

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

DESENVOLVIMENTO E ESTUDOS DE TINTAS EPÓXIS ANTICORROSIVAS
ECOLOGICAMENTE CORRETAS

ADRIANA DE OLIVEIRA SOUSA LEITE

FORTALEZA – CEARÁ

FEVEREIRO / 2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDOS DE TINTAS EPÓXIS
ANTICORROSIVAS ECOLOGICAMENTE CORRETAS**

TESE SUBMETIDA À BANCA
EXAMINADORA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM QUÍMICA INORGÂNICA

ADRIANA DE OLIVEIRA SOUSA LEITE

PROF.DR. PEDRO DE LIMA NETO
(ORIENTADOR)

FORTALEZA – CEARÁ

FEVEREIRO / 2004

TESE SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM QUÍMICA
INORGÂNICA

DESENVOLVIMENTO E ESTUDOS DE TINTAS EPÓXIS
ANTICORROSIVAS ECOLÓGICAMENTE CORRETAS

Adriana de Oliveira Sousa Leite

APROVADA POR

Profa. ISABEL CRISTINA PEREIRA MARGARIT, D.Sc.

Prof. AURO ATSUHI TANAKA, D. Sc.

Profa. JUDITH PESSOA ANDRADE. FEITOSA, D. Sc.

Profa. SANDRA AGUIAR VASCONCELOS, D.Sc.

Prof. PEDRO DE LIMA NETO, D.Sc.

FORTALEZA – CEARÁ

FEVEREIRO / 2004

DEDICO TODO MEU TRABALHO E MINHA VIDA AO

Meu Deus

A MINHA FAMÍLIA

AOS MEUS PAIS, *Antonio e Lúcia*

A quem agradeço a vida e todo esforço, amor e carinho a mim dedicado.

AOS MEUS IRMÃOS, *Adriano,*

A quem admiro por seu conhecimento das ciências exatas e não exatas.

e Luciana

A quem admiro por sua garra e forma como encara as adversidades.

EM ESPECIAL,

AO MEU MARIDO, **Robério**,

*Foi assim
Como ver o mar
A primeira vez
Que meus olhos
Se viram no seu olhar...*

*Quando eu mergulhei
No azul do mar
Sabia que era amor
E vinha pra ficar.....*

*Daria pra pintar
Todo azul do céu
Dava pra encher o universo
Da vida que eu quis pra
mim....[Flávio.Venturine]*

Ana Beatriz e nosso futuro filho.(Isaac)...

“Ser criado, transformar...

O amor em carne e a carne em amor

Respirar, e chorar, e adormecer...

E se nutrir para poder chorar”.

[Vinícius de Moraes]

AGRADECIMENTOS

ESPECIAL - “Ao Professor Pedro de Lima Neto pela confiança depositada em meu trabalho desde o mestrado, demonstrado pela sua amizade e companheirismo. Por momentos de incentivo e encorajamento diante das dificuldades encontradas e por saber compreender a sensibilidade que muitas vezes foram afloradas em lágrimas e tristezas”.

As minhas amigas mais próximas do laboratório *Cosmelina, Ionete, Regilany e Alexandra* pelas quais tenho profundo carinho e admiração.

Aos demais amigos de Laboratório por todos os momentos bons que passamos, nossas festinhas, brigas, debates e conversas alegres.

Ao meu mais recente amigo *Sérgio Mereniuk* que surgiu em minha vida no momento certo, por toda a sua ajuda dedicada a este trabalho, conselhos, dicas e oportunidades a mim concedidas.

À professora e amiga *Nágila Ricardo* por todo conhecimento repassado e dedicação nas horas das discussões dos resultados térmicos.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros, a professora *Nágila e Judith*, as alunas *Durcilene, Jeanny, Leônia, Janaína* e todos os demais que, de uma forma ou de outra auxiliaram na utilização de suas instalações e equipamentos.

Ao amigo Mario Bastos pela confecção das celas eletroquímicas e eletrodos de trabalho realizados.

À química Tereza do laboratório de termoanálise pela realização das análises de DSC e TGA de todas as tintas e matérias-primas.

Aos amigos do Laboratório de Filmes Cerâmicos, no departamento de Física da UFC, na pessoa do professor Dr. *Sérgio Sombra* e seus *Alunos*, pela utilização de suas instalações e equipamentos.

Ao laboratório de raios-X, na pessoa do professor Marcos Sasaki e seus alunos pela realização das análises de raios-X.

Ao Químico *Josafá Rebouças* na época químico responsável na empresa HIDRACOR pelo apoio, informações e ajuda concedida na obtenção de pigmentos da MOLY WHITE.

Às empresas:

➤ VANTICO/CIBA na pessoa do Químico *Rony* pelo curso oferecido e matéria-prima das resinas e agentes de cura concedidos.

➤ UNIFLEX, pela possibilidade de utilização de suas instalações, equipamentos e matérias-primas na fabricação das tintas.

➤ FAE, na pessoa do Sr. *Almeida Júnior* pela permissão de utilizar suas instalações e equipamentos para a pintura das amostras e ensaios acelerados.

➤ AUTOFLEX, ao amigo *Alexandre Freire* pela moagem das tintas.

➤ CAGECE, na pessoa do amigo *Marlon Vieira* pela realização das análises de absorção atômica e condutividade.

➤ NUTEC, na pessoa do Sr. Presidente, e aos funcionários do DIQUI *Ana Luiza* e *Ana Cristina Boblitz* pelas análises realizadas.

➤ ESMALTEC, na pessoa na química *Célia* pela realização dos ensaios de aderência.

Aos professores e funcionários dos departamentos de Química Analítica e Físico-Química e Química Orgânica e Inorgânica da UFC que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

A Capes, pela concessão da bolsa de fomento.

Resumo da Tese apresentada à UFC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química Inorgânica.

DESENVOLVIMENTO E ESTUDOS DE TINTAS EPÓXIS
ANTICORROSIVAS ECOLOGICAMENTE CORRETAS.

Adriana de Oliveira Sousa Leite

Fevereiro /2004

Orientador: Pedro de Lima Neto

Esse trabalho é o início de uma nova linha de pesquisa do laboratório de eletroquímica da UFC que busca desenvolver tintas com alternativas de utilização de pigmentos tóxicos e matérias-primas ditas ecologicamente corretas. Neste sentido este trabalho descreve o desenvolvimento e estudo de tintas ecologicamente corretas formuladas usando fosfato de zinco (ZP), molibdato de zinco (ZM), molibdato de zinco e cálcio (ZCM), fosfomolibdato de zinco (ZMP) e fosfomolibdato de zinco e cálcio (ZCMP), como alternativas seguras aos pigmentos anticorrosivos tradicionais (chumbo, cromo e outros metais pesados). Adicionalmente, considerações ambientais têm limitado o uso de tintas organossolúveis devido estas contribuírem para a poluição atmosférica e problemas de saúde. Assim, resinas epóxis hidrossolúveis foram usadas na formulação das tintas epóxis anticorrosivas. O principal objetivo deste trabalho é empregar pigmentos de molibdatos para avaliar sua eficiência contra corrosão em tintas hidrossolúveis.

As propriedades inibidoras dos pigmentos foram avaliadas por curvas de polarização potenciodinâmica, monitoramento do potencial de circuito aberto e perda de massa por imersão de substratos ferrosos (SAE 1010) em solução saturada dos pigmentos em 10^{-2} mol dm^{-3} NaCl. A caracterização físico-química dos produtos de corrosão foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X.

todos os testes mostraram que os pigmentos fosfomolibdatos apresentaram as melhores propriedades inibidoras de corrosão.

Todas as tintas foram formuladas com 16% (v/v) de resina epóxi, 7,5% (v/v) de pigmentos anticorrosivos, e demais componentes e aditivos para manter a relação de PVC/CPVC em 0,8. A espessura da película seca de tinta nos painéis ficou em aproximadamente 120 μm . O desempenho das tintas foi monitorado por impedância eletroquímica durante os testes de imersão, de exposição atmosférica e de câmara acelerado de névoa salina. A estabilidade térmica foi estudada por análise térmica e calorimetria exploratória diferencial. Os diagramas de impedância de todas as tintas mostraram somente um arco capacitivo, com os valores de impedância maiores que $10^9 \Omega\text{cm}^2$. Os valores de capacitância variaram entre 10^{-6} e 10^{-10}Fcm^{-2} . Os resultados sugerem que a combinação do molibdato e fosfato fornecem as melhores propriedades inibidoras às tintas. Em relação às análises térmicas foi possível concluir que os pigmentos de molibdatos e fosfomolibdatos apresentaram o melhor desempenho tanto em relação à estabilidade térmica da resina epóxi, uma vez que estes pigmentos mostraram maior interação entre pigmento-resina, assim como em relação à energia envolvida no processo de cura do filme polimérico, pois estes pigmentos demonstraram que contribuem para a diminuição do calor envolvido no processo de cura.

Abstract of thesis presented to UFC as a partial fulfillment of the requirements for the degree for Doctor of Inorganic Chemistry (D. Sc.)

DEVELOPMENT AND STUDIES OF ENVIRONMENTAL FRIENDLY EPOXIES
ANTICORROSIVE PAINTS.

Adriana de Oliveira Sousa Leite

February /2004

Supervisor: Pedro de Lima Neto

This work describes the development and study of environmental friendly epoxies anticorrosives paints, which were formulated using zinc phosphate (ZP), zinc molybdate (ZM), zinc and calcium molybdate (ZCM), zinc phosphomolybdate (ZMP) and zinc and calcium phosphomolybdate (MZAP), as safe alternative to more traditional anticorrosive pigments (lead, chromium and other heavy metals). Additionally, environmental considerations are limiting the use of solvent-borne paints because it contributes to atmospheric pollution and impairs health problems. Thus, hydrosoluble epoxy resin was used in the formulation of the water-borne paints. The aim of this research is to employ molybdate-based pigments in order to check their efficiency in water borne paints.

Inhibitive properties of the pigments were evaluated by potentiodynamic polarization curves, open circuit potential (E_{oc}) and mass loss monitoring during 30 days in immersion test of SAE 1010 steel in aqueous saturated pigment solutions with 10^{-2} mol dm⁻³ NaCl. The physical chemical characterization of the corrosion products was carried out by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray and X-ray diffraction techniques. All the tests showed that the phosphomolybdate pigments presented the better corrosion inhibiting properties.

All the paints were formulated with 16% (v/v) epoxy resin, 7.5 % (v/v) anticorrosive pigment, and additives and fillers in order to maintain the PVC/CPVC ration equal to 0.8. the dry thickness of the painted samples was approximately 120 μm . The paint performance was monitored by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) during immersion tests, of the atmospheric exposition and accelerated ensay of salt spray. The thermal stability of the paintings was also studied by thermal gravimetry and differential scanning calorimetry. The impedance diagrams of all painted samples showed only one capacitive loop, with impedance values higher than $10^9 \Omega\text{cm}^2$. Capacitance values varied between 10^{-6} and 10^{-10}Fcm^{-2} . The results suggest that the combination of the molybdate and phosphate gives the best inhibitive properties. About the thermal analyses were observed that the molybdates and phosphomolybdates pigments showed the better performances thus in the thermal stability of epoxy resin, because theses pigments showed higher interaction between pigment-resin; just as in the relation the energy involved in the cure process of polymeric film, because these pigments contribued to reduce the heat involved in the cure process.

Lista de Tabelas

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Complicações neurológicas descritas após o consumo de solvente(s) específico(s)

Tabela 2 - Principais metais pesados e algumas das principais atividades que estão envolvidos e os impactos provocados pela exposição a estes elementos.

Tabela 3 – Classificação das substâncias formadoras de filmes

Tabela 4 – Características conferidas a tinta provenientes das matérias-primas

Tabela 5 – Faixas de valores de Λ para diferentes tintas.

Tabela 6 – Exemplos de Geometrias das Partículas

Tabela 7 – Características das Resinas Epoxídicas com relação às variações de n

Tabela 8 - Comparativo sobre o uso de amins alifáticas como agentes de cura para resinas epóxis.

Tabela 9 - Comparativo sobre o uso de poliamidas como agentes de cura para resinas epóxis. .

Tabela 10 - Comparativo sobre o uso de amins cicloalifáticas como agentes de cura para resinas epóxis.

Tabela 11 - Formulação do Primer Hidrossolúvel Anticorrosivo

Tabela 12 – Tipos de Pigmentos utilizados na formulação dos Primers

Tabela 13 – Resultado do grau de aderência

Tabela 14 - Propriedades físico-químicas das soluções saturadas contendo os inibidores utilizados nos estudos de corrosão

Tabela 15 - Concentração em mg L^{-1} das espécies eletroativas presentes nas soluções de inibidores resultantes da análise química

Tabela 16 - Variação da perda de massa com o tempo de imersão do aço carbono 1010 nas correspondente soluções saturadas de inibidores e eficiencia de inibição.

Tabela 17 – Fases obtidas a partir dos resultados dos difratogramas referentes aos produtos de corrosão formados ao final dos testes de imersão.

Tabela 18 – Percentuais atômicos dos elementos constituintes dos produtos de corrosão após testes de imersão nas respectivas soluções saturadas dos inibidores estudados

Tabela 19 - Valores dos potenciais de corrosão, resistência de polarização, percentual de inibição (%IP) e taxa de corrosão para todos os inibidores estudados.

Tabela 20 – Características da película úmida dos primers hidrossolúveis desenvolvidos.

Tabela 21 - Resultados do tempo de vida útil apresentado pelas amostras pintadas com primers formulados imersos em cloreto.

Tabela 22 - Graus de empolamento e aderência dos painéis após o ensaio de névoa salina.

Tabela 23 - Valores de temperatura inicial (T_0), temperatura máxima no pico (T_{max}) e temperatura final (T_f) de cada evento térmico e teor de resíduos obtidos a partir da análise térmica em atmosfera de ar a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, para a resina epoxi hidrossolúvel e cada primer formulado.

Tabela 24 – Resultados extraídos da análise de DSC obtidos para os diversos primers formulados na faixa de temperatura de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$, em N_2 , a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Lista de Figuras

Figura 1 – Empolamento osmótico da tinta e processo de corrosão do substrato metálico induzido pela presença de sais solúveis na interface metal-tinta.

Figura 2 – Influência do PVC nas propriedades das tintas

Figura 3 – Situações de ataque de agentes corrosivos ao substrato, (a) pigmentos nodulares (b) pigmentos lamelares.

Figura 4 – Diagrama de Pourbaix para o ferro – equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H₂O a 25 °C

Figura 5 - Componentes de uma Resina Epóxi.

Figura 6 - Mecanismo de reação da resina com o agente de cura [28]

Figura 7 – Demonstrativo da corrosão atmosférica do aço carbono [1].

Figura 8 - Curva típica de DSC para uma substância cristalina

Figura 9 - Curva de TGA típica:

Figura 10 – Curvas de Potencial e Perda de massa em função do tempo de imersão de uma amostra de aço pintado em água do mar artificial [3].

Figura 11 – Diagrama de Nyquist para a representação gráfica da impedância.

Figura 12 – Evolução de diagramas de impedancia com aumento do tempo de imersão

Figura 13 – Medidor de espessura de camadas digital da Mytutoyo

Figura 14 – Vista do Grindômetro

Figura 15 – Medidor de pH com eletrodo seletivo para tintas da Digimed.

Figura 16 - Criptômero de Pfund com placas unidas.

Figura 17 – Célula utilizada para ensaio de permeabilidade ao vapor d'água.

Figura 18 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de imersão.

Figura 19 - (a) Vista da incisão feita nos painéis pintados e (b) Painéis dispostos em estação de corrosão.

Figura 20 – Célula eletroquímica específica para monitoramento da corrosão em ensaio de exposição atmosférica.

Figura 21 – Câmara de névoa salina

Figura 22 - Evolução do Potencial de Circuito Aberto com o tempo de imersão de substratos ferrosos imersos em solução saturada contendo inibidores de fosfatos, molibdatos e fosfomolibdatos ., (a) primeiras 5 horas e (b) ensaio completo.

Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDX dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores, (a) imersão em $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e (b) imersão em solução contendo ZP.

Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDX dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores, (a) imersão em solução contendo ZCM e (b) imersão em solução contendo ZM.

Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDX dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores, (a) imersão em solução contendo ZMP e (b) imersão em solução contendo MZAP.

Figura 26 – Difractogramas dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) imersão em $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e (b) imersão em solução contendo ZP.

Figura 27 – Difractogramas dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) imersão em solução contendo ZM e (b) imersão em solução contendo ZCM.

Figura 28 – Difractogramas dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) imersão em solução contendo ZMP e (b) imersão em solução contendo MZAP.

Figura 29 – Curvas de Polarização Anódicas dos substratos de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) 2H e (b) 24 H de imersão

Figura 30 – Curvas de Polarização Catódicas dos substratos de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) 2H e (b) 24 H de imersão.

Figura 31 - Variação da tensão de cisalhamento com a velocidade de cisalhamento.

Figura 32 - Variação da viscosidade dos fluídos com a tensão de cisalhamento

Figura 33 – Permeabilidade ao vapor d'água das tintas epóxis hidrossolúveis com o tempo, sendo: (A) PSP, (B) PFe, (C) PZM, (D) PZCM, (E) PZP, (F) PMZAP e (G) PZMP.

Figura 34 – Evolução do potencial de circuito aberto dos primers hidrossolúveis desenvolvidos obtidos a partir de painéis pintados sem risco monitorados durante ensaio de imersão. Sendo (a) ensaio completo e (b) 5 primeiros dias.

Figura 35 – Diagramas de Impedância correspondentes as amostras de tinta. Sendo (a) primer sem pigmento anticorrosivo, (b) primer com Fe_2O_3 e (c) primer com fosfato de zinco.

Figura 36 – Diagramas de Impedância correspondentes as amostras de tinta Sendo (a) primer com molibdato de zinco, (b) primer com molibdato de zinco e cálcio, (c) primer com fosfomolibdato de zinco e (d) primer com fosfomolibdato de zinco-cálcio.

Figura 37 – Gráficos de resistência da tinta obtidos a partir dos diagramas de Nyquist dos primers hidrossolúveis em meio de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo (a) primer sem pigmento anticorrosivo, (b) primer com Fe_2O_3 e (c) primer com fosfato de zinco.

Figura 38 – Gráficos de resistência da tinta obtidos a partir dos diagramas de Nyquist dos primers hidrossolúveis em meio de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo (a) primer com molibdato de zinco, (b) primer com molibdato de zinco e cálcio, (c) primer com fosfomolibdato de zinco e (d) primer com fosfomolibdato de zinco-cálcio.

Figura 39 – Gráficos de capacitância obtidos a partir dos diagramas de Nyquist dos primers hidrossolúveis em meio de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo (a) primer sem pigmento anticorrosivo, (b) primer com Fe_2O_3 e (c) primer com fosfato de zinco.

Figura 40 – Gráficos de capacitância obtidos a partir dos diagramas de Nyquist dos primers hidrossolúveis em meio de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo (a) primer com molibdato de zinco, (b) primer com molibdato de zinco e cálcio, (c) primer com fosfomolibdato de zinco e (d) primer com fosfomolibdato de zinco e cálcio.

Figura 41 - Aspecto visual dos painéis pintados expostos ao ensaio de névoa salina (a) e exposição atmosférica (b) após diferentes períodos de exposição para os painéis pintados com PSP, PFe, PZP e PZM.

Figura 42 - Aspecto visual dos painéis pintados expostos ao ensaio de névoa salina (a) e exposição atmosférica (b) após diferentes períodos de exposição para os painéis pintados com PZCM, PZMP e PMZAP.

Figura 43 – Gráficos de resistência da tinta (a) e capacitância (b) obtidos a partir dos diagramas de impedância das amostras submetidas ao ensaio de exposição atmosférica.

Figura 44 – Gráfico de resistência de tinta obtido a partir dos diagramas de impedância das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina

Figura 45 - Fotografias representativas do aspecto visual de algumas amostras após o ensaio de aderência antes de serem expostas e após ensaio de névoa salina.

Figura 46 – Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de ar, a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ das referidas amostras em estudo: (a) resina epóxi curada, (b) primer sem pigmento anticorrosivo, (c) primer contendo óxido de ferro e (d) primer contendo fosfato de zinco.

Figura 47 – Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de ar, a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ das referidas amostras em estudo: (a) primer contendo molibdato de zinco, (b) primer contendo molibdato de zinco e cálcio, (c) primer contendo fosfomolibdato de zinco e (d) primer contendo fosfomolibdato de zinco e cálcio.

Figura 48 – Curvas de DCS obtidas em atmosfera de nitrogênio, a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ das referidas amostras em estudo: (a) resina epóxi, (b) PZCM, (c)PZP, (d) PPSP, (e)PZM, (f) PFe, (g)PZMP e (h) PMZAP.

Siglas e símbolos

PVC concentração de pigmentos pro volume

CPVC – concentração crítica de pigmentos por volume

Λ – razão entre pvc e cpvc

NVV – não-voláteis por volume

ZP – fosfato de zinco

ZM – molibdato de zinco

ZCM – molibdato de zinco e cálcio

ZMP – fosfomolibdato de zinco

MZAP – fosfomolibdato de zinco e cálcio

PSP – primer sem pigmento anticorrosivo

PFe – Primer de óxido de ferro

PZP – primer de fosfato de zinco

PZM – primer de molibdato de zinco

PZCM – primer de molibdato de zinco e cálcio

PZMP – primer de fosfomolibdato de zinco

PMZAP – primer de fosfomolibdato de zinco e cálcio

EC – epóxi curado

E_{ca} – potencial de circuito aberto

E_{corr} – potencial de corrosão

ECS – eletrodo de calomelano saturado

MEV – microscopia eletrônica de varredura

EDX – energia dispersiva de raios-X

DRX – difração de raios-X

G – grua de aderência

TG – termoanálise

DSC – calorimetria exploratória diferencial

Z – impedância

R_t – resistência da tinta

R_p – resistência a polarização

C_p – capacitância

IP – índice de proteção

E_f – Eficiência de proteção

N – Norma da Petrobrás

ASTM - Norma da American Society for testing materials

DGEBA - diglicidil éter de bisfenol A

EEW - equivalent epoxy weight ou seu peso equivalente em epóxi

n - referente ao número de unidade monomérica do polímero

Δm – variação de massa

ΔG – energia

T_o - temperatura inicial,

T_{max} - temperatura máxima no pico

T_f - temperatura final

ΔH_{endot} – calor envolvido nos processos endotérmicos

ΔH_{exo} - calor envolvido nos processos exotérmico

INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de tintas ou de sistemas de pintura é uma das mais empregadas. A pintura, como técnica de proteção anticorrosiva, apresenta uma série de propriedades importantes, tais como facilidade de aplicação e de manutenção e boa relação custo-benefício.

Embora sejam utilizadas por vários séculos, o mecanismo de atuação das tintas anticorrosivas ainda não está completamente elucidado. O filme de pintura atua como barreira entre o meio e o substrato metálico, mas não é totalmente impermeável à difusão de espécies químicas que podem causar o início do processo de corrosão ou perda de adesão e empolamento.

É sabido que a proteção contra a corrosão não advém somente das propriedades físicas (barreira) dos filmes de tinta, mas também de seu comportamento elétrico e químico em meios corrosivos. Inúmeros são os trabalhos que estudam a proteção conferida por tintas em termos de suas propriedades físicas, porém igualmente importante é o estudo de aspectos eletroquímicos utilizados para avaliação de tintas, entre eles pode-se destacar: medidas de potencial, curvas de polarização e ensaios de impedância eletroquímica.

Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico no setor de tintas tem sido intenso, não só no que diz respeito a novos tipos de resina e de outras matérias-primas, mas também em relação a novos métodos de aplicação das mesmas. Um outro aspecto importante a ressaltar é que as restrições impostas pelas leis ambientais têm levado os fabricantes a desenvolverem novas formulações. Com efeito, as pesquisas de produtos naturais e atóxicos são de relevante interesse para a sociedade. Adicionalmente o emprego de materiais mais compatíveis às condições de exposição diminui sobremaneira o risco de acidentes.

Desta forma, este trabalho apresenta a proposta de desenvolvimento de tintas anticorrosivas a partir de resinas epóxis hidrossolúveis e ainda utilizando pigmentos anticorrosivos atóxicos como molibdatos, fosfatos e fosfomolibdatos.

Neste sentido este trabalho de tese será apresentado em 8 capítulos, sendo que no capítulo I será abordado o aspecto geral sobre tintas, relacionados com seus constituintes, mecanismos de proteção e técnicas de fabricação. No capítulo II será feito um levantamento dos inibidores e pigmentos anticorrosivos, no capítulo III serão apresentados os fundamentos teóricos relacionados às resinas epóxis e agentes de cura. No capítulo IV serão apresentados

os aspectos relacionados à corrosão e as diversas técnicas utilizadas para a caracterização das tintas e inibidores.

A metodologia experimental será apresentada no capítulo V. No capítulo VI serão apresentados e discutidos os resultados concernentes aos inibidores anticorrosivos em meio aquoso e posteriormente utilizados nas formulações das tintas. No capítulo VII serão vistos e discutidos os resultados de caracterização das tintas, desempenho anticorrosivo das camadas e análises térmicas dos filmes de tinta. Finalmente no capítulo VIII serão listadas as conclusões referentes a este trabalho.

OBJETIVOS

1. Geral

Desenvolver e estudar tintas de fundo do tipo epóxi hidrossolúvel contendo pigmentos anticorrosivos do tipo fosfatos, molibdatos e fosfomolibdatos como alternativa às tintas epóxis organossolúveis contendo pigmentos tóxicos.

2. Específicos

Estudar os mecanismos de ação desses pigmentos como inibidores de corrosão para substratos ferrosos em meio aquoso.

Avaliar as características físico-químicas dos produtos de corrosão oriundos dos ensaios de imersão com inibidores anticorrosivos.

Avaliar as características físico-químicas das tintas formuladas.

Testar o poder de proteção dos revestimentos de tinta por meio de ensaios de campo acelerados.

Utilizar a técnica de impedância eletroquímica para avaliar o poder resistivo dos revestimentos de tintas.

Utilizar técnicas termogravimétricas para caracterizar a estabilidade térmica da tinta, determinar o grau de cura e as interações entre a resina epóxi e os pigmentos metálicos.

Sumário

Agradecimentos	viii
Resumo	xx
Abstract	xxii
Lista de tabelas	xiv
Lista de figuras	xvi
Siglas e símbolos	xx
Introdução	xxii
Objetivos	xxiii
1. Geral	xxiv
2. Específicos	xxiv
ASPECTOS GERAIS SOBRE AS TINTAS	29
1.1 AS TINTAS VOLTAM ÀS ORIGENS!	29
1.2 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS EM TINTAS.....	30
1.2.1 SOLVENTES	30
I Efeitos agudos.....	30
II Efeitos crônicos.....	31
1.2.2 METAIS PESADOS	32
1.3 IMPORTÂNCIA DA PINTURA INDUSTRIAL.....	35
1.3.1 TINTAS.....	35
1.3.2 OS COMPONENTES DA TINTA.....	35
I Pigmentos.....	36
☞ Dióxido de Titânio.....	36
☞ Óxido de Ferro	36
☞ Cromato de Zinco.....	37
☞ Fosfato de Zinco	38
☞ Molibdatos.....	38
II Veículos.....	39
III Solventes	39
IV Aditivos.....	40
1.3.3 A TINTA E OS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA PELÍCULA	41
I Forças Mecânicas	41
II Forças Moleculares	41
1.3.4 A TINTA E OS MECANISMOS DE PROTEÇÃO DAS PELÍCULAS	43
I Proteção por Barreira.....	43
II Proteção por Inibição – passivação anódica.....	43
☞ Cromato de Zinco.....	44
☞ Fosfato de Zinco	44
☞ Óxido de chumbo laranja	44
III Proteção eletroquímica – proteção catódica	45
1.3.5 A TINTA E OS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DAS PELÍCULAS.....	45
I Empolamentos	45
II Corrosão sob o filme [25].....	47

1.3.6	PRINCÍPIOS DE FORMULAÇÃO DE TINTAS.....	48
<i>I</i>	<i>Concentração Volumétrica de Pigmentos – PVC</i>	48
<i>II</i>	<i>Concentração Crítica de Pigmento por Volume - CPVC</i>	50
<i>III</i>	<i>Teor de sólidos por volume</i>	52
<i>IV</i>	<i>Tamanho e Geometria das Partículas</i>	52
1.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
INIBIDORES E PIGMENTOS ANTICORROSIVOS		55
2.1	CONSIDERAÇÕES	55
2.2	CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES	55
2.2.1	INIBIDORES ANÓDICOS.....	55
2.2.2	INIBIDORES CATÓDICOS.....	56
2.2.3	INIBIDORES DE ADSORÇÃO.....	56
2.3	MECANISMOS GERAIS DE INIBIÇÃO	57
2.4	AVANÇO DOS FOSFATOS COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS	58
2.4.1	FOSFATO DE ZINCO.....	59
2.5	MOLIBDATOS	61
2.5.1	MECANISMOS DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO PELO MOLIBDATO.....	63
<i>I</i>	<i>Fenomenologia de Superfície</i>	63
<i>II</i>	<i>Fenomenologia Eletroquímica</i>	63
2.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
RESINAS EPOXÍDICAS E AGENTES DE CURA		65
3.1	DEFINIÇÕES	65
3.2	ESTADO DA ARTE	68
<i>I</i>	<i>Resinas epóxis à base de Bisfenol A:</i>	69
<i>II</i>	<i>Resinas epóxis à base de Bisfenol F e/ou Novolac:</i>	70
<i>III</i>	<i>Resinas epóxis bromadas:</i>	70
<i>IV</i>	<i>Resinas epóxis flexíveis:</i>	70
3.3	AGENTES DE CURA OU RETICULANTES	71
<i>I</i>	<i>As amins alifáticas primárias e secundárias</i>	71
<i>II</i>	<i>Adutos de Amins</i>	72
<i>III</i>	<i>Poliamidas</i>	73
<i>IV</i>	<i>Amins aromáticas</i>	74
<i>V</i>	<i>Amins cicloalifáticas</i>	74
3.4	TINTAS NOBRES	76
3.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
CORROSÃO E MÉTODOS DE ANÁLISE		77
4.1	CORROSÃO	77
4.2	TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE TINTAS	79
4.2.1	PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	79
4.2.2	ANÁLISE TÉRMICA.....	80
4.2.3	MÉTODO ELETROQUÍMICO.....	83
<i>I</i>	<i>Medida do potencial/tempo de imersão</i>	83
<i>II</i>	<i>Impedância Eletroquímica</i>	84

4.2.4	PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA	88
4.2.5	ENSAIO ACELERADO DE NÉVOA SALINA.....	89
4.3	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
	METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS.....	91
5.1	EFEITO INIBIDOR DOS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS.....	91
5.1.1	OS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS	91
5.1.2	CORPOS DE PROVA	91
5.1.3	TIPOS DE ELETRODOS	92
5.1.4	ENSAIOS DE CORROSÃO E ELETROQUÍMICOS	92
<i>I</i>	<i>Monitoramento de Perda de massa</i>	<i>92</i>
<i>II</i>	<i>Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}).....</i>	<i>92</i>
<i>III</i>	<i>Curva de Polarização Potenciodinâmica.....</i>	<i>92</i>
5.1.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO.....	93
<i>I</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>93</i>
<i>II</i>	<i>Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....</i>	<i>93</i>
<i>III</i>	<i>Difração de Raios-X (DRX).....</i>	<i>93</i>
5.2	TINTAS ANTICORROSIVAS HIDROSSOLÚVEIS.....	94
5.2.1	FORMULAÇÃO DO PRIMER HIDROSSOLÚVEL.....	94
5.2.2	CORPOS DE PROVA - N 1304.....	95
5.2.3	PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE - N 1304.....	96
5.2.4	APLICAÇÃO DA TINTA	96
5.2.5	ENSAIOS DA CARACTERIZAÇÃO DA PELÍCULA ÚMIDA	97
<i>I</i>	<i>Teor de Sólidos por Massa - ASTM D 1259.....</i>	<i>97</i>
<i>II</i>	<i>Teor de Pigmento – ASTM D 3723</i>	<i>97</i>
<i>III</i>	<i>Finura de Moagem – ASTM D 1210.....</i>	<i>97</i>
<i>IV</i>	<i>Medidas de pH</i>	<i>98</i>
<i>V</i>	<i>Poder de Cobertura –N 1212</i>	<i>98</i>
<i>VI</i>	<i>Tempo de Secagem – ABNT NBR 9558.....</i>	<i>99</i>
<i>VII</i>	<i>Estudo Reológico</i>	<i>99</i>
5.2.6	ENSAIOS DE PELÍCULA SECA	99
<i>I</i>	<i>Aderência – ASTM D3359-B.....</i>	<i>99</i>
<i>II</i>	<i>Permeabilidade ao Vapor D'água– ASTM D 1653-72</i>	<i>100</i>
<i>III</i>	<i>Análise Térmica.....</i>	<i>101</i>
5.2.7	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	102
<i>I</i>	<i>Ensaio de Imersão monitorado por Impedância Eletroquímica</i>	<i>102</i>
<i>II</i>	<i>Ensaio de Exposição Atmosférica</i>	<i>103</i>
<i>III</i>	<i>Ensaio de Névoa Salina - ASTM B 117</i>	<i>104</i>
	RESULTADOS E DISCUSSÃO - INIBIDORES.....	105
6.1	EFEITO INIBIDOR DOS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS.....	105
6.1.1	CARACTERÍSTICAS DOS ELETRÓLITOS	105
6.1.2	MONITORAMENTO DA PERDA DE MASSA.....	107
6.1.3	POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.....	108
6.1.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS A PARTIR DOS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS	110
6.1.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS INIBIDORES	118
6.2	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
	RESULTADOS E DISCUSSÃO - TINTAS.....	123
7.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PRIMERS HIDROSSOLÚVEIS	123
7.1.1	PELÍCULA ÚMIDA.....	123
7.1.2	ESTUDO REOLÓGICO.....	124
7.1.3	PELÍCULA SECA	126

I	Permeabilidade ao vapor d'água	126
7.1.4	ENSAIOS DE CORROSÃO	128
I	Potencial de Circuito Aberto (E_{ca})	128
II	Impedância Eletroquímica (Z)	131
III	Teste de Imersão	136
IV	Ensaio de Exposição Atmosférica	143
V	Ensaio de Névoa salina	147
VI	Aderência	149
7.1.5	ANÁLISE TÉRMICA	151
I	Estabilidade térmica	151
II	Análise de Calorimetria Diferencial (DSC)	156
7.2	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160
	CONCLUSÃO	162
	APÊNDICES	164

Capítulo

1

Aspectos Gerais sobre as Tintas

1.1 AS TINTAS VOLTAM ÀS ORIGENS!

Os homens das cavernas já utilizavam tintas à base de água. Eram terras coloridas ou pós de sementes aglomerados com resinas de árvores ou gorduras animais diluídos em água. Com o tempo, estas foram substituídas por tintas à base de pigmentos inorgânicos naturais e mais tarde pelos inorgânicos e orgânicos sintéticos, aglomerados com resinas à base de óleos vegetais. Posteriormente, elas foram superadas pelas poliméricas sintetizadas pela indústria química. Estas novas tintas, para sua evolução, exigiram solventes cada vez mais fortes, começando pelo aguarrás vegetal, passando por derivados leves de petróleo, chegando nos dias de hoje aos diversos solventes oriundos da indústria química. Durante esta trajetória, os solventes foram se tornando cada vez mais inconvenientes, se por um lado, resolviam a questão de melhorar a qualidade das tintas, por outro, lado criava problemas para o meio ambiente e para os profissionais ligados à pintura. É bem verdade que houve e há uma preocupação dos fabricantes de solventes com o meio ambiente, com a segurança e com a saúde do profissional, pois os novos solventes colocados à disposição incorporam todos os esforços neste sentido. Os solventes modernos são mais seguros e mais tolerados pelo organismo humano.

