova pintados nas bordas com tinta à base de esmalte acrílico poliuretano (Centauro 100 – Polidura).

– a espessura de todos os filmes manteve-se em torno de 100 µm. O medidor de espessura utilizado (magnético) foi fabricado pela empresa ElektroPhysik-Köln;

– não foram observados, após a pintura dos corpos de prova significativos defeitos de pintura como relevo irregular, bolhas, “casca de laranja”, etc., capazes de mascarar os resultados obtidos posteriormente;

– foi feito risco proposital na película dos CPs utilizados nos diversos ensaios. Para os CPs sujeitos ao ensaio de imersão, a incisão ocorreu na área a ser imersa, com 40 mm de comprimento e espessura aproximada de 0,5 mm (Figura 16 (a)), enquanto que para os CPs submetidos aos ensaio de névoa salina e campo, o risco foi de 50 mm de comprimento e mesma espessura, na região do quarto inferior da

maior dimensão, (Figura 16 (b));

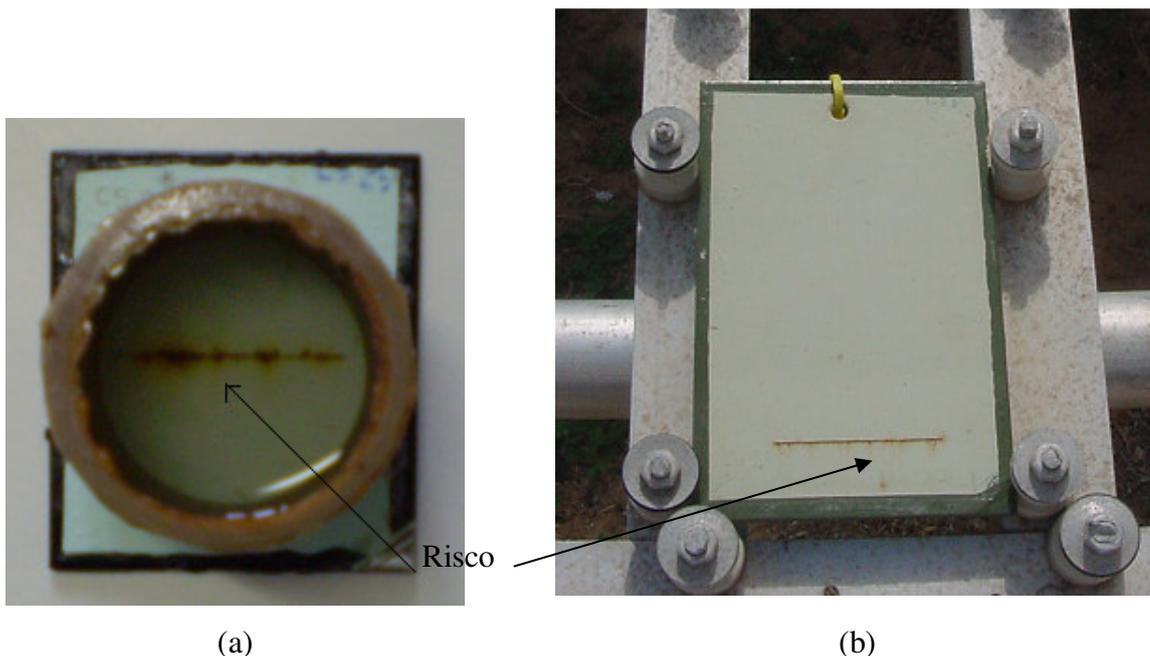


Figura 16 – Risco provocado na área de imersão dos corpos de prova sujeitos ao ensaio de (a) imersão e (b) névoa salina e campo.

– os corpos de prova submetidos aos ensaios de imersão, névoa salina e campo foram selecionados depois de observados os seguintes requisitos: aspecto visual (sem defeitos de pintura aparente); espessura do filme; e valor da R_p em medida de impedância antes de se iniciar qualquer procedimento sobre os corpos de prova;

– com relação à medida de impedância, buscou-se também escolher corpos de prova do mesmo tipo de tinta, com diagramas de impedância os mais semelhantes possíveis, no intuito de reduzir a influência de defeitos difíceis de serem detectados pela inspeção visual (28);

– para a seleção dos corpos de prova utilizados no ensaio de imersão, inicialmente foram escolhidos seis CPs, de cada tipo de tinta, que apresentavam espessuras médias superiores a $100\ \mu\text{m}$ e mais próximas possíveis uma das outras. Estes painéis foram submetidos à medição de impedância eletroquímica e destes, os três, de cada tinta, que apresentaram maior R_p foram selecionados;

– para os ensaios de campo e névoa salina, inicialmente foram escolhidos oito CPs, de cada tipo de tinta, que apresentavam espessuras em torno de $100\ \mu\text{m}$, e as mais próximas possíveis uma das outras. Ao serem submetidos à medição de impedância eletroquímica foram selecionados seis, de cada tinta, que apresentaram maior R_p , sendo os três de maior R_p , selecionados para os ensaios de névoa salina e os três restantes para os ensaios de campo.

III.3 Ensaio de imersão

Em cada amostra fixou-se sobre o filme de tinta com adesivo epóxi um tubo de policloreto de vinila (PVC) de 2” de diâmetro e altura de 50 mm, que serviu como reservatório do eletrólito, uma solução 10^{-2} mol/dm³ de NaCl, como pode ser observado na Figura 17. Externamente ao tubo, foi usado um adesivo a base de silicone, para evitar vazamentos.

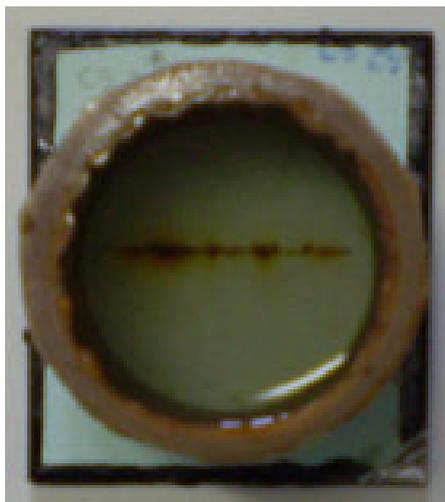


Figura 17 – Dispositivo para o teste de imersão.

III.3.1 Inspeções/ensaios paralelos ao ensaio de imersão

Durante todo o ensaio, um período de trinta dias, as amostras foram monitoradas quanto ao potencial de corrosão, por meio de inspeção visual, sendo observado o aspecto e integridade da pintura, aparência do risco, áreas de corrosão próximas e distantes das incisões e também quanto ao empolamento.

III.4 Ensaio de névoa salina

De acordo com o subitem II.3.6, os ensaios de névoa salina foram conduzidos conforme a Norma ASTM B 117 (53). Efetuados em câmara disponibilizada pela Empresa FAE em suas dependências, consistiu na nebulização, com uma solução de cloreto de sódio a 5%, dos CPs posicionados a um ângulo de 15° e 30° em relação à posição vertical, numa temperatura de 35 °C ± 2 °C. Manteve-se o pH da solução na faixa de 6,5 a 7,2 e umidade relativa do ar em torno de 97%.

III.4.1 Inspeções/ensaios paralelos ao ensaio de névoa salina

Foram observados os seguintes procedimentos para as amostras expostas à névoa salina: remoção da câmara com 350 h, 650 h, 950 h, 1250 h e 1550 h de exposição. Em cada uma as mesmas eram enxaguadas com água destilada após a remoção e antes de voltar à exposição; inspeção visual a cada remoção, sendo observados o aspecto e integridade da pintura, aparência do risco, áreas de corrosão próximas e distantes dos riscos; inspeção de empolamento, também a cada remoção; a medição de impedância eletroquímica não ocorreu após a retirada das 1250 h, pois a leitura já apresentava dados completamente fora dos padrões observados anteriormente, o que já era esperado, tendo em vista o alto grau de empolamento de algumas amostras; e, também, devido ao empolamento, não foi possível fazer o teste de aderência para estas amostras.

III.5 Ensaio de campo

O meio utilizado para este tipo de ensaio foi o ambiente atmosférico marinho e as amostras foram expostas na estação situada na enseada do Mucuripe, (Figura 18) em bancos de exposição com inclinação de 45° com relação a vertical e de frente para o mar, como preconizado na literatura (55).



Figura 18 – Fotografia da estação marinha localizada na enseada do Mucuripe na cidade de Fortaleza – CE e do cabide de exposição das amostras.

III.5.1 Inspeções/ensaios paralelos ao ensaio de campo

Foram cumpridos os seguintes procedimentos para as amostras expostas ao ambiente atmosférico marinho: as amostras foram removidas com 7 meses, 13 meses e 18 meses de exposição; a cada remoção eram enxaguadas com água destilada após e antes de

voltar à exposição; as amostras sofreram inspeção visual, a cada remoção, onde foram observados o aspecto e integridade da pintura, aparência do risco, áreas de corrosão próximas e distantes dos riscos; também a cada remoção, foram realizadas as inspeções de empolamento e medição de impedância eletroquímica; e o teste de aderência só foi feito nas amostras após o décimo oitavo mês.

III.6 Inspeção quanto ao empolamento

As inspeções quanto ao empolamento, foram feitas de acordo com a norma ASTM D 714 (47), paralelas a cada um dos outros ensaios. No caso do ensaio de imersão, ocorreu inspeção visual durante todo o monitoramento; para cada tinta, registrou-se o tempo inicial do empolamento, em qualquer das triplicatas e os tempos onde ocorreram alterações significativas em que se alterava a classificação conforme a norma; ao ensaio de campo marinho, antes de expostas e a cada remoção da área de exposição marinha, aproximadamente de seis em seis meses, as amostras foram inspecionadas de acordo com a norma. No caso do ensaio de névoa salina, antes de serem submetidas ao ensaio e a cada retirada da câmara de névoa salina, aproximadamente 300 h, as amostras também foram inspecionadas seguindo-se a norma.

III.7 Ensaio de aderência

Neste trabalho, os ensaios foram executados, em princípio, de acordo com a norma brasileira NBR 11003 (49). O desvio do cumprimento da norma se deve, principalmente, a não utilização da fita adesiva especificada, uma vez que não existe no Brasil um produto que atenda a adesividade ali determinada. A própria 3M[®], empresa líder neste setor, não recomenda suas fitas adesivas para essa finalidade. Esta problemática já é explicitada até no apêndice da norma americana que trata deste ensaio (50). Como neste trabalho, o interesse é apenas comparar a propriedade da adesão entre as tintas e admitindo que todos os ensaios são feitos nas mesmas condições, entende-se que essa controvérsia pode ser abrandada. Entende-se também, como já dito, que a classificação final é relativa às condições acima descritas, uma vez que se sabe que o procedimento utilizado não está totalmente de acordo com a norma.

Os ensaios limitaram-se às amostras submetidas ao ensaio de campo marinho, visto que o empolamento ocorreu em todas as amostras utilizadas no monitoramento do

potencial de corrosão e após as 1550 horas de exposição em câmara de névoa salina.

Como cada amostra apresentou espessura menor que 125 μm , utilizou-se o método de corte em grade recomendado pela norma brasileira, observando-se os seguintes procedimentos: embora os filmes não apresentassem sobre sua superfície impurezas que pudessem reduzir a aderência da fita, mesmo assim foram previamente lavados com água destilada e aguardada a secagem; por não se ter disponível nenhum dos dispositivos de corte múltiplo apresentado pelo documento normativo, foi feita a opção pela utilização de um estilete com características aproximadas ao dispositivo de corte do método A (corte em X), da mesma norma, e sempre com as bordas bem afiadas; os cortes foram espaçados em 2 mm cada, tanto na horizontal como na vertical, em movimentos firmes e uniformes, tendo-se sempre o cuidado para não ferir o substrato; os testes ocorreram em torno de 28 °C; e as fitas foram removidas após 2 minutos da aplicação em ângulo próximo de 180° e sem tranco.

III.8 Monitoramento do potencial de corrosão

As amostras submetidas ao ensaio de imersão, foram monitoradas quanto à variação do potencial de corrosão com o tempo, e as medições realizadas na região do risco submerso e em um dos cantos dos CPs, de ambos os lados, o substrato ferroso foi exposto (lixado) para se fazer o contacto elétrico com o voltímetro, Figura 19. A troca da solução ocorria quando a mesma apresentava-se turva ou o filme de tinta estivesse avermelhado, coloração característica da oxidação do ferro. O eletrodo utilizado como referência foi um eletrodo de calomelano saturado, que é apresentado na Figura 20. O voltímetro utilizado foi digital da marca ICEL, modelo IK-1000, mostrado na Figura 21.

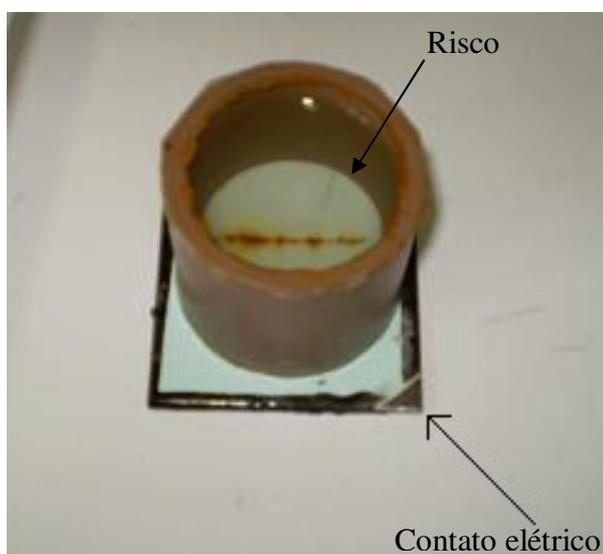


Figura 19 – Contato elétrico dos corpos de prova e risco intencional.