Devido ao desenvolvimento dos novos solventes com maiores solubilidades, surgiram as tintas de alto sólidos que utilizam menores quantidades de solventes em suas fórmulas. Os

teores de solventes nas tintas modernas caíram para valores de 40% a 20% em massa por volume, chegando em alguns casos em valores ainda menores. A diminuição do teor de solventes orgânicos, no entanto, ainda não é a prática mais ideal. A tendência é a evolução para tintas à base de água e futuramente para tintas totalmente isentas de solventes orgânicos.

O Brasil, no presente momento, está ingressando fortemente na tecnologia de tintas hidrossolúveis. No entanto, a substituição dos solventes orgânicos pela água não é um processo simples; tem exigido inúmeras pesquisas no sentido de desenvolver novas resinas solúveis ou dispersáveis, novos pigmentos anticorrosivos e aditivos como dispersantes específicos. Estas tintas chamadas de ecologicamente corretas já deram uma grande contribuição para a eliminação dos solventes, pois a presença destes produtos nestas tintas é inferior a 5% em massa por volume.

A incredulidade em relação às qualidades das chamadas tintas ecológicas, e a prática de altos preços ainda têm dificultado o sucesso do ingresso total destas tintas em nosso mercado. Entretanto não tarda a hora deste quadro ser revertido, pois a cada dia novas exigências e responsabilidades, em relação à gestão ambiental, tem levado o mercado a pensar e agir de forma a utilizar produtos e processos considerados ecologicamente corretos [1].

1.2 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS EM TINTAS

1.2.1 SOLVENTES

Há alguns fatores envolvidos na toxicidade dos solventes tais como: a estrutura química do composto, a quantidade inalada, a frequência da exposição, exposição concomitante a outros produtos e suscetibilidade individual que causam efeitos diferentes no ser humano [2-4]. E estes efeitos estão classificados em agudos e crônicos dependendo no nível de exposição.

I Efeitos agudos

Após a ingestão, há uma fase de excitação inicial que geralmente é seguida por período de depressão do sistema nervoso central. A fase excitatória se inicia de 5 a 30 segundos após o consumo e tem a duração de poucos segundos até uma hora, dependendo do solvente utilizado. Os sintomas são de euforia, hilaridade, excitação, tranqüilidade e alucinações. A ação irritante dos solventes sobre a pele e mucosas pode desencadear os seguintes efeitos indesejáveis: náuseas, vômitos, espirros, tosse, vertigens, rubor da face e aumento da salivação [4].

Os efeitos depressores dos solventes são: confusão, desorientação, perda do autocontrole, cólicas abdominais, cefaléia, palidez, redução acentuada do estado de alerta, sonolência, incoordenação muscular, fala pastosa e redução dos reflexos. Casos mais graves podem ocasionar convulsões, depressão respiratória e coma.

A morte súbita é possível, podendo ocorrer: anóxia (falta de oxigênio), depressão respiratória e arritmia cardíaca.

II Efeitos crônicos

Para o sistema nervoso central, a presença de alto teor de lipídios (gorduras) impede que a formação elétrica não se dissipe e este efeito torna o ser humano altamente susceptível à ação dos solventes. As complicações crônicas mais observadas são: neuropatia periférica, disfunção cerebelar, encefalopatia crônica e demência. Há relação entre a quantidade e o tempo de consumo do usuário no aparecimento de tais complicações. A recuperação geralmente não está isenta de seqüelas. Complicações neurológicas específicas ao consumo de um ou mais solventes em conjunto já foram descritas e podem ser vistas na Tabela 1 [5].

Os distúrbios no sistema nervoso central levam com freqüência a sintomas tais como: apatia, dano intelectual e da memória, cefaléia, diminuição da atividade sexual, instabilidade emocional, depressão, perda da concentração, irritabilidade e hostilidade.

A ação dos solventes sobre a pele e mucosas leva ao aparecimento de prurido (coceira), eritema (vermelhidão) e edema (inchaço). A irritação e lesão das mucosas levam ao aparecimento de rinite crônica, ulcerações, tosse, expectoração abundante, conjuntivite e hemorragias nasais episódicas. O fígado pode ser atingido diretamente por alguns solventes, causando aumento do órgão (hepatomegalia) e acúmulo de gordura (esteatose hepática). Problemas nos rins, principalmente associados ao consumo de tolueno, já foram relatados e

são eles: proteinúria (proteínas na urina), hematúria (sangue na urina), oligúria (pouca excreção de urina ao longo do dia), síndrome de Fanconi.

Tabela 1- Complicações neurológicas descritas após a exposição de solvente(s) específico(s) [5].

Produto(s)	Quadro neurológico observado
n-hexano e/ou metil-n-butilcetona (MBC)	Neuropatia periférica, mais intensa quando ambos são inalados concomitantemente.
MBC e MEC; n-hexano e MEC; MBC e MIC.	Síndrome neurotóxica caracterizada por alterar a sensibilidade e a força muscular, que tende a progredir para a paralisia e anestesia, principalmente dos membros inferiores.
2,5-hexanodiona	Polineuropatia, por degeneração dos axônios.
Tricloroetileno	Danos aos nervos cranianos, em especial o óptico e trigêmio.
Tolueno	Atrofia do nervo óptico, com redução da acuidade visual. O maior alvo do tolueno, no entanto é o cerebelo. Casos de exposição crônica podem levar à atrofia cerebelar irreversível. Sinais de atrofia cerebral, levando à demência irreversível já foram detectados em usuários crônicos.

No apêndice I – Informações adicionais sobre cuidados com alguns solventes.

O consumo de solventes durante a gestação aumenta os riscos de prematuridade, morte perinatal, anormalidades no crescimento e quadros semelhantes à síndrome alcoólica fetal.

1.2.2 METAIS PESADOS

A denominação de metais pesados deve-se basicamente ao fato destes metais apresentarem elevado peso atômico e não necessariamente por sua densidade. Do ponto de vista toxicológico, este grupo de metais possui uma propriedade química que os distingue em

relação aos efeitos dentro organismo. Muitos metais têm grande afinidade com o oxigênio, formando os óxidos metálicos. Possuem também acentuada afinidade com o enxofre (que é do mesmo grupo do oxigênio), originando os sulfetos, forma na qual podem ser encontrados na natureza como minérios.

Dentro do organismo o fato se repete, contudo, na ausência de enxofre ou sulfetos livres, o metal pode encontrar o enxofre na forma de um radical –SH (sulfidrina). O enxofre desempenha papel importante na estrutura das moléculas, mantendo, por exemplo, a estrutura tridimensional de proteínas, através das pontes de dissulfeto que podem ser alteradas em contato com um metal pesado. Este pode deslocar o hidrogênio e ligar-se ao enxofre, assim a estrutura pode ser alterada. Sendo uma proteína plasmática, ou um fio de cabelo, pouco problema pode ser originado, porém se for uma enzima, sua atividade metabólica pode ser diminuída ou até mesmo paralisada.

A maioria dos organismos vivos precisa de doses muito pequenas de metais (micronutrientes), como é o caso do zinco, magnésio, cobalto, ferro e outros, e estes elementos passam a ser tóxicos e perigosos quando ultrapassam determinadas concentrações limites. Já elementos como o mercúrio, chumbo, cádmio, cromo e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo e não desempenham funções (nutricionais ou bioquímicas) em microorganismos, plantas ou animais. Ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração.

A exposição ocupacional a metais pesados pode ser observada em diversos locais e atividades. A Tabela 2 apresenta os principais metais pesados e algumas das principais atividades que estão envolvidas e os impactos provocados pela exposição a estes elementos [6].

Tabela 2 - Principais metais pesados e algumas das principais atividades que estão envolvidas e os impactos provocados pela exposição a estes elementos [7-8].

• Elementos	• Atividades	• Impactos
• Cádmio	• Solda prata e tratamento de superfícies, pigmentos e pinturas, estabilizadores de PVC	<ul style="list-style-type: none"> • Danos ao sistema reprodutor • Câncer • Afeta os rins • Causa febre dos fumos metálicos
• Chumbo	• Fabricação de baterias de chumbo/ácido. Têmpera e trefilação de metais. Fundição de ligas de bronze e similares. Fabricação de tintas	<ul style="list-style-type: none"> • Prejudicial ao cérebro e ao sistema nervoso central • Eleva a pressão arterial • Acarreta mutação genética • Afeta o sangue, rins e sistema digestivo e reprodutor
• Cobre	• Galvanoplastia, solda e oxi-acetileno	<ul style="list-style-type: none"> • Irritação • Afeta o gasto intestinal • Causa febre dos fumos metálicos
• Cromo	• Galvanoplastia, solda em aço inoxidável, fabricação de tintas e pintura, curtimento de couro	<ul style="list-style-type: none"> • Dermatites, úlceras, inflamação nasal e perfuração do septo nasal • Câncer de pulmão • Afeta rins e fígado
• Ferro	• Fundição de ferro, soldas em geral, fabricação de tintas	<ul style="list-style-type: none"> • Pneumoconiose e Irritação
• Mercúrio	• Fabricação de lâmpadas, garimpo, odontologia, mineração	<ul style="list-style-type: none"> • Efeitos corrosivos na pele e na mucosa, náuseas, vômitos, dor abdominal, diarreia com sangue • Tremores, irritabilidade e depressão, salivação • Perda de visão e audição • Deterioração mental
• Níquel	• Galvanoplastia, solda em aço inoxidável	<ul style="list-style-type: none"> • Câncer • Irritação e Dermatite • Afeta os rins e o sistema nervoso central
• Manganês	• Solda, fundição de ferro	<ul style="list-style-type: none"> • Edema pulmonar • Pneumonia química • Causa febre dos fumos metálicos • Afeta o sistema nervoso central
• Zinco	• Galvanoplastia, solda oxi-acetileno, pigmentos e pintura	<ul style="list-style-type: none"> • Secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, náuseas e vômitos • Afeta os pulmões

1.3 IMPORTÂNCIA DA PINTURA INDUSTRIAL

A pintura industrial denomina-se um conjunto de operações que visam colocar sobre uma superfície, metálica ou não, uma película de viscosidade adequada, que tende a endurecer com o tempo ou com a aplicação de meios auxiliares. Essa película pode ser formada por um ou mais constituintes, podendo estes ser orgânico e/ou inorgânico.

O ponto principal a ser abordado consiste na proteção anticorrosiva, pois os produtos utilizados para a formação desta película devem conferir proteção contra a ação destruidora do meio ao qual estará exposto. Desta maneira, a finalidade da pintura industrial é a preservação de equipamentos e outros materiais que venham a ter sua vida abreviada por ataques destrutivos, além de outras finalidades como: a) segurança industrial, b) impermeabilização de recipientes, c) diminuição da rugosidade de tubulações, d) proteção contra a vida marinha nas embarcações, etc [9].

1.3.1 TINTAS

Uma das maneiras de se combater a deterioração dos materiais é proteger suas superfícies, pela deposição de uma película resistente obtida pela aplicação de tintas [10-11], vernizes, lacas ou esmaltes. São revestimentos, em geral orgânicos, empregados no controle da corrosão em espessuras que podem variar de 120 μm a 500 μm .

A película de tinta deve apresentar as seguintes características: a) *Coesão* entre os diversos constituintes do revestimento, de forma a apresentar uma película contínua, isenta o mais possível de falhas, b) *Adesão* que consiste na perfeita e permanente aderência à superfície a ser protegida.

1.3.2 OS COMPONENTES DA TINTA

Tinta é uma composição química, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerado líquido (veículo) que os fazem sofrer um processo de cura (secagem) quando estendida em película, formando um filme opaco e aderente ao

substrato. Basicamente, as tintas são compostas de componentes básicos, tais como: *veículo, solvente e pigmentos*; e *aditivos* adicionados para conferir propriedades especiais, como: *plastificantes, secantes, antinata, dispersantes, espessantes*, dentre outros [12].

I Pigmentos

Material sólido pulverulento finamente dividido e insolúvel no meio, utilizado para conferir cor, opacidade, certas características de resistência e outros efeitos. Podem ser divididos em grupos quanto à natureza, finalidade e ação [12].

Classificação de acordo com a natureza:

- a) **Pigmentos Orgânicos:** Utilizados para conferir opacidade e cor, caracterizados por possuírem baixa solubilidade, alto brilho e fraca resistência química e à ação dos raios ultravioletas.

- b) **Pigmentos Inorgânicos:** Utilizados com o objetivo tintorial, como carga e proteção anticorrosiva. Caracterizados por serem de maior densidade em relação aos orgânicos, menor brilho e maior resistência química. Alguns exemplos de pigmentos inorgânicos serão dados a seguir:

➔ Dióxido de Titânio

É um dos mais importantes pigmentos. É um sólido cristalino incolor e estável. Ele é anfótero, apesar de apresentar características mais ácidas do que básicas; é também polimorfo, existindo em três formas cristalinas fundamentais: rutilo tetragonal, prisma tetragonal ou anatase. Os cristais de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta que a forma anatase. O alto índice de refração dos cristais de rutilo, que leva ao seu maior poder opacificante e superior estabilidade exterior, é a principal razão para seu uso preferencial [13].

➔ Óxido de Ferro

Um dos óxidos mais utilizado em tintas anticorrosivas é a hematita, que se trata de um pigmento vermelho que atua como barreira que ajuda a evitar a passagem de umidade até o

substrato sem qualquer inibição química [14]. Confere boa cobertura de baixo custo e protege o veículo orgânico da degradação pela luz, intemperismo ácido e álcalis. É resistente a ácidos e álcalis, não tóxico, estável ao calor e a degradação pela luz por serem absorventes de ultravioleta.

Classificação de acordo com a finalidade:

- a) **Tintoriais:** Utilizados para dar opacidade e cor.
- b) **Encorpantes:** Também denominados de cargas, não possuem poder de cobertura, não interferem na tonalidade, sendo translúcidos quando incorporados à maioria dos formadores de filme, devido ao seu baixo poder de refração. Exemplos: carbonatos, silicatos, sílicas e sulfatos.
- c) **Especiais:** Pigmentos adicionados com finalidades específicas, como: impermeabilizantes, perolados, fluorescentes, anticrustantes.
- d) **Anticorrosivos:** Caracterizam por conferir proteção contra à corrosão. Exemplos: I) *Pigmentos protetores* que promovem proteção catódica galvânica, utilizados como pós metálicos, tais como: zinco, magnésio e alumínio; II) *Pigmentos inibidores* que diminuem a intensidade das pilhas de corrosão pela formação de produtos insolúveis sobre as áreas anódicas, alguns pigmentos anticorrosivos serão descritos a seguir:

➔ Cromato de Zinco

O cromato de zinco está entre os mais utilizados pigmentos anódicos, devido à eficiente proteção que confere aos substratos aliada, à característica de poder ser aplicado sobre os mais diversos substratos metálicos. Entretanto, deve-se ter bastante cuidado nas concentrações utilizadas, a fim de evitar corrosão generalizada ou por pites. O cromato, devido o seu custo relativamente baixo, facilidade de aplicação e de controle, proteção eficiente e diversidade, teve seu uso bastante difundido. Atualmente, contudo, devido ao seu caráter tóxico e poluente os cromatos vêm sendo substituídos por outros pigmentos análogos [15].

➤ Fosfato de Zinco

O fosfato de zinco utilizado como pigmento anticorrosivo é não tóxico, confere boa durabilidade, possui excelente propriedade de adesão entre camadas, boas propriedades de secagem. Entretanto, tem baixo poder de cobertura. O mecanismo de proteção pelo fosfato de zinco ainda não está claramente definido, podendo atuar pela polarização das áreas anódicas e catódicas como resultado de uma leve solubilidade, havendo ainda uma supressão das células de corrosão com um efeito de barreira. Várias pesquisas [16-19] avaliaram o desempenho do fosfato de zinco em resinas epóxi e, quando imersos em água do mar, os revestimentos não tiveram desempenho satisfatório, porém em atmosfera industrial mostraram desempenho satisfatório.

➤ Molibdatos

Os molibdatos apresentam grandes possibilidades de serem os substitutos dos cromatos, por apresentar estrutura eletrônica similar ao cromato e apresentarem características de baixíssima toxidez, muito embora seja o oxiânion Mo(VI) um oxidante muito mais fraco [20]. Estes compostos podem ser usados como inibidores em máquinas de processamento de alimentos, containeres de estocagem, tanques de água, linhas de transmissão de água e etc. Outra aplicação se deve à vantagem de ser um pigmento branco, o que leva a várias formulações que combinam resistência à corrosão e camadas decorativas. A ação inibidora do ânion molibdato é a repassivação dos pites de corrosão no aço [21]. Estes pigmentos podem ser usados como molibdatos de zinco, de cálcio, de sódio, de cálcio e zinco e ainda combinado com fosfato de zinco [22-23].

Classificação de acordo com a ação:

- a) **Ativos:** Apresentam uma ação bem definida na tinta e influenciam decisivamente na formulação.
- b) **Inertes:** Pigmentos que pouco influenciam nas propriedades básicas da tinta, entretanto podem conferir certas propriedades, tais como: lixabilidade, dureza, consistência e diminuição de brilho.

II Veículos

São constituídos por resinas, responsáveis pela formação da película protetora depois de seca. Os veículos podem ser conceituados como agregantes da tinta, sendo responsáveis pela adesão e coesão na tinta, são ainda constituídos de uma parte volátil e uma não volátil [12,24]. O componente volátil ou dissolvente facilita a aplicação da tinta e, por evaporação, facilita a secagem. O componente não volátil é o ligante ou aglomerante formador da película, que incorpora as partículas do pigmento, responsável pela aderência e pelas qualidades protetoras e de duração da tinta. São em geral óleos ou resinas secantes ou mistura dos dois e do solvente. Os veículos das tintas podem ser classificados em:

- a) **Veículos não convertíveis:** constituídos por substâncias com propriedades filmógenas que após a evaporação do solvente formam a película seca, neste caso o veículo não sofre nenhuma reação química. Exemplos: resinas acrílicas, vinílicas, borrachas cloradas e composições betuminosas.
- b) **Veículos convertíveis:** constituídos por substâncias que sofrem reação química após a aplicação da película de tinta. Exemplos: óleos modificados, resinas alquímicas, fenólicas e poliuretanas.

As substâncias formadoras de filmes podem ser divididas em 3 grupos que estão relacionados na Tabela 3 com oxidação e polimerização, somente polimerização ou sem transformação química.

III Solventes

São compostos capazes de solubilizar as resinas e diminuir a viscosidade das tintas, constituídos de hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, ésteres e água. É, portanto, um líquido volátil, geralmente de baixo ponto de ebulição. Os hidrocarbonetos alifáticos mais usados são nafta e a aguarrás mineral, os hidrocarbonetos aromáticos são o tolueno (toluol), benzeno, xileno (xilol) e as natas aromáticas. Os ésteres comumente empregados são o acetato de etila, de butila e de isopropila. Entre os álcoois mais usados têm-se etil, butil e isopropil. As cetonas de uso mais geral são a metil-etil-cetona, a metil-isobutil-cetona e a ciclo-hexanona.

São classificados em: solventes ativos ou verdadeiros, latente e inativo [12,24]. Os diluentes e os solventes voláteis têm como finalidade permitir a secagem do verniz ou tinta. O diluente é um líquido leve, volátil à temperatura ambiente, com a função de aumentar a fluidez para facilitar a aplicação do verniz ou tinta em camadas finas. Os solventes, além da secagem, têm qualidades aditivas de modo a facilitar a disposição dos componentes fixos do verniz e garantir a homogeneidade do conjunto.

Os solventes são utilizados nas diversas fases da fabricação da tinta para facilitar o empastamento dos pigmentos, regular a viscosidade da pasta de moagem, facilitar a fluidez dos veículos e das tintas prontas na fase de enlatamento.

Tabela 3 – Classificação das substâncias formadoras de filmes [24].

Grupos	Resina	Característica
Com oxidação e polimerização	Óleos secativos: linhaça, tungue (China), mamona	Elasticidade e durabilidade
	Resinas alquídicas	Aumentam a durabilidade das tintas a óleo, do brilho.
Com polimerização	Resinas fenólicas	Melhoram a adesão quando juntas a outras resinas e dão - resistência a ácidos fracos
	Resinas epóxi	Grande resistência a ácidos e bases fracas e médias
	Resinas vinílicas	Filmes incolores e mais permeáveis
	silicosas	Repelentes à água e resistentes a temperaturas elevadas
Sem transformação química	Resinas derivadas da celulose	Boa dureza e durabilidade
	Resinas de estireno, butadieno (borracha sintética)	Resistência excepcional a álcalis - baixa permeabilidade
	Resinas vinílicas polimerizadas	Usadas em dispersão aquosa nas tintas à base d'água
	Resinas acrílicas	Preço elevado, excelentes qualidades, boa adesão, incolores.

IV Aditivos

São produtos químicos que geralmente entram em pequena quantidade na formulação de uma tinta com alto grau de eficiência específica, e proporcionam características especiais

às mesmas ou melhorias nas suas propriedades [12, 24]. São utilizados para auxiliar nas diversas fases de fabricação e conferir características necessárias à aplicação, capazes de modificar significativamente as propriedades da mesma. Existe uma variedade enorme de aditivos usados na indústria de tintas e vernizes, a saber: molhantes, antiespumantes, anti-sedimentantes, plastificantes, dispersantes, encorpantes, bactericidas, fungicidas, secantes, anti-sedimentantes, niveladores, anti-pele, antiespuma e outros.

1.3.3 A TINTA E OS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA PELÍCULA

Um dos principais constituintes da tinta é a película que se forma sobre a base pintada. Esta película deve apresentar qualidade que a enquadram na classe de revestimento protetor, como coesão molecular entre os diversos constituintes do revestimento e aderência à base. Dois são os mecanismos de aderência ao substrato [12] que serão descritos a seguir:

I Forças Mecânicas

Os revestimentos quando aplicados possuem uma viscosidade tal que permite a sua penetração pelas reentrâncias da chapa, quando a tinta passa do seu estado líquido para o sólido, a película fica “ancorada” à base [12,15].

II Forças Moleculares

Existe uma força de atração entre as moléculas do revestimento e as partículas do metal base que faz com a película fique aderente ao substrato. Assim, para que uma película seja considerada bem formulada, é necessário que apresente alta aderência sem perda de coesão intermolecular, o que resultará numa película resistente e flexível. Vários mecanismos podem ocorrer nesta formação como [9,12,15]:

- a) **Evaporação do solvente** – Películas provenientes de resinas já sólidas e que são liquefeitas com o auxílio de solventes e diluentes. Ao se aplicar a resina diluída sobre uma superfície, o líquido se espalha e penetra nas

ranhuras da chapa, resultando na aderência. Com o tempo, o solvente evapora deixando sobre o substrato apenas a resina sólida que forma a película. Como exemplo podem ser citadas as resinas do tipo: acrílicas termoplásticas, vinílicas, borracha clorada, asfálticas e outras.

- b) Coalescência** – Normalmente, as resinas que produzem este tipo de película são dispersas em água. A diferença deste mecanismo e o de evaporação é que, na coalescência, a resina fica solubilizada na água e um solvente verdadeiro é adicionado para promover a fusão dos polímeros formando uma película contínua, enquanto a água estiver evaporando. Estes solventes são chamados de agentes coalescentes, que estão em percentuais mínimos na formulação e geralmente são glicóis. Uma vez formada a película, esta não é mais solubilizada pela água, ao contrário do mecanismo de evaporação por solventes. Neste grupo são representativas as resinas do tipo poliacetato de vinila e as epoxídicas.
- c) Ativação por Energia Térmica** – Resinas que à temperatura ambiente não formam películas por nenhum outro mecanismo, pois possuem grupamentos insaturados ou radicais que, para iniciar a reação, necessitam de uma energia de ativação térmica. As resinas mais comuns desse tipo são: alquídicas-melaminas, fenólicas, epóxi-melaminas, acrílicas termofixas e os poliésteres insaturados.
- d) Condensação** – Neste caso são utilizados dois semipolímeros que reagem à temperatura ambiente para formar a película ao longo do tempo. Os mais representativos exemplos são as resinas epóxis e os poliuretanos, utilizando como agente de cura ou endurecedor as poliaminas ou poliamidas e os isocianatos, respectivamente.
- e) Oxidação de óleo** – presente nas tintas a óleo e modificadas. O mecanismo consiste na oxidação do óleo secativo (vegetais), devido ao contato com o ar após a aplicação, formando uma película sólida pela entrada de oxigênio na molécula de óleo.

1.3.4 A TINTA E OS MECANISMOS DE PROTEÇÃO DAS PELÍCULAS

A tinta pode proteger o aço por três mecanismos básicos [9,15]:

I Proteção por Barreira

Qualquer tinta confere proteção por barreira. Algumas são mais eficientes do que outras, justamente em função de sua impermeabilidade. Quanto mais espessa e impermeável ao vapor de água e ao oxigênio for a camada de tinta, maior será a eficiência da barreira. A sua finalidade é manter o eletrólito afastado da superfície do substrato.

As tintas, depois de aplicadas e secas, são constituídas de resinas e pigmentos. As resinas têm papel importantíssimo no desempenho da proteção por barreira, pois são elas que conferem impermeabilidade, aderência e flexibilidade às tintas. No entanto, é preciso lembrar que a permeabilidade ao vapor de água das resinas varia de acordo com a sua natureza química, sendo a seqüência de impermeabilidade a seguir: borracha clorada < epoxídica < alquídica < vinílica. A rigor, portanto, não existem resinas totalmente impermeáveis. Outro fator que influencia no desempenho das tintas de barreira é a quantidade de pigmento presente na fórmula. Um teor muito alto de pigmento significa proporcionalmente um teor baixo de resina e, conseqüentemente, produção de uma tinta mais porosa.

II Proteção por Inibição – passivação anódica

A presença de eletrólitos sobre uma superfície metálica irá produzir pilhas galvânicas com conseqüente desintegração das áreas anódicas. O eletrólito pode estar na atmosfera e a água contaminada com esses produtos solúveis acaba alcançando o metal, mesmo que esteja coberta com uma camada de tinta. Isto devido à permeabilidade das películas e também à falha como bolhas de ar, microcanais causados pela saída do solvente, porosidade provocada por aglomerados de pigmentos ou microfissuras ocasionadas pela dilatação/contração do substrato/tinta durante as mudanças de temperatura.

A proteção do substrato contra a corrosão neste caso é obtida por pigmentos que, adicionados às tintas, inibem a dissolução das microáreas anódicas ou pelo menos retardam a dissociação dessas áreas. Os pigmentos de proteção anódica são classificados em solúveis e oxidantes:

- a) **Pigmentos Solúveis** possuem parcial solubilidade em água e funcionam quando a umidade permeia a película de tinta dissolvendo o pigmento, tais como:

➔ **Cromato de Zinco**

A composição aproximada é $4\text{ZnO}_4\text{CrO}_3\text{K}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$. Faz cessar a corrosão por inibição anódica, mas na prática o uso deste pigmento vem sendo limitado, pois em locais de alta umidade tendem a formar bolhas na película com o surgimento de pites [12].

➔ **Fosfato de Zinco**

A formulação básica $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Apresenta solubilidade baixa em água em locais não poluídas, no entanto, em locais de concentração de poluentes, principalmente SO_2 , o fosfato de zinco é solubilizado produzindo íons fosfato, que protegem o aço como se houvesse uma fosfatização.

- b) **Pigmentos Oxidantes** apresentam um mecanismo baseado no fato de os pigmentos fornecerem elétrons à região catódica, minimizando a dissolução do ânodo ao diminuir a diferença de potencial entre os eletrodos e, assim, diminuir a eficiência da pilha galvânica. Dentre os pigmentos deste tipo é possível citar:

➔ **Óxido de chumbo laranja**

De composição básica Pb_3O_4 ou 2PbOPbO_2 além da característica oxidante, possui caráter alcalino que garante desempenhos importante como na proteção do aço, uma vez que

em presença de ácidos graxos existentes em óleos vegetais formam sabões de chumbo que, em presença de umidade e sulfato ferroso geram produtos insolúveis e hidrorrepelentes.

III Proteção eletroquímica – proteção catódica

Para que o aço possa assumir o caráter catódico é necessário combiná-lo com materiais que possuem comportamento anódico em relação a este. No entanto, mesmo que o aço seja o cátodo deve estar protegido. Este tipo de proteção é chamado de “sacrifício”, pois o material irá se deteriorar em benefício do substrato de aço. Uma das características marcantes deste revestimento é a sua capacidade de proteger a peça metálica quando esta sofre um risco, corte ou escoriação. Um dos mais importantes exemplos são as tintas contendo zinco.

1.3.5 A TINTA E OS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DAS PELÍCULAS

A película de tinta formada sobre o substrato metálico não apresenta características de total impermeabilidade aos agentes corrosivos. Assim, na interface substrato-película pode ocorrer vários mecanismos que degradam a tinta e, conseqüentemente, iniciam o processo de oxidação do metal supostamente protegido. Dentre os mecanismos podem ser relacionados [25]:

I Empolamentos

- a) **Eletrólitos solúveis em água [25]** - A presença de espécies hidrossolúveis, tais como cloretos e sulfatos na interface metal-tinta, promove um empolamento osmótico da película de tinta e a corrosão por baixo do filme de tinta. A Figura 1 mostra uma representação deste processo. As bolhas são primeiramente formadas com água e posteriormente com produtos de corrosão do substrato metálico. A força osmótica gerada pela diferença na concentração das soluções sobre o lado do filme irá promover a difusão da água através da película semipermeável a partir da solução mais diluída (superfície de tinta) para a solução mais concentrada (sais dissolvidos na interface metal-tinta). Quando as substâncias solúveis são dissolvidas sobre

o filme de tinta, a pressão causada pelo aumento do volume pode exercer uma grande força, de forma que a adesão da tinta é rompida no momento da formação da bolha.

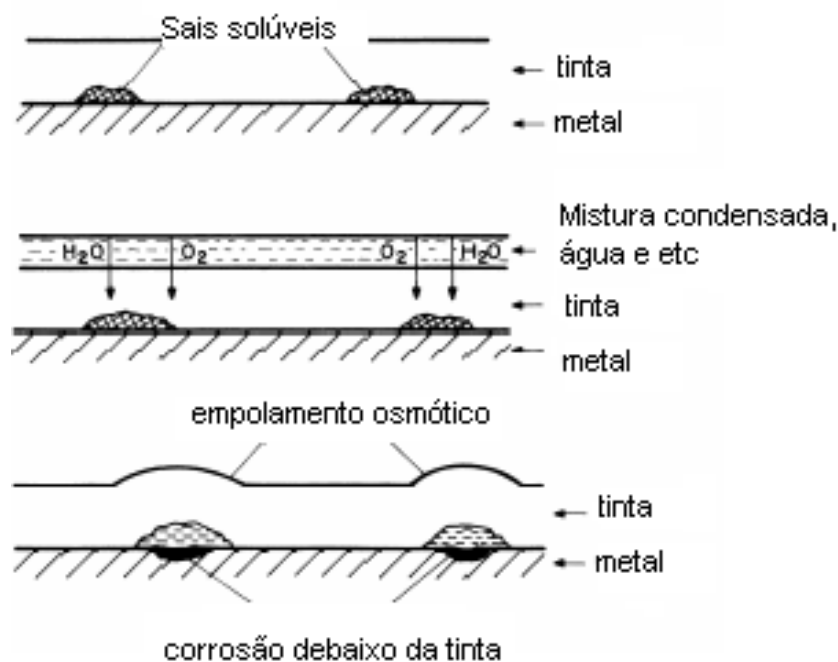


Figura 1 - Empolamento osmótico da tinta e processo de corrosão do substrato metálico induzido pela presença de sais solúveis na interface metal-tinta [25].

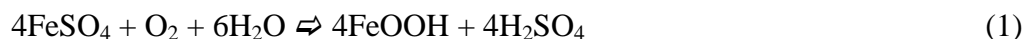
- b) **Expansão de Volume devido a Intumescência [26]** - Todas as camadas orgânicas absorvem água que induzem a intumescência do filme e quando este fenômeno é localizado, o processo de empolamento pode ser iniciado e a água será acumulada na interface.
- c) **Empolamento devido à formação de gás [26]** - Bolhas de ar ou de componentes voláteis da camada de tinta podem vir a ser incorporados ao filme durante a formação da película seca. As bolhas formadas não estão necessariamente confinadas na interface, mas quando estão podem servir como um sítio precursor da corrosão.

d) **Empolamento devido à separação de fase durante a formação do filme [26] -**

Um tipo especial de empolamento osmótico pode ocorrer quando a formulação inclui dois solventes, sendo que o de natureza hidrofílica evaporando mais lentamente. Quando o solvente hidrofílico está em baixa concentração, o processo de separação de fase ocorre em um estágio após a formação do filme e pode ocorrer o empolamento na interface do substrato-camada.

II Corrosão sob o filme [25]

No caso da oxidação do aço, a presença de FeSO_4 , contaminantes solúveis em água e produtos de corrosão na camada promove uma aceleração do processo corrosivo do aço, no qual muito rapidamente se formarão bolhas dando início à destruição da camada [25]. Este processo envolvendo a presença de sulfato segue a seguinte reação:



De acordo com as reações (1) e (2), quando o ácido sulfúrico é produzido, a formação da ferrugem é contínua por um longo tempo, até quando o fornecimento de oxigênio em contato com a superfície metálica seja assegurado.

No caso dos cloretos, o processo cíclico de oxidação do aço pode ser visto na seqüência das seguintes reações:



O ácido clorídrico ataca o aço e conduz à formação do cloreto ferroso:



Na presença de ar e ácido, o cloreto ferroso é oxidado a cloreto férrico:



1.3.6 PRINCÍPIOS DE FORMULAÇÃO DE TINTAS

A formulação de uma tinta consiste em definir a proporção adequada dos seus constituintes, de modo a obtê-la com as características e propriedades desejadas à finalidade da tinta. O planejamento da formulação da tinta deve abranger todas as matérias-primas envolvidas e os vários ensaios que identificam as eventuais alterações nas propriedades da tinta. A Tabela 4 apresenta algumas características que devem ser observadas no momento da seleção das matérias-primas [9,12].

Tabela 4 – Características conferidas as tintas provenientes das matérias-primas [12].

Resina	Pigmentos e Cargas
Dureza e flexibilidade	Poder de tingimento
Secagem e cura	Resistência ao intemperismo
Resistência à abrasão/riscos	Poder de cobertura
Resistência a álcalis	Dispersibilidade
Adesão	Solidez à luz
Durabilidade	Coloração

I Concentração Volumétrica de Pigmentos – PVC

Um dos aspectos mais importantes a ser observado na formulação é a influência do teor de pigmento nas características da tinta [9,12]. Neste aspecto define-se uma relação muito importante denominada PVC, que significa concentração volumétrica de pigmentos sobre o volume total de sólidos do filme seco e é definida matematicamente como:

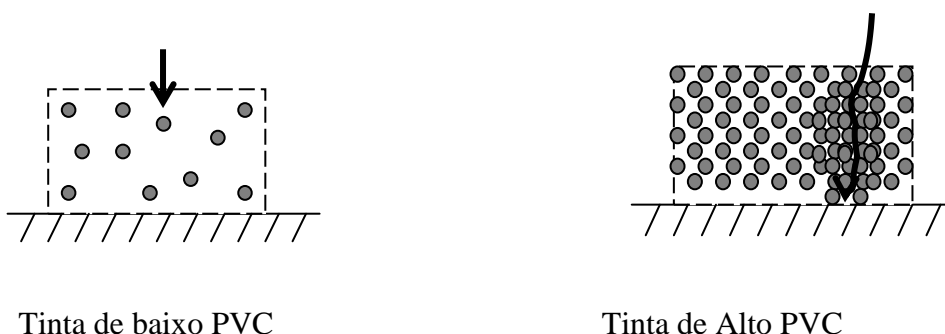
$$\text{PVC} = \frac{V_p}{V_p + V_v} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

V_p – volume do pigmento, cm^3

V_v – volume do veículo sólido, cm^3 .

O teor de pigmento é referido apenas como PVC (Concentração de Pigmento por Volume), exemplificados no esquema a seguir [9,12]:



Em alto PVC é comum ocorrer aglomerados nos quais a resina não consegue penetrar, ficando um vazio que se constituirá em um poro por onde a umidade poderá passar. Entretanto, na tinta com baixo PVC pode haver formação de bolhas. Ocorre que se na tinta ou na superfície pintada, houver sais solúveis em água, esta passará através da película de tinta e formará uma bolha (pois o fluxo de água se estabelece de fora para dentro da bolha).

PVC confere à película seca de tinta as seguintes propriedades principais: a) película lisa, brilhante e semipermeável, quando o PVC é baixo e b) película rugosa, fosca e permeável, quando o PVC é alto. A Figura 2 mostra a relação típica entre as propriedades para os dois extremos: excesso de pigmento e de veículo.

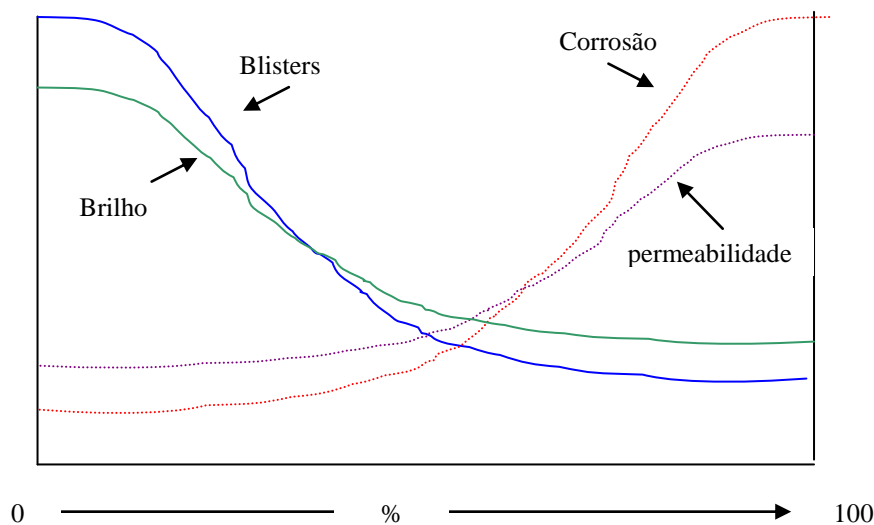


Figura 2 – Influência do PVC nas propriedades das tintas [12].

II Concentração Crítica de Pigmento por Volume - CPVC

Conceitualmente, é instrutivo considerar as mudanças que ocorrem quando o veículo é adicionado progressivamente ao pigmento até se atingir uma situação de excesso de veículo. Durante o processo de adição do veículo, será atingido um ponto onde o veículo preenche todos os vazios e ocorre uma transição das propriedades do filme de tinta. Surge então um ponto crítico ou CPVC, que consiste na maior porcentagem de pigmento que o veículo pode agregar sem haver descontinuidade da película. Este parâmetro pode ser obtido segundo a expressão [9,12]:

$$\text{CPVC} = \frac{V_p}{V_p + V_{va}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

V_p – volume do pigmento, cm^3

V_{va} – volume do veículo absorvido, cm^3

Este parâmetro também pode ser obtido a partir de dados experimentais, como por meio do teste de absorção de óleo, que embora seja um tanto arbitrário, sabe-se que o valor encontrado está muito mais próximo do valor real de absorção do veículo pelos pigmentos; portanto, o CPVC pode ser calculado diretamente:

$$\text{CPVC} = \frac{(100/\rho)}{(100/\rho) + (\text{AO}/0,935)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

ρ , densidade do pigmento.

AO, absorção de óleo de linhaça padronizado.

Tintas com PVC baixo apresentam brilho, ao passo que tintas de fundo e tintas de acabamentos foscas ou semifoscas apresentam seus PVC mais altos. O conhecimento do PVC indica a expectativa do brilho esperado. A relação do PVC com o CPVC indica algumas características dos revestimentos, como pode ser visto na Tabela 5:

$$\Lambda = \text{PVC} / \text{CPVC}, \quad \text{Equação 4}$$

Tabela 5 – Faixas de valores de Λ para diferentes tintas [9].

Revestimento	Valores de Λ	Propriedades esperadas
Automotivos	0,05 a 0,15	Alto brilho e aspecto vítreo
Industriais	0,20 a 0,30	Bom brilho
Imobiliários	0,35 a 0,55	Semibrilho
Estruturais	0,60 a 0,85	Resistência ao empolamento, atritos e riscos
Arquiteturais	0,90 a 1,10	Resistência a lavagens
Primers de manutenção	0,75 a 0,95	Resistência à corrosão e ao empolamento
Primers	1,05 a 1,10	Bom nivelamento, ancoragem, lixamento
Madeira	0,60 a 0,70	Boa adesão e ancoragem

III Teor de sólidos por volume

O teor de não-voláteis por volume ou sólidos por volume tem influência decisiva na espessura por demão e no rendimento da tinta, além de naturalmente influenciar na maior ou menor permeabilidade da película. Este parâmetro é dado pela equação 5 [12]:

$$N\text{VV} = \frac{(P + V)}{(P + V + S)} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

NVV, não-voláteis por volume ou sólidos por volume, %

P, volume dos pigmentos, cm^3

V, volume do veículo, cm^3

S, volume dos solventes, cm^3

Em relação à nomenclatura das tintas há uma tendência de denominação das tintas por nomes genéricos, estabelecidos da seguinte forma:
















- a) **Tintas de fundo ou primers** – utiliza-se o nome do primeiro inibidor seguido do nome do veículo. Exemplos: zinco epóxi, zarcão epóxi. Caracterizadas por apresentar um teor de sólidos por volume na faixa de 40% a 60%.
- b) **Tintas de acabamento** – designação por esmalte seguido do nome do veículo e da cor da tinta, exemplo: esmalte alquídico preto; ou designação de tinta de acabamento seguido do nome do veículo e da cor, exemplo: tinta de acabamento epóxi branca. Caracterizadas por apresentar um teor de sólidos por volume na faixa de 30% a 40%.

IV Tamanho e Geometria das Partículas

As partículas pigmentárias estão representadas na Tabela 6 e podem ser esféricas, cúbicas, nodulares, aciculares (forma de agulhas ou bastões) ou lamelares (formato semelhante a lamelas/folhas). Esta variação na forma cristalina é decorrente da sua natureza química e do processo de obtenção. Os pigmentos podem estar na forma de aglomerados ou

agregados. Os agregados são difíceis de separar, pois têm alto poder de coesão entre elas. Os aglomerados são grupamentos mais fracos e de fácil dispersão [9,12].

Tabela 6 – Exemplos de Geometrias das Partículas [9,12].

Esféricas	Nodulares	Cúbicas	Aciculares	Lamelares	
					Primária
					Agregados
					Aglomerados

Na Figura 3 estão representadas duas situações de ataques de agentes corrosivos para dois tipos de pigmentos. Na Figura 3a observa-se a criação de canais capilares que acabam por comprometer a condição de isolamento conferida ao substrato pela tinta. Já na Figura 3b, a distribuição de partículas lamelares pelo filme seco funcionam como uma barreira para os agentes corrosivos.

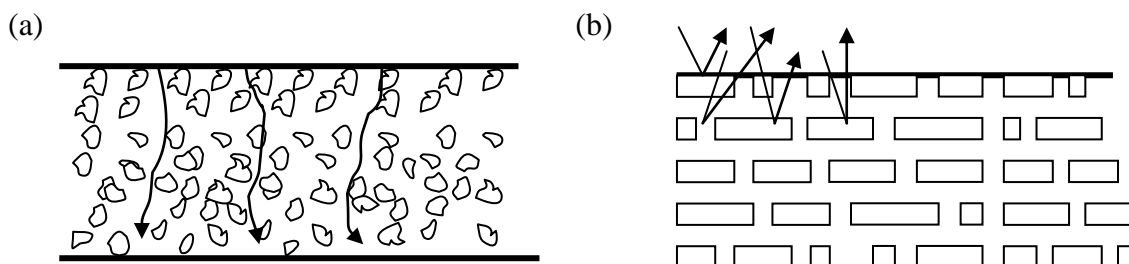


Figura 3 – Situações de ataque de agentes corrosivos ao substrato: (a) pigmentos nodulares e (b) pigmentos lamelares [9,12].

1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gnecco, C., *Pintura de Manutenção Industrial*, IPT, **1999**.
2. Jesus, M. G. S., Silva, O. A., *Rev Farm Bioquím Univ São Paulo*, 34(1), **1998**, 1.
3. *The environmental Protection Act*, **1990**, ISBN 0-10-544390-5.
4. *The environmental Protection*, Prescribed Processes and Substances, Regulation, **1991**, SI 472/1991 and Subsequente Amendment, ISBN 0-11-752999-0.
5. Militão, G.A. e Rafaeli, A.E, *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, 83, **1994**.
6. *Guideline de neurotoxicidade actualizada pela OCDE*, *Journal Of. das Com. Eur.*, UE, L 355, **1998**; 41, 615.
7. Labunska, I., Stringer, R. e Brigden, K., *Laboratórios de Pesquisa do Greenpeace, Departamento de Ciências Biológicas*, **2000**,
8. Goyer, R.A. - *Toxic effects of metals. In Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons*, Fifth Edition, Klaassen, C.D. [Ed]. McGraw-Hill Health Professions Division, ISBN 0071054766, **1996**.
9. J.M.R Fazenda, *Tintas e Vernizes – Ciências e Tecnologia* vol. 2, 1ª edição, texto Novo Editora, **1993**.
10. A. Gerhard e A. Bittner, *J. Coat. Tech.* 58, **1986**, (740) 59.
11. A. Bittner, *J. Coat. Tech.*; 61, **1989**, (777) 111.
12. Nunes, L. de P. e Lobo, A., C.O., *Pintura Industrial na proteção anticorrosiva*, Livros técnicos científicos, ed. Petrobrás, **1990**.
13. Charles, S., *Paints & Coatings Industry*, **2001**.
14. J.M.Abd el Kader, A.A. El Warraky, e A.M. Abd el Aziz, *British Corrosion Journal*, **1998**, (2), 139 - parte I
15. Gentil, V., *Corrosão*, 3ª edição, Livros técnicos e científicos editora S.A, Rio de janeiro, **1994**.
16. J.M.Abd el Kader, A.A. El Warraky, A.M. Abd el Aziz, *British Corrosion Journal*, **1998**, (2), 145 - parte II
17. J.M.Abd el Kader, A.A. El Warraky, A.M. Abd el Aziz, *British Corrosion Journal*, 1988, (2), 152 - parte III.
18. A. Guenbour, A. Benbachir e A. Kacemi, *Surface and Coatings Technology*, **1999**, (113), 36.
19. M.C. Deyá, G. Blustein, R. Romagnoli, B. Del Amo., *Surface and Coatings Technology*, **2002**, (150), 133.
20. M.S. Vukasovich e J.P.G. Farr, *Polyhedron*, **1986**, (5), 551.
21. D.G. Kolman e S.R. Taylor, *Corrosion*, 49, **1998**, 622.
22. B.Del Amo, R. Romagnoli e V.F. Vetere; *Journal of Applied Electrochem.*; **1999**, (29), 1401.
23. L. Veleva, J. Chin e B.Del Amo, *Progress in Organic Coatings*, **1999**, (36), 211.
24. J.M.R Fazenda, *Tintas e Vernizes – Ciências e Tecnologia* vol. 1, 1ª edição, texto Novo Editora, **1993**.
25. Morcillo, M., *Progress in Organic Coatings* 36, **1999**, 137.
26. Leidheiser, H. Jr, *Corrosion-NACE*, 35, **1982**, 374.

Inibidores e Pigmentos Anticorrosivos

2.1 CONSIDERAÇÕES

Inibidores são substâncias ou misturas de substâncias que, quando presentes em concentrações específicas, reduzem o processo corrosivo. Para que a utilização dessas substâncias seja satisfatória, é preciso ter o conhecimento dos seguintes aspectos: a) causas da corrosão no sistema, b) o custo de sua utilização, c) identificar as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores e d) as condições adequadas de adição e controle dos inibidores no processo [1].

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES

2.2.1 INIBIDORES ANÓDICOS

Os inibidores anódicos atuam reprimindo as reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do ânodo. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando a formação de um filme aderente e pouco solúvel, na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica.

Substâncias como hidróxidos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos podem ser enquadrados como inibidores anódicos, por que reagem com os íons metálicos Me^{n+} produzidos no ânodo, formando produtos insolúveis que têm ação protetora.

É recomendável o uso de dois ou mais inibidores, pois a ação combinada é muito maior que a soma de suas contribuições individuais, tendo-se uma ação sinérgica constituindo o chamado método dianódico. São usados misturas de cromato-polifosfato, cromato-molibdato, polifosfato-ferrocianeto e outros. O uso de inibidores que atuam modificando o potencial para valores mais anódicos, ou mais nobre, pode ser classificado como passivadores. Entre os mais empregados estão os cromatos, devido a eficiente proteção aliada à aplicabilidade para diferentes metais. O mecanismo de ação inibidora do cromato sobre o aço pode seguir as seguintes teorias [1-2]:

- a) oxidação do FeO a Fe₂O₃ na superfície do metal,
- b) formação do cromato de ferro insolúvel na superfície do metal,
- c) formação de filme protetor constituído de γ -Fe₂O₃ e Cr₂O₃.

Por analogia com o cromato, devido apresentarem estrutura eletrônica similar, outros íons como TcO₄⁻ (pertecnato), MoO₄²⁻ (molibdato), WO₄²⁻ (tungstato) surgem como substitutos aos cromatos [1].

2.2.2 INIBIDORES CATÓDICOS

São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com meio contendo OH⁻ produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Compostos como sulfato de zinco, de magnésio e de níquel são usados como inibidores catódicos, pois os íons metálicos destas substâncias formam, com as hidroxilas do meio, os respectivos hidróxidos insolúveis cessando o processo corrosivo [1].

2.2.3 INIBIDORES DE ADSORÇÃO

Funcionam como películas protetoras sobre áreas anódicas ou catódicas, interferindo com a ação eletroquímica. Como inibidores de adsorção podem ser incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares, entre elas estão os colóides, sabões metálicos, aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados e outros.

As películas de proteção ocasionadas pelos inibidores de adsorção são afetadas por diversos fatores, tais: velocidade do fluído, volume e concentração da espécie inibidora, tempo de contato, temperatura do sistema e tipo de substrato. Em certos casos, o oxigênio funciona também como inibidor de adsorção, produzindo a passivação, e algumas espécies só funcionam na presença de oxigênio, como o hidróxido de sódio, fosfato de sódio, silicato de sódio e tetraborato de sódio [1].

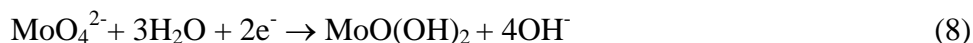
2.3 MECANISMOS GERAIS DE INIBIÇÃO

Ação inibidora de cada inibidor é influenciada pelas propriedades adquiridas pelas espécies em meios aquosos distintos. Algumas espécies atuam por mecanismos somente físicos de formação de barreira sobre a camada, onde íons ficam adsorvidos próximos à superfície metálica separando-a do meio corrosivo; outras espécies apresentam afinidade com o substrato metálico de acordo com 4 mecanismos distintos descritos a seguir [6,7]:

- a) Alguns inibidores diminuem a velocidade da reação anódica pela ligação com os íons metálicos liberados pela corrosão e como consequência há formação de compostos de coordenação em áreas anódicas.



Se íons do tipo cromato, fosfato, molibdato e íons metálicos estiverem presentes na solução poderá haver a formação de compostos insolúveis sobre a superfície metálica, que atuarão também como barreira contra à corrosão, tal como [5]:

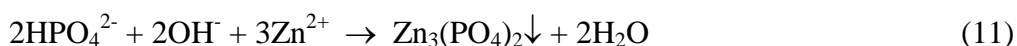
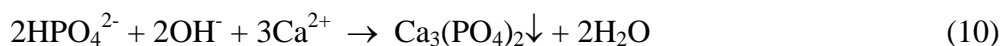


- b) Outros inibidores diminuem a atividade dos processos anódicos e catódicos pela liberação de íons passivantes.

A adsorção de íons MoO_4^{2-} (aq.) sobre o óxido férrico foi estudada por Sakashita e Sato [6]. que verificaram a mudança na seletividade do filme precipitado de aniônica para

catiônica, inibindo a corrosão do aço devido a forte seletividade catiônica, o qual pode repelir íons Cl^- e SO_4^{2-} .

- c) O terceiro tipo age pelo aumento da concentração de íons OH^- (aq), onde este aumento de pH diminui a atividade da corrosão metálica, pois poderá haver formação de precipitados de baixa solubilidade como, por exemplo:



A qualidade na eficiência de cada filme define seu poder de inibição. Uhlig e colab. [7] e Zin e colab. [8] encontraram um aumento da ação inibidora de polifosfatos quando íons divalentes de Ca^{2+} ou Zn^{2+} estavam presentes na solução e associaram à formação de uma barreira em áreas catódicas, que impedia o acesso do oxigênio à superfície do aço.

- d) No caso de tintas, o inibidor reage com a resina formando compostos que diminuem a corrosão.

2.4 AVANÇO DOS FOSFATOS COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

O fato do metal estar revestido com uma camada orgânica não garante a maior eficiência de proteção contra corrosão, pois o metal poderá certamente sofrer um processo corrosivo, caso a adesão entre a camada e o metal seja prejudicada, ou mesmo se houver penetração de água e/ou soluções aquosas na interface metal/tinta. O processo corrosivo é acelerado pela presença de agentes, tais como SO_2 e NO , os quais formam sais solúveis em água. Na prática, não é possível prevenir problemas de adesão; por estas razões, pigmentos anticorrosivos são empregados em revestimentos para reduzir a ação corrosiva sobre o metal. Estes pigmentos devem ter propriedades passivantes e neutralizantes, além de melhorar as propriedades mecânicas das camadas, tal como adesão e flexibilidade.

Tais pigmentos como cromato de zinco e o fosfato de zinco podem ser citados como agentes eficazes no aumento do desempenho da proteção dos revestimentos orgânicos. O mecanismo de ação do cromato de zinco já está bem descrito na literatura [2]. No caso específico do fosfato de zinco, o mecanismo anticorrosivo tem várias propostas, contudo infelizmente a utilização do fosfato de zinco simples tem provado ser muito inferior que o cromato de zinco na maioria das tintas anticorrosivas. Daí o surgimento da segunda geração de pigmentos contendo fosfato modificado a fim de encontrar compostos de maior eficiência quando utilizados como pigmentos anticorrosivos em tintas [9-10].

2.4.1 FOSFATO DE ZINCO

O mecanismo anticorrosivo do fosfato de zinco apresenta várias propostas e o seu efeito de inibição parece depender muito dos cuidados na formulação devido principalmente à baixa solubilidade dos fosfatos [10].

- a) **Formação de íons de fosfatos secundários** – Na presença de misturas ou água de cristalização ocorre à formação de complexos de fosfato de zinco hidratado que aumenta a proteção de regiões anódicas.
- b) **Ação de barreira** – Pela estrutura lamelar das partículas, o efeito barreira é alcançado pela liberação e arraste de fosfatos até a superfície do substrato, a partir da expansão do veículo (*swelling*) pela difusão da água, gases e agentes corrosivos [9].
- c) **Fosfatização na fase inicial** – Ocorrência na fase inicial de um processo de fosfatização do substrato com posterior formação de complexos entre os ácidos carboxílicos e grupos hidroxilas do veículo e destes com os produtos de corrosão, que resultam numa camada fortemente aderida ao substrato [10].
- d) **Oxigênio tem papel fundamental** – a formação de camadas protetoras depende do estímulo dado pelo oxigênio à dissolução do aço, originando íons ferrosos e férricos, que na presença de fosfatos poderão formar camadas compactas de oxi-hidróxidos e fosfato férrico [10].
- e) **Influência da solubilidade** – o grau de proteção conferido pelos fosfatos depende de sua solubilidade e esta depende do pH e da natureza do ânion presente

na solução corrosiva. Muitos trabalhos têm mostrado que os fosfato apresentam melhor desempenho em atmosferas mais ácidas, ou seja, em atmosferas urbanas e industriais [2].

Apesar dos diversos mecanismos citados acima, muitos autores enfatizam que itens importantes na formulação influenciam a atuação, principalmente, dos fosfatos, a saber [10]:

- a relação entre a concentração de pigmento por volume e a concentração crítica de pigmento por volume,
- o teor de pigmento ativo,
- o tipo de carga,
- o volume relativo pigmento/carga.

O fosfato de zinco comprovadamente apresenta um desempenho muito aquém em relação ao cromato de zinco e a existência de controvérsias acerca de sua eficiência tem levado ao surgimento da segunda geração de pigmento do tipo fosfato. Esta classe de pigmento surge com modificações nas seguintes propriedades [10]:

- a) **Tamanho e distribuição de partículas** – o fosfato de zinco convencional apresenta partículas de estrutura lamelar e com tamanhos que variam de 12 a 20 μm . Atualmente as partículas são esféricas e menores variando entre 3 a 4 μm .
- b) **Adição de Al, Mn, Mo e outros** – a adição de outros elementos ao fosfato simples proporciona mudanças em suas propriedades devido o sinergismo entre elementos.
- c) **Adição de grupos alcalinos** – a adição de grupos básicos auxilia na formação de sabões metálicos.
- d) **Pré-tratamento orgânico** – assegura uma melhoria das interações entre o pigmento e o veículo, como também atua na melhoria da aderência do revestimento ao substrato.

2.5 MOLIBDATOS

O comportamento inibidor dos molibdatos foi primeiramente atribuído ao ânion molibdato em 1939, onde naquele ano duas patentes foram publicadas descrevendo a utilização de molibdatos solúveis em álcool-água para a proteção contra a corrosão de sistemas de refrigeração de automóveis [11].

Os mais simples molibdatos apresentam uma fórmula química geral Me_2MoO_4 e contém um íon tetraédrico MoO_4^{2-} , em ambos estados sólido e líquido. Sais de metais alcalinos são prontamente solúveis em água e são comumente usados como inibidores de corrosão. Os molibdatos de cálcio e zinco são apenas levemente solúveis em água e esta propriedade os tornam mais atrativos como pigmentos anticorrosivos de tinta. Combinações práticas entre compostos são adotadas para tirar proveito do sinergismo entre inibidores, tais como: *inibidores catódicos* são sinergistas da inibição do molibdato, pois podem suprimir as reações catódicas do processo de corrosão, geralmente pela formação de filmes de óxidos, hidróxidos ou carbonatos aderentes e insolúveis, como Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} sobre o aço em meios aerados, neutros e alcalinos [12-13]. *Fosfatos Inorgânicos* também apresentam sinergismo com o molibdato, promovendo a maior proteção do substrato ferroso [14].

Os molibdatos pertencem à classe de inibidores de corrosão do tipo passivadores, porque o potencial do eletrodo de ferro em soluções aquosas contendo seus íons é elevado em 100 mV (i.e se torna mais nobre) [15]. Quando uma camada 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 e outros metais. Uma camada de óxido separa efetivamente o metal do ataque de agentes corrosivos dificultando assim o desgaste do substrato. Este processo pode ser demonstrado pelo diagrama de Pourbaix do ferro em contato com água (Figura 4), na presença de íons molibdatos há um aumento do potencial do eletrodo e passa para regiões de passivação [16].

Especialmente neste aspecto, os molibdatos vêm apresentando destaque, pois surgem como inibidores anódicos de baixíssima toxidez [11] e com um caráter anticorrosivo excelente [17]. Importantes aplicações de compostos de molibdatos vêm sendo destacadas, desde o uso de agentes resfriadores de motores, em fluidos para ferramentas de máquinas e em tintas [11]. Aliado às características de inibição da corrosão, os molibdatos são considerados compostos de toxidez extremamente baixa ou quase negligenciável, para ambos pontos de vista observados tanto efeitos clínicos bem como histopatológico. Esta propriedade

torna possível a aplicação de revestimento anticorrosivo contendo molibdatos, onde produtos contendo chumbo e cromo não eram permitidos, tais como: máquinas de processamento de alimentos, containeres de estocagem de alimentos, tanques de água, tubos de transmissão de água, dentre outros.

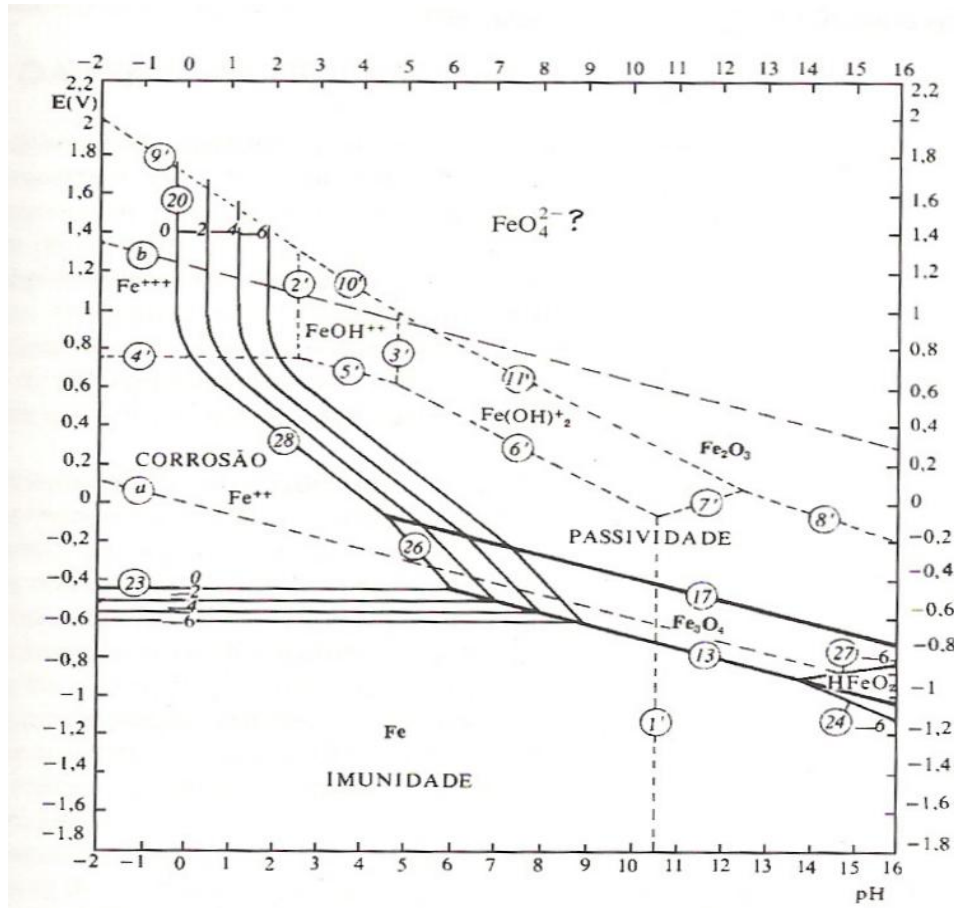


Figura 4 – Diagrama de Pourbaix para o ferro – equilíbrio potencial-pH para o sistema $Fe-H_2O$ a $25^\circ C$ [1].

Uma outra aplicação deve-se a vantagem da cor branca desses pigmentos, que permite uma maior variedade de aplicações e formulações, facilitando a utilização tanto para tinta de fundo como para tinta de acabamento que requer tonalidades distintas.

Desta forma uma nova geração de pigmentos chamados de “ambientalmente corretos” vem ocupando o lugar destes metais pesados, dentre os mais eficientes e atóxicos podem ser destacados os fosfatos, os molibdatos e os fosfomolibdatos que apresentam comportamento anticorrosivo igual ou superior aos cromatos [18-20].

2.5.1 MECANISMOS DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO PELO MOLIBDATO.

I Fenomenologia de Superfície

A superfície metálica que é meramente desengraxada e lavada pode conter óxidos (nativos) e que podem ter 0,1 μm de espessura de variáveis proporções de compostos cristalinos e não cristalinos de FeO.OH e ainda moléculas de água. Além disso, o filme de oxido pode ter porosidade variável devido ao fenômeno de envelhecimento. Esta é a grande diferença entre o óxido nativo e os filmes de passivação eletroquímicos [11].

II Fenomenologia Eletroquímica

O efeito catódico do Mo(VI) parece ser insignificante na corrosão ou na prevenção, enquanto o comportamento anódico [11] pode ser observado com: (i) a promoção da passivação do metal ativo, (ii) redução da corrente de passivação, (iii) extensão da faixa de passivação anódica e (iv) promoção da repassivação dos pites produzidos.

⇒ Mecanismos

Existe uma aceitação de que o molibdato é adsorvido sobre a superfície porosa de óxido provavelmente pelo processo de troca iônica, produzindo uma camada impermeável com outros ânions, particularmente Cl^- e SO_4^{2-} [21]. Este mecanismo ainda apresenta limitações, mas é consistente em relação à teoria de adsorção de íons sobre espécies minerais FeO.OH [22].

O comportamento do molibdato com outros agentes formadores de filme é mais difícil de discutir, pois a química de superfície dessas substâncias é específica e elas podem ainda estar sendo complexionadas pelo Mo(VI) ou outros eletrólitos. Compostos sinérgicos promovem um filme de passivação primária com o Mo(VI) ou consigo, que atuará na redução da corrente de passivação[11].

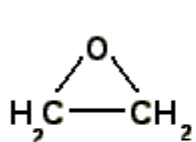
2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gentil, V., *Corrosão*, 3ª edição, Livros técnicos e científicos ed. S.A, Rio de janeiro, **1994**.
2. Bittner, A., *J. Coat. Tech.* 61 (777), **1989**,111.
3. Bithencourt, M., Botana, F.J., Marcos, M., Osuna, R.M. e Sanchez-Amaya, J.M., *Progress and Organic Coatings*, 46, **2000**, 280.
4. Adrian, G. E Bittner, A., *J. Coat. Technol.*, 58, **1986**, 59.
5. Clayton, C.R. e Lu, Y. C., *Corrosion Science*, 29, **1989**,881.
6. Sakashita, M. e Sato, N., *Corrosion Science*, 17, **1977**, 473.
7. Uhlig, H.H., Triadis, D.N. e Stern, M., *Journal Electrochemistry Society*, 102, **1955**,59.
8. Zin, I.M., Lyon, S.B. e Pokhmurskii, V.I., *Corrosion Science*, 45, **2003**, 777.
9. Adrian, G., Gerhard, A., Bittner, A. e Gawol, M., *European Supplement to Polymer paint Colour Journal*, **1981**, 62.
10. Gerhard, A., e Bittner, A., *J. Coat. Tech.* 58 (740), **1986**,59.
11. Vukasovich, M.S. e Farr, J.P.G., *Polyhedron*, 5, **1986**, 551.
12. VuKasovich, M.S. e Robitaille, D.R., *J. Less-Common Met.*, 54, **1977**, 437.
13. Robitaille, D.R. e Bilek, J.G., *Chem. Eng.* 83(12), **1976**, 79.
14. Drasic, D.M. e Hao, C.S., *Corrosion Sci*, 23, **1983**, 683.
15. Harold E., Weisberg, *Mineral Pigments Corp*, **1968**.
16. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution*, Pergaman Press, NY, **1966**.
17. Schoen, H. O. e Brand, B. G., *Official Digest*, **1960**, 1522.
18. Meyer, G., *Farbe+Lack*, 69 ,**1963**, (7), 528.
19. Meyer, G., *Farbe+Lack*, 71 ,**1965**, (2), 113.
20. Leidheiser, H. Jr., *J. Coat. Tech.* 53 (678), **1981**,29.
21. Sakashita, M. e Sato, N., *Corrosion Sci*, 17, **1977**, 473.
22. Harrison, J. B. e Berkheiser, V. E., *Clays Clay Miner*, 30, **1982**, 97.

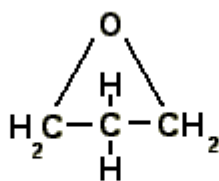
Resinas Epoxídicas e Agentes de Cura

3.1 DEFINIÇÕES

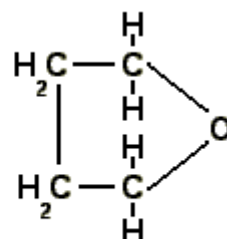
A palavra epóxi vem do grego "EP"(sobre ou entre) e do inglês "OXI"(oxigênio), literalmente o termo significa oxigênio entre carbonos. Em um sentido geral, o termo refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. O grupo epóxi mais simples é aquele formado por um anel de 03 elementos, o qual o termo epóxi ou 1,2-epóxi pode ser aplicado. O óxido de etileno é um exemplo desse tipo. Os termos 1,3 e 1,4-epóxi são aplicados ao óxido de trimetileno e tetrahydrofurano [1].



Óxido de etileno



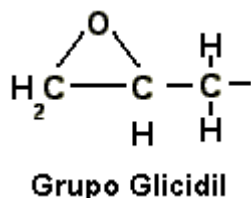
Óxido de trimetileno



Tetrahydrofurano

As resinas epóxis ou epoxídicas são, sem dúvida alguma, um dos mais importantes veículos com que se conta atualmente para um efetivo combate aos problemas de corrosão. Essa importância é derivada de suas boas propriedades de aderência e de resistência química. São os polímeros termorrígidos mais importantes e mais amplamente usados como matrizes em compósitos reforçados, adesivos na indústria aeroespacial, tintas para superfícies dentre outras aplicações, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e químicas.

As resinas epoxídicas são polímeros obtidos por condensação e podem ser preparadas com estrutura e pesos moleculares predeterminados, são caracterizadas pela presença de grupos glicídila em sua molécula, além de outros grupos funcionais [2].



A Figura 5 mostra os componentes usados na preparação de resinas epóxis, feita através da introdução do grupo glicídila, já presente num composto químico adequado, em uma outra espécie química, normalmente os monômeros usados são a epocloridrina (1-cloro-1,3-epóxi-propano) que irá reagir com espécies químicas que contenham hidrogênios ativos; e o bisfenol A [2,2-bis (4-hidroxifenil)propano] espécie química mais comum com hidrogênios ativos [3].

As resinas epóxi são preparadas comercialmente por 3 métodos principais:

1. Pela dehidrohalogenação da cloridrina obtida pela reação da epocloridrina com adequado Di ou Polihidroxi ou qualquer outra molécula contendo hidrogênios ativos.
2. Pela reação de olefinas com compostos contendo oxigênio, tais como peróxidos e perácidos.
3. Pela dehidrohalogenação de cloridrinas obtidas por outros mecanismos diferentes do primeiro.

A primeira resina comercial foi o produto da reação de EPICLORIDRINA e BISFENOL A, dando assim a resina mais comum conhecida como DIGLICIDIL ÉTER DE BISFENOL A (DGEBA).