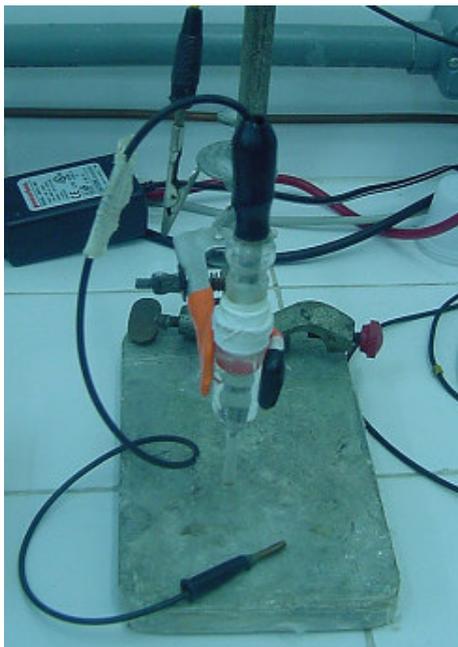


Figura 20 – Fotografia do eletrodo de calomelano saturado utilizado no monitoramento do potencial de corrosão.



Figura 21 – Fotografia e dados de catálogo do voltímetro utilizado.

Os procedimentos e intervalos de tempo de medição foram os seguintes:

- a medida tomada como inicial foi feita um minuto após a imersão do eletrólito. Nas subsequentes, também se tomou um minuto após fechar todo o circuito para se registrar o valor apresentado no mostrador do voltímetro;
- os intervalos de medidas durante as primeiras 24 horas foram (em horas): 0, ½, 1, 1½, 2, 2½, 3, 4, 6, 8, 12, 18 e 24; e
- depois da medida de 24 h somente uma medida era feita por dia durante os 30 dias de imersão.

III.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica foram feitas em células de três eletrodos, imersos em solução contida em tubo de PVC de área, aproximada, útil de trabalho (material pintado e imerso) de 20 cm^2 e com capacidade de 60 mL. O eletrólito foi uma solução de NaCl com concentração de 10^{-2} mol/dm^3 , tendo como eletrodo de referência o calomelano saturado e como secundário o eletrodo de platina, conforme apresentado na Figura 22.

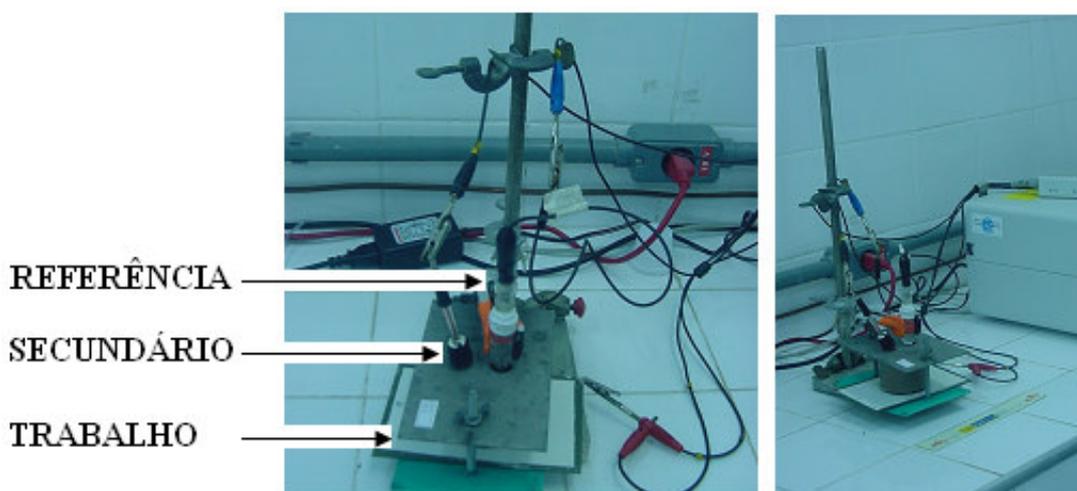


Figura 22 – Fotografias da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nas leituras de impedância eletroquímica.

O Sistema eletroquímico utilizado na medição foi o AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, conectado a um computador pessoal (PC) e controlado pelo *software Frequency Response Analyser (FRA)*, mostrado na Figura 23.



Figura 23 – Fotografia do sistema eletroquímico de medição por EIE.

O procedimento de medição foi o seguinte: as medidas de impedância foram feitas

em potencial de circuito aberto, usando um intervalo de frequência de 6 mHz a 100 kHz e amplitude de 10 a 15 mV; após 4 h de imersão do eletrodo de trabalho na solução salina, este e os eletrodos de referência e secundário eram mergulhados na solução, e a partida para a leitura só era efetivada quando o potencial de circuito aberto (OCP) apresentava leitura constante.

A apresentação dos resultados das medidas de impedância foi feita na forma de diagramas de Nyquist e os valores de R_p e CPE dos gráficos destas grandezas versus o tempo foram obtidos da função *find circle* do *software* FRA, sendo representado pelo circuito da Figura 24.

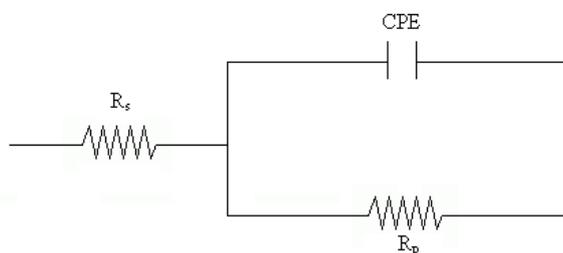


Figura 24 – Circuito equivalente definido no *software* FRA para obtenção dos dados de resistência da solução (R_s), resistência dos poros (R_p), elemento de fase constante (CPE) e desvio da idealidade (n).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões serão apresentados, a priori, em três grupos principais, a saber: ensaio de imersão, ensaio de névoa salina e ensaio de campo. Em cada caso serão expostos os ensaios realizados em paralelo, como monitoramento do potencial de corrosão, inspeção visual, avaliação de empolamento, determinação da aderência e EIE conforme tenham sido ou não executados.

IV.1 Ensaio de imersão

As espessuras médias, bem como as R_p iniciais, isto é, medidas de impedância feitas de acordo com o item **III.9**, logo após o processo de pintura das diversas amostras que seriam submetidas ao ensaio de imersão, estão relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Espessura média dos filmes das amostras utilizadas no monitoramento do potencial de corrosão e a R_p inicial medida por EIE.

Amostra	Espessura (μm)	R_p (Ω)
CZ18	113	$2,09 \cdot 10^5$
CZ19	108	$2,39 \cdot 10^5$
CZ21	103	$1,27 \cdot 10^5$
FZ18	108	$3,99 \cdot 10^6$
FZ22	102	$7,08 \cdot 10^6$
FZ26	106	$4,83 \cdot 10^6$
M17	117	$1,81 \cdot 10^5$
M20	101	$1,12 \cdot 10^5$
M23	109	$1,31 \cdot 10^5$
CS19	108	$1,12 \cdot 10^7$
CS25	107	$1,62 \cdot 10^7$
CS26	105	$9,47 \cdot 10^6$
FC18	107	$7,37 \cdot 10^6$
FC19	100	$5,89 \cdot 10^6$
FC24	105	$4,26 \cdot 10^6$

A relação entre os valores de espessura e R_p para cada tipo de tinta, está dentro do esperado: maior espessura do filme maior R_p e pequenas discrepâncias a essa regra podem ser atribuídas à heterogeneidade dos filmes de tinta, causadas por áreas sem perfeita cobertura, ou mesmo poros, que contribuem para esta discordância. Esta relação também pode ser observada para os CPs submetidos aos ensaios de névoa salina e campo marinho, como poderá ser visto mais adiante.

IV.1.1 Monitoramento do potencial de corrosão

Inicialmente, na Figura 25 são apresentados os valores iniciais do potencial de corrosão, medido no primeiro minuto na região submersa riscada propositalmente, bem como o valor médio destas medidas por tipo de tinta,

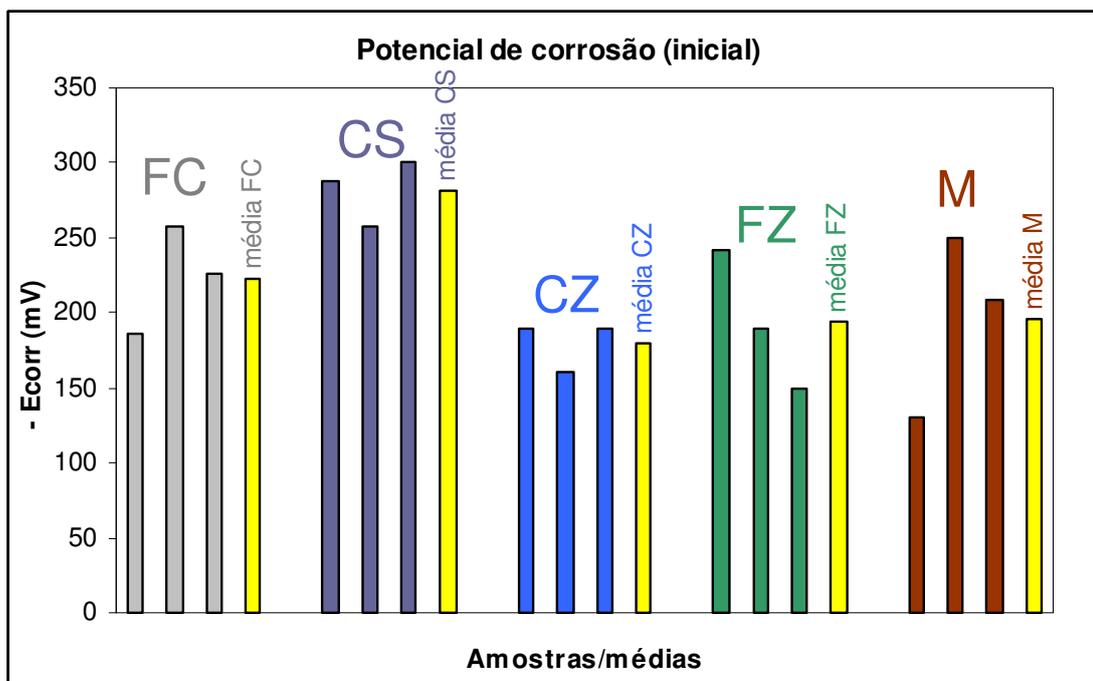


Figura 25 – Medidas dos potenciais iniciais de corrosão no primeiro minuto de imersão e suas médias por pigmento.

onde se observa que o menor valor médio encontrado foi com a tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio e a ordem crescente encontrada dos valores médios do E_{corr} foi: $CS < FC < FZ \approx M < CZ$. Entretanto, mesmo com o maior valor médio encontrado, para a tinta pigmentada com cromato de zinco, percebeu-se nos outros tipos de pigmentos, exceto com a sílica trocadora de cálcio, medidas no entorno e até maiores que este valor médio.

As Figuras 26 a 31 apresentam os resultados do monitoramento do potencial de corrosão no intervalo de 720 horas de imersão das amostras.

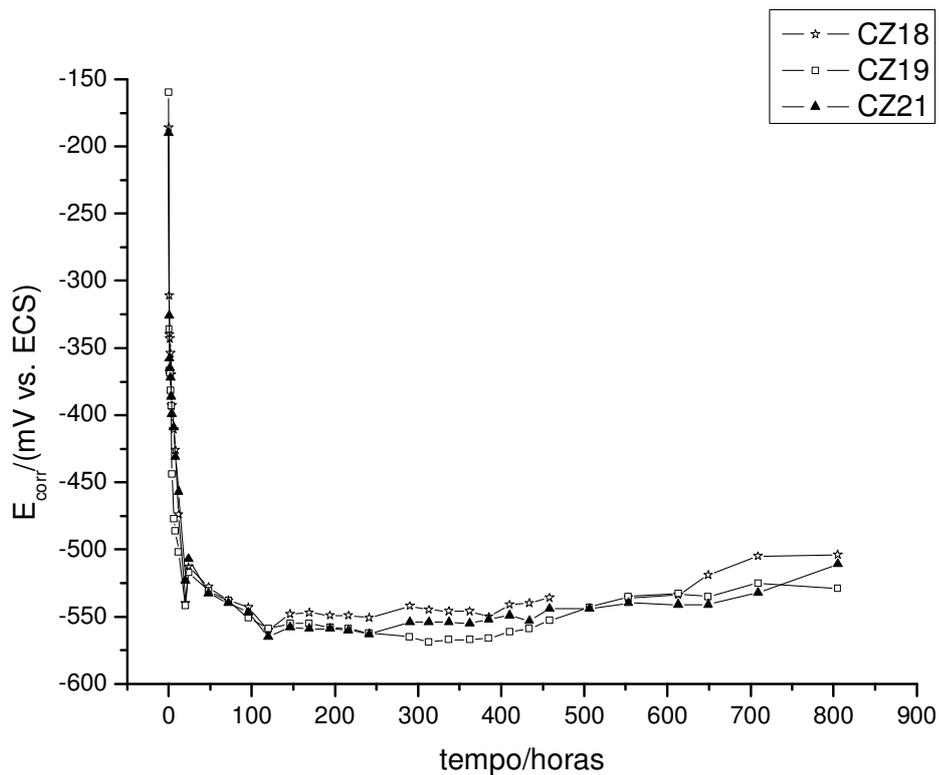


Figura 26 – Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com cromato de zinco.

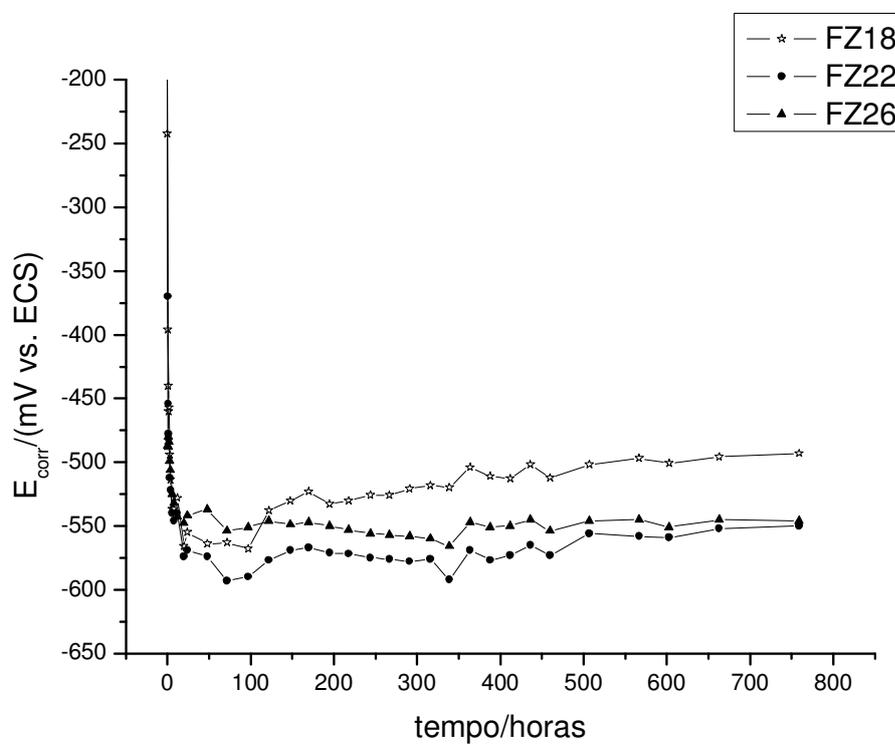


Figura 27 – Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com fosfato de zinco.