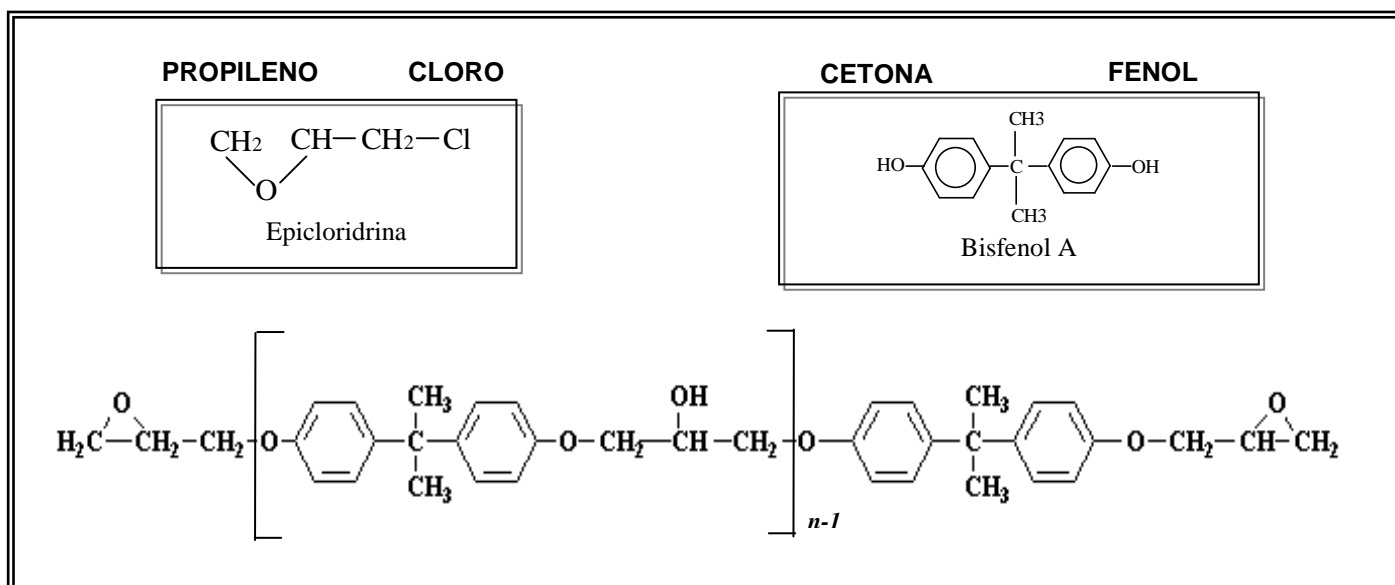


Figura 5 - Componentes de uma Resina Epóxi.

A molécula acima é a resina epóxi onde seu estado físico depende do valor de **n**, referente ao número de unidade monomérica do polímero, e pode estar no estado líquido com $n \leq 1$ e no estado semi-sólido e sólido com o $n > 1$. Verifica-se, portanto, que a viscosidade aumenta conforme vai aumentando o **n**. Podem ser classificadas através do **EEW** (equivalent epoxy weight) ou seu peso equivalente em epóxi, referente a quantidade em gramas da resina para esterificar um equivalente-grama de um monoácido. Neste caso são levados em conta o número de hidroxilas bem como grupos epoxídicos. De maneira mais didática, pode-se dizer que as líquidas apresentam **EEW** até 229, as semi-sólidas de 230 a 459 e as sólidas acima de 460 podendo chegar a até 5000. O **EEW** é utilizado para cálculo estequiométrico de proporção entre resina e endurecedor. A resina básica líquida é a de **EEW** = 190. O cálculo do **EEW** (Equação 06) é simplesmente o peso molecular da resina dividido pelo número de anéis epoxídicos. E ainda podem ser classificadas de acordo com o **EE** (equivalent epoxy) ou equivalente epoxídico, referente ao peso molecular da resina expresso em grama, que contém um equivalente-grama do grupo epóxi [4].

$$\text{EEW} = \text{peso molecular da resina} / n^{\circ} \text{ de anéis epoxídicos}$$

$$\text{Equação 6}$$

A Tabela 7 mostra um resumo dos parâmetros de classificações para as resinas epóxis.

Tabela 7 – Características das Resinas Epoxídicas com relação às variações de n [2]

Valores de n	Peso molecular	Equivalente epoxídico	Peso equivalente	Estado físico
0 a 1	340-624	170-310	85-125	Líquido
1-2	624-900	310-475	125-150	Sólido
2-4	900-1400	475-900	150-175	Sólido
4-9	1400-2900	900-1750	175-190	Sólido
9-12	2900-3750	1750-3200	190-200	Sólido

3.2 ESTADO DA ARTE

Em 1927, Schade cita, nos Estados Unidos, a primeira tentativa comercial de preparação de resinas epóxi através da epícloridrina. Entretanto o mérito dos materiais primeiramente designados como resinas epóxi, aqueles derivados de Epícloridrina e Bisfenol A, é dividido entre Pierre Castan da Suíça e o S.O. Greenlee dos EUA [5].

Em 1936, Castan da Suíça, produziu uma resina de baixo ponto de amolecimento, com cor âmbar, a qual reagiu com anidrido ftálico para produzir um composto termofixo. Castan, trabalhando para "De Trey Freres" da Suíça, previu o uso das resinas líquidas para a fabricação de dentaduras e artigos moldados. Os seus desenvolvimentos foram subsequentemente patenteados pela Ciba-Geigy. Conta à história que Castan pediu um percentual da venda de toda a resina que fosse para uso odontológico. O que mais tarde se mostrou muito mais versátil [5].

Em 1939, Greenlee nos EUA, trabalhando para "Devoé-Raynolds" pesquisou a síntese entre o Bisfenol A e Epícloridrina para a produção de resinas para "casting", as quais não continham ligações éster sensíveis à soda caustica [5].

Algumas outras referências devem ser feitas para [6]:

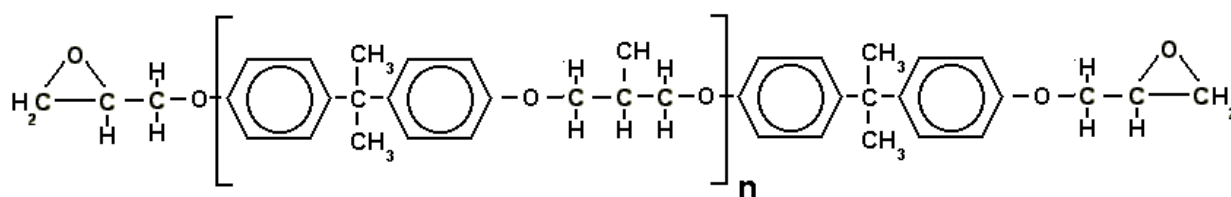
1. Mcintosh e Wolford, os quais em 1920, fizeram plásticos para aplicação em tintas, pó para moldagem e materiais impregnantes à prova d'água, pela reação de fenol ou cresol com epícloridrina na presença de catalisadores.

2. Bluner, o qual em 1930 descobriu a composição para a fabricação de tintas baseadas em compostos de fenol e aldeído reagidos com epicloridrina.
3. Fon Robert e Lemmer, os quais em 1930 reportaram a esterificação de hidroxilas fenólicas por dicloridrinas em meio cáustico.
4. Eisleb, o qual verificou a reação da epicloridrina com aminas secundárias com soda cáustica em 1926, e Stallman, o qual reportou a produção de diglicidil aminas de amônia e epicloridrina em 1933.
5. Schank em 1933 descreveu um glicidil éter de baixo peso molecular produzido de um mol de Bisfenol A e 10 moles de Epicloridrina, reagida em meio caustico.
6. Groll e Hearn em 1934 obtiveram uma série de diepóxi de álcoois cloridrados por dehidrohalogenação.
7. Van Peski e Heeffeiman, em 1935 produziram dióxido de butadieno por dehidrohalogenação.
8. Block e Fishbein levaram a pesquisa de Schack adiante, mas trabalharam na maior parte com diepóxi de baixo peso molecular, tais como diglicidil éter de dióxido de butadieno.

Existem atualmente quatro tipos principais de resinas epóxi comercializados, que são [7]:

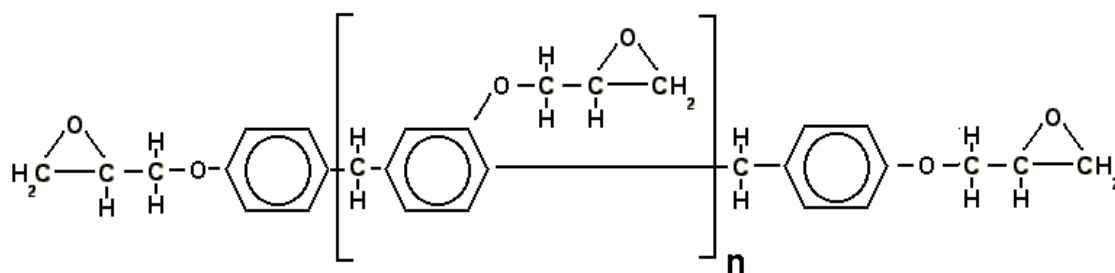
I Resinas epóxis à base de Bisfenol A:

São as mais utilizadas, pois são versáteis e de menor custo, proveniente da reação de Epicloridrina e Bisfenol A; podem ser líquidas, semi-sólidas ou sólidas dependendo do peso molecular como descrito acima;



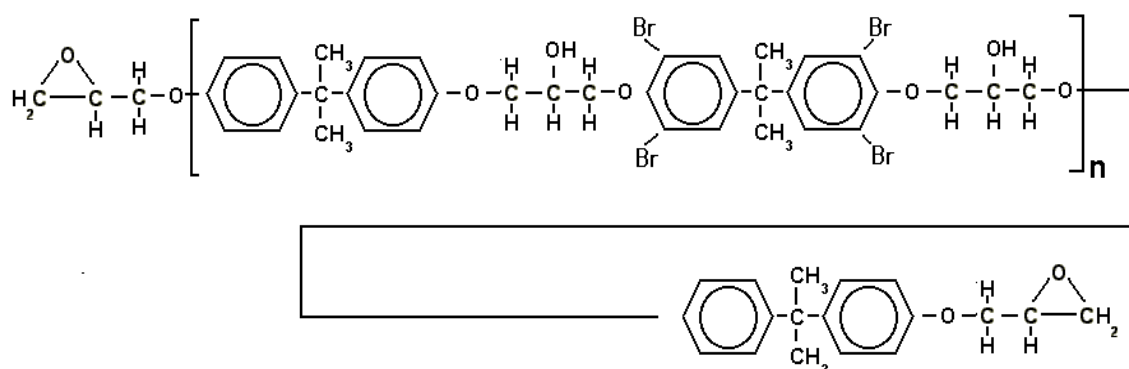
II Resinas epóxis à base de Bisfenol F e/ou Novolac:

A troca do Bisfenol A pelo Bisfenol F propicia às resinas epóxi maior cross-link e melhor desempenho mecânico, químico e térmico, principalmente quando curado com aminas aromáticas ou anidridos;



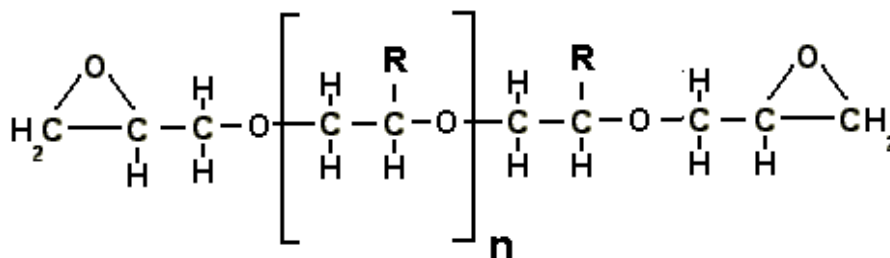
III Resinas epóxis bromadas:

São resinas à base de Epicloridrina, Bisfenol A e Tetrabromobisfenol A, com essas quatro moléculas adicionais de bromo conferindo às resinas a característica de auto-extinguível;



IV Resinas epóxis flexíveis:

São resinas que possuem longas cadeias lineares substituindo os bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados, são resinas de baixa reatividade que normalmente são utilizados como flexibilizantes reativos em outras resinas melhorando a resistência a impacto com acréscimo da flexibilidade.



3.3 AGENTES DE CURA OU RETICULANTES

As resinas epóxis aqui mencionadas são preponderantemente do tipo bicomponente. Neste sistema, a formação do polímero entrecruzado ocorre devido à reação entre a resina epóxi e um agente reticulante ou agente de cura adequado. A reação pode ocorrer à temperatura ambiente e os reticulantes mais utilizados são poliaminas e poliamidas.

A formação do filme durante a cura das resinas epóxis pode ocorrer de diversas formas, pois o grupo glicidila é capaz de reagir com uma ampla gama de funções químicas, conduzindo a uma estrutura tridimensional [8].

I As aminas alifáticas primárias e secundárias

Reagem facilmente à temperatura ambiente com os grupos epóxis. Conseqüentemente, é necessário separar o componente epoxídico à temperatura ambiente do amínico para se conseguir estabilidade adequada para sua comercialização. Os dois componentes devem ser misturados no momento da aplicação.

São, em sua maioria, líquidos de baixa viscosidade com odor característico e irritante. Alguns tipos mais usados são o etileno diamina (EDA), dietileno triamina (DETA), trietileno tetramina (TETA), tetraetileno pentamina (TEPA), etc.. Em geral são moléculas pequenas e

muito voláteis, que basicamente, reagem através do seu radical hidrogênio livre. A Tabela 8 apresenta um comparativo sobre o uso de aminas alifáticas como endurecedor.

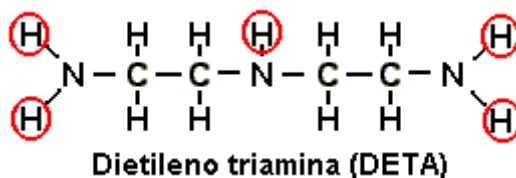


Tabela 8 - Comparativo sobre o uso de aminas alifáticas como agentes de cura para resinas epóxis [8].

VANTAGENS	DESvantagens
<ol style="list-style-type: none"> 1. Rápida cura a temperatura ambiente 2. Baixo custo 3. Baixa viscosidade 4. Boa resistência química 5. Fácil mistura com a resina 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Curto tempo de trabalho 2. Alta exotermia 3. Alta toxicidade 4. Relação crítica de mistura 5. Pode causar “blush” (névoa ou oleosidade superficial)

II Adutos de Aminas

Para aumentar a funcionalidade do sistema e assim obter uma maior densidade de ligação entre as cadeias poliméricas são usadas poliaminas. Muito utilizados ainda são os adutos de aminas, que nada mais são do que produtos de reação entre uma resina epóxi ou diluente reativo com um excesso de amina alifática, em uma relação tal que no final haja excesso de hidrogênio amínico. Com isso se obtém uma cadeia maior e menos volátil, com seu radical hidrogênio parcialmente reagido e, conseqüentemente, possui uma relação de mistura menos crítica, gera menor exotermia, cura mais completamente e possui menor toxicidade. São ainda produtos que apresentam melhor resistência a substâncias químicas (álcalis, ácidos e solventes) do que as curadas com poliamidas, que apresentam melhor resistência à água e ambientes úmidos, além de serem mais flexíveis.



III Poliamidas

São obtidas através da reação de dimerização de aminas alifáticas como o dietilenotriamina(DETA) com diácidos ou ácidos graxos de cadeia longa, resultando em polímeros de alto peso molecular que variam de um líquido viscoso até a sólidos. A Tabela 9 apresenta um comparativo sobre o uso deste produto como endurecedor.

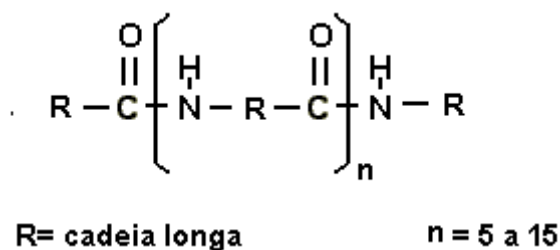
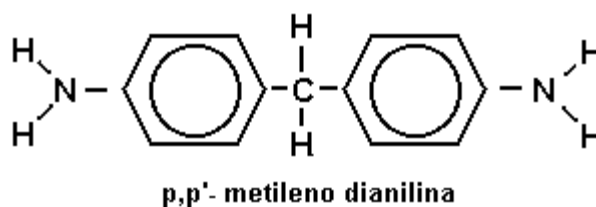


Tabela 9 - Comparativo sobre o uso de poliamidas como agentes de cura para resinas epóxis [8]. .

VANTAGENS	DESVANTAGENS
1. Baixa toxicidade	1. Alta viscosidade
2. Bom poder de adesão	2. Custo elevado
3. Boa flexibilidade	3. Baixa resistência térmica
4. Relação de mistura não crítica	4. Baixa resistência química
5. Longo tempo de trabalho	5. Longo tempo de cura
6. Boa resistência à água	6. Cores escuras

IV Aminas aromáticas

Estão sendo pouco usadas devido ao seu grau toxicidade e sua cor escura. Geralmente são aminas sólidas que necessitam ser fundida e misturada a quente com a resina e posteriormente curada a altas temperaturas. Devido a todo este processo, são emitidos muitos vapores amínicos corrosivos e tóxicos. Quando curado, este sistema propicia boa resistência química e elétrica, excelente resistência à hidrólise e boa resistência térmica. Alguns tipos são o p-p'-metileno dianilina (MDA), metafenileno diamina (MPDA), diaminodifenil sulfona (DADS).



V Aminas cicloalifáticas

Diferentemente das alifáticas possuem anéis cíclicos fazendo com que apresentem menor volatilidade, maior estabilidade à luz, menor reatividade e melhor retenção de cores. Em estado puro encontram grande dificuldade de cura à temperatura ambiente, devido a sua baixa reatividade. Uma das mais usadas é a isoforonadamina (IPDA), porém normalmente com algumas modificações, como por exemplo, o uso de aceleradores de reação. A Tabela 10 apresenta um comparativo sobre o uso de aminas cicloalifáticas como endurecedor.

Tabela 10 - Comparativo sobre o uso de amins cicloalifáticas como agentes de cura para resinas epóxis [8].

VANTAGENS	DESVANTAGENS
1. Baixa viscosidade	1. Alto custo
2. Excelente estabilidade de cor	2. Cristalização
3. Alto brilho	3. Baixa reatividade
4. Boa resistência química	4. Média resistência térmica
5. Fácil mistura com a resina	
6. Pouco suscetível a “blush”	

Para melhor entendimento da polimerização no processo de secagem da tinta, está representado na Figura 6 o mecanismo de reação entre a resina e o agente de cura.

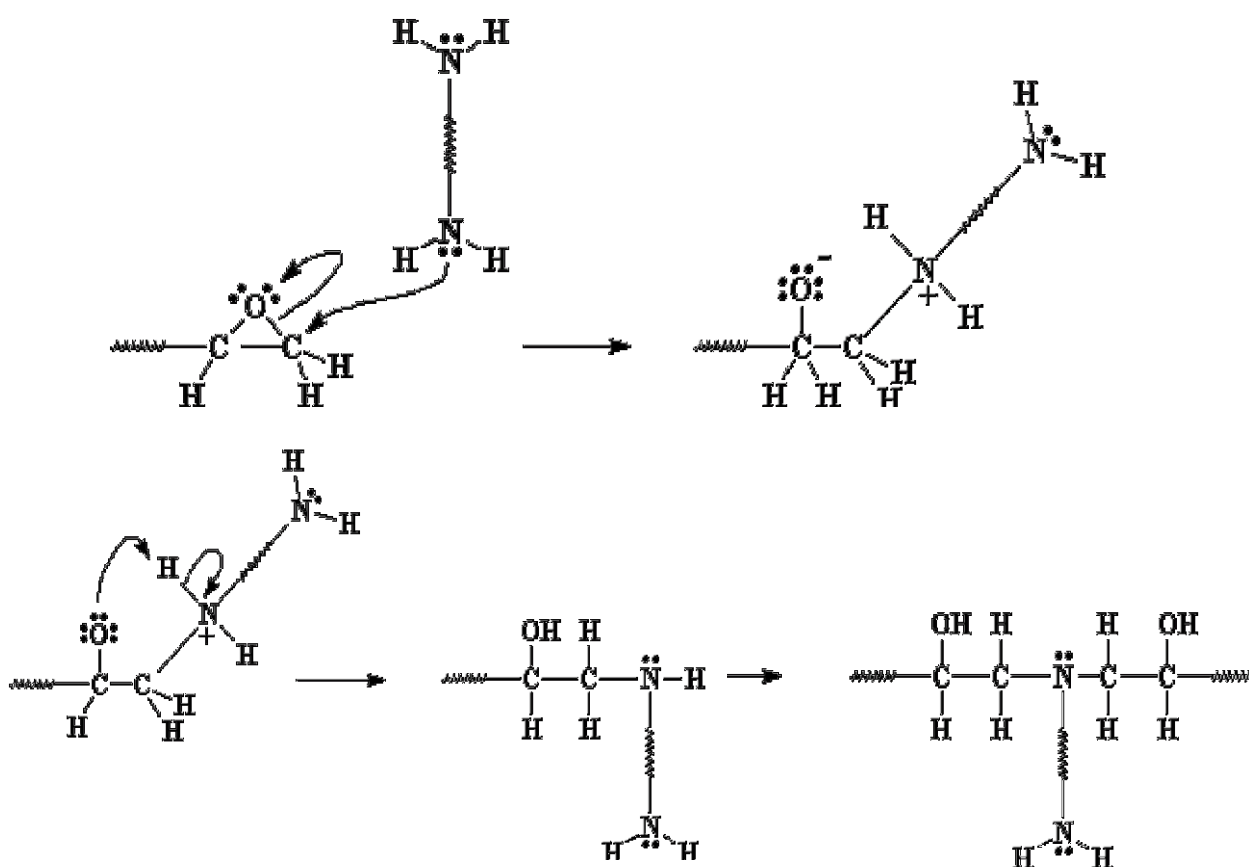


Figura 6 - Mecanismo de reação da resina com o agente de cura [8]

3.4 TINTAS NOBRES

As tintas fabricadas com resinas epóxis são de alta performance e de custo médio, geralmente fornecidas em dois componentes, um contendo o agente de cura e o outro contendo o pré-polímero, epóxi. Essas tintas são misturadas momentos antes de sua aplicação. Depois da mistura, a tinta tem um tempo determinado (*pot-life*) para sua aplicação, pois após este tempo a tinta endurece [2].

Como características gerais, as tintas epóxis apresentam excelentes propriedades mecânicas, como dureza, resistência à abrasão e ao impacto. Podem ser empregadas como tinta de fundo e de acabamento, quando se deseja alta resistência à corrosão em meios agressivos. Podem ser empregadas como tintas de fundo, intermediária e de acabamento quando se deseja alta resistência à corrosão em meios agressivos. Vale, entretanto, destacar que as tintas epoxídicas, quando expostas ao intemperismo natural, apresentam fraca resistência aos raios ultravioletas, presentes no espectro solar e, como consequência, perdem brilho e cor muito rapidamente. Além disso, apresentam a formação do gizamento ou empoamento, fenômeno que corresponde a uma degradação superficial da resina pelos raios ultravioleta, fazendo com que o pigmento fique solto na superfície.

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mano, E. B., Introdução a Polímeros, editora Edgard Blücher Ltda, **1985**.
2. KRIEGER, R. R., Techn. of paints, varnishes and Lacquers, **1974**.
3. VILLA LOBOS, M.A., Revista Tintas e Vernizes, **1990**.
4. CHARLES, S., Paints & Coatings Industry, **2001**.
5. May, C.A. e Tanaka, Y., *Epoxy Resins: Chemistry and Tecnology*, Dekker, **1973**, NY.
6. Sorenson, W.R. e Campbell, T.W., Preparative methods of polymer chemistry, 2a. Edição, **1966**, NY
7. Koton, M.M. e Sazanov, Y.N., *Polym Sci*, USSR, 15, **1973**, 1857.
8. Deng, J. e Mastiu, G.C., *Macromolecules*, 27, **1994**, 7589.

Capítulo



4

Corrosão e Métodos de Análise

4.1 CORROSÃO

Os metais raramente são encontrados no estado puro, quase sempre estão combinados com um ou mais elementos não-metálicos presentes no ambiente. Minérios são, de modo geral, formas oxidadas do metal. Com raras exceções, quantidades significativas de energia devem ser fornecidas aos minérios para reduzi-los aos metais puros. Corrosão pode ser definida, de modo bastante simplificado, como sendo a tendência do metal produzido e conformado de reverter ao seu estado original, de mais baixa energia. De uma perspectiva puramente termodinâmica, a tendência de decréscimo energético é a principal encorajadora à corrosão metálica.

A corrosão atmosférica do aço carbono é um processo eletroquímico (isto é, a corrosão do metal envolve tanto reações químicas quanto fluxo de elétrons), onde o metal reage com a atmosfera para formar um óxido ou outro composto análogo ao minério do qual ele se originou.

A Figura 7 que descreve este processo incorpora três constituintes essenciais: o ânodo, o cátodo e uma solução eletricamente condutora. O ânodo (-) é o local onde o metal é corroído, a solução eletricamente condutora é o meio corrosivo e o cátodo (+) é parte da mesma superfície metálica (ou outro metal em contato com ela) que constitui o outro eletrodo da cela, não sendo consumido no processo de corrosão.

Corrosão é um processo eletroquímico termodinamicamente favorável ($\Delta G < 0$) que envolve processos de oxidação de um metal e a redução correspondente de outro reagente (normalmente oxigênio, sob condições atmosféricas normais). O aço ou o ferro em contato com água aerada, por exemplo, sofre a seguinte reação química global [14]:

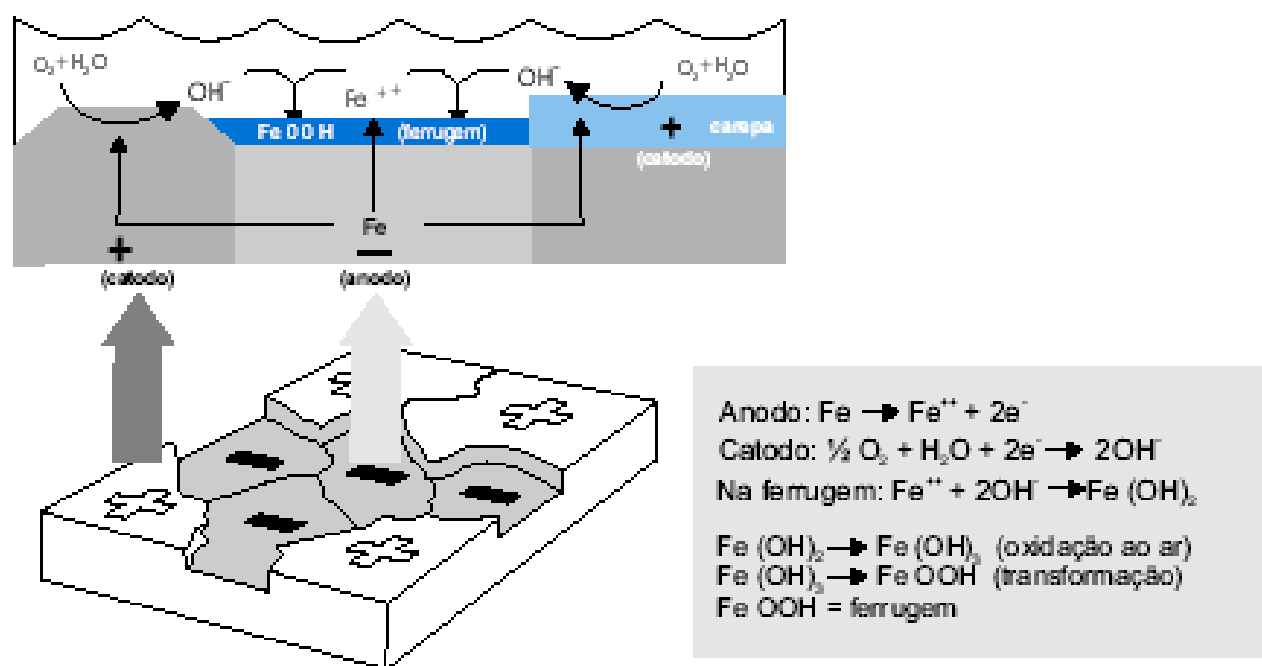


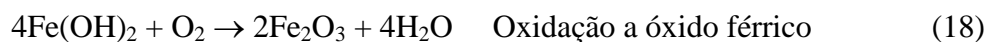
Figura 7 – Demonstrativo da corrosão atmosférica do aço carbono [1].

Esta reação é o resultado de duas reações que ocorrem simultaneamente, uma de redução e outra de oxidação:



Os elétrons passam através do substrato metálico condutor dos sítios de corrosão anódicos para locais catódicos (que mudam de posição com tempo), através do eletrólito para a superfície, que está disponível para completar o circuito eletroquímico ou da cela.

A formação de hidróxido ferroso, seguida pela oxidação e desidratação, conduz ao produto final de reação, que é óxido férrico ou ferrugem:



O óxido férrico ou ferrugem delamina facilmente da superfície do aço e expõe o metal, permitindo assim, a continuação da corrosão. Sob condições atmosféricas normais (sem inibidores presentes), o óxido férrico não forma um composto aderente ou camada passiva sobre a superfície do metal. Também é conhecido e bem estabelecido que camadas de filmes orgânicos não são suficientemente impermeáveis à água e ao oxigênio e previnem a corrosão em propriedades apenas de barreira. A inibição efetiva da corrosão através de camadas requer outros mecanismos de proteção [2-3].

4.2 TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE TINTAS

4.2.1 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

A reologia é a ciência que trata da deformação e fluxo da matéria, as propriedades reológicas em tintas tendem a ser especialmente complexas em virtude da variedade dos materiais utilizados na composição do produto.

Em sua condição de uso, as tintas normalmente se apresentam com baixa viscosidade estando prontas a umectar os espaços vazios existentes entre as cerdas de um pincel. No caso da pulverização, a viscosidade na aplicação é ajustada para permitir o bombeamento do produto através do bico da pistola, o que deve ocorrer a pressões baixas.

A viscosidade de um líquido mede a sua resistência interna ao movimento. A viscosidade é newtoniana quando a força de cisalhamento por unidade de área, entre 2 planos paralelos de um líquido em movimento relativo for proporcional ao gradiente de viscosidade. Poucos líquidos apresentam comportamento newtoniano ou ideal. Alguns exemplos de líquidos perfeitos ou quase perfeitos incluem a água, óleos minerais e poucas soluções de resinas.

As tintas, em sua grande maioria são líquidos não-newtonianos e podem ser classificados em [3-5]:

- a) **Pseudoplásticos** – líquidos cuja viscosidade tende a diminuir à medida que se aumenta progressivamente a taxa de cisalhamento aplicada. Esta característica pode ser observada uma agregação das partículas assimétricas junto ao veículo.
- b) **Plásticos** – o líquido só irá fluir quando a tensão de cisalhamento aplicada chegar a ultrapassar um valor mínimo (valor de escoamento). Esta característica ocorre como resultante de um retículo estrutural que tem se ser rompido para permitir algum fluxo.
- c) **Dilatantes** – líquidos cuja viscosidade tende a aumentar com a taxa de cisalhamento. Esta característica faz com que o líquido seja insuficiente para preencher os vazios.
- d) **Tixotrópico** – líquidos cuja viscosidade decresce com o tempo até atingir um equilíbrio entre o rompimento e reformação da estrutura, sob uma taxa de cisalhamento constante.
- e) **Reopexia** – líquidos cuja viscosidade aumenta à medida que se aumenta o tempo de aplicação de uma taxa de cisalhamento constante.

4.2.2 ANÁLISE TÉRMICA

É uma técnica utilizada para medir as mudanças das propriedades físicas e químicas ocorridas em uma amostra, em função do aumento ou diminuição da temperatura. Efeitos térmicos resultantes de mudanças físicas ou químicas durante o aquecimento de materiais podem ser aplicados para propósitos analíticos absolutos ou comparativos e a análise dos parâmetros dessas mudanças permite conclusões sobre a composição, estrutura e comportamento físico-químico dos produtos sob teste.

Depois da calorimetria diferencial de varredura (Differential scanning calorimetry (DSC)), a análise termogravimétrica (Thermogravimetric analysis (TGA)), em combinação com termogravimetria diferencial (Differential thermogravimetry (DTG)) é a técnica mais popular.

As medições de DSC fornecem informações sobre os efeitos térmicos que são caracterizados por uma mudança na entalpia e pela faixa de temperatura, como o comportamento de fusão, cristalização, transições sólido-sólido e reações químicas. Uma vez que a capacidade calorífica também é medida, uma alteração dessa capacidade, semelhante ao que ocorre na transição vítrea, também pode ser determinada [6-7]. A Figura 8 mostra uma curva típica de DSC para uma substância cristalina.

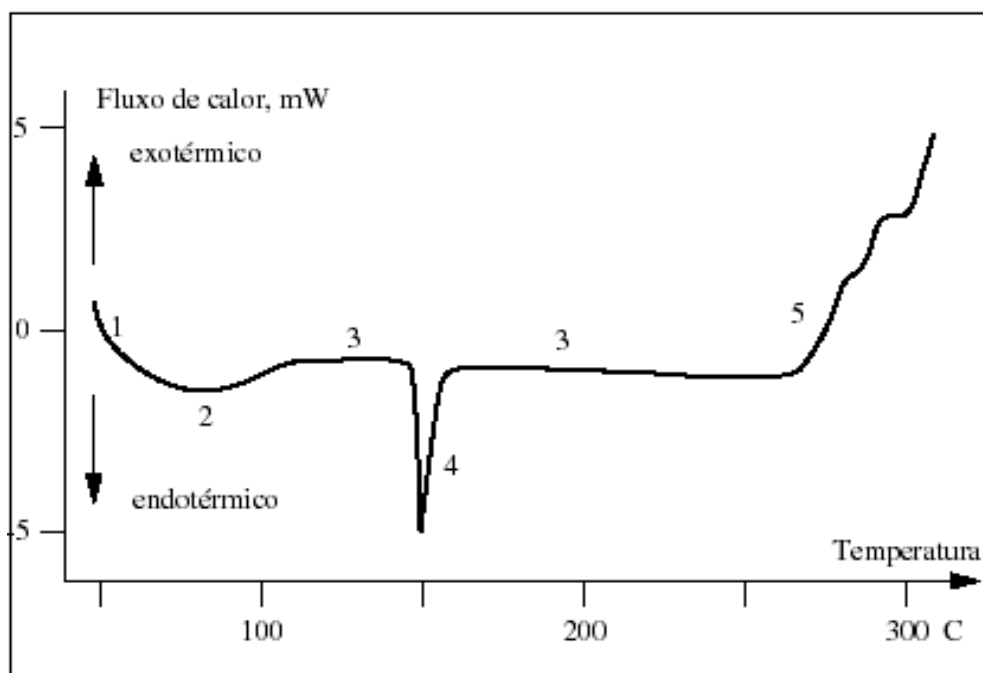


Figura 8 - Curva típica de DSC para uma substância cristalina [6]

Onde:

- 1 - deflexão inicial proporcional à capacidade calorífica da amostra
- 2 - evaporação da umidade
- 3 - parte da curva DSC sem efeitos térmicos ou linha basal
- 4 - pico de fusão
- 5 - início da oxidação no ar

No caso das resinas epóxi, o DSC vem sendo utilizado para:

- Caracterização geral de sistemas agente de cura/resina epóxi específicos e para comparação relativa da reatividade de sistemas diferentes;
- Investigação da cinética de reação;
- Elucidação do grau de cura em conexão com a temperatura de transição vítrea (T_g).

A análise termogravimétrica fornece informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas [6,8]. A Figura 9 mostra uma curva típica de TGA.