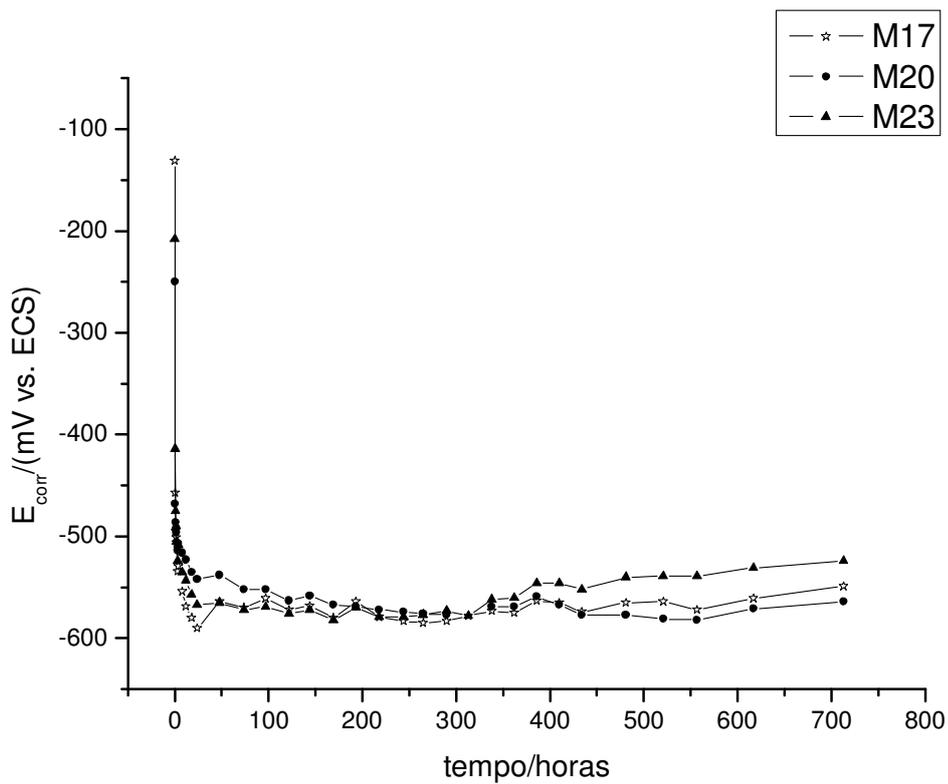


Figura 28 – Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com fosfato molibdato de zinco e cálcio.

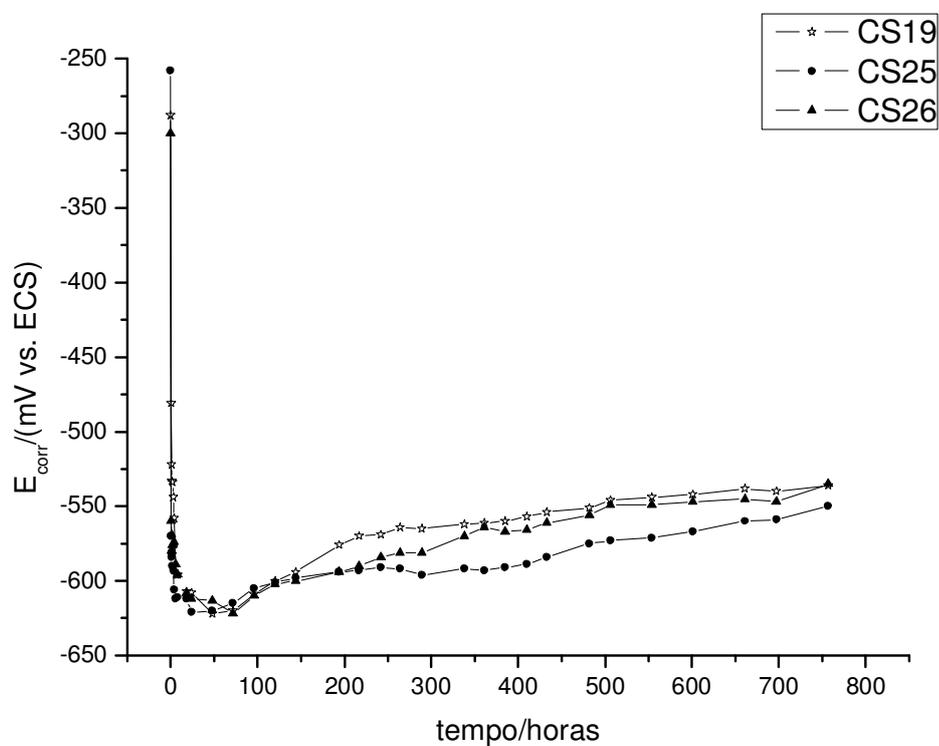


Figura 29 – Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio.

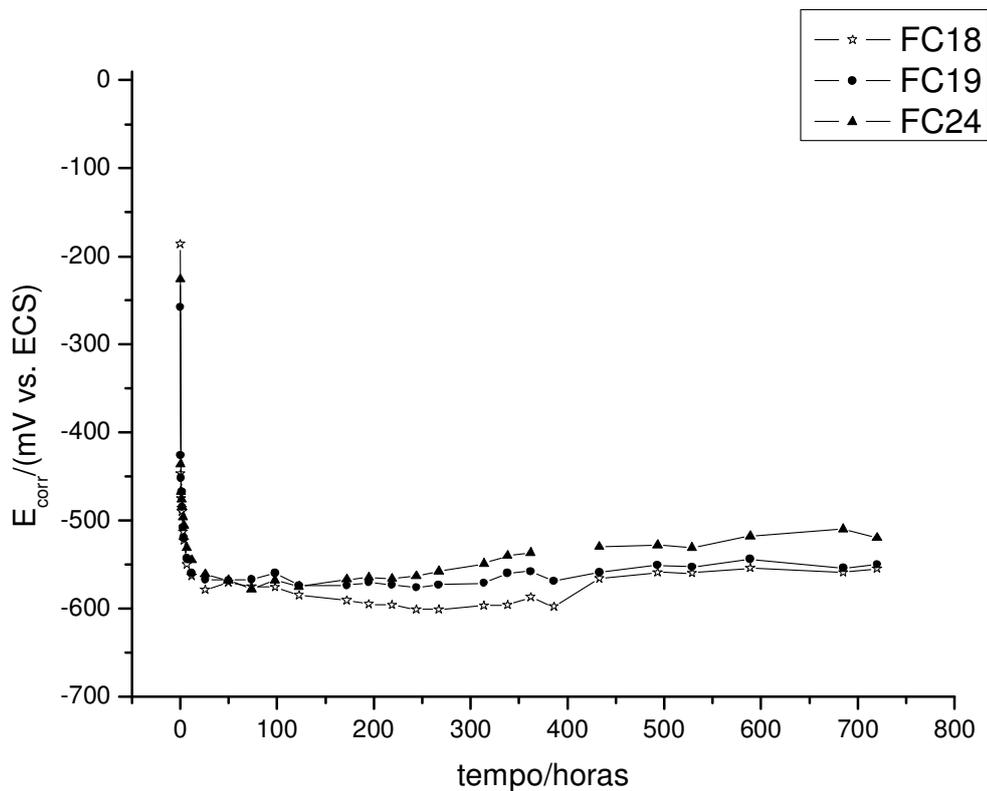


Figura 30 – Monitoramento do E_{corr} – tinta pigmentada com fosfato de zinco e sílica trocadora de cálcio.

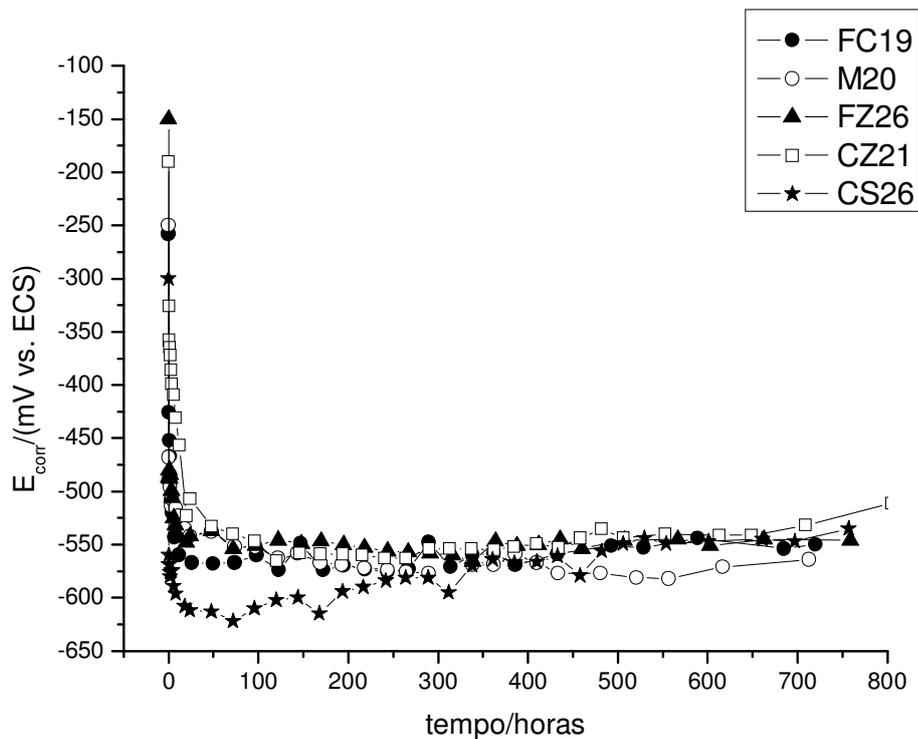


Figura 31 – Monitoramento do E_{corr} – comparação entre os diversos pigmentos.

Da análise das figuras verifica-se:

– um comportamento semelhante da curva de todas as amostras do mesmo tipo de tinta, assim como, também, são análogas as curvas para as amostras de tintas com pigmento diferentes, Figura 31;

– nas primeiras horas ocorreu uma queda do valor do E_{corr} em função do tempo como descrito na literatura (57), porém de forma mais abrupta (13, 27 e 58). As amostras CS alcançaram os patamares mais baixos, mas posteriormente atingiu valores similares às demais, o que sugere a formação mais lenta da camada passivante deste pigmento quando comparado com os outros;

– não ocorreu, de forma significativa após as primeiras leituras, para nenhum diagrama, a subida da curva para potenciais mais nobres, descrito como Região II na Figura 8 (57), mas tal fato também não é presenciado em boa parte dos artigos publicados sobre o assunto (17, 19 e 27). Uma possível causa pode ter sido o intervalo de tempo de medida maior que o da reação, valendo ressaltar que se deu uma ligeira elevação apenas para amostra de cromato de zinco;

– nestes gráficos verifica-se, que após a queda abrupta do potencial das primeiras horas, o potencial se mantém quase constante ao longo dos dias, crescendo muito lentamente até alcançar valores em torno de $-550 \text{ mV} \pm 10\%$ para todas as amostras;

– todas as leituras das amostras pintadas, mesmas as mais baixas, estão acima do potencial de corrosão do aço AISI 1010 sem revestimento, que para imersão nesta solução está entre -650 mV a -700 mV (13);

– o gráfico apresentado pelas amostras CS, quanto ao formato, é semelhante ao gráfico de amostras de tinta epóxi à base de solventes orgânicos pigmentadas com Ca/Sílica. Porém, no caso das tintas à base d'água foram alcançados potenciais mais nobres (27), em torno de -550 mV , contra $\approx -620 \text{ mV}$ para aquelas;

– a estabilização dos valores do E_{corr} das amostras CZ, FZ e M, após a queda inicial abrupta, ocorre em torno do quinto dia. O mesmo fato foi observado para tintas a base de solventes orgânicos com os mesmos pigmentos imersos em solução de NaCl de igual concentração, que alcançaram o patamar entre -590 mV e -620 mV (58), valores menos nobres que os encontrados para o aço em meio de cloreto pintado com as tintas utilizadas neste trabalho ($\approx -540 \text{ mV}$ para CZ, -550 mV para FZ e -530 mV para M).

IV.1.2 Aspecto visual das amostras após o ensaio de imersão

O aspecto visual das amostras após 40 dias de imersão é apresentado nas Figuras 32 a 36, onde para cada tipo de tinta, foi escolhida uma amostra, cuja foto serve de representação, já que não houve diferenças significativas para as amostras da mesma espécie de pigmento.



Figura 32 – Fotografia da amostra CZ19 pintada com tinta pigmentada com cromato de zinco após 40 dias de imersão.

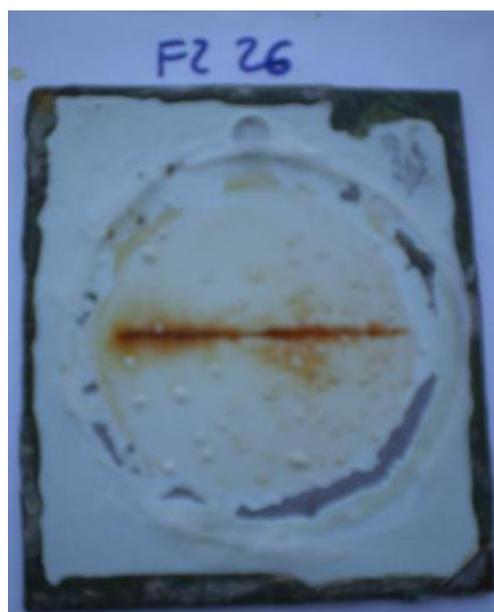


Figura 33 – Fotografia da amostra FZ26 pintada com tinta pigmentada com fosfato de zinco após 40 dias de imersão.



Figura 34 – Fotografia da amostra M20 pintada com tinta pigmentada com fosfato molibdato de zinco e cálcio.

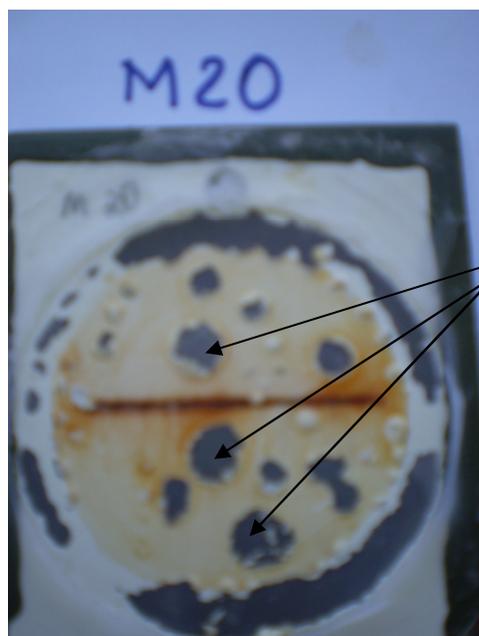


Figura 35 – Fotografia da amostra CS25 pintada com tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio após 40 dias de imersão.



Figura 36 – Fotografia da amostra FC19 pintada com tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio e fosfato de zinco após 40 dias de imersão.

Vale ressaltar que mesmo com a formação de bolhas na maioria das amostras, não foi verificado corrosão sob as películas das tintas nas áreas empoladas. A Figura 37 ilustra este fato para a tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio, no entanto, pode ser estendida para as demais, onde é possível observar o substrato com sua coloração própria, isto é, cinza metálico característico do metal não corroído.



Áreas sem corrosão
sob o empolamento.

Figura 37 – Fotografia das áreas onde a película de tinta foi removida nos locais de empolamento (tinta pigmentada com fosfato molibdato de zinco e cálcio).

IV.1.3 Inspeção de empolamento paralela ao ensaio de imersão

Na Tabela 2 estão listados, de acordo com a norma ASTM D 714 (47), os resultados do acompanhamento, em paralelo ao monitoramento do potencial de corrosão, da evolução do empolamento dos corpos de prova pintados com os diversos pigmentos.

Tabela 2 – Resultados da inspeção de empolamento (dimensão e densidade das bolhas, com o tempo em dias), dos corpos de prova submersos em solução de NaCl 10^{-2} mol.dm⁻³.

CP/ dias	10	–	21	35	40
CZ18	6 – MD	–	2 – MD	2 – MD	2 – MD
CZ9	8 – MD	–	4 – MD	2 – MD	2 – MD
CZ 21	8 – MD	–	4 – MD	2 – MD	2 – MD
CP/ dias	9	13	19	33	40
FZ18	6 – M	6 – M	4 – M	4 – M	4 – M
FZ22	–	6 – F	4 – F	4 – F	4 – F
FZ26	–	6 – F	4 – M	4 – M	4 – M
CP/ dias	7	–	18	32	40
M17	4 – M	–	2 – M	2 – M	2 – M
M20	4 – M	–	2 – M	2 – M	2 – M
M23	4 – M	–	2 – M	2 – M	2 – M
CP/ dias	37	–	–	–	40
CS19	8 – F	–	–	–	8 – F
CS25	8 – F	–	–	–	6 – F
CS26	8 – F	–	–	–	8 – F
CP/ dias	10	12	15	30	40
FC18	–	–	8 – F	6 – F	6 – M
FC19	–	8 – F	6 – F	6 – F	6 – M
FC24	8 – F	8 – F	6 – F	6 – F	6 – M

Esta tabela mostra que, em geral, todos os tipos de tinta apresentaram resultados insatisfatórios, na condição de imersão em solução salina, a saber: empolamento precoce da tinta onde o pigmento era o fosfato molibdato de zinco e cálcio; e ocorrência de empolamento até o décimo quinto dia de imersão, para os demais corpos de prova, exceto para as tintas pigmentadas com sílica trocadora de cálcio, cujo primeiro registro ocorreu no 37º dia.

Os resultados são bem distintos dos apresentados para tintas epóxi à base de solvente orgânico, pois, nesse caso, a tinta pigmentada com cromato de zinco não apresentou empolamento e as tintas pigmentadas com fosfato de zinco e fosfato molibdato de zinco e cálcio tiveram o empolamento classificado em graus menores, tanto no tamanho como na frequência das bolhas (58), sugerindo que a tinta à base d'água é mais susceptível à permeação do eletrólito. A baixa performance apresentada em imersão, acarretou na decisão de não se conduzir as medidas de EIE de corpos de prova submetidos à imersão total em meio

de NaCl, planejada anteriormente para este trabalho, em razão da sensibilidade do método EIE às imperfeições nas amostras. Este ensaio corroborou com o estabelecido na literatura, onde se lê que tinta à base d'água não é adequada a condições de imersão (28).

IV.1.4 Corrosão sob o risco (ensaio de imersão)

Nenhuma das amostras apresentou corrosão significativa, tanto em forma ou em quantidade no entorno do risco após 40 dias de imersão. A Figura 38 apresenta o aspecto visual para uma amostra de sílica trocadora de cálcio, sugerindo uma boa ação protetora dos pigmentos estudados.



Figura 38 – Corrosão sob o risco, tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio.

IV.2 Ensaio de névoa salina

As espessuras médias, e as R_p iniciais, isto é, medidas de impedância feitas de acordo com o item III.9, logo após o processo de pintura das diversas amostras, mensuradas por ocasião da seleção dos CP's e antes de serem expostos à câmara de névoa salina, estão relacionadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Espessura média dos filmes das amostras utilizadas no ensaio de névoa salina e a R_p inicial medida por EIE.

Amostra	Espessura (μm)	R_p (Ω)
CZ2	102	$4,4 \times 10^4$
CZ6	108	$6,2 \times 10^4$
CZ11	106	$4,8 \times 10^4$
FZ2	107	$3,3 \times 10^6$
FZ4	116	$3,4 \times 10^6$
FZ15	104	$2,5 \times 10^6$
M4	106	$1,1 \times 10^5$
M10	99	$1,1 \times 10^5$
M12	113	$1,2 \times 10^5$
CS3	110	$1,0 \times 10^7$
CS8	91	$5,2 \times 10^6$
CS9	101	$7,0 \times 10^6$
FC7	101	$2,5 \times 10^6$
FC10	103	$3,2 \times 10^6$
FC13	104	$2,7 \times 10^6$

IV.2.1 Inspeção visual paralela ao ensaio de névoa salina

A inspeção visual das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina, após o primeiro ciclo, 350 h, permitiu observar que se encontravam nas condições iniciais, sem indícios de corrosão, tanto a superfície pintada como a área do risco.

No ciclo de 650 h, também não foram observadas alterações em relação às condições iniciais, afora corrosão leve, nas áreas dos riscos, nas amostras FZ e M, mas ainda sem necessidade de se considerar atenção.

Já na inspeção de 950 h são notadas alterações nas amostras, não quanto à corrosão ao longo do painel, mas na área do risco. Na Figura 39 podem ser visualizadas as condições nesta região. Para as amostras M e FZ, que logo no início apresentaram corrosão na área do risco, não ocorreram evoluções e continuam sem desenvolver lágrimas de oxidação. Apesar de inicialmente intactas, nas amostras CZ, FC e CS é bem acentuada a região com lágrimas em torno do risco, sendo que, para estas últimas, teve início neste ciclo a formação de bolhas no entorno do risco, particularmente bolhas filiformes para a amostra CS8.

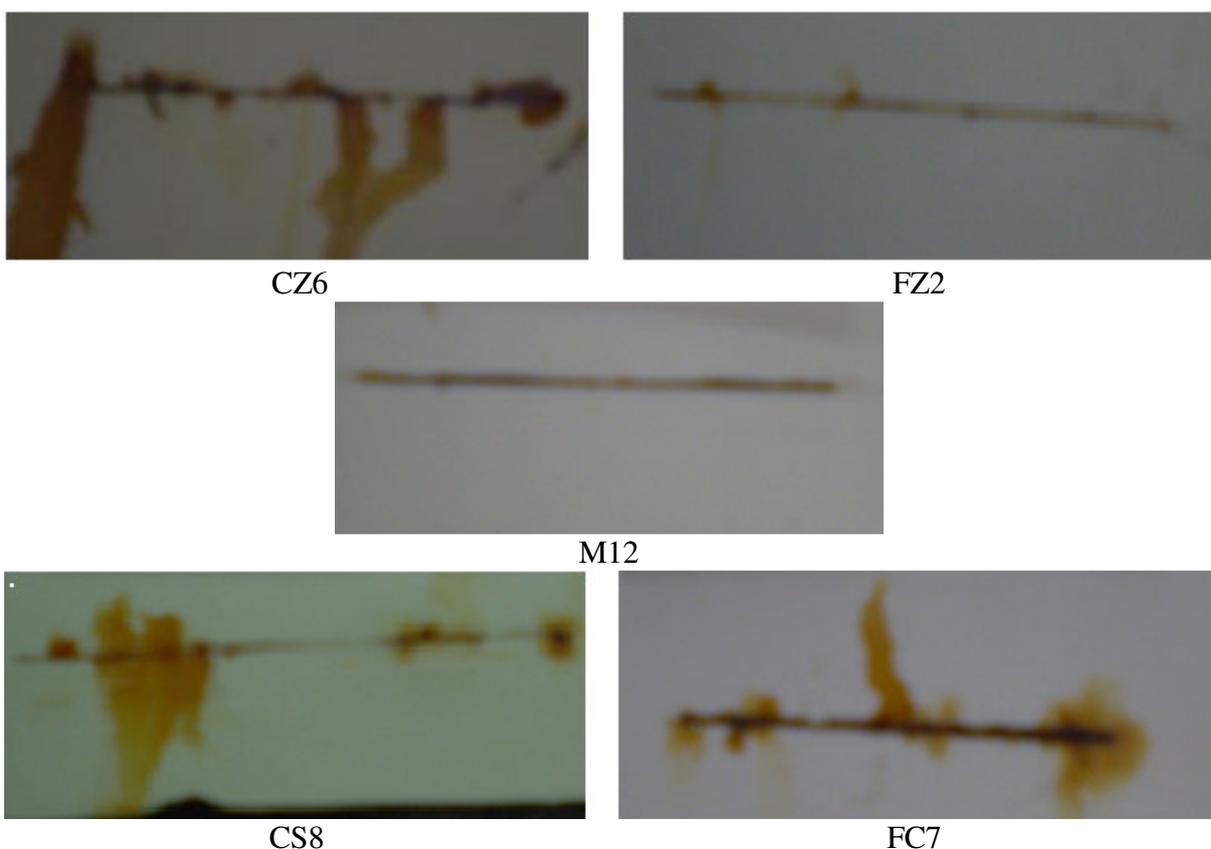


Figura 39 – Fotografias das áreas no entorno do risco dos corpos de prova após exposição de 950 h em câmara de névoa salina.

Em 1250 h de exposição, todas as amostras, exceto quanto ao empolamento,

encontram-se sem qualquer defeito na área pintada. As amostras M mantêm somente uma leve corrosão na área do risco e sem lágrimas. Na amostra FZ2 também não há existência de lágrimas, mas nota-se a formação de bolhas filiformes, perpendiculares ao risco, com espessura de 1 mm aproximadamente e comprimento variando de 3 mm a 5 mm, mas se sabe que ocorre corrosão filiforme para substratos pintados com resina epóxi, pigmentadas com fosfato de zinco, a partir de falhas no filme ou no entorno do risco para tintas à base de solventes orgânicos (59). As lágrimas são bem visíveis nas amostras CZ6, CS8 e FC7, assim como é evidente nas amostras M as bolhas filiformes, com idênticas dimensões, exceto para as amostras CS que chegam a alcançar 10 mm de comprimento.

As amostras foram expostas em câmaras de névoa salina até 1550 h. Novamente é destacado que no filme foi mantida a integridade da película para todas as amostras, a não ser quanto ao empoamento e nas regiões próximas ao risco. Exceção para amostras M que até o dado tempo de exposição não apresentaram lágrimas nem sinais de bolhas na região de incisão, revelando melhor desempenho que o encontrado para tintas epóxi à base de solventes orgânicos com este pigmento (58). Vale salientar que a forma da lágrima, para as amostras CZ6, CS8 e FC7, ainda é a mesma que apareceu no ciclo de 950 h, assim como para a amostra FC2 em 1250 h, onde não ocorreu continuidade acentuada desta atividade no intervalo de observação. Não se deu, também, aumento do número de bolhas filiformes ao longo do risco para as outras amostras, apenas o crescimento do fio. Os valores encontrados foram 10 mm para as amostras FZ, 14 mm para as amostras CZ e FC e, o maior comprimento, de todos os tipos de pigmentos, foi 17 mm para as amostras CS.

Nas Figuras 40 a 44 são mostradas as condições em que se encontrava a área no entorno do risco, quando da retirada das amostras da câmara de névoa salina.



Figura 40 – Fotografia da área no entorno do risco da amostra CZ6 após exposição de 1550 h em câmara de névoa salina.



Figura 41 – Fotografia da área no entorno do risco da amostra FZ2 após exposição de 1550h em câmara de névoa salina. Pequenos pontos de corrosão na região do risco podem ser atribuídos ao corte do empolamento.



Figura 42 – Fotografia da área no entorno do risco da amostra M12 após exposição de 1550h em câmara de névoa salina.



Figura 43 – Fotografia da área no entorno do risco da amostra CS8 após exposição de 1550h em câmara de névoa salina.



Figura 44 – Fotografia da área no entorno do risco da amostra FC7 após exposição de 1550h em câmara de névoa salina.