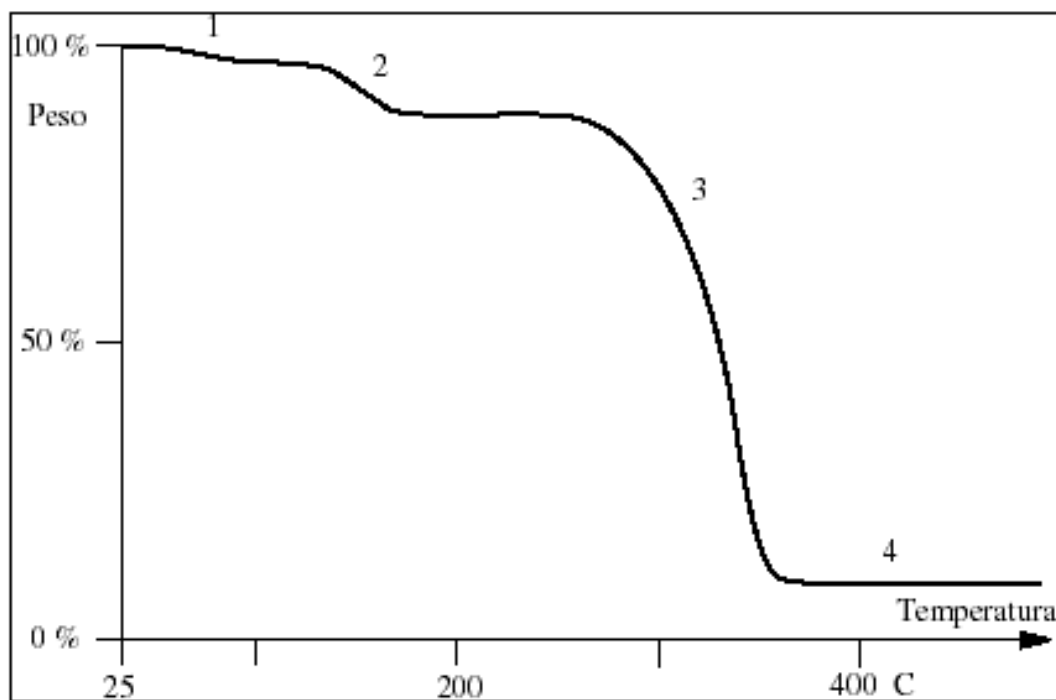


Figura 9 - Curva de TGA típica [8]:

Onde:

- 1 – componentes voláteis (solventes, umidade)
- 2 – perda de água da cristalização
- 3 – decomposição
- 4 – resíduo (cinzas, espessantes, negro de fumo ou fuligem formados durante a decomposição).

A relação abaixo mostra os efeitos e propriedades dos produtos que podem ser investigados por meio da análise térmica.

- Ponto de fusão, faixa de fusão;
- Comportamento de fusão, fração fundida;
- Calor de fusão;
- Pureza;
- Polimorfismo;

- Diagramas de fase;
- Evaporação, dessorção, vaporização;
- Transição vítrea;
- Interação, compatibilidade;
- Estabilidade térmica;
- Estabilidade de oxidação;
- Cinética da decomposição;
- Análise da composição.

4.2.3 MÉTODO ELETROQUÍMICO

I Medida do potencial/tempo de imersão

O mais simples entre os testes eletroquímicos é a medida do potencial do eletrodo do metal pintado em função do tempo de imersão. O potencial de corrosão é uma representação entre os processos anódicos e catódicos que ocorrem na interface eletroquímica. Margarit apud Wormwell e Brasher¹, onde estes autores concluíram que a curva potencial/tempo de imersão está compreendida de três seções distintas, como mostra a Figura 10 [8]. Estes estágios da curva potencial/tempo de imersão foram acompanhados por mudanças iguais nas características da curva de perda de massa/tempo, também mostrada na Figura 10. Logo nos primeiros dias de imersão, verifica-se uma diminuição do potencial associado à rápida permeação do filme de tinta por água, oxigênio e sais dissolvidos, provocando um leve ataque do metal base. Este fato é confirmado pela pequena perda de massa. Em seguida, existe uma alteração da curva em direção a potenciais mais nobres, que é atribuída à formação de uma leve camada de óxido com características protetoras ou a algum tipo de ação inibidora conferida por constituintes da tinta. E finalmente, a terceira fase caracterizada pelo posterior declínio do potencial.

Kendig e Leidheiser [9], ao estudarem aço revestido apenas com verniz de polibutadieno em NaCl 0,5 mol dm⁻³, obtiveram um comportamento semelhante na curva de potencial/tempo. Entretanto, neste caso o aumento do potencial estava relacionado ao aumento da delaminação do revestimento em torno de pequenos pontos de corrosão, isto é, podia ser observado que o aumento de potencial era consequência do aumento da relação área catódica/área anódica.

¹ Wormwell, F. e Brasher, D.M., *J. of the Iron and steel institute*, **1949**,129-135.

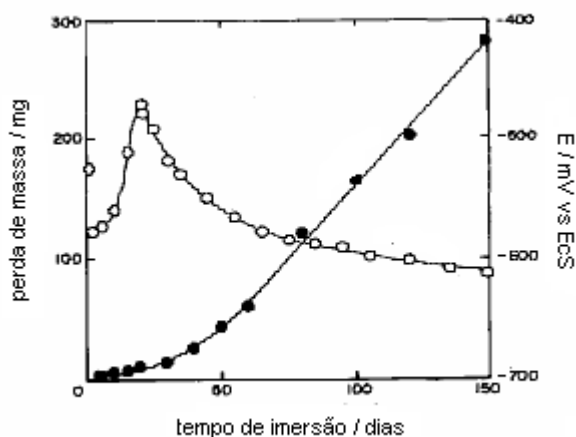


Figura 10 – Curvas de potencial e perda de massa em função do tempo de imersão de uma amostra de aço pintado em água do mar artificial [8].

Assim, como pode ser observado, o valor do potencial e sua evolução podem ter interpretação ambígua. O método não dá informações prévias sobre a qualidade do revestimento, contudo é um método simples e complementar, não destrutivo e requer equipamento de baixo custo.

II Impedância Eletroquímica

Os processos de uma interface metal-solução ocorrem em uma sucessão de etapas, entre as quais pode-se considerar [8]:

- a) Transporte de massa entre a interface e a solução;
- b) Adsorção de espécies reativas na superfície do eletrodo;
- c) Reações químicas e eletroquímicas da interface.

Em geral, as interfaces metal-solução se caracterizam por relação corrente-potencial e seu estudo pode ser feito por sistemas em estado estacionário (curvas de polarização) ou deslocando o sistema desse estado por meio das chamadas técnicas não-estacionárias (impedância).

A impedância eletroquímica apresenta a vantagem de empregar sinais de pequena amplitude, o que possibilita uma análise linear. Em princípio, a forma de perturbação senoidal possibilita maior exatidão e conveniência dos equipamentos disponíveis. A resposta é analisada em função da frequência da perturbação [8].

A análise linear implica em que se ΔE for uma onda senoidal

$$\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t \quad \text{Equação (7)}$$

a resposta, ΔI , também será senoidal

$$\Delta I = |\Delta I| \sin (\omega t + \phi) \quad \text{Equação (8)}$$

e a impedância será definida como:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\phi} \quad \text{Equação (9)}$$

$$\text{Onde } |Z(\omega)| = \frac{|\Delta E(\omega)|}{|\Delta I(\omega)|} \quad \text{Equação (10)}$$

e $|Z|$ e ϕ são seu módulo e a diferença de fase entre a perturbação (ΔE) e a resposta (ΔI), respectivamente.

A impedância $Z(\omega)$ da interface eletroquímica é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares ou cartesianas.

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad \text{Equação (11)}$$

$$Z(\omega) = \text{Re} + j\text{Im} \quad \text{Equação (12)}$$

Re e -Im são, respectivamente, parte real e imaginária da impedância. A relação entre esses parâmetros é

$$|Z|^2 = |\text{Re}|^2 + |\text{Im}|^2 \quad \text{Equação (13)}$$

$$\phi = \arctan \frac{\text{Im}}{\text{Re}} \quad \text{Equação (14)}$$

$$\text{Re} = |Z| \cos \phi \quad \text{Equação (15)}$$

$$\text{Im} = |Z| \sin \phi \quad \text{Equação (16)}$$

A representação gráfica mais comum para descrever essas relações está esquematizada na Figura 11. O diagrama -Im versus Re, tendo as frequências (ω) como parâmetros, é conhecida como Diagrama de Nyquist.

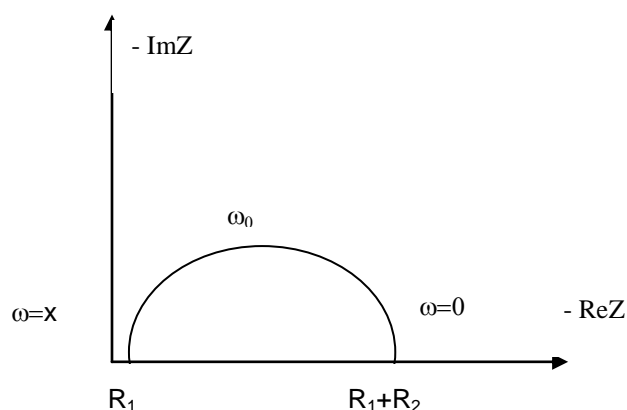


Figura 11 – Diagrama de Nyquist para a representação gráfica da impedância.

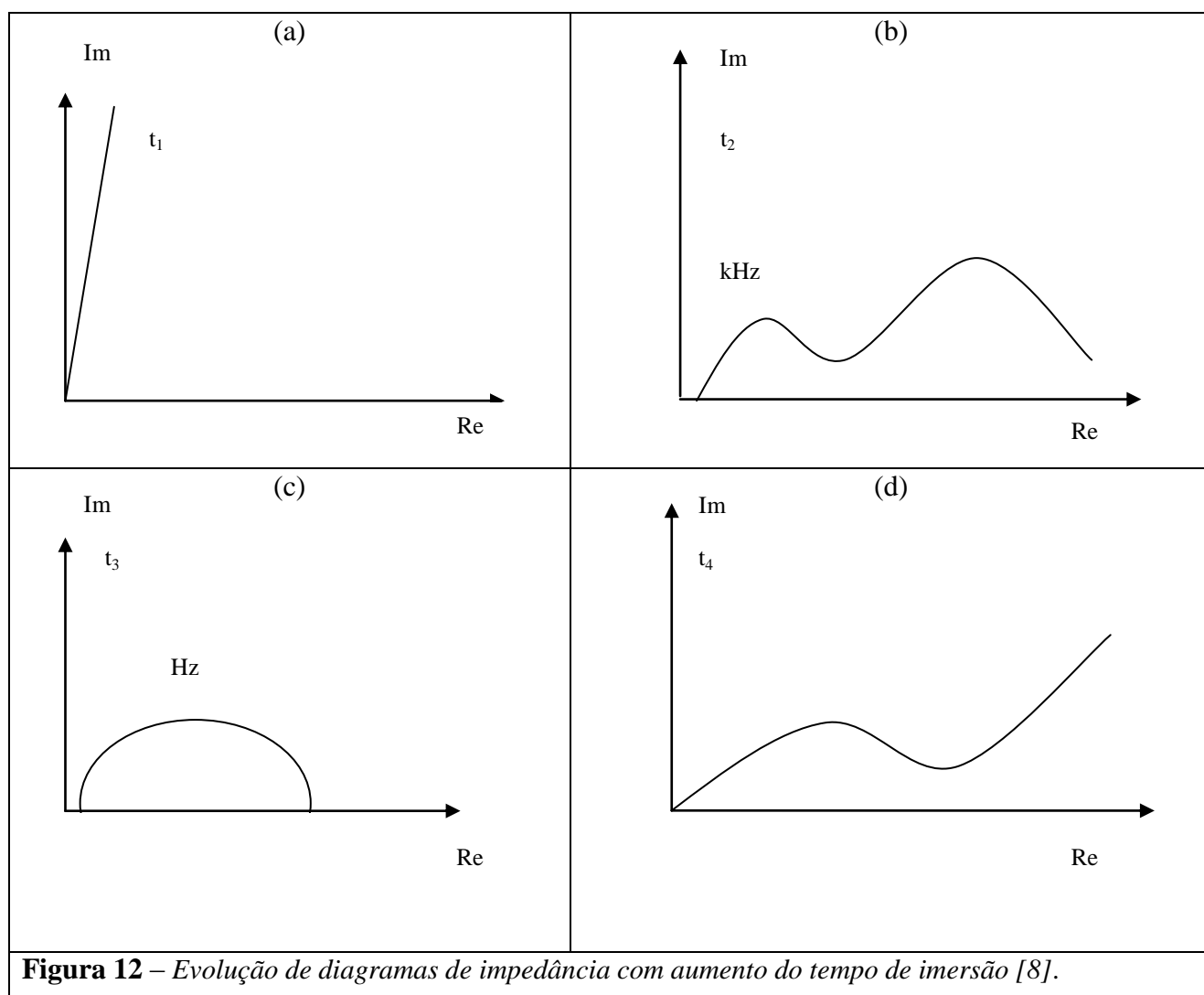
Em se tratando de condições mais adequadas para medidas de metais pintados, podem ser relacionadas [10-11]:

- a) Necessidade de obtenção de potenciais de repouso estáveis durante o tempo de medida, pois medidas de impedância, feitas em eletrodos cujo potencial evoluiu durante o tempo de medida resultam em diagramas deformados na região de baixa frequência.
- b) Necessidade de controle potencioestático quando da aplicação da perturbação. No caso de amostras pintadas, a alta resistividade dos filmes de tinta implica na obtenção de curvas que consistem de retas paralelas ao eixo E.

Com efeito, verifica-se que pequenas variações em corrente implicam em enormes variações de potencial, o que inviabiliza qualquer outro tipo de controle diferente do potencioestático.

A evolução do processo de deteriorização de uma chapa pintada pode ser monitorada pelo aspecto apresentado pelos diagramas de impedância, como o representado na Figura 12. Nos primeiros minutos de imersão, t_1 , os diagramas se caracterizam por linhas praticamente paralelas ao eixo imaginário, mostrando que o filme de tinta está atuando como um perfeito dielétrico entre o metal e a solução. Com o início do processo de permeação do eletrólito, t_2 , essa linha se transforma em um semicírculo com valores resistivos altos ($10^6 \Omega$) e capacitâncias na faixa de 10^{-8} a 10^{-10} F. Com o aumento do tempo de imersão, observa-se a ocorrência ou não de um segundo arco com valores de capacitância da ordem de 10^{-7} a 10^{-4} F,

normalmente associados à dupla camada elétrica. Por isso, é bastante comum se associar variações do primeiro arco a mudanças no filme de tinta e a variações no segundo arco às reações da interface metal-revestimento. Com o aumento do tempo de imersão tem-se um diagrama de impedância do tipo da figura 12d, indicando que os poros do revestimento estão bloqueados pelos produtos de corrosão e que a difusão de espécies através do filme e desses poros começa a controlar o processo de deteriorização do substrato [12].



A impedância é uma técnica extremamente sensível à presença de defeitos nas amostras. Em se tratando de material pintado, nem sempre os defeitos são visíveis a olho nu.

4.2.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA

Quando água, sob forma líquida ou de vapor, penetra num filme de tinta, pode-se observar variações em suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, como consequência das interações entre a água e o polímero. Essas interações são de natureza variável dada a grande diversidade que existe na composição química, estrutura e funcionalidade dos

polímeros. Medidas de propriedades que reflitam essas interações podem ser muito mais significativas para o estudo dos processos de deteriorização dos filmes de pintura que o conteúdo de água propriamente dito.

Para análise da penetração de água no filme de tinta, o método de permeabilidade consiste essencialmente na determinação do fluxo que atravessa um revestimento em condições bem definidas de temperatura e umidade em função do tempo [8].

4.2.5 ENSAIO ACELERADO DE NÉVOA SALINA

No laboratório, pode-se simular uma névoa salina, utilizando uma câmara com ar comprimido e solução de cloreto de sódio em água. O tempo de ensaio não é fixado. A névoa pulverizada cai sob ação da gravidade sobre os corpos de prova, simulando uma condição à beira-mar, próxima à zona de rebentação das ondas.

É importante que as placas não sejam colocadas uma sobre as outras. Recomenda-se expor os corpos de prova com uma incisão na película até atingir o metal base. A avaliação é feita ao final do período de exposição, após remoção da película de tinta adjacente à incisão através de fita adesiva ou de raspagem com uma espátula de laboratório ou ainda por meio de sopro com ar comprimido. Mede-se a largura total da penetração, subtrai-se a largura do corte (0,5 mm) e divide-se por 2, o resultado é expresso em milímetros de penetração [3].

Em geral, a penetração da solução salina sob a película é acompanhada de corrosão, mas em alguns casos, apesar da ferrugem ficar restrita à incisão, a penetração da solução alcança valores altos e a aderência na região adjacente é reduzida.

4.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pannoni, F. D., *Coletânea do uso do aço*, 1ª. Edição, **2002**, volume 2.
2. Gentil, V., *Corrosão*, 3ª edição, Livros técnicos e científicos editora S.A, Rio de janeiro, **1994**.
3. Fazenda, J.M.R., *Tintas e Vernizes – Ciências e Tecnologia* vol. 2, 1ª edição, texto Novo Editora, **1993**.
4. Barnes, H. A., Hutton, J. F. e Walters, K., "*An Introduction to Rheology*", Elsevier, **1989**.
5. Lopes, L e Andrade, C.T., *Revista da Química Industrial*, 686, **1986**, 17.
6. Ionashiro, M. e I. Giolito, 1980. *Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica – parte I. Cerâmica*, 26, 1980, 1724.
7. de Wit, J.H.W., "*Inorganic and organic coatings*", in: P. Marcus, J. Odar (Eds.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, Chapter 16, **1995**, 581.
8. Margarit, I.C.P., *Dissertação de mestrado - Aplicação da técnica de impedância eletroquímica no estudo de tintas sob a forma de filmes livres e aplicadas sobre aço-carbono*, Rio de janeiro, **1987**, 5.
9. Kendig, M. W. e Leidheiser, Jr.H., *Journal of Electrochemistry Society*, 123, **1976**, 982
10. Van Westing, E.P.M., Ferrari, G.M. e de Wit, J.H.W, *Corrosion Science*, 34, **1993**, 1511.
11. Van Westing, E.P.M., Ferrari, G.M. e de Wit, J.H.W, *Electrochimica Acta*, 39, **1994**, 899.
12. Callow, I.M. e Scantlebury, J.D., *Jocca*, 64, **1981**, 119.

5.1 EFEITO INIBIDOR DOS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

5.1.1 OS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

Os pigmentos anticorrosivos utilizados foram todos de origem comercial cedidos pela MOLLYWHITE PIGMENTS GROUP[®]. Os pigmentos escolhidos para estudo foram: fosfato de zinco (ZP), molibdato de zinco (ZM), molibdato de zinco e cálcio (ZCM), molibdato fosfato de zinco (ZMP) e molibdato fosfato de zinco e cálcio (MZAP).

No estudo eletroquímico de inibição à corrosão, foram preparadas soluções saturadas destes pigmentos em NaCl 10^{-2} mol dm⁻³ (VETEC).

5.1.2 CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova utilizados consistiram de substrato de aço carbono 1010 de geometria quadrangular com área de face exposta de 32 cm². Este tipo de amostra foi usada nos ensaios de perda de massa, monitoramento de potencial de circuito aberto, microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X.

5.1.3 TIPOS DE ELETRODOS

Foram utilizados em todos os ensaios eletroquímicos os eletrodos de platina como contra eletrodo e eletrodo de Calomelano Saturado como referência. Os eletrodos de trabalho submetidos aos ensaios de polarização anódica e catódica foram em discos de aço carbono 1010 com área circular geométrica de $0,785 \text{ cm}^2$ embutidos em resina epóxi.

5.1.4 ENSAIOS DE CORROSÃO E ELETROQUÍMICOS

I Monitoramento de Perda de massa

As chapas de aço, em triplicatas, foram imersas em recipientes de 2 dm^3 , vedados, contendo a solução saturada dos pigmentos e com os corpos de prova posicionados na posição vertical. As amostras foram retiradas após 22 dias de imersão das soluções testes, lavadas com água destilada, e imersas em solução de Clarke² por 20 minutos sob agitação. Após este período os corpos de prova foram lavados novamente com água destiladas, secos em fluxo de ar e pesados em balança analítica até peso constante.

II Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto (E_{ca})

A variação do potencial de circuito aberto dos corpos de prova em contato com a solução saturada dos pigmentos anticorrosivos foi monitorada durante 30 dias, durante esse período foi feita a leitura do potencial de circuito aberto utilizando eletrodo de calomelano saturado como referência.

III Curva de Polarização Potenciodinâmica

Curvas de polarização anódicas e catódicas foram obtidas em triplicatas, após diferentes tempos de imersão (2h e 24h) das amostras no eletrólito contendo a solução saturada dos pigmentos, a 2 mV min^{-1} , à temperatura ambiente. Estas medidas foram feitas utilizando um

² Solução de Clarke [HCl (concentrado) – 1L, Sb_2O_3 – 20g e SnCl_2 – 50 g] – ASTM G1 – 81.

potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20 acoplado a um computador e controlado pelo programa GPES 4.9 para aquisição e tratamento de dados.

5.1.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO

I Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das superfícies dos eletrodos submetidos aos ensaios de imersão foi examinada por microscopia eletrônica de varredura no sentido de caracterizar os produtos de corrosão formados sobre o aço. Para isto foi utilizado um microscópio PHILIPS XL-30.

II Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A identificação dos elementos químicos que compunham os produtos de corrosão formados sobre a superfície do aço foi feita por energia dispersiva de raios-X, utilizando LINK ANALYTICAL QX-2000, acoplado ao microscópio eletrônico.

III Difração de Raios-X (DRX)

A identificação dos produtos de corrosão formados sobre a superfície do aço foi ainda examinada por difração de raios-X utilizando um difratômetro PHILIPS X' Pert-Pro com radiação de $\text{CuK}\alpha$ a 40 KV e 40 mA. Para análise dos dados obtidos foi utilizado o banco de dados *JCPDF*.

5.2 TINTAS ANTICORROSIVAS HIDROSSOLÚVEIS

5.2.1 FORMULAÇÃO DO PRIMER HIDROSSOLÚVEL

As regulamentações ambientais e a proteção da saúde humana têm levado a significantes contribuições no desenvolvimento de produtos de baixa toxidez. No campo das tintas anticorrosivas, as hidrossolúveis vêm se destacando em relação as organossolúveis que apresentam comportamento já bem conhecido, apresentando a vantagem de baixa toxidez por causa da formulação com baixos teores de voláteis. A Tabela 11 apresenta os parâmetros adotados na formulação base das tintas epóxis hidrossolúveis deste trabalho. Já a Tabela 12 mostra os diversos tipos de pigmentos anticorrosivos utilizados.

Tabela 11 - Formulação do Primer Hidrossolúvel Anticorrosivo

Materiais	d g/cm³	Absor. Óleo g/100g	CPVC	Peso %	Volume cm³
Parte A : Araldite®	1,19			12,6	105,88
Parte B:					
Aradur®	1,04			15,2	146,15
Calcita	2,71	21	0,622	7,0	25,92
Dolomita	2,81	25	0,571	18,0	64,28
Dióxido de Titânio	4,11	22	0,508	9,4	22,92
Pigmento Anticorrosivo	4,54	30	0,407	9,2	20,26
Água	1			16,0	160
Álcool	0,79			1,4	17,65
Éter	0,89			10,6	118,04
Aditivo 1	1,11			0,3	2,72
Aditivo 2	1,11			0,3	2,72
Total			52,760	100	686,58

Tabela 12 – Tipos de Pigmentos utilizados na formulação dos Primers

Denominação	Tipo
PSP	Primer sem pigmento anticorrosivo
PFe	Primer com óxido de ferro vermelho
PZP	Primer com fosfato de zinco
PZM	Primer com molibdato de zinco
PZCM	Primer com molibdato de zinco e cálcio
PZMP	Primer com fosfomolibdato de zinco
PMZAP	Primer com fosfomolibdato de zinco e cálcio
EC	Epóxi curada

A tinta é feita em duas partes, sendo que à parte A é composta somente da resina epóxi e a parte B é constituída do agente de cura e todos os outros compostos utilizados na formulação. Inicialmente, foi feita a dispersão de todos os componentes da parte B em um recipiente plástico utilizando um dispersor mecânico para a incorporação das partículas de pó no veículo, gerando uma mistura com certas propriedades como homogeneidade e estabilidade. Esta operação ocorre em média por 30 minutos e tem como finalidade a quebra dos aglomerados mecanicamente, sendo a superfície interna de cada partícula umectada. A mistura é acondicionada em recipiente plástico para posterior adição da parte A, no momento da aplicação.

5.2.2 CORPOS DE PROVA - N 1304

Em se tratando de tintas com finalidade de proteção anticorrosiva, os corpos de prova utilizados foram aço carbono laminado a frio 1010 e 1 mm de espessura, para ensaios de campo em atmosfera marinha e névoa salina nas dimensões de 150 x 100 mm, e para os ensaios de impedância e imersão nas dimensões de 70 x 100 mm .

5.2.3 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE - N 1304

Método – Jateamento abrasivo com areia isenta de sais, umidade e outros contaminantes. A granulometria da areia estava entre a peneira de malha 20 e 40. Após o jateamento, as peças foram sopradas com ar comprimido seco, para remoção da poeira, seguido de condicionamento em solventes como xilol ou toluol até o momento da aplicação da tinta.

5.2.4 APLICAÇÃO DA TINTA

A aplicação da tinta foi feita por pistola com aplicação de três demãos de tinta, para a obtenção de espessura superior a 100 μm , medida através de medidor de espessura de camada (Figura 13). Após a aplicação da tinta e secagem ao ar, as placas receberam um revestimento adicional nas bordas com uma tinta epóxi sem solvente, a fim de evitar o aparecimento de falhas prematuras nestes locais, que são críticos. Foram preparadas amostras em triplicatas.

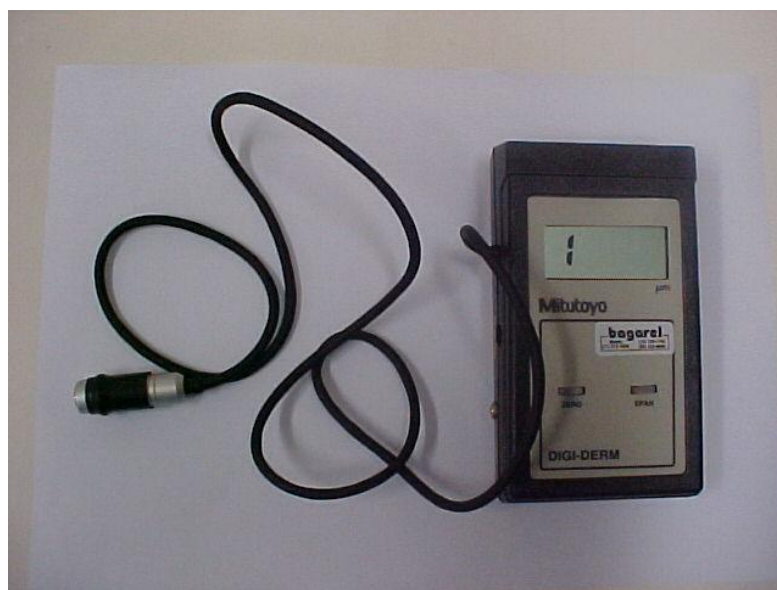


Figura 13 – Medidor de espessura de camadas digital da Mytutoyo.

5.2.5 ENSAIOS DA CARACTERIZAÇÃO DA PELÍCULA ÚMIDA

I Teor de Sólidos por Massa - ASTM D 1259

Método – 0,5 a 1,0 g de amostra de tinta foi espalhado em finas camadas sob um suporte de alumínio 15 x 30 cm, em seguida a folha foi pesada. Abre-se a folha de alumínio com a tinta e coloca-se em estufa estabilizada por 2 h a 105 °C.

II Teor de Pigmento – ASTM D 3723

Método – Cerca de 2,0 g de tinta foram pesados e colocados em um cadinho de porcelana com tampa previamente tarado. A seguir, o cadinho foi colocado em uma estufa para que os voláteis deixem a tinta. Após esta operação, o cadinho é colocado em uma mufla a 450 °C, pois segundo análises térmicas essa temperatura não garante a eliminação dos orgânicos.

III Finura de Moagem – ASTM D 1210

Método – Espalhar uma certa quantidade de tinta, com o extensor ao longo da canaleta em forma de cunha, e imediatamente observar a canaleta contra uma fonte de luz, verificando a partir de que profundidade as partículas de pigmento começam a aflorar (surgem na superfície de tinta) à superfície da tinta. Uma escala graduada nas margens da canaleta indica essa profundidade. A finura de moagem é feita em um aparelho denominado Grindômetro mostrado na Figura 14.

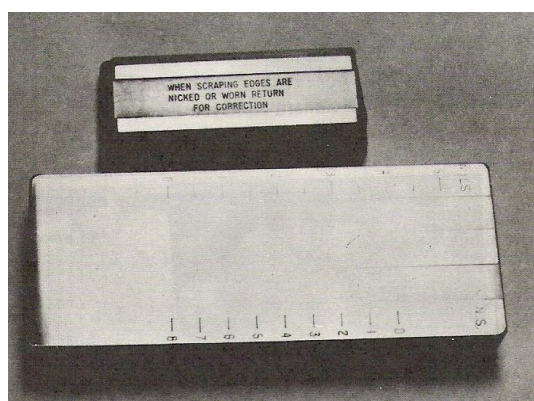


Figura 14– Vista do Grindômetro.

IV Medidas de pH

Método – Cerca de 10 mL de tinta, já misturada as duas partes, são colocados em Becker para a medição do pH da tinta pronta para a aplicação. O medidor da marca Digimed dispõe de eletrodo seletivo para tinta e está apresentado na Figura 15.



Figura 15 – Medidor de pH com eletrodo seletivo para tintas da Digimed.

V Poder de Cobertura –N 1212

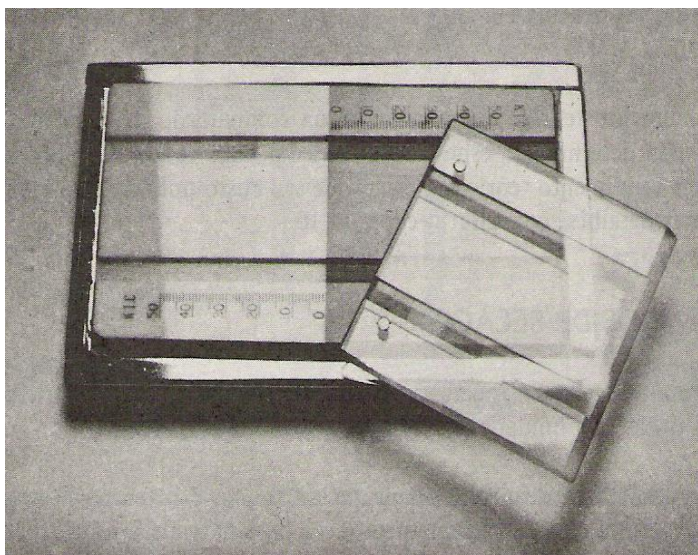


Figura 16 - Criptômetro de Pfund com placas unidas.

Método – Uma quantidade de tinta é colocada no centro da linha de contraste do Criptômetro de Pfund (Figura 16) e imediatamente coberta com a placa de cristal adequada à tinta. Aperta-se com cuidado a placa de cristal para eliminar o excesso e inicia-se o deslocamento para esquerda e direita até que a linha de contraste não possa mais ser vista. Neste momento é feita a leitura na escala graduada em milímetros.

$X > 25 \text{ m}^2\text{L}^{-1}$ – boa cobertura

$X < 25 \text{ m}^2\text{L}^{-1}$ – baixa cobertura

VI Tempo de Secagem – ABNT NBR 9558

Método – A tinta é aplicada com um extensor de graduação específica sob uma placa de vidro de 6 mm, logo após é feita a verificação cronométrica dos estágios envolvidos na passagem da tinta do estado líquido para o sólido. Os estágios compreendem:

- I. Seca ao toque – Não transferência de tinta para o dedo
- II. Livre de Pegajosidade – Após leve pressão com o dedo na película não existir marcas.
- III. Endurecida – Após máxima pressão com o dedo na película não existir marcas.
- IV. Completamente Endurecida – Pressionar a unha do polegar, puxando-a sobre a mesma. A película não deverá ser transferida.

VII Estudo Reológico

Método - Os ensaios foram feitos no Equipamento Reômetro Programável da Brookfield, modelo DVIII, na temperatura de 25 °C, velocidade de rotação de 0,01 rpm e 0,5 rpm, em amostras de tinta recém preparadas.

5.2.6 ENSAIOS DE PELÍCULA SECA

I Aderência – ASTM D3359-B

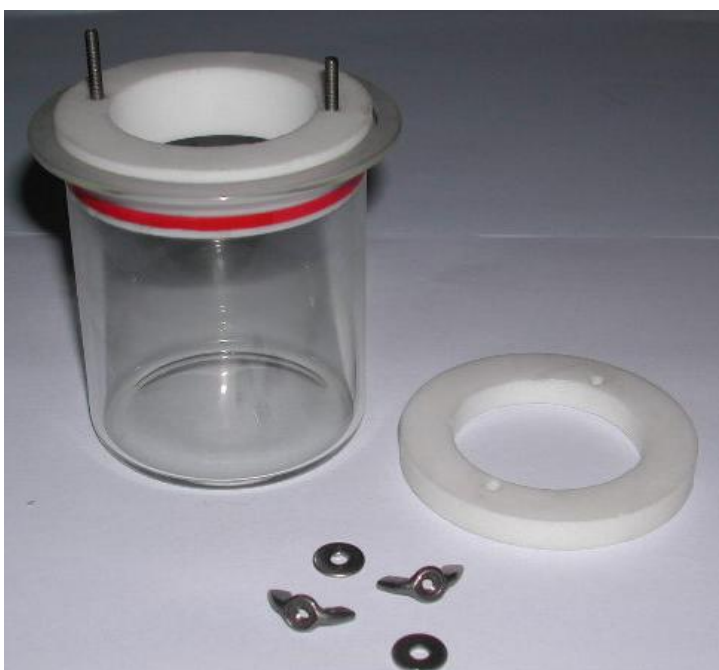
Método – O ensaio é efetuado em seis cortes na película de tinta até atingir o metal base, paralelos entre si, e outros cortes perpendiculares aos primeiros formando um quadriculado (grade). A distância entre cada corte é função de espessura da camada de tinta. Quando a espessura da camada de tinta está no intervalo de 50 a 125 µm, a distância entre os cortes paralelos deve ser de 2 mm.

Tabela 13 – Resultado do grau de aderência

Grau	Resultado
G ₀	Nenhuma área destacada
G ₁	Cerca de 5% de área destacada
G ₂	Cerca de 15% de área destacada
G ₃	Cerca de 35% de área destacada
G ₄	Cerca de 65% de área destacada

Depois de efetuados os cortes, é aplicado sobre o quadriculado uma fita adesiva padronizada que é removida de maneira uniforme e completa. O grau de aderência é classificado em função da percentagem de área destaca conforme a Tabela 13.

II Permeabilidade ao Vapor D'água– ASTM D 1653-72



Método – Determinação do fluxo de vapor d'água que atravessa um revestimento de tinta em função do tempo. Este teste é realizado no interior de uma célula (Figura 17) com 25 mL de água destilada coberta pelo filme de tinta em espessura média de 85 μm . Após a colocação do filme de tinta é feita a pesagem de todo o conjunto. A perda de massa devido à evaporação de água através dos filmes foi verificada em intervalos de 24 horas durante 30 dias.

Figura 17 – Célula utilizada para ensaio de permeabilidade ao vapor d'água.

III Análise Térmica

a) Termogravimetria

Foram preparados filmes de tinta com espessura superior a 100 μm em cubetas de náilon e folhas de transparência para ensaios de análise térmica. As análises térmicas dos primers são feitas após aproximadamente 48 horas de aplicação. As condições de análise encontram-se relacionadas a seguir:

- Equipamento - SHIMADZU TGA-50H;
- Cadinho – platina;
- Atmosfera – ar sintético;
- Massa \approx 10 mg;
- Razão de aquecimento - 10 $^{\circ}\text{C}$ por minuto;
- Faixa de aquecimento - 25 $^{\circ}\text{C}$ a 1000 $^{\circ}\text{C}$.

A técnica de análise térmica é geralmente utilizada para avaliar as propriedades físicas, o comportamento de cura da tinta e estabilidade de degradação das camadas quando aplicadas [2].

b) Calorimetria Exploratória Diferencial

As condições de operação utilizadas no estudo das tintas formuladas estão relacionadas abaixo:

- Equipamento - SHIMADZU DSC-50H;
- Cadinho – alumínio;
- Atmosfera – N_2 ;
- Massa \approx 10 mg;
- Razão de aquecimento - 10 $^{\circ}\text{C}$ por minuto;
- Faixa de aquecimento - -40 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$.