IV.2.2 Inspeção de empolamento paralela ao ensaio de névoa salina

Na Tabela 4 estão listados, de acordo com a norma ASTM D 714 (47), os resultados do acompanhamento, em paralelo ao ensaio de névoa salina, da evolução do empolamento dos corpos de prova pintados com os diversos pigmentos.

Tabela 4 – Resultados da inspeção de empolamento (dimensão e densidade das bolhas, com o tempo em horas de ensaio acelerado), dos corpos de prova submetidos ao ensaio de névoa salina.

CP/ Tempo (h)	950	1250	1550
CZ2	–	–	8 – F
CZ6	–	–	8 – F
CZ11	–	–	8 – F
FZ2	– ⁽¹⁾	8 - MD	8 – D
FZ4	8 – F	8 - MD	8 – D
FZ15	8 – D	8 - MD	8 – D
M4	8 – D	8 - MD	6 – D
M10	8 – D	8 - MD	6 – D
M12	– ⁽²⁾	8 - MD	6 – MD
CS3	–	–	–
CS8	–	–	–
CS9	–	–	8 – F
FC7	–	8 – F	8 – F
FC10	6 – F	4 – M	4 – M
FC13	–	4 – F	4 – M

⁽¹⁾ Foi observada formação de bolhas na face do painel que não estava em estudo e classificado como MD – 8.

⁽²⁾ Foi observada formação de bolhas na face do painel que não estava em estudo e classificado como MD – 6.

A análise da tabela evidencia que as amostras submetidas ao ensaio de névoa salina não apresentaram empoamento nos ciclos de 350 h e 650 h. Algumas iniciaram o processo de formação de bolhas com 950 h, mas, mesmo com este tempo ainda havia ao menos uma amostra, de cada tipo de pigmento, que se encontrava não empolada. Em 1250 h, exceto os corpos de prova dos pigmentos cromato de zinco e sílica trocadora de cálcio, os demais conjuntos apresentavam-se empolados, não sendo então consideradas as medidas de EIE a partir desse ciclo.

De uma forma geral, pode ser dito que o melhor comportamento nesta inspeção foi para as amostras CS, e o comportamento pode ser ordenado, do melhor para o pior, na seguinte seqüência: CS > CZ > FC > FZ > M. Aqui a diferença para o resultado apresentado para tintas epóxi, à base de solvente orgânico, pigmentadas com cromato de zinco, fosfato de zinco e fosfato molibdato de zinco e cálcio é bem acentuada no ensaio de imersão, pois para a base orgânica, nenhum destes três tipos apresentou qualquer empoamento. Os resultados para as tintas FZ e M são coerentes com os de tintas epóxi, também à base d'água encontrado anteriormente (13).

IV.2.3 EIE paralela ao ensaio de névoa salina

As medições de EIE das amostras submetidas aos ensaios de névoa salina foram efetuadas nos ciclos de zero hora, 350 h, 650 h e 950 h. Após 1250 h a medição por EIE foi interrompida devido à maioria das amostras já se encontrarem empoladas, o que poderia comprometer a leitura. Foi escolhida, para representar o tipo de pigmento, apenas uma das réplicas, em função dos valores da Tabela 4, relativos às amostras que no ciclo de 950 h não apresentavam ainda empoamento, salientando-se que as outras réplicas, pintadas com o mesmo pigmento, também mostraram resultados semelhantes aos desses gráficos.

Na Figura 45 são mostrados os diagramas de Nyquist dos ciclos iniciais e de 950 h para as amostras CZ6 e M12, cuja forma está, teoricamente, associada a um processo que ocorre no substrato. Pode ser possível inferir, que os poros do revestimento estão bloqueados com produtos da corrosão e que a difusão de espécies através do filme e desses poros bloqueados controla o processo de deterioração do substrato (39). Na Figura 46, também nos dois ciclos, os espectros das amostras FZ2 e CS8, revelam somente um processo de relaxação, um único arco, capacitivo em baixa frequência, correspondendo praticamente à transferência de carga (adicionado a uma resistência da solução, embora insignificante). Já a amostra FC7, inicialmente apresenta o comportamento de FZ2 e CS8, com uma leve tendência a controle

por difusão, bem mais evidenciado no ciclo de 950 h, como pode ser observado na Figura 47.

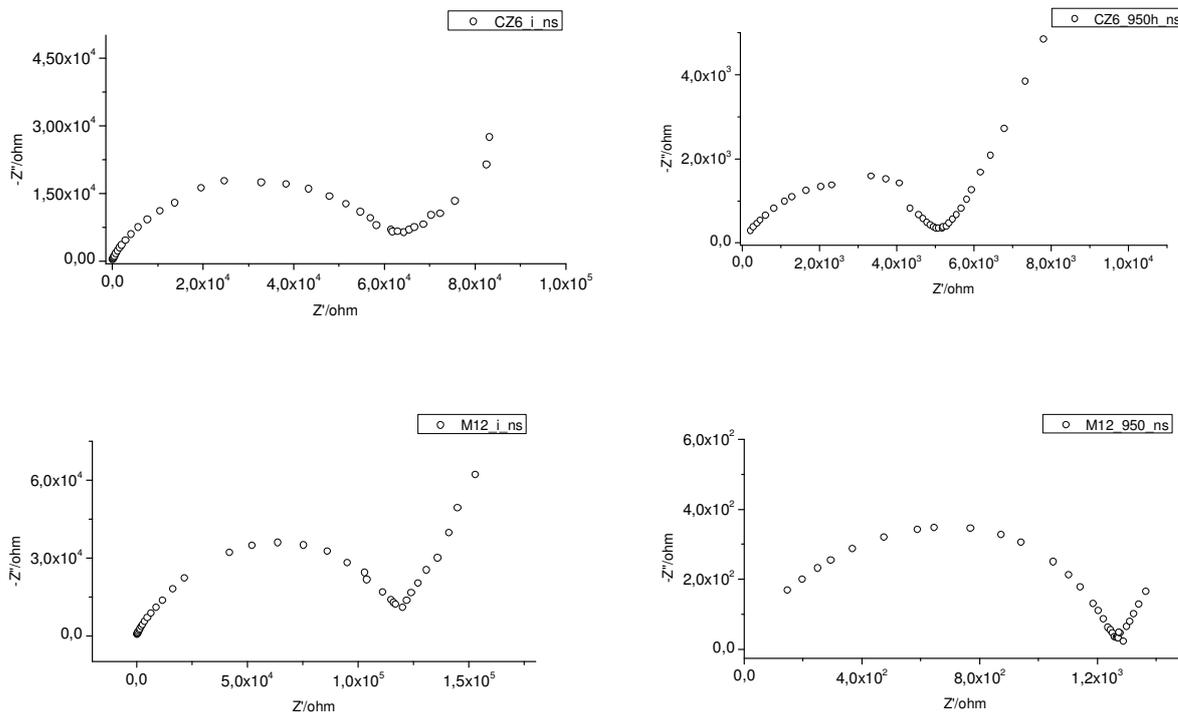


Figura 45 – Diagrama de Nyquist correspondente às amostras M12 e CZ6 nos ciclos iniciais e de 950 h submetidas a ensaios em névoa salina.

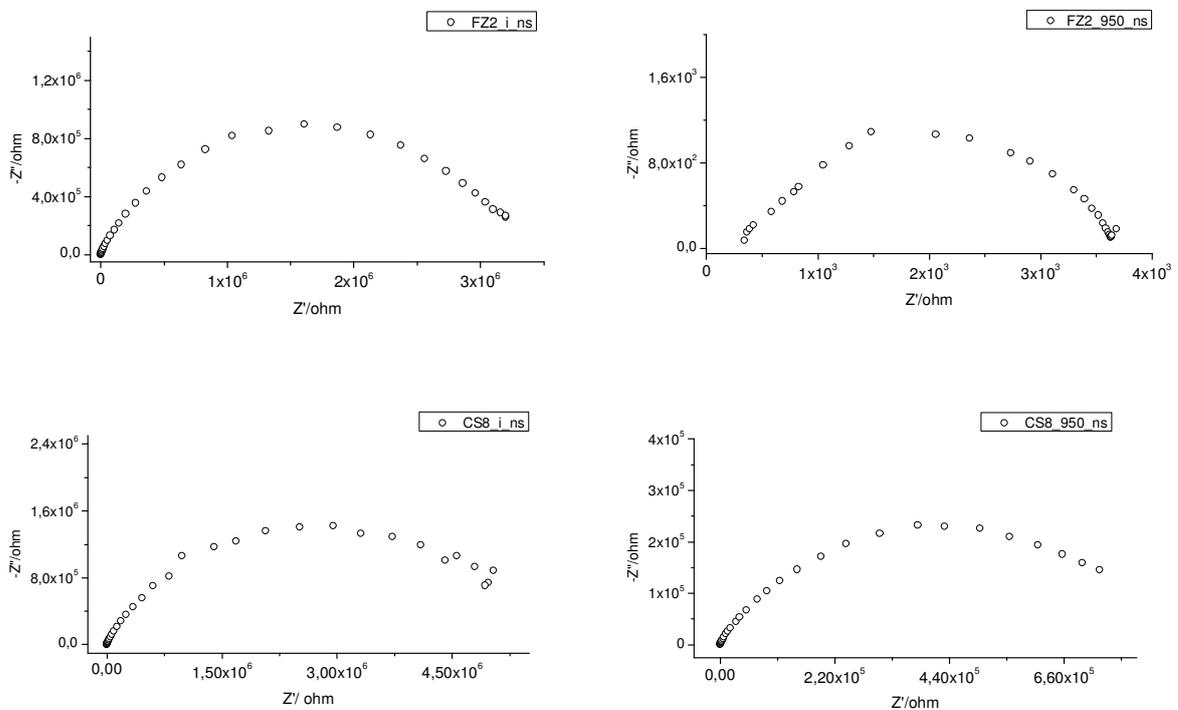


Figura 46 – Diagrama de Nyquist correspondente às amostras FZ2 e CS8 nos ciclos iniciais e de 950 h submetidas a ensaios em névoa salina.

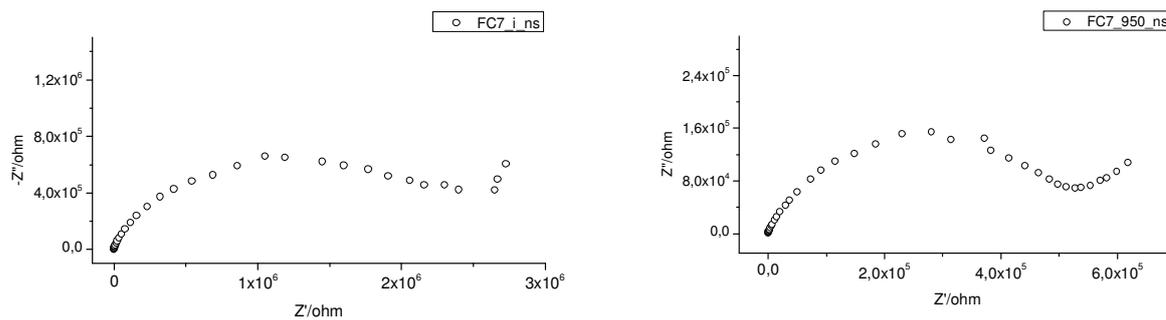


Figura 47 – Diagrama de Nyquist correspondente à amostra FC7 nos ciclos inicial e de 950 h submetidas a ensaios em névoa salina.

A partir das leituras de impedância das amostras nos ciclos iniciais, 350 h, 650 h e 950 h foram obtidos os parâmetros de R_p e CPE que são exibidos nos gráficos das Figuras 48 e 49 respectivamente. O comportamento é o esperado (39), isto é, a deterioração do sistema filme/substrato acarreta a diminuição de R_p , devido ao desenvolvimento dos poros, e um aumento da CPE, em função do acréscimo da absorção de água da película, já que a constante dielétrica da água é maior que a dos polímeros.

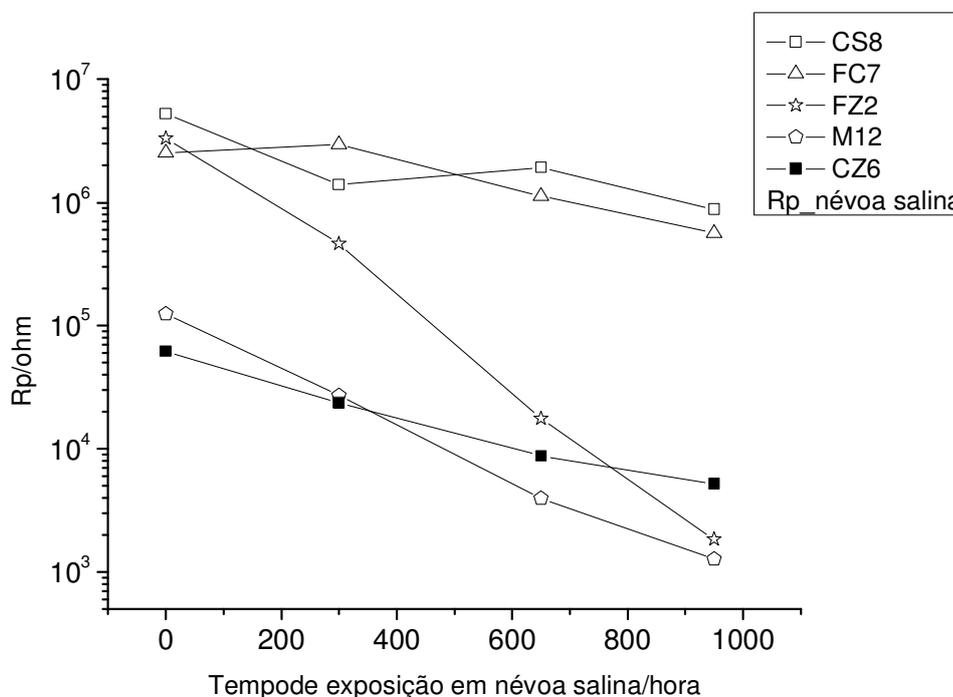


Figura 48 – Comportamento das medidas de R_p das amostras expostas em câmara de névoa salina, nos ciclos de zero, 350 h, 650 h e 950 h.

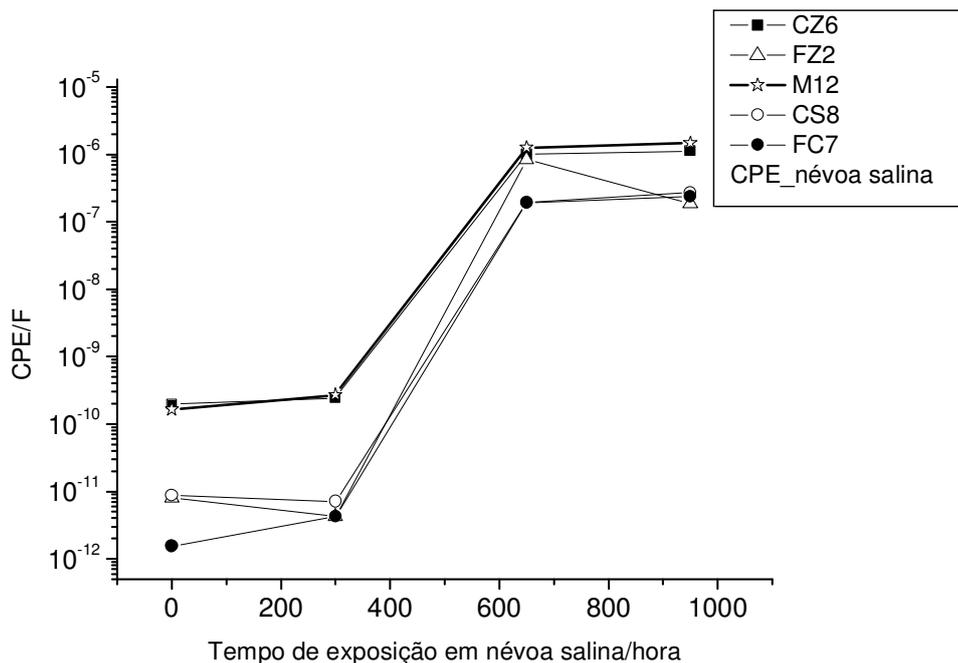


Figura 49 – Comportamento das medidas de CPE das amostras expostas em câmara de névoa salina, nos ciclos de zero, 350 h, 650 h e 950 h.

Na análise dos gráficos das medidas de R_p e CPE, foi verificado que todas as amostras apresentaram comportamento análogo: queda dos valores da R_p e aumento inicial do valor da CPE e posterior estabilização. A manutenção do valor da CPE pode ser causada pela ocupação da água nos poros do filme de tinta, que aparentemente ainda se mantêm íntegros; e ressalte-se que a queda da R_p na amostra FZ2 é bem mais acentuada que todas as outras, fato este que pode estar relacionado com uma lenta ação desse pigmento como protetor, ou ainda, devido a maior interação pigmento/resina, acarretando a deterioração da película, assim evidenciando apenas a natureza protetora por barreira do veículo que normalmente diminuiria com o tempo.

IV.3 Ensaio de campo marinho

As espessuras médias, e as R_p iniciais, isto é, medições de impedância feita de acordo com o item III.9 logo após o processo de pintura das diversas amostras, realizadas por ocasião da seleção dos CP's e antes de serem expostos à atmosfera marinha, estão relacionadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Espessura média dos filmes das amostras utilizadas no ensaio de campo atmosférico marinho e a R_p inicial medida por EIE.

Amostra	Espessura (μm)	R_p (Ω)
CZ4	100	$4,3 \times 10^4$
CZ8	102	$3,9 \times 10^4$
CZ9	96	$3,7 \times 10^4$
FZ6	104	$1,7 \times 10^6$
FZ10	103	$1,8 \times 10^6$
FZ14	102	$2,0 \times 10^6$
M3	106	$1,0 \times 10^5$
M5	114	$8,0 \times 10^4$
M10	99	$1,1 \times 10^4$
CS4	108	$2,2 \times 10^6$
CS11	105	$4,3 \times 10^6$
CS12	101	$4,8 \times 10^5$
FC1	104	$2,4 \times 10^6$
FC4	106	$8,6 \times 10^5$
FC9	102	$1,6 \times 10^6$

IV.3.1 Inspeção visual paralela ao ensaio de campo marinho

Na inspeção após 18 meses de exposição, apenas a região do risco apresentava-se ligeiramente corroída e somente na área exposta da incisão, para todas as amostras. Quanto ao restante da superfície pintada, as amostras encontravam-se, visualmente, nas condições iniciais, sem indícios de corrosão, mesmo as que se achavam empoladas, exceto para as amostras CZ.

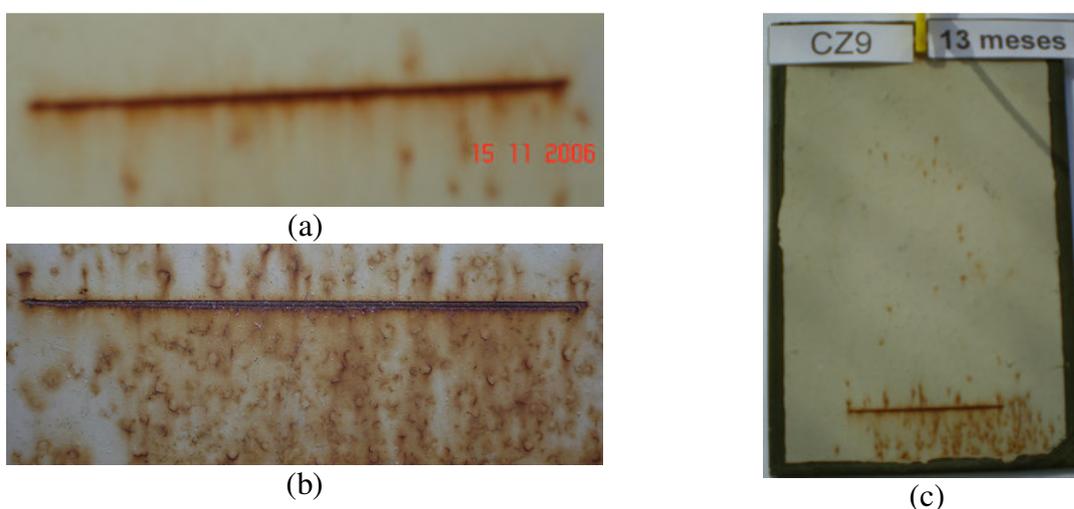


Figura 50 – Fotografia da amostra CZ9, (a) após 7 meses de exposição, onde se evidencia o surgimento de pontos localizados de corrosão, (b) evolução deste fato até os dezoito meses e (c) distribuição dos pontos de corrosão em outras áreas do corpo de prova.

Nestas, a partir dos sete meses de exposição, na região logo abaixo do risco,

foram observados, para todas as réplicas, pontos de corrosão e lágrimas em seu entorno (Figura 50 (a)) evoluindo ainda mais até os 18 meses (Figura 50 (b)). Aos 13 meses, foi observado que esses pontos já se distribuíam em todo o painel (Figura 50 (c)), enquanto a forma das regiões corroídas sugere que o fenômeno é decorrente da quebra do filme, em regiões de bolhas, inicialmente formadas, mesmo anteriormente não detectadas.

Após os 18 meses, a tinta foi removida por dois procedimentos: raspagem, utilizando uma ferramenta de ponta achatada e decapagem com removedor químico. Na Figura 51, fotografia das amostras, exceto a CZ, submetidas à decapagem química, não se observa nenhum indício de corrosão sob a camada de tinta, nem mesmo na região próxima as bolhas ou no entorno do risco, o que se leva a inferir um bom desempenho dos revestimentos, quanto a proteção do substrato no ensaio campo atmosférico marinho.

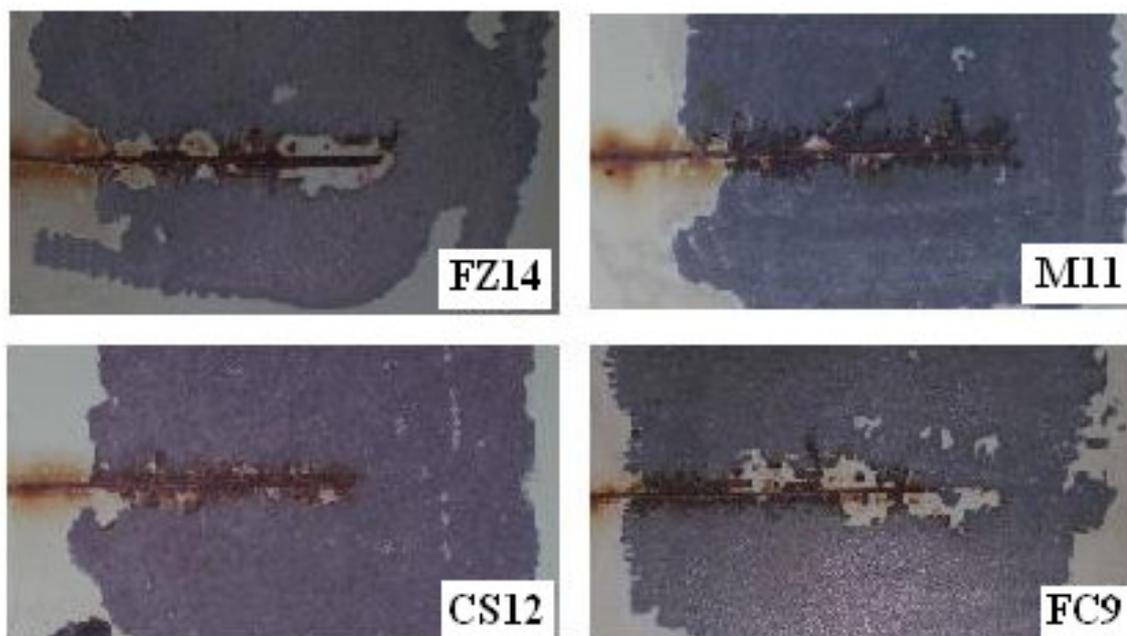


Figura 51 – Fotografia das amostras FZ14, M11, CS12 e FC9 com 18 meses de exposição em campo marinho, após remoção da tinta por decapagem química.

O desempenho satisfatório das amostras FZ, M e CS em campo marinho já tinha sido constatado em trabalhos anteriores, tanto para tintas epóxi à base d'água pigmentadas com fosfato de zinco e fosfato molibdato de zinco (13) como para tintas epóxi à base de solventes orgânicos para o fosfato de zinco (46 e 59) e Ca/sílica (46). Vale destacar que, nestes últimos, o desempenho de tintas pigmentadas com cromato de zinco fora também semelhante, o que não ocorreu neste experimento, como já apresentado na Figura 50. Após a remoção da película ficou evidente os pontos de corrosão, como pode ser visto na Figura 52.

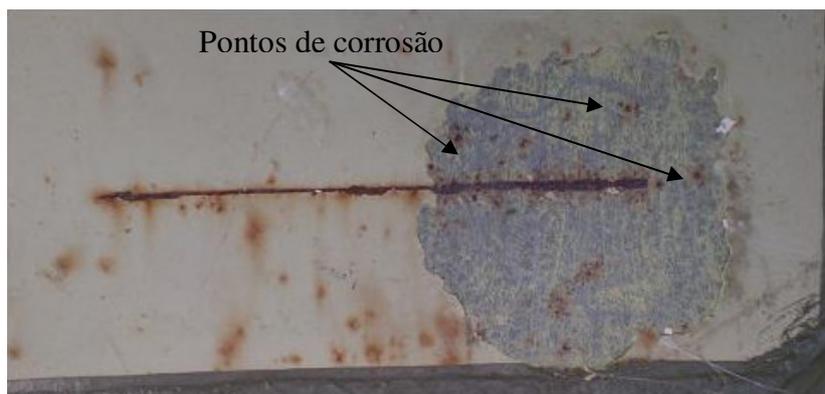


Figura 52 – Fotografia das amostras CZ8 com 18 meses de exposição em campo marinho, após remoção da tinta por decapagem química.

IV.3.2 Inspeção de empolamento paralela ao ensaio de campo atmosférico marinho

O empolamento nos corpos de prova submetidos ao ensaio de campo atmosférico marinho só foi detectado, para alguns corpos de prova, na verificação de 13 meses de exposição, conforme pode ser verificado na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados da inspeção de empolamento (dimensão e densidade das bolhas, com o tempo em meses) dos corpos de prova submetidos ao ensaio de campo atmosférico marinho.

CP/ Tempo (meses)	13	18
CZ4	6 – F ⁽¹⁾	6 – F
CZ8	8 – F ⁽¹⁾	8 – F
CZ9	–	8 – F
FZ6	–	–
FZ10	–	–
FZ14	–	–
M4	–	8 – F
M5	–	8 – F
M11	–	8 – F
CS4	6 – M ⁽²⁾	6 – M ⁽³⁾
CS11	–	6 – M ⁽³⁾
CS12	6 – M ⁽²⁾	6 – M ⁽⁴⁾
FC1	6 – F	6 – M ⁽⁵⁾
FC4	–	6 – M
FC9	6 – F	8 – M

⁽¹⁾ Bolhas localizadas em pequenos agrupamentos, distribuídas de maneira não uniforme ao longo da área do corpo de prova.

⁽²⁾ Bolhas localizadas, principalmente, na região de imersão para medição de EIS, ocupando aproximadamente 20% da área do corpo de prova.

⁽³⁾ Bolhas ocupando, aproximadamente, 50% da área do corpo de prova, mas apresentando ainda áreas do corpo de prova sem empolamento.

⁽⁴⁾ Além das anotações da observação ⁽³⁾ desta tabela, foi constatada a formação de empolamento filiforme em determinadas áreas do corpo de prova.

⁽⁵⁾ Apresentou cerca de 30% sem bolhas.

A tinta que apresentou melhor desempenho na inspeção de empolamento do ensaio de campo marinho foi a FZ seguida de $FZ > M > CZ > FC > SC$, contrariando resultados anteriores (46) em tinta à base de solvente orgânico, em que FZ, CZ e CS tiveram comportamentos semelhantes.