5.2.7 ENSAIOS DE CORROSÃO

I Ensaio de Imersão monitorado por Impedância Eletroquímica

O monitoramento do processo de deterioração dos revestimentos em meio de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em função do tempo de imersão foi feito utilizando uma cela eletroquímica de três eletrodos, que consiste de um tubo de PVC de capacidade de 60 mL fixado sobre os painéis pintados, expondo $12,6 \text{ cm}^2$ de área pintada (Figura 18). As medidas foram feitas por técnica de impedância eletroquímica numa varredura de frequência de 10 KHz a 4 mHz, utilizando um AUTOLAB PGSTAT 20 acoplado a um computador e controlado pelo programa FRA para aquisição e tratamento de dados. O referente ensaio foi feito em triplicata.

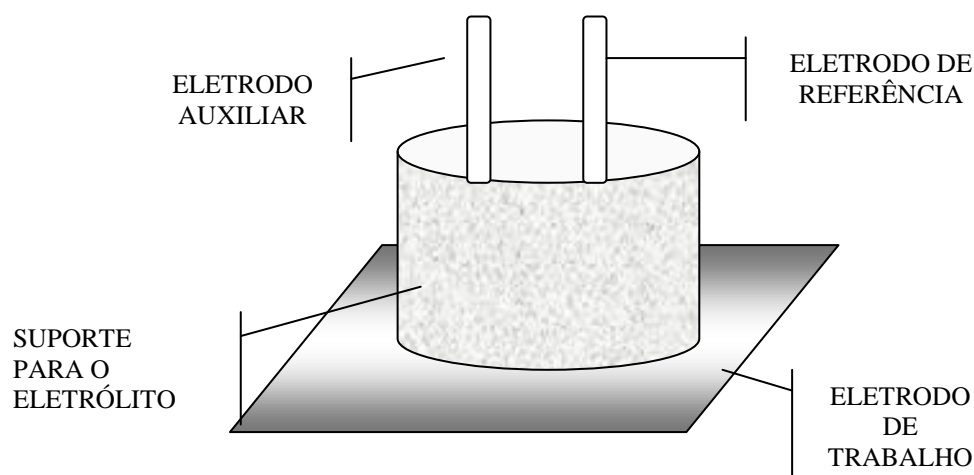


Figura 18 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de imersão.

II Ensaio de Exposição Atmosférica

Nos painéis pintados foi feito um risco horizontal de 5 cm até o aparecimento do metal (Figura 19 a) e colocados em estação de corrosão localizada na praia do Mucuripe –Ceará (Figura 19 b). Medidas de impedância eletroquímica foram feitas a cada 3 meses de exposição para o monitoramento da ação agressiva da atmosfera em célula eletroquímica específica (Figura 20). Este ensaio é encerrado após o surgimento de empolamento ou destacamentos da tinta na região adjacente ao corte.

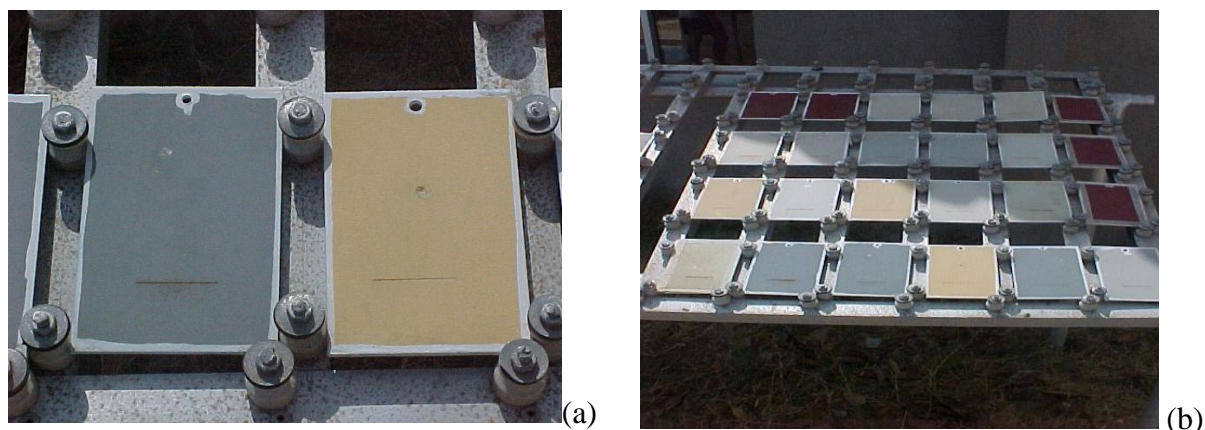


Figura 19 – (a) Vista da incisão feita nos painéis pintados e (b) Painéis dispostos em estação de corrosão.

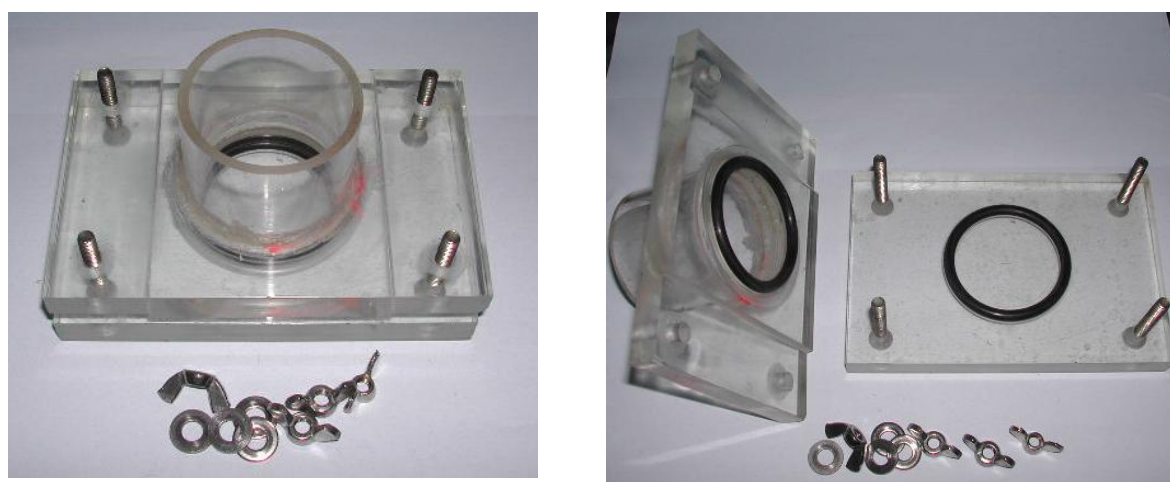


Figura 20 – Célula eletroquímica específica para monitoramento da corrosão em ensaio de exposição atmosférica.

III Ensaio de Névoa Salina - ASTM B 117

Consiste na exposição de painéis pintados com um risco horizontal de 5 cm até o aparecimento do metal em uma câmara de névoa salina (Figura 21), onde uma solução de cloreto de sódio a 5% é nebulizada sobre os corpos de provas posicionados a um ângulo de 15° a 30° em relação à posição vertical, numa temperatura de $35^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. O pH da solução está na faixa de 6,5 a 7,2 e umidade relativa do ar de aproximadamente 97%. Medidas de impedância eletroquímica foram feitas na mesma célula eletroquímica utilizada no ensaio de exposição atmosférica, a cada 72 horas de exposição ininterruptas até o surgimento de corrosão vermelha sob a película de tinta a partir da incisão, empolamentos ou destacamentos da tinta na região adjacente ao corte.



Figura 21 – *Câmara de névoa salina*

6.1 EFEITO INIBIDOR DOS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

6.1.1 CARACTERÍSTICAS DOS ELETRÓLITOS

A Tabela 14 apresenta as propriedades físico-químicas das soluções saturadas contendo os inibidores utilizados nos estudos de corrosão, onde é possível verificar o pH, a solubilidade e a condutividade das soluções. O pH das soluções contendo os pigmentos ficou compreendido numa faixa de 6,75 - 8,15, com o molibdato de zinco apresentando o menor valor de pH. Assim, estes valores de pH indicam que as características de ácido-base dos pigmentos não contribuem significativamente para a passivação do substrato de aço uma vez que todos os inibidores foram eficientes na inibição da corrosão do aço. O tipo de espécie de molibdato presente na solução depende diretamente do pH, onde neste caso a espécie mais estável é o $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq.})$ [1]. Em relação à condutividade, os pigmentos apresentaram valores muito próximos entre si, não sendo possível distinguir qual é o mais condutor; entretanto, é fato que eles podem ser considerados bons condutores quando comparados ao NaCl.

Tabela 14 - Propriedades físico-químicas das soluções saturadas contendo os inibidores utilizados nos estudos de corrosão.

Soluções	pH	Solubilidade g L ⁻¹	Condutividade (*) mS cm ⁻¹
NaCl	6,44	0,357	2,00
ZP	7,12	0,005	1,33
ZM	6,75	0,093	1,49
ZCM	8,15	0,002	1,47
ZMP	7,28	0,026	1,43
MZAP	7,65	0,001	1,37

(*) – Condutivimeter /TDS Meter HACH modelo 44600.

Na Tabela 15 está indicada a concentração em mg L⁻¹ das espécies presentes nas soluções de inibidores analisadas por espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente e acoplado (Optima 4300 Perkin Elmer), sendo possível verificar que o inibidor molibdato de zinco apresenta os maiores teores de Mo em relação aos demais pigmentos de molibdatos. Em relação aos teores de Zn e P, as maiores concentrações foram encontradas no pigmento de fosfomolibdato de zinco. A análise química corrobora a solubilidade informada pelos fabricantes dos referidos pigmentos, que apresenta a seguinte ordem decrescente: ZM>ZMP>ZP>ZCM>MZAP.

Tabela 15 - Concentração em mg L⁻¹ das espécies eletroativas presentes nas soluções de inibidores resultantes da análise química.

Soluções	Ca	Zn	Mo	P *
ZP	-	37	-	34
ZM	20,6	171	237	-
ZCM	115	149	105	-
ZMP	0,665	185	177	171
MZAP	81,1	97	114	105

(*) – Espectrofotômetro de absorção molecular – UV-VIS SHIMADZU, modelo UV-1601 PC.

Ação inibidora de cada pigmento é influenciada pelas propriedades adquiridas pelas espécies em meios aquosos distintos. Algumas espécies atuam por mecanismos somente físicos de formação de barreira sobre a camada, onde íons ficam adsorvidos próximos à superfície metálica separando-a do meio corrosivo; outras espécies apresentam afinidade com o substrato metálico de acordo com quatro mecanismos já discutidos no capítulo 2 [2-7].

Deste modo, os parâmetros de concentração dos íons dissolvidos em meio aquoso poderão auxiliar na indicação dos pigmentos mais eficientes na inibição da corrosão, pois aqueles que apresentarem os maiores teores de Zn, Mo e P poderão contribuir para a formação de produtos pouco solúveis na superfície metálica.

6.1.2 MONITORAMENTO DA PERDA DE MASSA

A Tabela 16 mostra a variação de massa do aço carbono 1010 com o tempo de imersão nas correspondentes soluções saturadas dos pigmentos estudados e a eficiência de inibição para cada inibidor testado. O ensaio mostra que ocorreu perda de massa do aço em todas as soluções estudadas. É possível observar ainda que, houve um decréscimo da variação de massa de acordo com o tipo de inibidor utilizado na seguinte ordem: ZM>ZP>ZCM>ZMP>MZAP. Este comportamento menos acentuado de perda de massa nas amostras em contato com os inibidores indica que todos os pigmentos estudados são eficientes na inibição da corrosão. Em relação à eficiência de inibição foi possível detectar que os fosfomolibdatos apresentaram os maiores resultados.

O resultado acima observado pode ser comparado com o estudo de molibdatos e outros ânions como inibidores de corrosão feito por Hoar e Mayne [8-9], no qual é mostrado que estas espécies atuam na inibição da corrosão do aço a partir da concentração mínima de 10^{-3} mg L⁻¹ em meio neutro. Ambos resultados estão de acordo com as teorias dos mecanismos de inibição da corrosão fundamentados na teoria da camada protetiva ou na teoria da adsorção descrita por Uhlig e Revie [10].

A teoria da adsorção afirma que o metal é recoberto por um filme adsorvido quimicamente, tal como moléculas ou íons de inibidores, que lentamente diminuem a velocidade da dissolução anódica. Entretanto, a teoria de formação da camada protetiva afirma que é formada sobre a superfície metálica uma barreira difusional devido à reação dos inibidores com o substrato. Esta camada separa o metal do meio da solução, diminuindo a velocidade da reação de corrosão.

Uma observação visual dos corpos de prova ao final do ensaio de imersão permitiu detectar a presença de produtos de corrosão de coloração cinza escuro naquelas amostras retiradas das soluções contendo inibidores, enquanto que as amostras retiradas da solução isenta de inibidor apresentaram produtos de coloração alaranjada. Este fato sugere a formação de diferentes filmes sobre o aço e que o mecanismo de ação na inibição da corrosão destes ânions é a formação de um filme na superfície atuando como barreira.

Tabela 16 - Variação da perda de massa com o tempo de imersão do aço carbono 1010 nas correspondente soluções saturadas de inibidores e eficiencia de inibição.

Amostras	$\Delta m / g$	Ef %
NaCl	1,6138	94,85
ZM	1,5209	95,14
ZP	0,8761	96,35
ZCM	0,8328	96,67
ZMP	0,7474	97,56
MZAP	0,4604	98,29

6.1.3 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

A Figura 22 apresenta a evolução do potencial de circuito aberto das amostras de aço com o tempo de imersão nas soluções saturadas dos correspondentes inibidores. É possível verificar na Figura 22a que para todas as soluções nas primeiras 5 horas há um deslocamento do potencial para valores mais negativos, sendo que de modo mais acentuado nos substratos imersos em solução isenta de inibidor e de modo menos intenso nas amostras imersas em solução contendo ZCM, MZAP e ZMP.

Na Figura 22b observa-se ainda que o comportamento do E_{ca} para as amostras imersas apenas em meio de cloreto é sempre decrescente até o final do experimento, enquanto que nas soluções contendo inibidores ocorre um decaimento dos valores de E_{ca} até atingir um mínimo, diferenciado para cada inibidor, e depois seguido de aumento até patamares aproximadamente constantes. Ao final do ensaio de imersão houve uma diferença de 300 mV a 400 mV em relação aos substratos imersos em NaCl e aos substratos imersos em soluções com inibidores.

Comparativamente a estes resultados outros autores constataram que inibidores do tipo fosfatos, molibdatos, vanadatos e tungstatos protegem o aço contra a corrosão em meio aquoso, pois estas espécies promovem o deslocamento do potencial de corrosão do aço para valores mais positivos com relação ao potencial de corrosão do aço carbono 1010, que se encontra na faixa de -650 mV a -700 mV versus ECS. A este comportamento é atribuída a formação de uma fina camada protetora formada a partir da reação entre estes ânions presentes na solução e o metal, fruto da dissolução metálica [11-13]. Isto caracteriza estes inibidores como passivantes, ou seja, inibidores da corrosão do aço em meio de cloreto, pois os valores de E_{ca} contendo inibidores foram maiores do que os valores de E_{ca} sem inibidor.

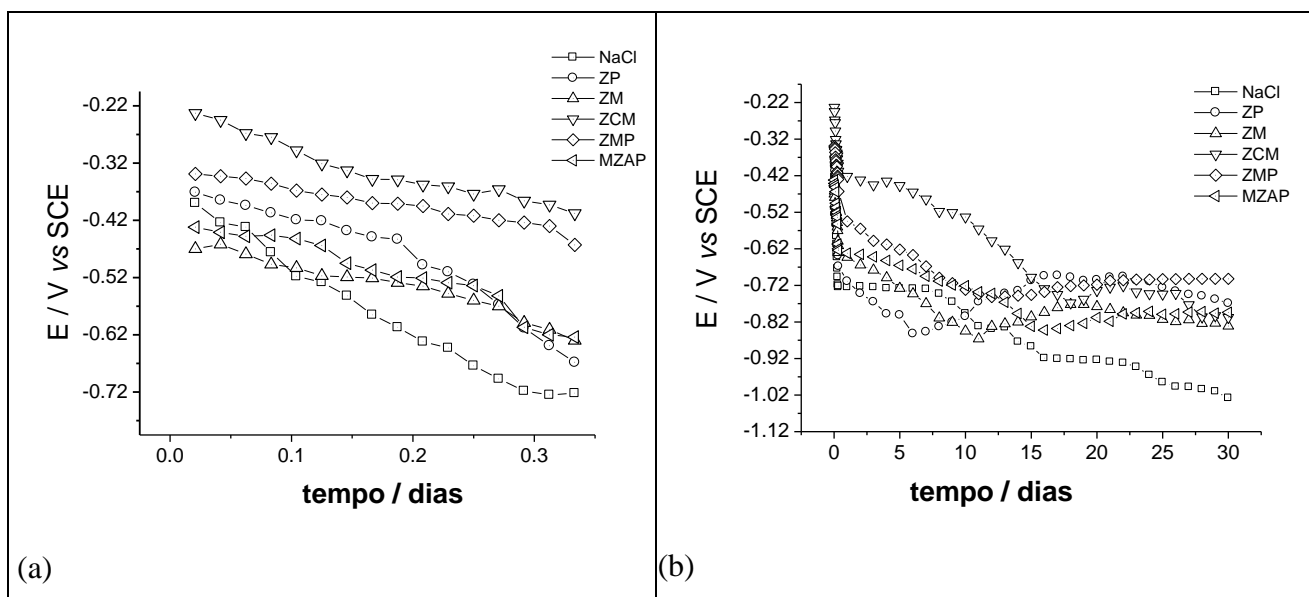


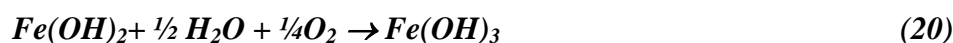
Figura 22 – Evolução do Potencial de Circuito Aberto com o tempo de imersão de substratos ferrosos imersos em solução saturada contendo inibidores de fosfatos, molibdatos e fosfomolibdatos: (a) primeiras 5 horas e (b) ensaio completo.

6.1.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS A PARTIR DOS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

As Figuras 23 a 25 mostram as micrografias obtidas por MEV e os respectivos espectros de EDX de toda a área observada dos corpos de prova após os ensaios de imersão nas correspondentes soluções saturadas dos inibidores. Na Tabela 17 estão apresentadas as fases obtidas a partir dos resultados dos difratogramas referentes aos produtos de corrosão formados ao final dos testes de imersão.

A morfologia do substrato metálico imerso na solução isenta de inibidor apresenta produtos de corrosão de formação granular e cristalina, os quais estão distribuídos aleatoriamente sobre a superfície metálica. O espectro de EDX (Figura 25a) identificou a presença de Ferro e Oxigênio enquanto que o difratograma registrou a presença de Fe e Fe₂O₃.

Na Figura 4 está apresentado o diagrama de Pourbaix para o Fe (vide pg. 37) [14], onde é possível determinar as condições de equilíbrio termodinâmico de cada reação envolvida para o ferro em meio aquoso. Reportando o resultado obtido ao diagrama é possível verificar condições favoráveis à formação do Fe₂O₃ de acordo com o seguinte mecanismo de reação:



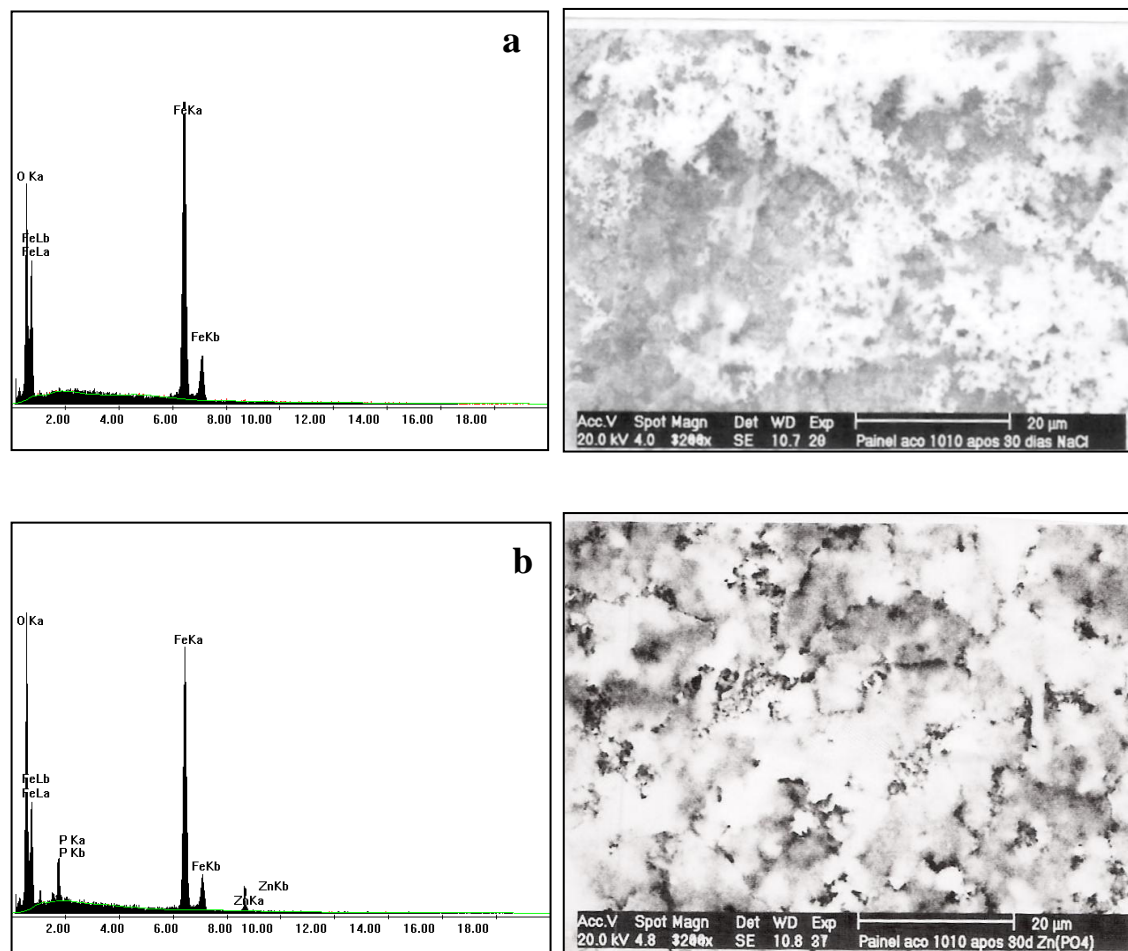


Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDX dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) imersão em $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e (b) imersão em solução contendo ZP.

A morfologia dos produtos de corrosão apresentados nas amostras imersas em fosfato de zinco está caracterizada por uma fina camada compacta não aderente sobre a superfície do substrato metálico (Fig. 23b), que pelo espectro EDX foi detectado zinco, ferro e fósforo. Este resultado é semelhante aos de Déya e col [11,15] para amostras de aço carbono em contato com diferentes tipos de inibidores de fosfatos. Na Figura 26 é apresentado o difratograma referente a esta amostra, no mesmo foi possível identificar quatro compostos diferentes, sendo um deles referente à fase zinco-ferro e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ (tabela 17).

Analisando a superfície metálica das amostras imersas em soluções contendo molibdato, observa-se uma mudança na morfologia: como pode ser visto na Figura 24b para o ZM, a superfície apresenta uma estrutura globular. A análise do difratograma (Figura 27)

identificou a presença de três fases dentre elas ZnMoO_4 (tabela 17). Na Figura 24a está apresentada a micrografia para os produtos de corrosão imersos em ZCM que se caracteriza por ser compacta e com grãos sobrepostos. O difratograma (Figura 27) identificou para esta amostra a presença dentre outras fases CaMoO_4 .

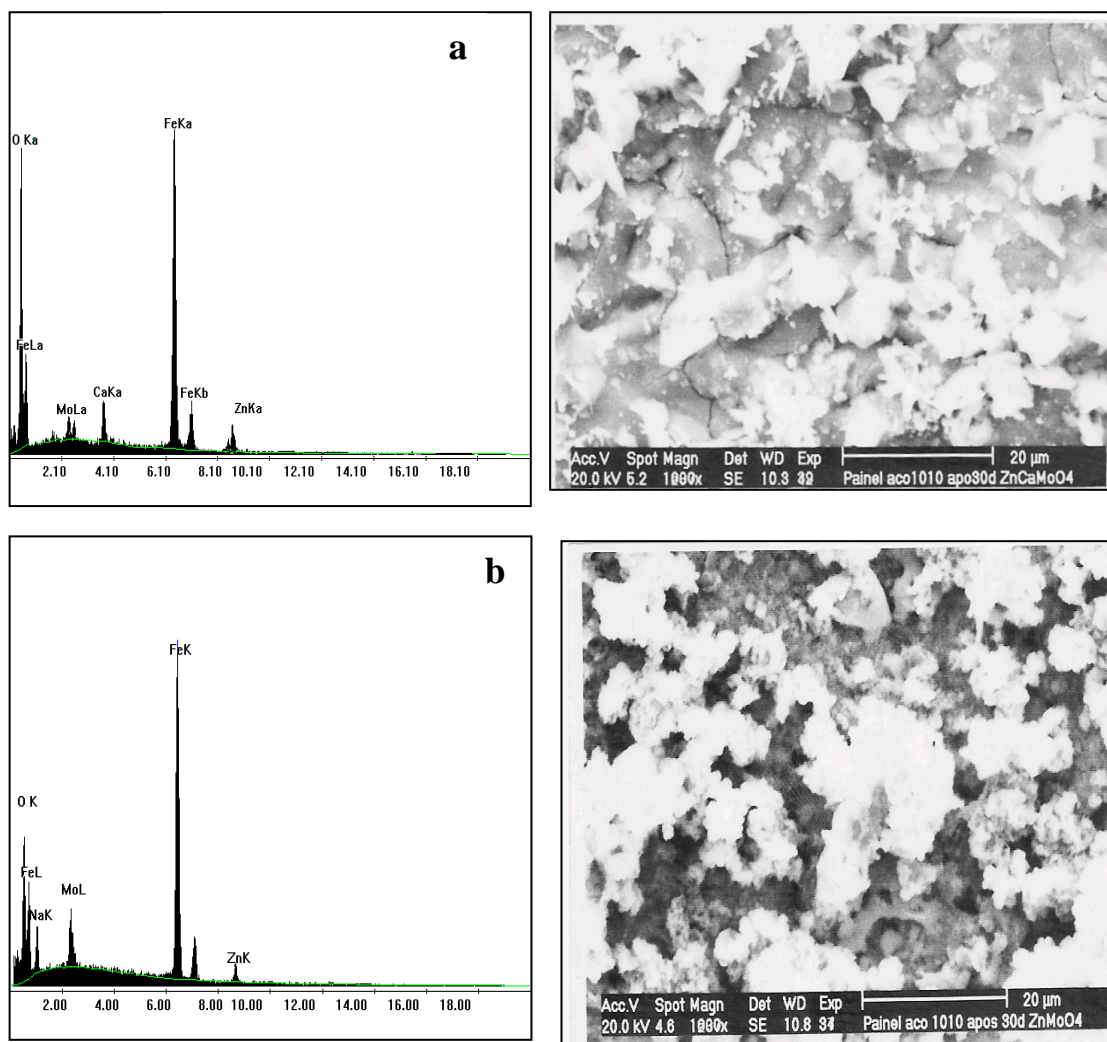


Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDX dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores, (a) imersão em solução contendo ZCM e (b) imersão em solução contendo ZM.

A mesma característica morfológica tiveram as amostras imersas em ZMP mostrada na Figura 25a e a análise de raios-X identificou a presença dentre outras fases $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$. Na Figura 25b é possível observar que a morfologia das amostras imersas em

MZAP é compacta e homogênea, e na Figura 28 as fases encontradas foram ZnMoO_{22} , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ e ZnFe_2O_4 .

Em todas estas amostras imersas em soluções contendo molibdatos e fosfomolibdatos, foi possível detectar a presença de todos os elementos constituintes do sistema em estudo pelo espectro de EDX. Estes resultados estão apresentados na Tabela 18.

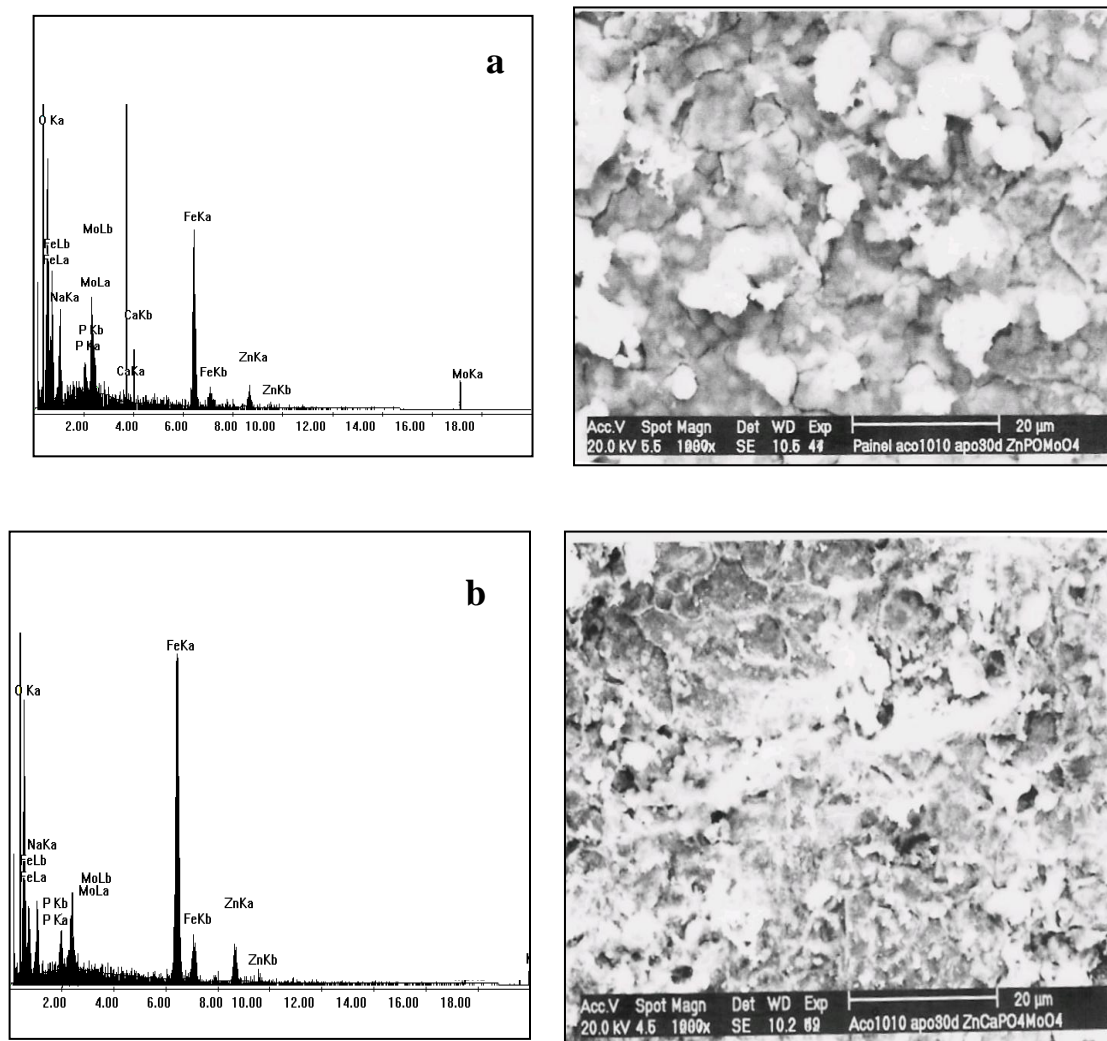


Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDX dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores, (a) imersão em solução contendo ZMP e (b) imersão em solução contendo MZAP.

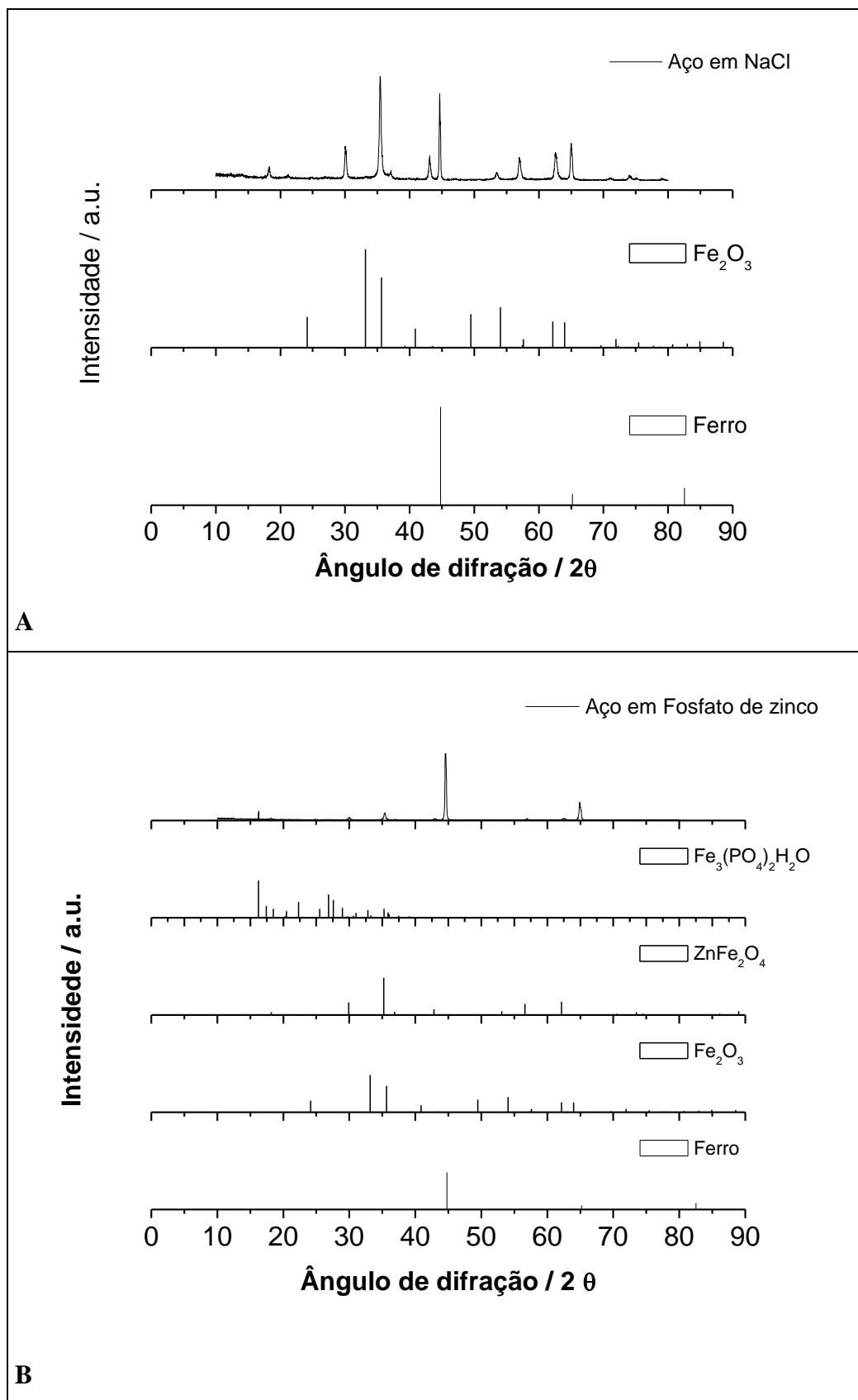


Figura 26 – Difratomogramas dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) imersão em $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e (b) imersão em solução contendo ZP.