IV.3.3 Ensaio de aderência

Pelo empolamento ocorrido nos outros procedimentos a que foram submetidas as amostras, o ensaio de aderência foi realizado apenas naquelas que foram expostas em campo marinho após 18 meses. O resultado é apresentado no Quadro 5.

Amostra	Classificação
CZ9	-
FZ6	Gr ₂
M3	Gr ₁
CS11	Gr ₀
FC4	Gr ₀

Quadro 5 – Resultado do ensaio de aderência após 18 meses de exposição em campo atmosférico marinho.

A amostra CZ9 não foi classificada, tendo em vista que durante o corte, boa parte da pintura se destacou do substrato (Figura 53 (a)). Este comportamento já tinha sido observado na película de CZ, tanto por ocasião da realização do risco, quanto da tentativa de se obter um filme do pigmento para realização de ensaio de permeabilização com água. Nesta oportunidade, o mesmo apresentou-se duro e quebradiço como pode ser observado na Figura 53 (b), inviabilizando efetuar o ensaio de permeabilização para este trabalho.

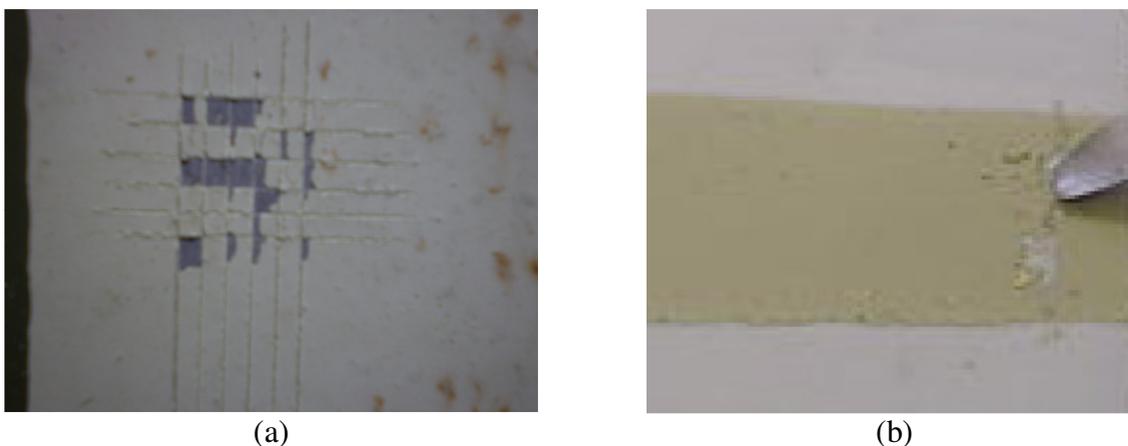
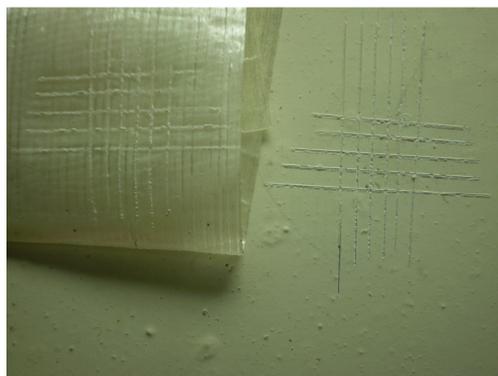


Figura 53 – (a) Amostra CZ9 logo após o corte para realização do ensaio de aderência, com 18 meses de exposição em campo marinho, mesmo sem a colocação da fita, já apresentando destacamento da tinta. (b) Tentativa de preparação do filme de CZ pra realização do ensaio de permeabilização com água.

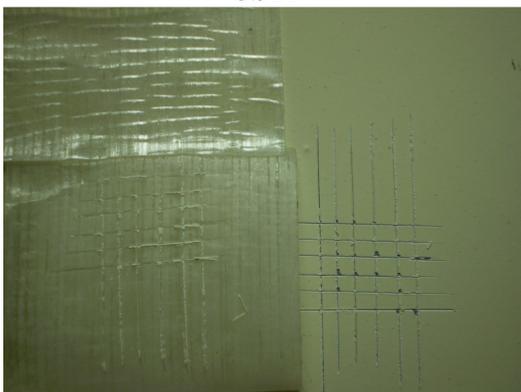
Vale salientar que, para todas as amostras, quando destacado o filme, inclusive para as CZ, a área sob a película apresentava-se com a coloração característica do substrato tratado sem qualquer vestígio de corrosão. A Figura 54 mostra as fotografias da região ensaiada após a remoção da fita.



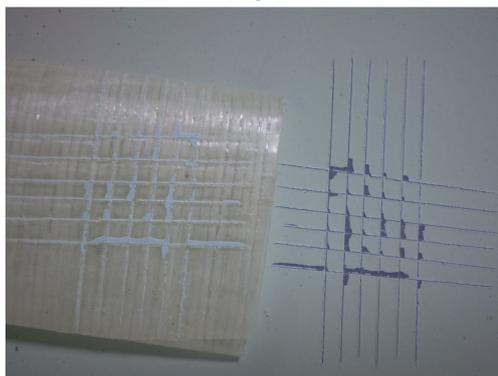
CS11



FC4



M3



FZ6

Figura 54 – Fotografia dos corpos de prova especificados depois do ensaio de aderência após 18 meses de exposição em campo marinho.

Da boa aderência, exceto para CZ9, caracterizada pelo grau menor ou igual a Gr₂ para as demais, e o não indício de corrosão sob a película, inclusive para CZ9, pode ser inferido que o progresso da corrosão no entorno da área do risco, no interior das bolhas filiformes, não necessariamente pode ser atribuído à perda de adesão, mas à ação mecânica e/ou química dos produtos de corrosão.

IV.3.4 EIE paralela ao ensaio de campo marinho

As medições de EIE dos corpos de prova submetidos aos ensaios de campo marinho foram efetuadas nos ciclos de zero, 7 meses e 13 meses, para as três réplicas de cada tipo de pigmento utilizado. O aparecimento de empolamento em alguns corpos de prova a partir do décimo terceiro mês, também levou a decisão de não se realizar a medição por EIE a

partir deste ciclo. Nas Figura 55 e 56 são mostrados os diagramas de Nyquist dos ciclos iniciais e de 13 meses para todas as amostras e podem ser abordados os mesmos comentários que os apresentados para as medições do ensaio em câmara de névoa salina.

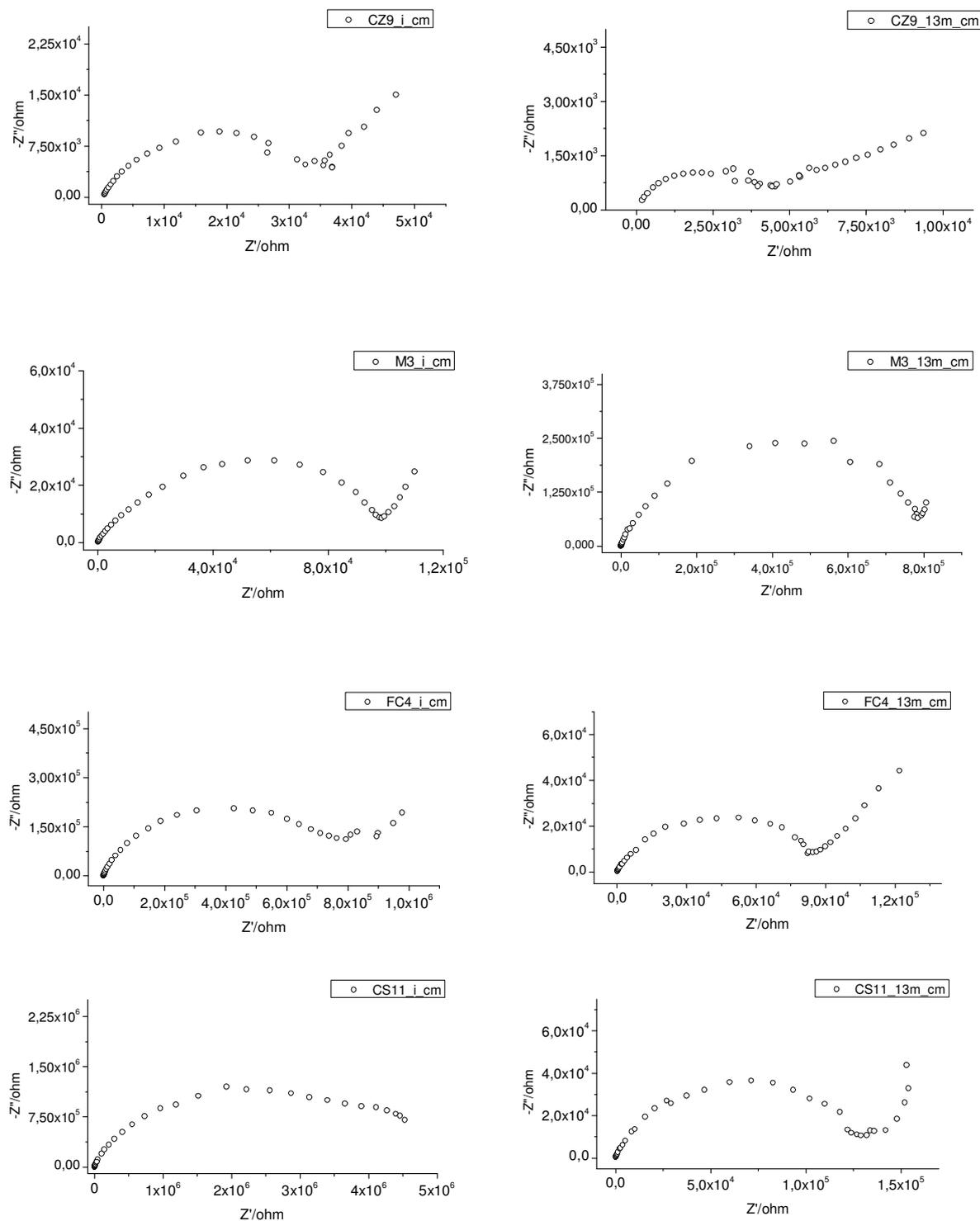


Figura 55 – Diagramas de Nyquist relativos as amostras CZ9, M3, FC4 e CS11 nos ciclos iniciais e de 13 meses submetidas a ensaios em campo marinho.

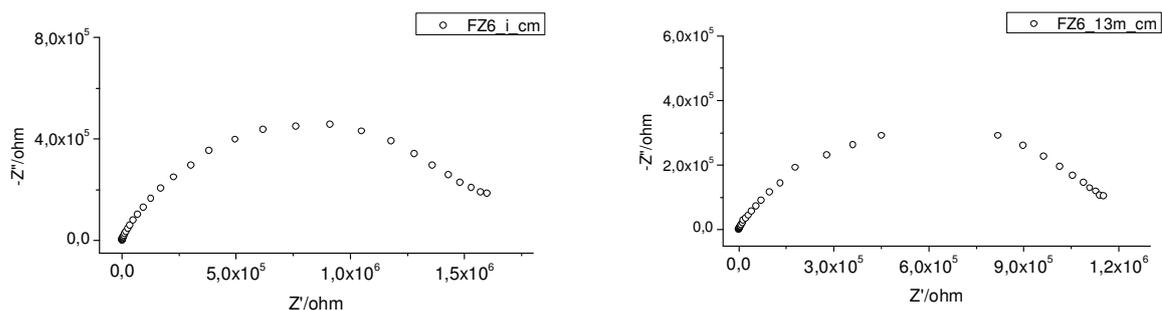


Figura 56 – Diagramas de Nyquist relativos a amostra FZ6 nos ciclos iniciais e de 13 meses submetidas a ensaios em campo marinho.

As variações dos valores das R_p e CPE dos corpos de prova selecionados estão expostas, respectivamente, nas Figura 57 e 58. Analisados os gráficos, pode ser verificado que as amostras CZ, FZ, CS, e FC apresentaram o comportamento análogo ao do ensaio em névoa salina, pequenas variações ocorridas, encontram-se na mesma ordem de grandeza; no entanto a amostra M3 apresentou um comportamento diferente, ou seja, o valor da R_p cresceu com o tempo, fato este já observado em trabalhos anteriores (13 e 60), sendo atribuído à precipitação de filmes de molibdatos de baixa solubilidade sobre a superfície metálica que, por sua vez, selam os poros existentes nos filmes poliméricos.

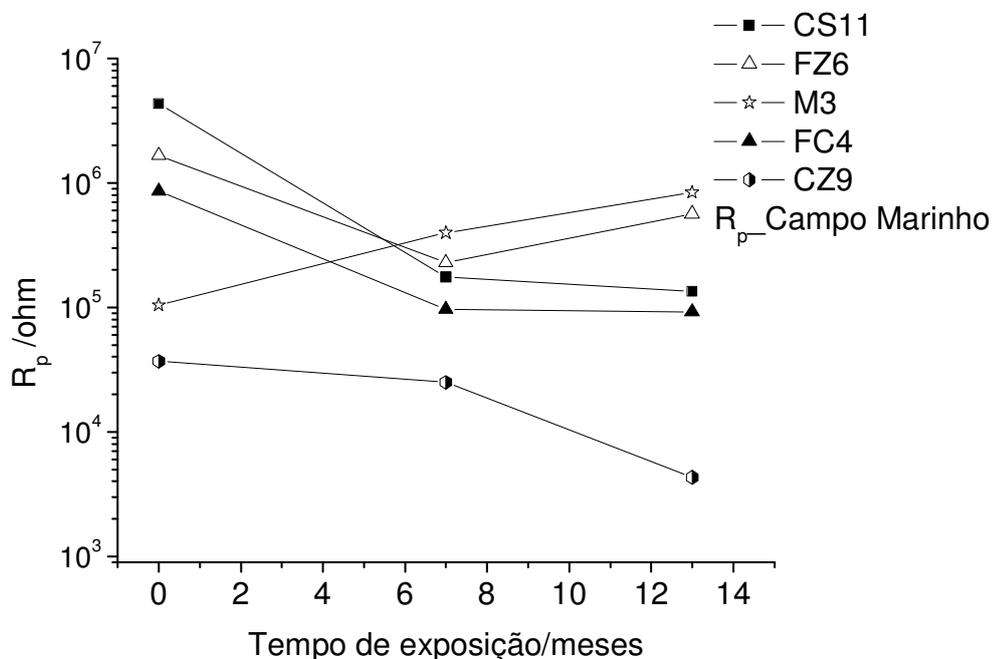


Figura 57 – Comportamento das medidas de R_p das amostras expostas em atmosfera de campo marinho, nos ciclos de zero, 7 meses e 13 meses.