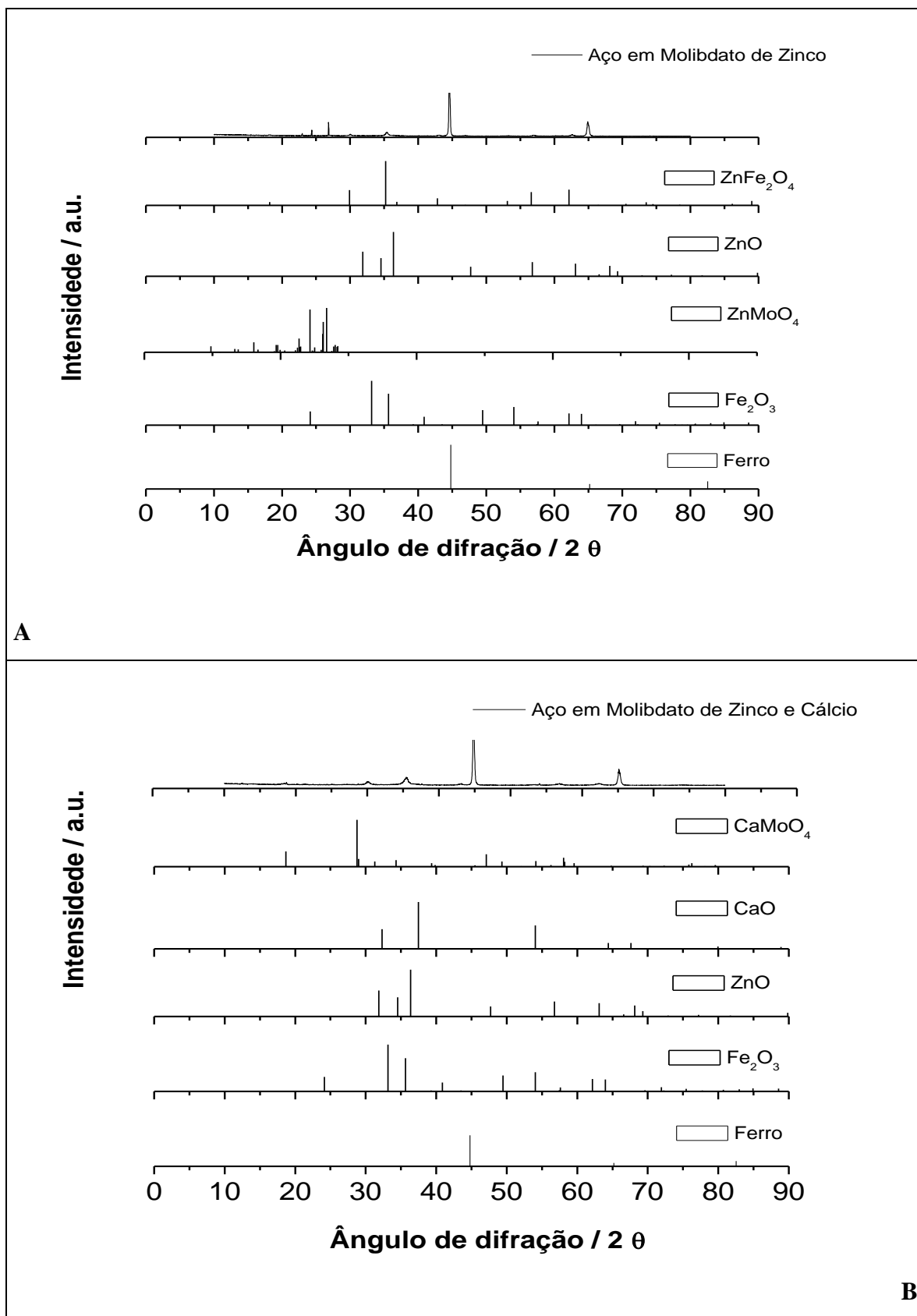


Figura 27 – Difratomogramas dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) imersão em solução contendo ZM e (b) imersão em solução contendo ZCM.

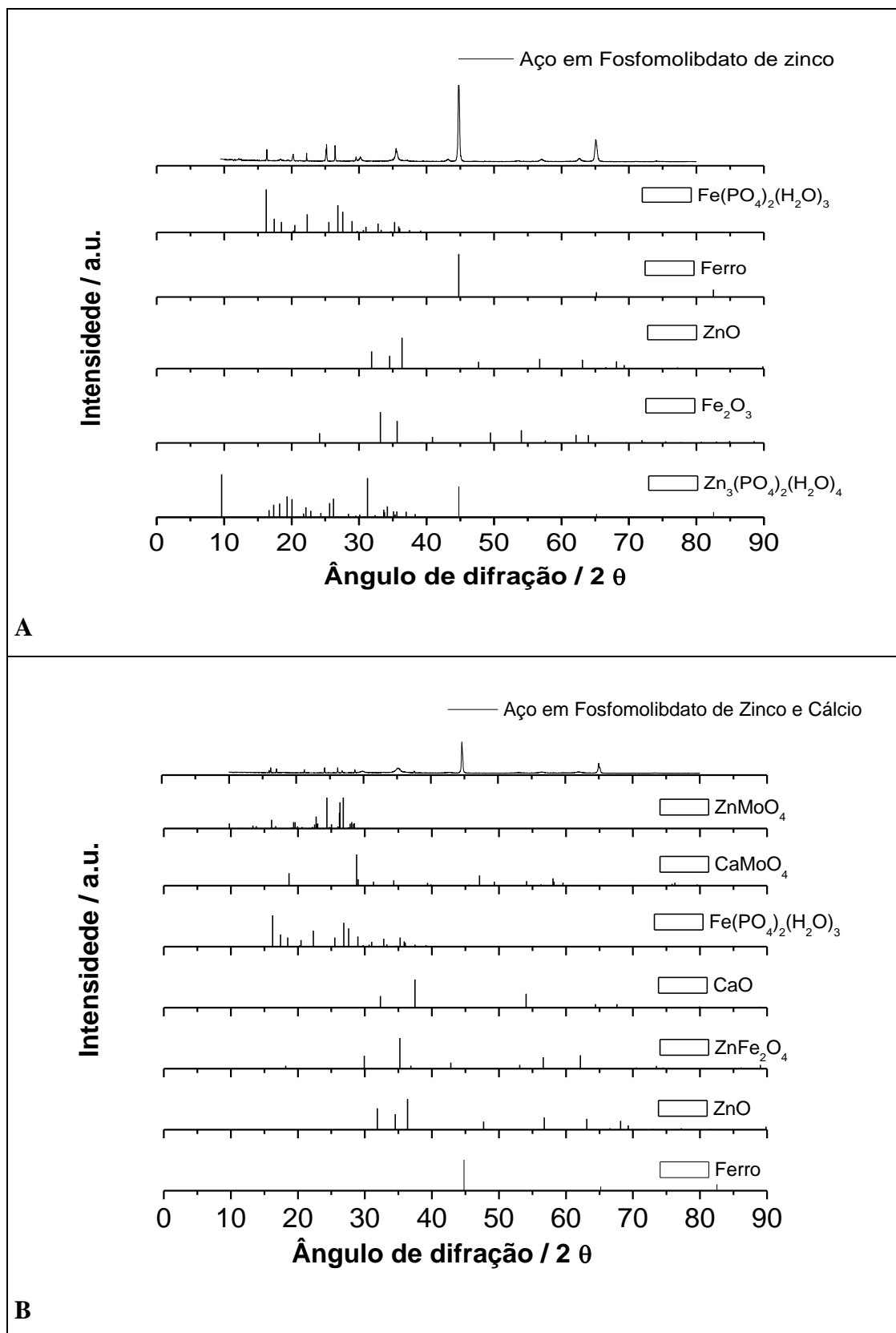


Figura 28 – Difratomogramas dos produtos de corrosão formados após ensaio de imersão de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) imersão em solução contendo ZMP e (b) imersão em solução contendo MZAP.

Tabela 17 - Fases obtidas a partir dos resultados dos difratogramas referentes aos produtos de corrosão formados ao final dos testes de imersão

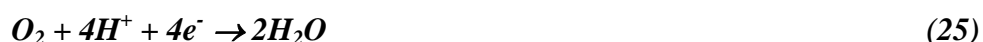
Amostras	ferro	Fe ₂ O ₃	ZnFe ₂ O ₄	ZnMoO ₄	CaMoO ₄	Zn ₃ (PO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄	Fe ₃ (PO ₄) ₂ H ₂ O
NaCl	x	x					
ZP	x	x	x				x
ZM	x	x		X			
ZCM	x	x			X		
ZMP	x	x				x	x
MZAP	x		x	x			x

Tabela 18 – Percentuais atômicos dos elementos constituintes dos produtos de corrosão após testes de imersão nas respectivas soluções saturadas dos inibidores estudados.

Soluções	Na	Ca	O	Zn	Mo	P	Fe
NaCl	1,43	-	25,75	-	-	-	72,82
ZP	-	-	15,66	1,26	-	2,25	80,83
ZM	7,23	-	17,08	5,61	7,99	-	62,09
ZCM	-	13,1	34,01	2,74	3,27	-	46,88
ZMP	6,11	-	18,33	7,53	5,56	2,29	60,18
MZAP	3,57	1,42	9,9	6,12	2,79	1,48	74,72

6.1.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS INIBIDORES

As Figuras 29 e 30 mostram as curvas de polarização anódica e catódica dos substratos de aço carbono imersos em solução saturada dos inibidores estudados, após 2 h e 24 h de imersão (amostras novas), respectivamente. A partir das curvas obtidas, verificou-se que todos os pigmentos protegeram o aço contra corrosão, uma vez que apresentaram comportamento anódico deslocando o potencial de corrosão dos substratos metálicos para valores mais positivos. Nas curvas anódicas (Fig. 29) foi observado que a presença dos inibidores diminui a densidade de corrente uma vez que os valores de sobrepotenciais deslocaram o potencial de corrosão para valores mais positivos. Após 24 h de imersão o potencial de corrosão foi deslocado para valores mais negativos e as diferenças entre as densidades de correntes foram mais nítidas. No ramo catódico (Fig.30) as densidades de corrente de redução do oxigênio foram deslocadas para valores menores em todas as soluções de pigmentos estudados, fato que se repete após 24 h de imersão, mas em potenciais mais negativos. Assim, estas observações sugerem que a presença dos inibidores no meio interfere nas reações anódicas e catódicas do processo de corrosão do ferro, ou seja, nas seguintes reações:



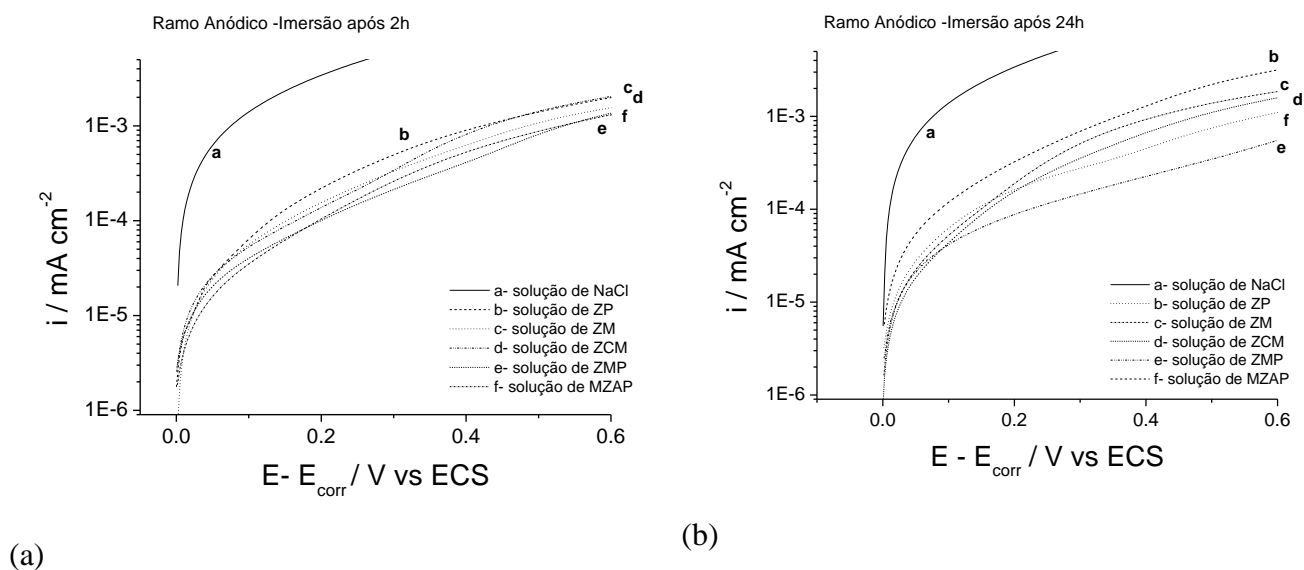


Figura 29 – Curvas de Polarização Anódicas dos substratos de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) 2 h e (b) 24 h de imersão.

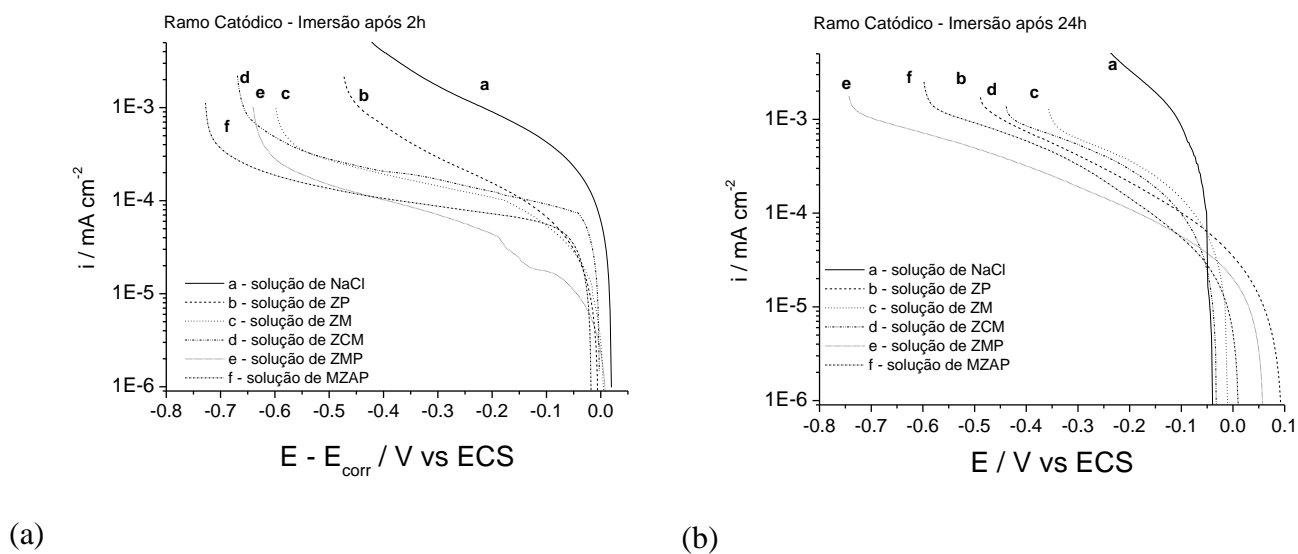


Figura 30 – Curvas de Polarização Catódicas dos substratos de aço carbono 1010 em solução saturada de inibidores: (a) 2 h e (b) 24 h de imersão.

Na Tabela 19 estão apresentados os valores dos potenciais de corrosão e resistência de polarização, derivados das curvas de polarização, bem como o valor percentual de inibição (%IP) para todos os inibidores estudados que é definido pela equação 17 [2].

$$\% \text{ IP} = \frac{R_{pi} - R_{p^{\circ}}}{R_{p^{\circ}}} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

R_{pi} é a resistência de polarização da solução com inibidor,

$R_{p^{\circ}}$ é a resistência de polarização da solução sem inibidor,

%IP é o poder de inibição.

Na Tabela 19 são apresentados ainda os valores da taxa de corrosão obtida após o ensaio de monitoramento de variações de massa nas respectivas soluções saturadas dos pigmentos e os produtos de corrosão tratados com solução de Clarck, para o cálculo da taxa de corrosão foi utilizada a equação 18:

$$T_{\text{corr}} = \frac{K \times W}{A \times t \times d} \quad (\text{mpy}) \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

K = constante

W = variação de massa (g)

A = área (m²)

t = tempo (dia)

d = massa específica do metal (g.cm⁻³), no caso aço comum.

(mpy) milésimo de polegada de penetração por ano

É possível verificar que os substratos de aço em contato com as soluções saturadas de fosfomolibdatos apresentaram as menores taxa de corrosão quando comparadas as demais soluções.

Tabela 19 - Valores dos potenciais de corrosão, resistência de polarização, percentual de inibição (%IP) e taxa de corrosão para todos os inibidores estudados.

Soluções	E_{corr} (V vs SCE) 2h	E_{corr} (V vs SCE) 24h	R_p (ohm cm ²) 2h	% IP	Taxa de corrosão / mpy
NaCl	-0,756	-1,212	118,91	-	41,92
NaCl + ZP	-0,710	-1,011	461,20	2,87	22,75
NaCl + ZM	-0,602	-1,143	198,69	0,67	39,51
NaCl + ZCM	-0,519	-1,061	491,09	3,13	21,63
NaCl + ZMP	-0,560	-0,757	618,45	4,20	19,41
NaCl + MZAP	-0,482	-0,889	539,70	3,54	11,96

É possível observar ainda que, para as medidas feitas após 2 h de imersão, os valores dos E_{corr} se encontram num intervalo de potencial de - 482 mV a -756 mV, sendo que os valores mais positivos foram observados para os inibidores MZAP e ZMP.

Em relação aos inibidores estudados foi possível observar que os fosfomolibdatos apresentaram os maiores percentuais de inibição neste estudo. Isto provavelmente pode ser atribuído, principalmente, à presença de íons dissolvidos como Zn^{+2} e Ca^{+2} , fosfato e molibdato que, juntos, promovem o efeito sinérgico [16-17]. Entretanto, não está descartada a possibilidade de formação, nas primeiras horas, de uma camada adsorvida de íons junto à superfície metálica seguido de formação de filme protetor. O poder de inibição dos pigmentos é resultante do conjunto de parâmetros, desde os teores de íons dissolvidos na solução, que contribuem para a formação de compostos pouco solúveis, até o efeito sinérgico dos íons que atuarão na interface substrato/solução, favorecendo ou não a formação de filmes protetores ou camadas adsorvidas.

A eficiência de inibição verificada pelos pigmentos estudados pôde ser verificada pela perda de massa e pela taxa de corrosão.

6.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vukasovich, M.S.e Farr, J.P.G., *Polyhedron*, 5, **1986**, 551.
2. Bithencourt, M., Botana, F.J., Marcos, M., Osuna, R.M. e Sanchez-Amaya, J.M., *Progress and Organic Coatings*, 46, **2000**, 280.
3. Adrian, G. E Bittner, A., *J. Coat. Technol.*, 58, **1986**, 59.
4. Clayton, C.R. e Lu, Y. C., *Corrosion Science*, 29, **1989**, 881.
5. Sakashita, M. e Sato, N., *Corrosion Science*, 17, **1977**, 473.
6. Uhlig, H.H., Triadis, D.N. e Stern, M., *Journal Electrochemistry Society*, 102, **1955**, 59.
7. Zin, I.M., Lyon, S.B. e Pokhmurskii, V.I., *Corrosion Science*, 45, **2003**, 777.
8. Hoar, T.P. e Evans, U.R , *J. Chem. Soc.* **1932**, 2476.
9. Mayne, J. e Pryor, M.J., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 183.
10. Uhlig, H.H, Revie, W. R., *Corrosion and Corrosion Control*, 3^o Ed, John Wiley & Sons, USA, **1985**.
11. Deya, M.C., Blustein, G., del Amo, B. e Romagnoli, R., *Surface and Coating Technology*, 54,(150), **2002**, 133.
12. Veleva, L., Chin, J. e del Amo, B., *Progress in Organic Coating*, 36, **1999**, 211.
13. Fujioka, H.N. e Aramaki, K., *Corrosion*, 49, 1998, 622.
14. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution*, Pergaman Press, NY, **1966**.
15. del Amo, B., Romagnoli, R., Deya, M.C., e González, J.A., *Progress in Organic Coating*, 45, **2002**, 389.
16. Leidheiser H. Jr., *Corrosion*. 36, **1980**, 339.
17. Saksenberg, S.K., *Corrosion*, 189, **1981**, 81.

7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRIMERS HIDROSSOLÚVEIS

7.1.1 PELÍCULA ÚMIDA

A Tabela 20 apresenta as propriedades da película úmida. Os valores apresentados nesta tabela com relação ao teor de sólidos confirmam que as formulações desenvolvidas resultaram numa tinta de médio teor de sólidos, o que proporciona uma menor emissão de vapores, maior rendimento e caracterizam tintas de fundo (como visto no capítulo 1, item 3.6). A viscosidade ou consistência obtida para a mistura final do primer foi adequada para aplicação tanto a pincel como a pistola, caracterizando uma boa dispersão das cargas no veículo.

O poder de cobertura dos primers contendo somente as cargas e o primer contendo óxido de ferro foi satisfatório, uma vez que os índices de refração desses pigmentos são muito diferentes do da resina usada. Assim, estes pigmentos conseguem tornar a tinta opaca. Já os demais primers apresentaram inferior capacidade de recobrimento, pois estes pigmentos de fosfatos, molibdatos e fosfomolibdatos apresentaram índices de refração próximos ao da resina utilizada, ficando a película quase transparente. Entretanto, em se tratando de tinta de fundo não há influência na qualidade da tinta.

O parâmetro de finura de moagem ficou em níveis satisfatórios, depois de feito procedimento de moagem do produto acabado em moinhos de cilindros. Este procedimento foi necessário para melhorar a qualidade da tinta aplicada uma vez que se poderia ter camadas com aspecto áspero, indicando que as cargas e pigmentos não estariam finamente divididas no veículo.

Tabela 20 – Características da película úmida dos primers hidrossolúveis desenvolvidos.

Tinta	Sólidos %	pH	Finura de Moagem Hegmann	Poder de Cobertura m ² /L	Pigmento no sólido %	Consistência Krebs (KU)
PFe	60,45	9,41	2,5	51,48	58,33	85
PZP	64,45	9,44	2,5	10,18	68,33	82
PZMP	64,68	9,28	2,0	10,97	68,73	79
PZM	60,28	9,32	2,5	15,85	68,78	87
PZCM	64,01	9,45	2,5	9,52	67,53	85
PMZAP	58,98	9,42	2,5	15,85	67,98	82
PSP	64,45	9,28	2,0	62,52	68,25	80

As medidas de pH das tintas formuladas apresentaram caráter alcalino. Esta característica é satisfatória para aplicação em substratos ferrosos, uma vez que em pH superior a 8, a presença de oxigênio provoca a passivação do ferro, com formação de um filme de óxido que será, geralmente, protetor em atmosferas em superfícies isentas de Cl⁻ [1].

7.1.2 ESTUDO REOLÓGICO

A Figura 31 mostra o comportamento típico apresentado pelas tintas em função da variação da tensão de cisalhamento com a velocidade de cisalhamento. A curva apresenta uma histerese tixotrópica para todas as tintas desenvolvidas, ou seja, as curvas ascendente e descendente não coincidem. Um fluido tixotrópico se comporta de modo que, sob agitação constante vigorosa, esse material atua como um líquido, permanecendo, assim, enquanto durar a agitação. Quando a agitação é interrompida e a dispersão mantida em repouso por um determinado período de tempo, observa-se que o sistema volta a adquirir rigidez.

Todas as tintas desenvolvidas apresentaram comportamento de fluido não-newtoniano e com viscosidade dependendo do valor instantâneo como dos valores anteriores de tensão de cisalhamento [2].

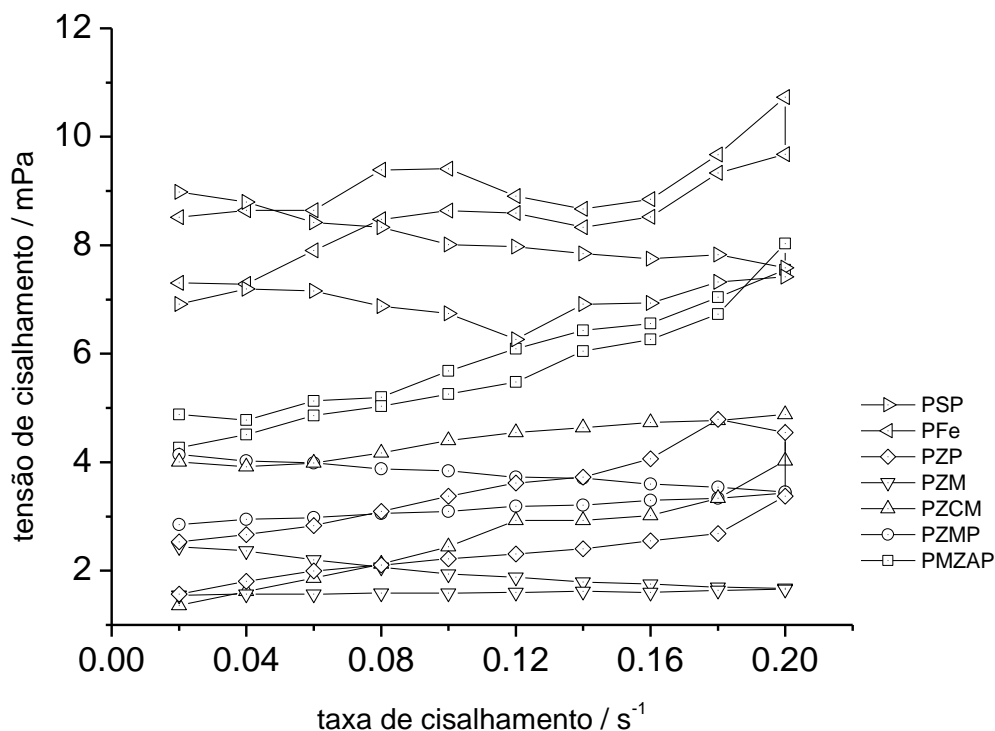


Figura 31 - Variação da tensão de cisalhamento com a velocidade de cisalhamento

Figura 32 mostra os resultados da viscosidade dos fluidos com a tensão de cisalhamento, onde é possível observar que a viscosidade do fluido decresce com o tempo até atingir o equilíbrio entre o rompimento e a reforma da estrutura. A viscosidade, neste caso, varia com o tempo de atuação da deformação, mantendo-se constantes parâmetros como temperatura, pressão e velocidade de cisalhamento. Assim, as tintas obtidas foram classificadas como fluidos dependentes do tempo, ou seja, tixotrópicas.

A tixotropia é particularmente importante na indústria de tinta, pois é desejável que a tinta desenvolvida escorra somente enquanto está sendo aplicada ao substrato, apresentando, assim, baixa viscosidade em alta taxa de cisalhamento. É desejável também que imediatamente após a aplicação da tinta, seja recuperada a estrutura rígida, tão logo cesse o trabalho de transferência da tinta para o substrato [3-4].

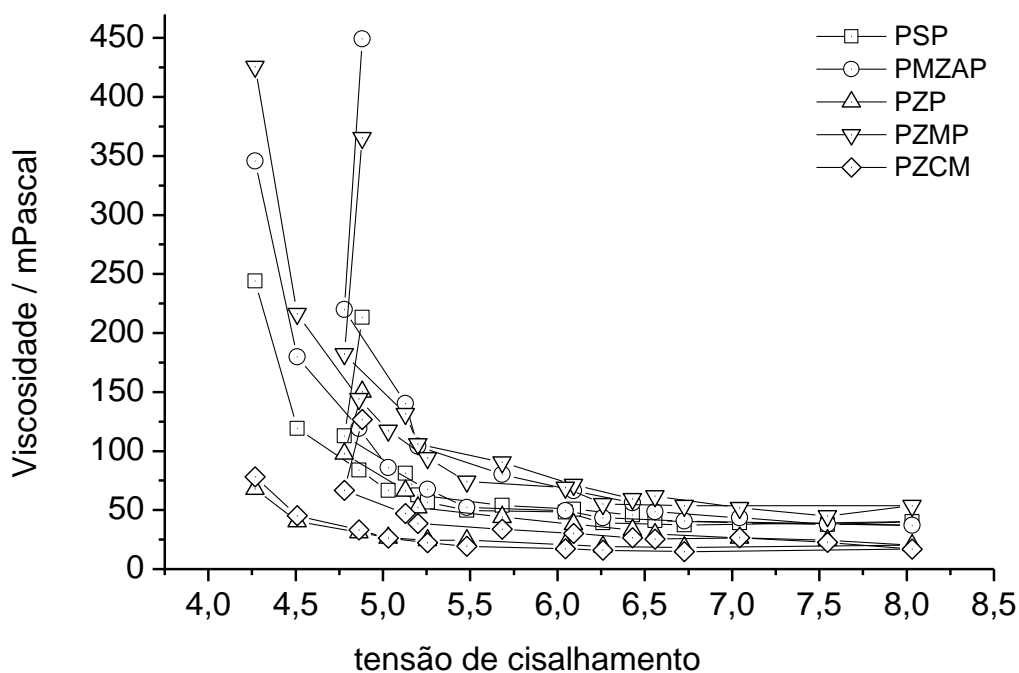


Figura 32 - Variação da viscosidade dos fluídos (mPa s) com a taxa de cisalhamento.

7.1.3 PELÍCULA SECA

I Permeabilidade ao vapor d'água

As medidas de permeabilidade ao vapor d'água foram feitas em duplicatas para cada tinta, com valores de espessuras dos filmes em torno de 85 μm . Os resultados estão apresentados na Figura 33. Segundo o critério de formulação adotado, onde todas as tintas apresentam a mesma relação PVC/CPVC, diferenças nas propriedades de barreira dos filmes sugerem interações pigmento/veículo distintas. Analisando esta figura, é possível verificar que as maiores permeabilidades foram apresentadas pelas tintas contendo óxido de ferro e sem pigmento anticorrosivo. As demais formulações apresentam comportamento decrescente em relação à permeabilidade ao vapor d'água, na seguinte ordem: PZM>PZCM>PZP>PMZAP>PZMP. Estes resultados podem indicar que os pigmentos do tipo molibdato, fosfato e fosfomolibdato interagem de modo diferente do óxido de ferro e

demais cargas adicionadas à resina epóxi, de modo que suas propriedades de barreira são superiores às destas últimas.

Estudos de permeabilidade ao vapor d'água efetuados por Margarit apud Perera³ [5] sobre a influência da pigmentação no transporte de água mostraram que existe uma dependência, não somente da geometria do pigmento, do grau de dispersão e de sua concentração, como também da natureza da interação pigmento/veículo/vapor d'água. Ainda neste trabalho, Margarit apud Tager⁴ que afirma que as moléculas poliméricas podem adsorver sobre a superfície do pigmento dando origem à estrutura de empacotamento mais densa e que apresenta menor permeabilidade. Contudo, segundo Margarit apud Funke,⁵ em geral o pigmento não está completamente disperso e a interação com o veículo não é uniforme, ou seja, pode haver adsorção seletiva de segmentos do polímero sobre a superfície do pigmento, o que implica em tipos diferentes de transporte de massa no veículo e na interface veículo/pigmento.

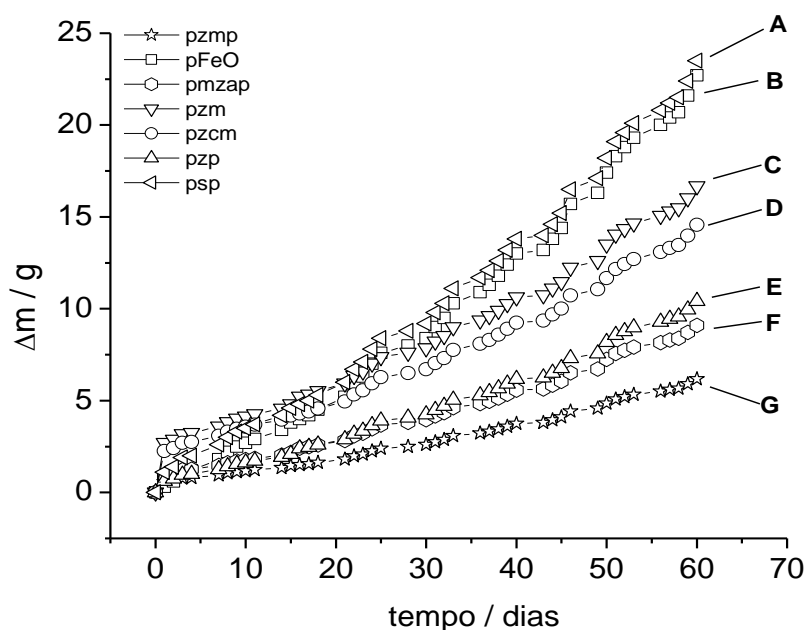


Figura 33 – Permeabilidade ao vapor d'água das tintas epóxis hidrossolúveis com o tempo, sendo: (A) PSP, (B) PFe, (C) PZM, (D) PZCM, (E) PZP, (F) PMZAP e (G) PZMP.

³ Perera, D.Y., *Double Liaison et Chimie des Peintures*, vol.22, 236, 1975, 155-164

⁴ Tager, A., *Physical chemistry of Polymers*, 1978.

⁵ Funke, W., *JOCCA*, vol.59, 1976, 398-403.

Assim as tintas formuladas neste trabalho contendo fosfato e fosfomolibdatos apresentaram os maiores efeitos de barreira em relação às tintas contendo apenas molibdatos, entretanto este resultado é preliminar em relação aos mecanismos de proteção contra corrosão conferida por estas tintas.

7.1.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

I Potencial de Circuito Aberto (E_{ca})

Na Figura 34 estão apresentados os valores médios dos potenciais de circuito aberto com o tempo de imersão em $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ das amostras pintadas com primers formulados sem risco. Os valores dos potenciais de circuito aberto de todos os sistemas contendo os pigmentos de fosfato e molibdatos nos momentos iniciais do ensaio, estavam em torno de -60 mV e -110 mV em relação ao ECS. Verificou-se ainda para as amostras pintadas com primers sem pigmento anticorrosivo e contendo óxido de ferro que o E_{ca} inicialmente era mais negativo, cerca de -200 mV e -280 mV, respectivamente, e foi observado ainda que durante todo o ensaio este parâmetro foi decrescente.

A variação do E_{ca} para as amostras pintadas com primers contendo fosfato de zinco e molibdato de zinco foi semelhante, sendo observado uma diminuição do E_{ca} até o 60º dia e 20º dia, respectivamente, atingindo patamares constantes e seguido novamente de diminuição. Já as amostras pintadas com o primer contendo molibdato de zinco e cálcio tiveram inicialmente uma diminuição do E_{ca} até o 20º dia, com posterior aumento até o 40º dia seguido de diminuição. Os painéis pintados com os primers contendo pigmentos do tipo fosfomolibdato de zinco e de zinco-cálcio apresentaram comportamento diferente dos demais pigmentos, pois foi observada uma diminuição do E_{ca} nas primeiras 24 horas e depois permaneceram constantes no decorrer no ensaio (teste ainda não finalizado).