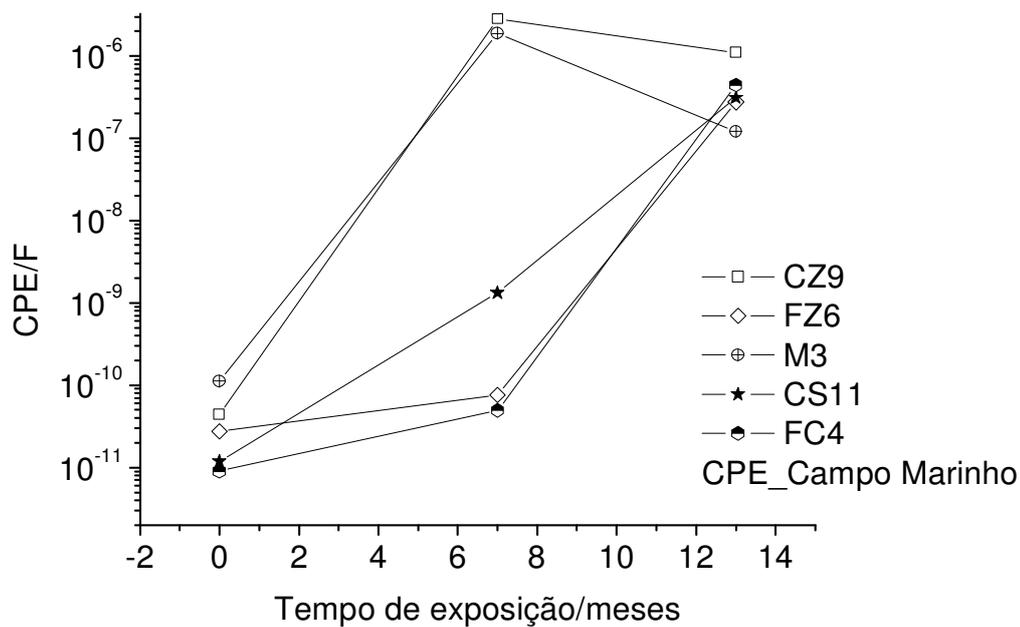


Figura 58 – Comportamento das medidas de CPE das amostras expostas em atmosfera de campo marinho, nos ciclos de zero, 7 meses e 13 meses.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

As tintas desenvolvidas especificamente para este trabalho, apresentam bons resultados em relação a aplicabilidade sobre o substrato ferroso, bem como ao desempenho anticorrosivo em meio ambiente marinho, destacando a aderência satisfatória e a não evolução da corrosão na área do risco, notadamente para as tintas pigmentadas com o fosfato molibdato de zinco e cálcio por não alcançar alto grau de empolamento.

Para um período de exposição de 18 meses, os resultados de EIE, sem o aparecimento de um segundo arco, demonstraram a não degradação do sistema. Salienta-se também o bom desempenho da tinta pigmentada com fosfato de zinco neste meio, uma vez que o mais citado na literatura é a melhor performance deste pigmento em atmosfera industrial.

O agora dito, não é válido para a tinta pigmentada com cromato de zinco, que inicialmente era prevista para funcionar como referência, mas formou um filme duro e quebradiço, o que impossibilitou, inclusive a realização de alguns testes, como, por exemplo, o de permeabilização à água, e apresentou desempenho insatisfatório no ensaio de campo, perdendo assim a função de referencial. Tal fato não foi visto como um transtorno, pois é digno de nota, que em oportunidades anterior não fora possível formular este tipo de tinta em nosso laboratório.

O empolamento precoce das amostras submetidas ao ensaio de imersão definiu que todas as tintas ensaiadas não devem ser empregadas na condição de imersa em solução aquosa.

Os resultados observados para a tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio e fosfato de zinco foram semelhantes ao da tinta pigmentada só com o primeiro pigmento, advindo daí a viabilidade de se usar esta combinação por razões financeiras, uma vez que o fosfato de zinco tem menor preço no mercado.

Assim, conclui-se a possibilidade de se utilizar tinta epóxi à base d'água, ecologicamente menos prejudicial e com a grande vantagem de minimizar os riscos de saúde do trabalhador e das pessoas expostas à aplicação da pintura em meio atmosférico.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GENTIL, V. **Corrosão**, 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- (2) BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A. K. N. **Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area** . New York: Plenum, 1973.
- (3) JUNQUEIRA, T. L., ALBUQUERQUE, E. L e TOMAZ, E. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em Campinas-SP**. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, UNICAMP, Campinas: 2005.
- (4) DA COSTA, M. DE F., FERREIRA M. A. **Exposição ocupacional a compostos orgânicos voláteis na indústria naval**. Química Nova, v. 25, n. 3, p.384-386, 2006.
- (5) Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP. **Boletim Mensal da Comissão Interna de Segurança Química**. Ano I, n. 10. S. José do Rio Preto, 2004.
- (6) FRAGATA, F. DE L. **Tintas para uso industrial**. In: PRIMEIRO ENCONTRO DE CORROSÃO ARGENTINO-BRASILEIRO. Foz do Iguaçu: outubro de 1988.
- (7) WESTING, E. P. M. **Determination of coating performance with impedance measurements**. Delft: TNO, Holanda, 1992.
- (8) PARKER, D. H. **Tecnología de los recubrimientos de superficies**. Bilbao: Urmo, 1970.
- (9) MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1985.
- (10) FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes – ciência e tecnologia**. vol . I, Sao Paulo: Nova Editora – ABRAFATI, 1993.
- (11) BETHENCOURT, M. et al. **Inhibitor properties of green pigments for paints**. Progress in Organic Coatings, 46, p. 280-287, 2003.

- (12) GOWRI, S., BALAKRISHNAN K. **The effect of the PVC/CPVC ratio on the corrosion resistance properties of organic coatings.** Progress in Organic Coatings, 23, p. 363-377, 1994.
- (13) LEITE, A. de O. S. **Desenvolvimento e estudo de tintas epóxis anticorrosivas ecologicamente corretas.** 2004. Tese (Doutorado em Química inorgânica) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2004.
- (14) MAHDAVIAN, M., ATTAR, M.M. **Evaluation of zinc phosphate and zinc chromate effectiveness via AC and DC methods.** Progress in Organic Coatings, 53, p. 191-194, 2005.
- (15) BASTOS, A. C., FERREIRA, M.G., SIMÕES, A. M. **Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET.** Corrosion Science, 48, P. 1500–1512, 2006.
- (16) AMIRUDIN, A. et al. **Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy.** Progress in Organic Coatings, 25, p. 339-355, 1995.
- (17) BLUSTEIN, G. et al. **Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case.** Applied Surface Science, 252, p. 1386–1397, 2005.
- (18) ADRIAN, G., BITTNER, A. **Second generation phosphate anti-corrosive pigments – Formulating rules for full replacement of new anticorrosive pigments.** Journal of Coatings Technology, 58 (740), p. 59-65, 1986.
- (19) LEITE, A. de O. S. et al. **Evaluation of the Anticorrosive Properties of Environmental Friendly Inorganic Corrosion Inhibitors Pigments.** *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 16, n°. 4, pp. 756-762, 2005.
- (20) BLUSTEIN, G., DEL AMO, B., ROMAGNOLI, R. **The influence of the solubility of zinc phosphate pigments on their anticorrosive behaviour.** Pigment & Resin Technology, vol. 29(2) pp. 100-107, 2000.
- (21) BEIRO, M. et al. **Characterization of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness.** Progress in Organic Coatings, 46, pp. 97–106, 2003.
- (22) ZUBIELEWICZ, A., GNOT, W. **Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings.** Progress in Organic Coatings, 49, pp. 358-371, 2004.
- (23) ROMAGNOLI, R., VETERE, V. F. **Heterogenous reaction between steel and zinc phosphate.** Corrosion Science, vol. 51, No. 2, pp. 116-123, 1995.
- (24) SIMPSON, C., **Improved corrosion-inhibiting pigments.** American Chemical Society, CHEMTECH, 27(4), p. 40-42, 1997.

- (25) GOLDIE, B. P. F., **Calcium exchanged silica anti-corrosion pigment: A review.** JOCCA, 71(9), 257, 1988.
- (26) AMSTRONG, R. D., ZHOU, S. **The corrosion inhibition of iron by silicate related materials.** Corrosion Science, vol. 28, No. 2, p 1177, 1988.
- (27) VASCONCELOS, L. W. et al. **Inhibitory properties of calcium exchanged silica epoxy painting.** Corrosion Science, 43, p. 2291-2303, 2001.
- (28) SPLENGER, E. et al. **Corrosion protection of low toxicity paints.** Progress in Organic Coatings, 30, pp. 51-57, 1997.
- (29) HOFLAND, A., **Water-borne coatings for decorative and protective coatings: a comparative survey.** In: SLF CONGRESS. Copenhagen, 1993.
- (30) GIANNINI, R., AMARILLA, V. L. M. **Substituição de resinas base solvente por resina base água.** In: 1º Congresso Internacional de Tintas. São Paulo, vol. 2, pp. 459-468, São Paulo, 2001.
- (31) CAPRARI, F. F., SARLI, A. R., DEL AMO, B. **Zinc phosphate as corrosion inhibitive pigment of waterborne epoxy paints used for steel protection.** Pigment & Resin Technology. vol. 29, No. 1, pp. 16-22, 2000.
- (32) FRAGATA, F. DE L., ALMEIDA, E. M., MORCILLO, M. **Tintas de base aquosa x tintas a base de solventes orgânicos – Desempenho à corrosão dos esquemas de pintura.** In: 22º Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador, 2002.
- (33) GALLIANO, F., LANDOLT, D. **Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel.** Progress in Organic Coatings, 44, pp. 217-225, 2002.
- (34) HORIKAWA, C. S. **Transporte e morfologia de esquemas de tintas epóxi poliamina equivalentes à base de solvente e água.** 2003. Dissertação (Mestrado em Química - Área de concentração: Físico-química) – Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- (35) SCHOFF, C. K. **Organic coatings: the paradoxical materials.** Progress in Organic Coatings, 52, p. 21, 2005.
- (36) AMIRUDIN, A., THIERRY, D. **Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals.** Progress in Organic Coatings, 26, p.2, 1995.
- (37) JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion.** Nevada: Maxwell Macmillan International, 1992.
- (38) WORMWELL, F., BRASHER, D. M. **Electrochemical studies of protective coatings on metal.** Journal of the Iron and Steel Institute. Pp. 129-135, 1949.

- (39) MARGARIT, I. C. P. **Aplicação da técnica de impedância eletroquímica no estudo de tintas sob a forma de filmes livres e aplicadas sobre aço-carbono**. 1987. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1987.
- (40) ARAÚJO, W. S. **Influência dos óleos naturais nas propriedades anticorrosivas das tintas alquídicas**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.
- (41) BONORA, P. L., DEFLORIAN, F. FEDRIZZI, L. **Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion**. *Electrochimica Acta*, vol. 41, Nos. 1/8, pp. 1073-1082, 1996.
- (42) DEL AMO, B. et al. **High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments**. *Progress in Organic Coatings*, 45, pp. 389-397, 2002.
- (43) DAMOS, F. S., MENDES, R. K., KUBOTA, L. T. **Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores**. *Química Nova*, vol. 27, No. 6, pp. 970-979, 2004.
- (44) WALTER, G. W. **Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solutions**. *Journal of Electroanal. Chem.*, 118, pp.259_273, 1981.
- (45) MARGARIT, I. C. P. **Sobre o uso de revestimentos e proteção catódica**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1997.
- (46) VASCONCELOS, L. W., **Estudo das propriedades anticorrosivas da sílica trocadora de cálcio e de fosfato de zinco**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.
- (47) ASTM D 714. **Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints**. 1994.
- (48) SPLENGER, E., I.C.P. MARGARIT, MATTOS, O. R. **On the relation between adherence of a paint film and corrosion protection**. *Electrochimica Acta*, vol. 38, No. 14, pp. 1999-2003, 1993.
- (49) NBR 11003. **Tintas – Determinação de aderência**. Rio de Janeiro: 1990.
- (50) ASTM D 3359. **Standard test method for measuring adhesion by tape test**. 1995.
- (51) LE PEN, C., LACABANNE, C., PÉBÈRE, N. **Structure of waterborne coatings by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method: influence of fillers**. *Progress in Organic Coatings*, 39, p. 167, 2000.
- (52) GOWERS, K. R., SCANTTLEBURY, J. D. **The influence on corrosion of the adhesion of a coating to a metal substrate**. *JOCCA*, 70(3), pp. 64-68, 1987.

- (53) **ASTM B 117. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.**
- (54) **CRITCHER, D. Accelerated laboratory tests for metallic and organic finishes and their relationship to outdoor exposure.** Electroplating and Metal Finishing, vol. 6, p16, 1973.
- (55) **RAMANATHAN, V. L. Corrosão e seu controle.** São Paulo: Hemus.
- (56) **SWEDISH STANDARD SIS 05-5900. Pictorial surface preparation standards for painting steel surfaces.** Suécia: 1967.
- (57) **WOLSTENHOLME, J. Electrochemical methods of assessing the corrosion of painted metals – A review.** Corrosion Science, vol. 13, p. 523, 1973.
- (58) **ARAÚJO, A. P. Estudo comparativo do desempenho anticorrosivo de tintas epóxi com pigmentos a base de molibdatos e fosfatos.** 2005, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.
- (59) **FRAGATA, F. L., DOPICO, J. E. Anticorrosive behaviour of zinc phosphate in alkyd and epoxy binders.** JOCCA, (3), pp. 92-97, 1991.
- (60) **DEL AMO, B., ROMAGNOLI, R., VETERE, V. F. Performance of zinc molybdenum phosphate in anticorrosive paints by accelerated and electrochemical tests.** Journal of Applied Electrochemistry, 29, pp. 1401-1407, 1999.