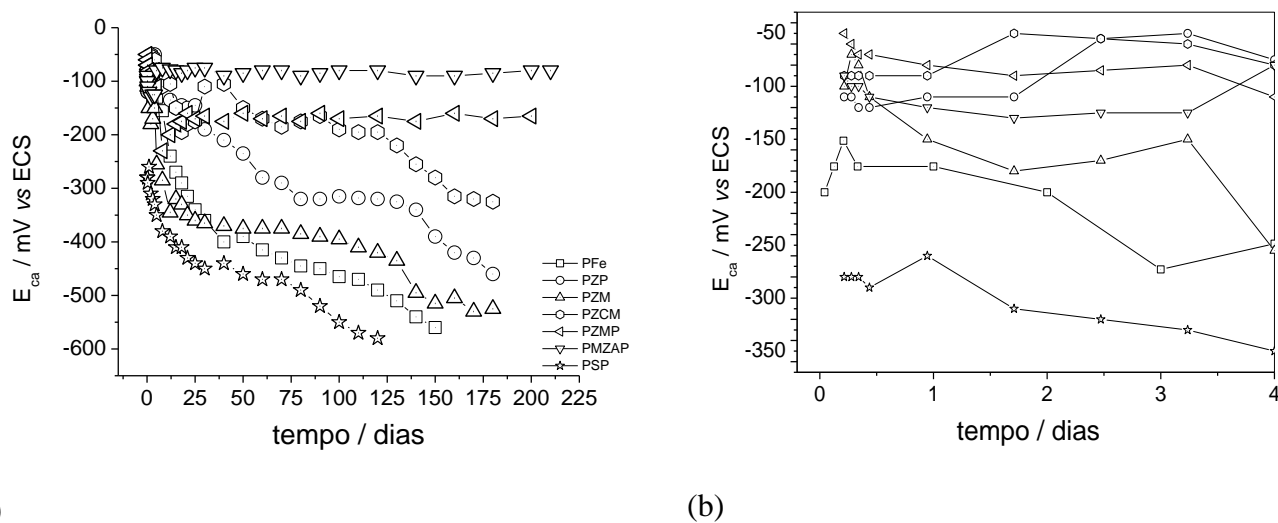


Figura 34 – Evolução do potencial de circuito aberto dos primers hidrossolúveis desenvolvidos obtidos a partir de painéis pintados sem risco monitorados durante ensaio de imersão. Sendo (a) ensaio completo e (b) 4 primeiros dias.

O comportamento observado para os potenciais de circuito aberto já está bem conhecido para tintas contendo cromato, o qual assume rapidamente valores mais positivos em relação às tintas pigmentadas apenas com óxido de ferro ou sem pigmento, citado por Vasconcelos apud Kendig e Leidheiser⁶ [6]. Este desempenho caracteriza um mecanismo anódico de proteção promovido pelo cromato. Assim, estes resultados com os primers desenvolvidos sugerem que, provavelmente, os pigmentos estudados promovem uma proteção do tipo anódica ao substrato, de modo semelhante aos primers contendo cromatos.

Adicionalmente, outros fatos relacionados à estabilização verificada para algumas amostras em valores mais positivos, podem indicar que as características de permeabilidade da película podem estar contribuindo para a ação protetora dos pigmentos. Os resultados obtidos evidenciaram que os primers PSP, PFe, PZP, PZM e PZCM possuem uma maior permeabilidade à passagem do eletrólito com o tempo de imersão que os primers do tipo PZMP e PMZAP, uma vez que estes estabeleceram variações significativas nos potenciais de circuito aberto ao longo do ensaio.

Medidas de E_{ca} têm elevada importância na avaliação do desempenho de revestimentos orgânicos. Todavia, há uma concordância geral de que o significado físico do potencial de circuito aberto para amostras pintadas tem caráter cinético e não termodinâmico [6]. Ou seja,

os valores dependem da relação entre áreas anódicas e catódicas na interfase metal-revestimento e ainda dos complexos processos que nela ocorrem. Desta forma, a velocidade de atuação do pigmento na formação de camadas protetoras sobre o substrato, após o período necessário para que a permeação arraste até o substrato os diversos materiais que poderão inibir a corrosão, será diferenciada para cada sistema estudado.

Quintela e colaboradores [7] mostraram que para revestimentos que funcionam apenas por mecanismos de barreira, as variações de potencial não apresentam relação direta com seu desempenho. Desta forma os pigmentos não atuam na formação de camadas protetoras.

Kozlowski e colaboradores [8] estudaram diferentes sistemas de tintas contendo fosfato de zinco e associaram as mudanças nos potenciais com o tempo de imersão à formação de compostos pouco solúveis. Quando o eletrólito atravessa os poros da camada de tinta e atinge o substrato, ocorrerá uma reação entre a parte solúvel do pigmento e o metal, que neste caso se refere ao fosfato ferroso. Entretanto a baixa solubilidade deste produto não permite a formação de uma camada contínua protetora de fosfato de ferro [8]. Assim, Almeida e outros pesquisadores [9] atribuíram a inibição fosfato de zinco sobre o substrato ferroso à formação de filmes de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, FeOOH e βFeOOH em eletrólito onde há a presença de oxigênio dissolvido e em meio de cloreto. del Amo e colaboradores [10] ao estudarem as propriedades de tintas vinílicas contendo fosfato de zinco observaram o mesmo comportamento do E_{ca} com o tempo de imersão, em perclorato de sódio, que o observado neste trabalho e atribuíram parcialmente a proteção do substrato ferroso à atuação do pigmento originado das interações pigmento-resina quando era variada a razão PVC/CPVC.

Charles [11] ao estudar tintas contendo molibdato afirma que quando uma camada de tinta contendo pigmento do tipo MoO_4^{2-} é exposta à umidade, íons de molibdato podem ser solubilizados, passando para a solução e ainda migrando para a superfície do metal. A habilidade dos íons de molibdato para formar uma camada de óxido fina, aderente e protetora sobre o substrato ferroso e outros metais pode ser um indicativo da efetividade desses inibidores de corrosão.

Os pigmentos de molibdatos são oriundos de uma combinação de óxidos, carbonatos, fosfatos e molibdatos subdivididos. Assim, estas espécies podem formar ou não camadas de passivação que podem explicar a excelente resistência à corrosão dos fosfomolibdatos. Veleza e colaboradores [12] ao estudarem o sistema de tintas epóxis organossolúveis contendo fosfomolibdato de zinco observaram as modificações do E_{ca} com o tempo de imersão em

⁶ Kendig, M.W. e Leidheiser, H. "The electrical properties of protective polymer coatings as related to corrosion of the substrate", J. Electrochemical Soc., **1976**, 982.

NaCl 0.5 mol dm^{-3} , verificando o mesmo comportamento apresentado para o sistema contendo pigmento do tipo fosfomolibdato desenvolvido neste trabalho. Estes autores atribuíram este comportamento do E_{ca} à presença de partículas de óxido de zinco existentes no pigmento.

Desta forma, como todos os pigmentos de molibdatos estudados neste trabalho também apresentam partículas de óxidos e outros sais em percentuais desconhecidos, uma possível explicação para o comportamento diferenciado do E_{ca} pode estar baseado nos trabalhos de Müller e Klager [13] que justificam em função das mudanças na carga elétrica da superfície das partículas de ZnO, a qual pode ser positiva ou negativa de acordo com o ponto isoelétrico. Está descrito que abaixo de pH 9, a superfície do ZnO pode ter cargas positivas, as quais exercem uma atração eletrostática pelos íons molibdatos e assim formam uma barreira sobre a superfície do aço. Entretanto, com o tempo de exposição o valor do pH aumenta para valores superiores a 9, devido à redução catódica do O_2 , tornando a superfície do ZnO negativa minimizando a formação do filme, pois ocorre a formação de $Zn(OH)_2$ que é solúvel em água [12].

Assim, os sistemas estudados se apresentam complexos em relação às discussões sobre o E_{ca} , e os resultados obtidos necessitam de ensaios que caracterizem melhor a interface formada entre metal/revestimento, para que possam ser elucidados os mecanismos de proteção destes primers. Sabe-se, entretanto, que a difusão do oxigênio através do filme de tinta e a dissolução em água da camada formada na interface controla a corrosão debaixo do filme. Esta cinética de corrosão está controlada pela pressão osmótica, condutividade iônica e solubilidade do oxigênio no eletrólito aquoso e ainda pela solubilidade dos produtos de corrosão [14-15].

II Impedância Eletroquímica (Z)

Os resultados das impedâncias eletroquímicas apresentadas pelos primers hidrossolúveis, ensaiadas em meio de cloreto em testes de imersão, estão apresentados nas Figuras 35 e 36. A medida inicial foi realizada com 2 horas de imersão sendo esse tempo necessário para a estabilização do sistema.

De acordo com os diagramas de Nyquist destas amostras, foi possível observar que os sistemas estudados apresentaram características similares com a formação de um único arco

capacitivo, sugerindo a existência de um único processo eletroquímico, no caso o de transferência de carga.

Estes diagramas são bem caracterizados na literatura e representativos dos fenômenos ocorridos na interface metálica, onde em todas as camadas de primers formulados, já nos estágios iniciais de imersão ocorre a passagem do eletrólito pela película até o substrato metálico, formando sais ionicamente condutores. Assim, é possível verificar, por estes resultados, que os primers estudados não apresentam uma ação de barreira pura, uma vez que fenômenos puramente capacitivos não foram detectados inicialmente em nenhuma das amostras (vide Figura 12 – pg. 63). Outro fato importante observado, foi a diferença entre os valores de impedância inicial para cada primer formulado, onde o menor valor foi das amostras pintadas com primer sem pigmento anticorrosivo ($10^9 \Omega\text{cm}^2$) e os maiores valores foram para os painéis pintados com os primers contendo os pigmentos de fosfomolibdatos ($10^{11} \Omega\text{cm}^2$).

De acordo com ensaios de impedância, os valores de Z para as tintas pigmentadas com molibdatos foram maiores que os valores de Z para as tintas pigmentadas com fosfato, sugerindo que o MoO_4^{2-} é um pigmento mais ativo que o PO_4^{3-} , muito embora os resultados de permeabilidade tenham mostrado que as propriedades de barreira dos fosfatos são melhores que dos molibdatos. Já as tintas pigmentadas com fosfomolibdatos apresentam tanto impedâncias maiores como efeito de proteção por barreira, sugerindo o efeito sinérgico entre estes pigmentos.

Estes resultados podem significar que os melhores desempenhos relacionados à resistência a corrosão estão associadas às características de atuação de cada pigmento.

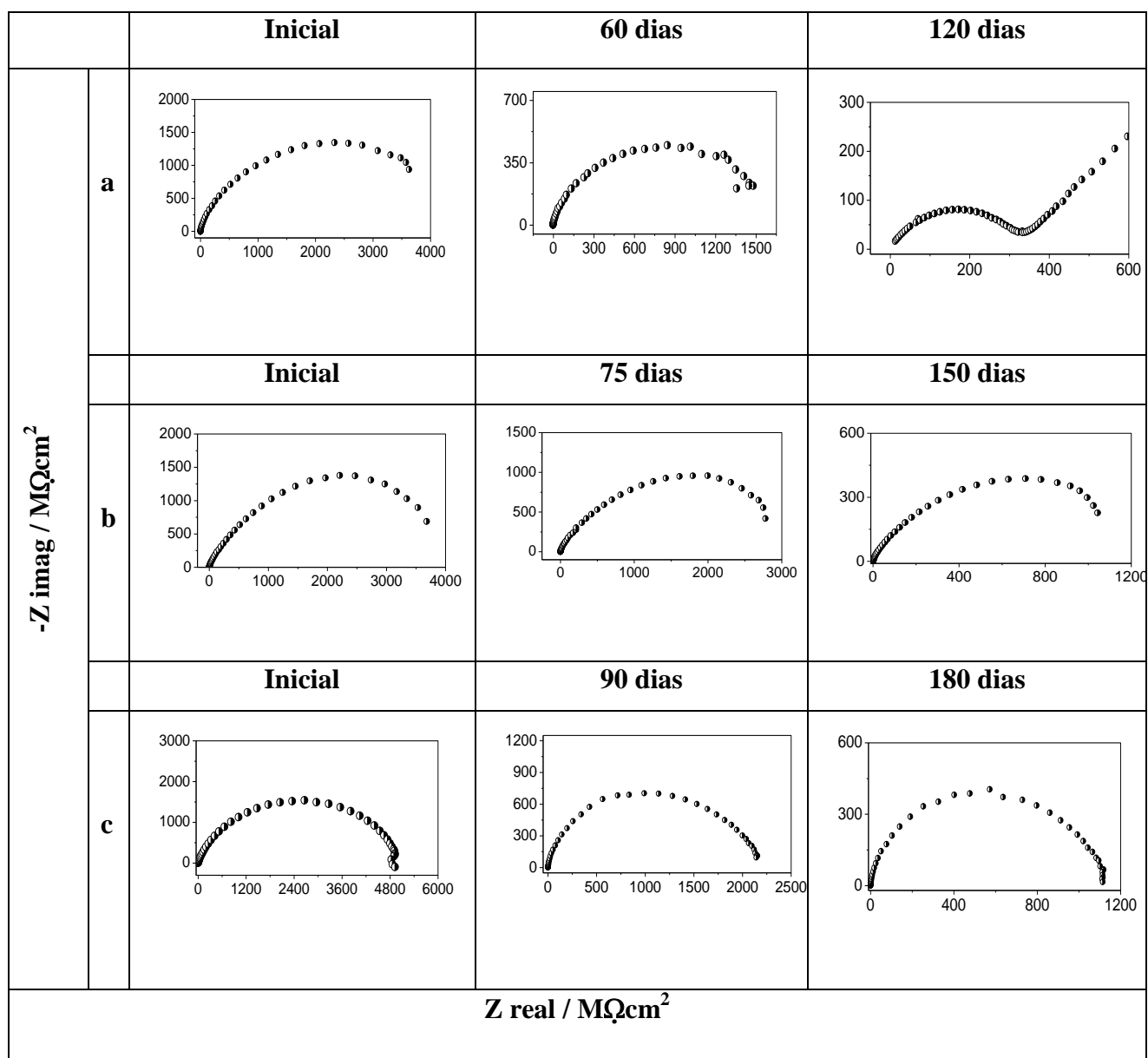


Figura 35– Diagramas de impedância correspondentes às amostras de tinta. Sendo (a) primer sem pigmento anticorrosivo, (b) primer com Fe_2O_3 e (c) primer com fosfato de zinco.

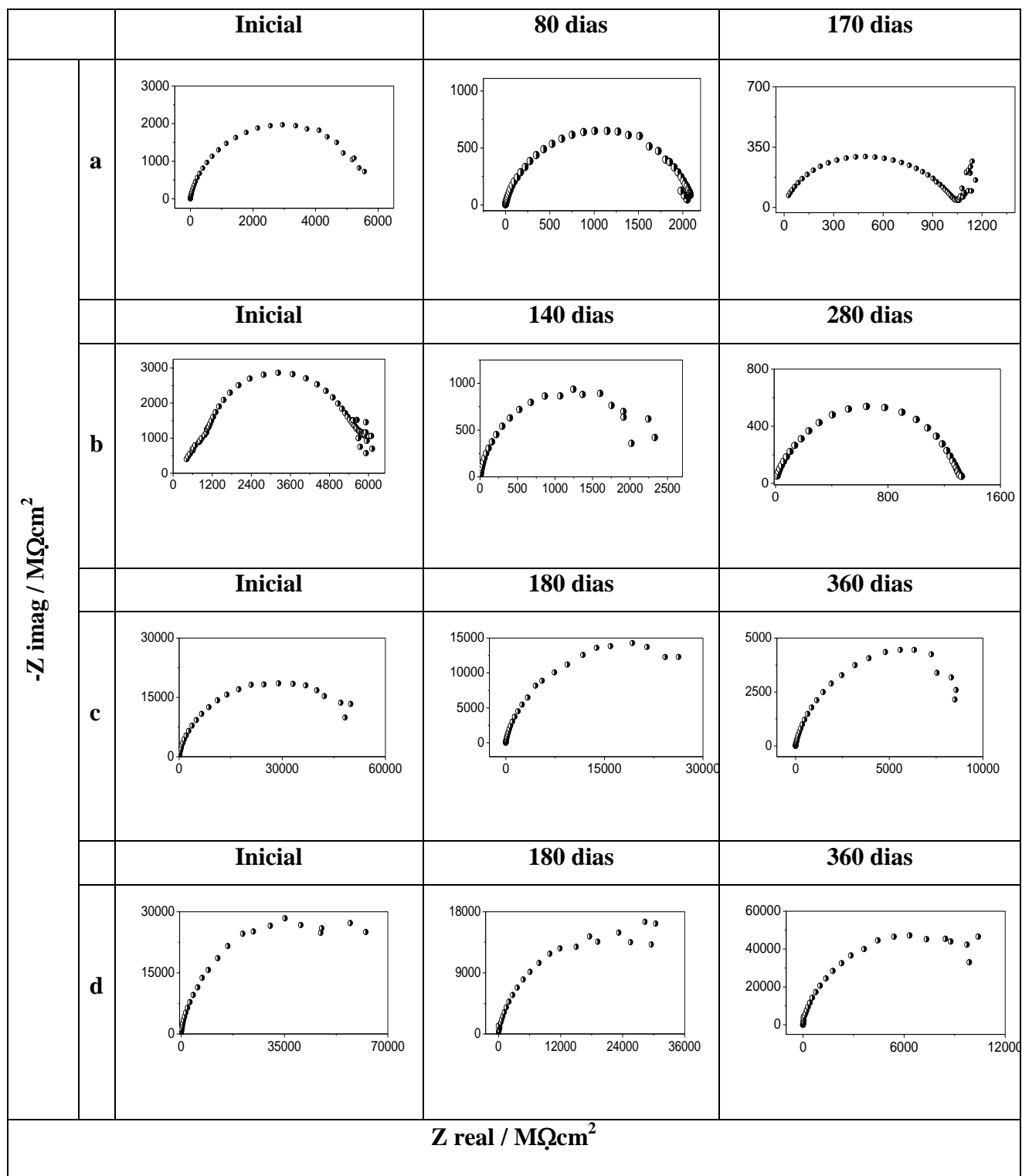


Figura 36 – Diagramas de impedância correspondentes às amostras de tinta. Sendo (a) primer com molibdato de zinco, (b) primer com molibdato de zinco e cálcio, (c) primer com fosfomolibdato de zinco e (d) primer com fosfomolibdato de zinco-cálcio.

Os valores de impedância encontrados neste trabalho se aproximam dos valores encontrados nos trabalhos de Gowri e Balakrishnan [16] que avaliaram o efeito da relação do PVC/CPVC em sistemas epóxis organossolúveis contendo fosfato de zinco e obtiveram valores de impedância entre 10^7 - $10^9 \Omega\text{cm}^2$. Os autores observaram que a melhor relação de PVC/CPVC era de 0,55 com 30% de pigmento inibidor. Nos trabalhos de Guenbour e colaboradores [17] com primer epóxi organossolúvel com ZP também foi verificada a ocorrência de um semicírculo com valores de resistência a polarização maior que $3 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$. Maia [18], em estudos envolvendo tintas epóxi pigmentadas com diferentes fosfatos, constatou a ocorrência de um arco capacitivo com patamares em torno de $10^9 \Omega\text{cm}^2$. Todos os autores citados acima afirmaram que este comportamento pode estar associado à formação de uma camada protetora de fosfato na interface substrato/tinta.

Valores de impedância deste trabalho foram similares aos sistemas hidrossolúveis e organossolúveis contendo fosfomolibdatos encontrados por del Amo e outros pesquisadores, respectivamente [19,12]. Estes autores encontraram valores de resistência superiores a $10^8 \Omega\text{cm}^2$ no início dos testes e atribuíram este comportamento ao alto efeito de barreira das camadas, verificando ainda que, com o tempo de imersão, o controle capacitivo das amostras pintadas com estes primers era substituído pelo controle misto de proteção, capacitivo em altas frequências e resistivo em baixas frequências. Estes autores, ainda, relacionaram tal comportamento com a incorporação de água na cadeia polimérica e conseqüente aumento de condutividade. Comparativamente, os valores de Z obtidos para os primers deste trabalho revelaram um importante efeito de barreira conferido por estas camadas, pois os valores de impedância para painéis com películas intactas foram todos maiores que $10^7 \Omega\text{cm}^2$. Entretanto, ressalta-se que já no início do processo todas as camadas de primers estudados apresentaram um semicírculo claramente definido, significando que logo é estabelecida a atuação de proteção pelos pigmentos anticorrosivos incorporados na tinta, pois, provavelmente, fenômenos de permeação do eletrólito são estabelecidos.

Assim, com os resultados preliminares de impedância obtidos para os primers formulados, conclui-se que todas as tintas possuem controle misto de barreira e de inibição. As diferenças nos valores de grandeza das impedâncias podem estar associadas aos poderes de inibição de cada inibidor.

III Teste de Imersão

A partir dos diagramas de impedância foram obtidos os valores de resistência pela extrapolação do arco capacitivo até o eixo real. Os gráficos de resistência de tinta (R_t) e de capacitância (C_p) derivados dos diagramas de impedância dos primers desenvolvidos com o tempo de imersão estão apresentados nas Figuras 37-38 e Figuras 39-40, respectivamente. O avanço do processo de deteriorização pelo eletrólito mostrou apenas uma diminuição do arco capacitivo para todas amostras com o tempo de imersão.

A resistência do primer contendo apenas fosfato de zinco foi sempre decrescente com o tempo de imersão. A proteção oferecida pelo fosfato de zinco está baseada na presença de filmes de oxihidróxido de ferro sobre a superfície do aço e ainda na polarização de áreas catódicas com a precipitação de sais básicos insolúveis [20-22]. Os resultados observados para os primers de fosfato podem estar associados aos resultados do poder de inibição deste pigmento em meio aquoso, onde foram detectados produtos de corrosão contendo fosfato. Para o primer de molibdato de zinco, foi observado um decréscimo na R_t após o 2º dia de imersão e depois um aumento até o 15º dia. Para o primer com molibdato de zinco e cálcio foi verificada uma constante diminuição da R_t até o 100º dia de imersão, onde atinge patamares constantes. Baseando-se nos resultados de raios-X com os referidos inibidores, os resultados com os primers contendo apenas molibdatos podem estar relacionados à formação de uma camada de passivação supostamente constituída pelos elementos molibdênio, zinco, ferro e cálcio.

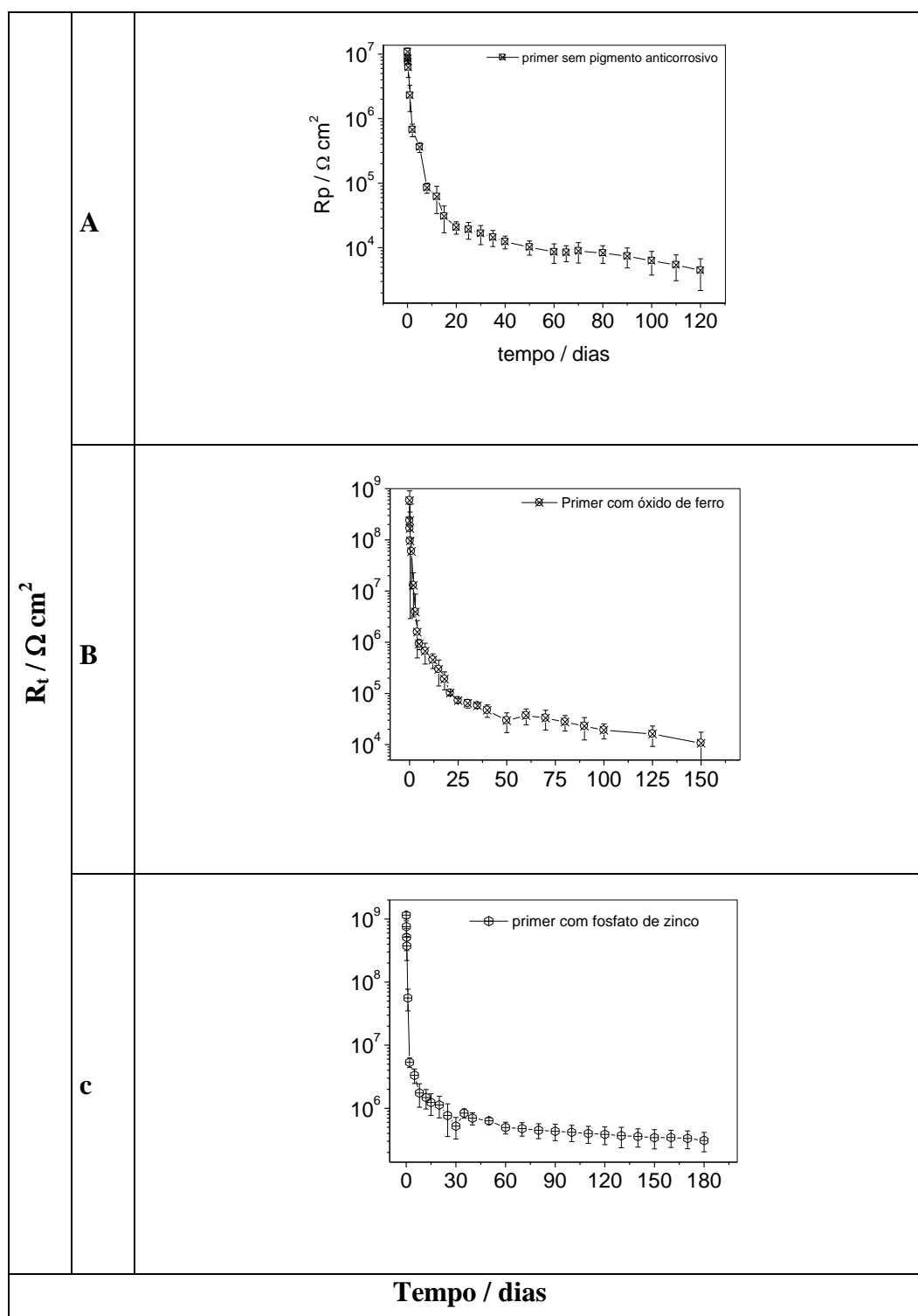


Figura 37 – Gráficos de resistência de tinta obtidos a partir dos diagramas de Nyquist dos primers hidrossolúveis em meio de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo (a) primer sem pigmento anticorrosivo, (b) primer com Fe_2O_3 e (c) primer com fosfato de zinco.

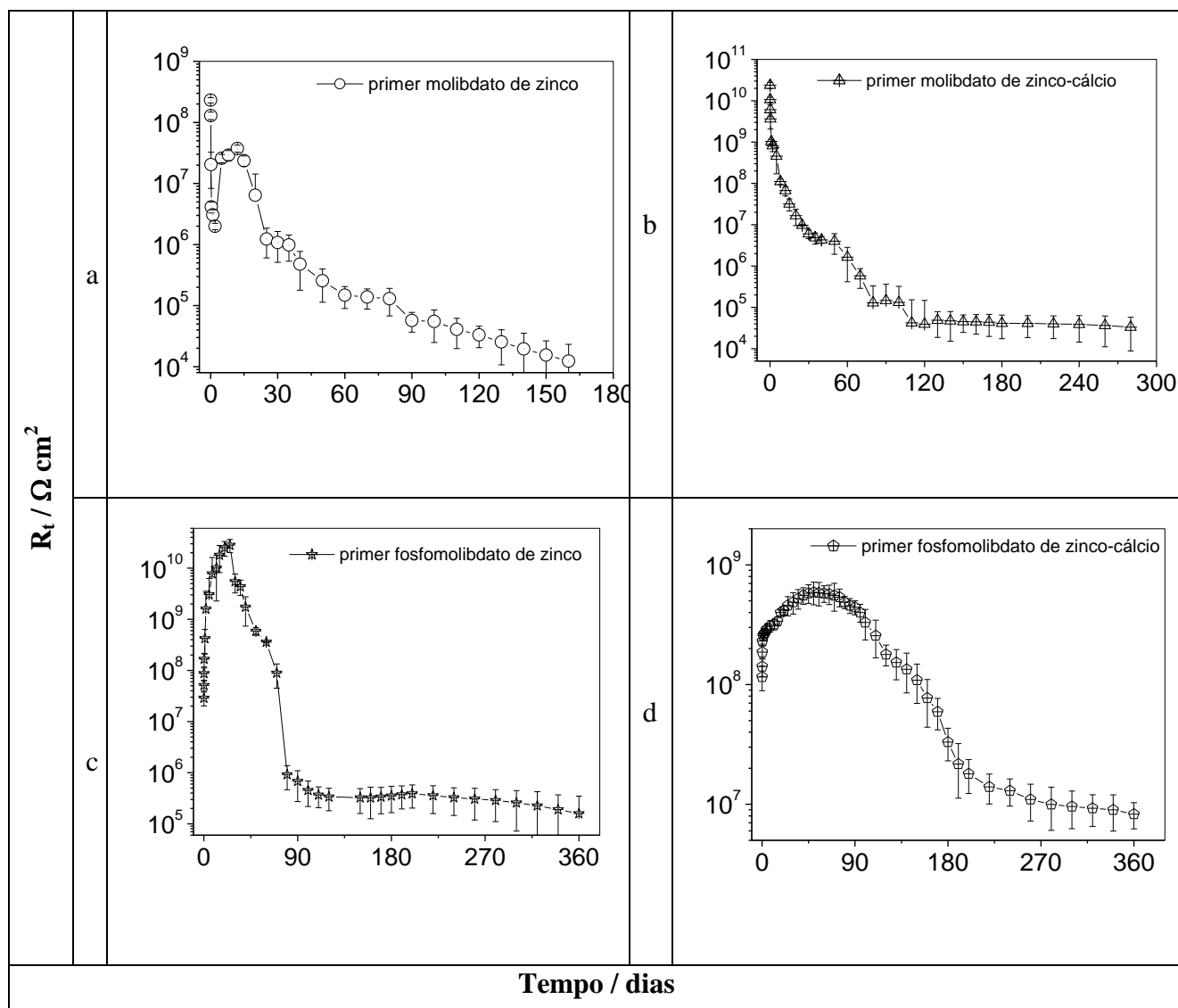


Figura 38 – Gráficos de resistência de tinta obtidos a partir dos diagramas de Nyquist dos primers hidrossolúveis em meio de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo (a) primer com molibdato de zinco, (b) primer com molibdato de zinco e cálcio, (c) primer com fosfomolibdato de zinco e (d) primer com fosfomolibdato de zinco e cálcio.

Os primers contendo fosfomolibdato tanto de zinco como de zinco e cálcio tiveram comportamentos semelhantes entre si e diferente dos demais, com aumento nos valores de R_t até 25° e 50° dia de imersão, respectivamente, e posterior diminuição até patamares constantes. Diferentemente dos primers contendo apenas molibdato ou fosfato, os resultados dos primers constituídos de fosfomolibdatos sugerem efeito sinérgico entre as espécies

presentes com formação de compostos pouco solúveis sobre o substrato metálico, estando também em concordância com os resultados preliminares com os inibidores.

Em um outro estudo de del Amo e colaboradores [23] utilizando tintas com diferentes tipos de resinas organossolúveis e fosfomolibdato como pigmento anticorrosivo, ficou comprovado que compostos de molibdatos promovem um aumento na resistência de polarização do aço, mesmo em presença de cloretos, pois estes diminuem a densidade de corrente crítica para a passivação e aumentam a estabilidade do filme formado. A ação inibidora destes pigmentos pode estar associada à precipitação de filmes de molibdatos de zinco, molibdatos de cálcio, fosfato de zinco ou fosfato de ferro de baixa solubilidade sobre a superfície metálica que, por sua vez, selam os poros existentes nos filmes poliméricos, como foi encontrado em algumas amostras nos resultados com os inibidores em meio aquoso. Este tipo de associação com os inibidores isolados é também encontrada nos trabalhos de del Amo e colaboradores.

Em relação à capacitância foi observado que para os primers PSP, PFe e PZP ocorreu um aumento gradativo dos valores de capacitância com o tempo de imersão. Para os primers contendo molibdatos de zinco foi verificado um aumento gradativo e para o molibdato de zinco e cálcio um aumento da capacitância até aproximadamente o 120º dia de imersão atingindo patamares constantes, que podem estar relacionados com a saturação de água no filme, segundo del Amo [23]. Entretanto, para os primers contendo os fosfomolibdatos, um comportamento diferente dos demais primers estudados foi observado, pois estes exibiram valores decrescentes de capacitância até atingir um mínimo e foram crescentes até um período máximo, 160 dias de imersão para o primer contendo MZAP e 120 dias para o primer ZMP. A partir destes pontos houve um acréscimo até patamares constantes de capacitância como mostrado nas Figuras 39 e 40.

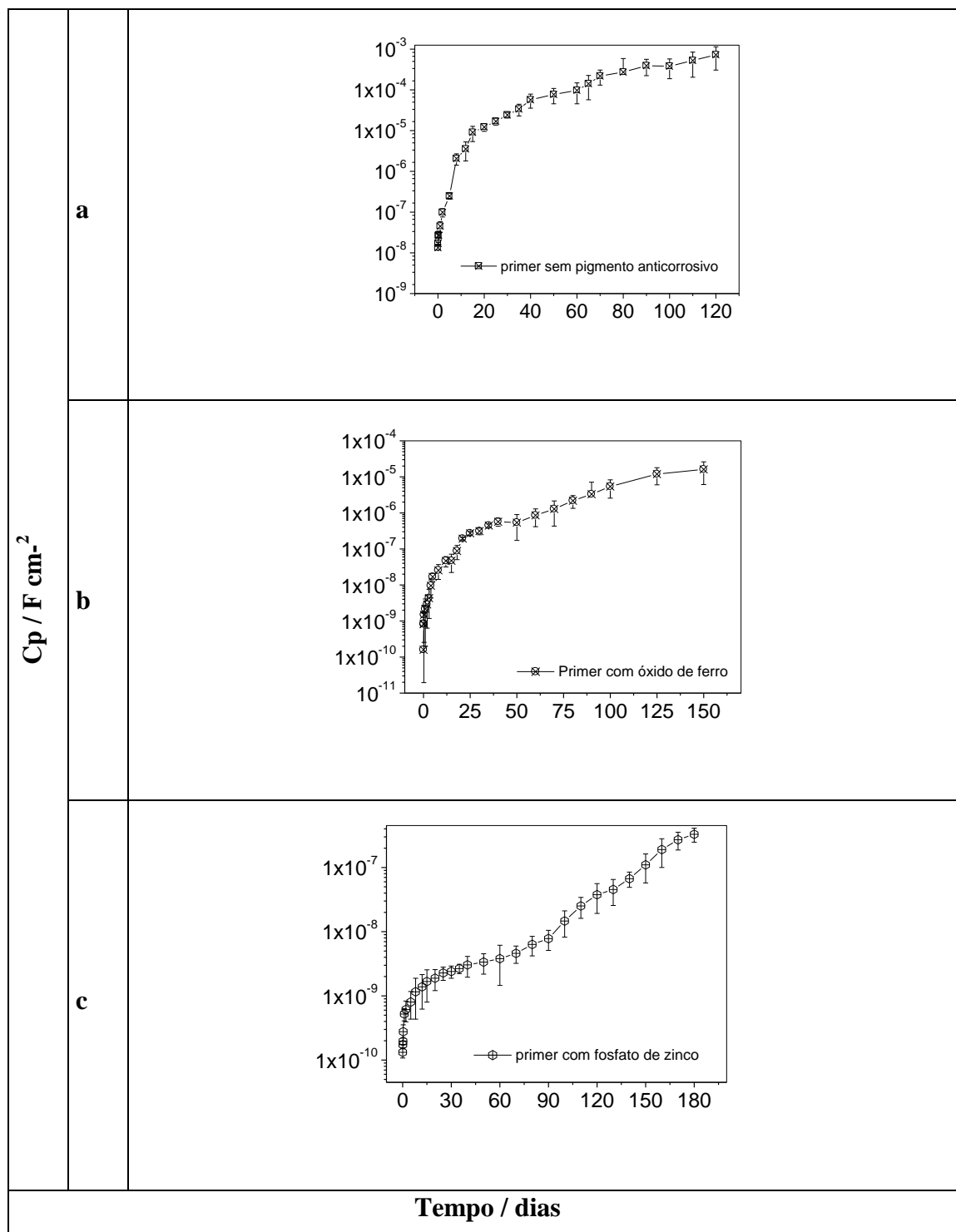


Figura 39 – Gráficos de capacitância obtidos a partir dos diagramas de Nyquist dos primers hidrossolúveis em meio de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo (a) primer sem pigmento anticorrosivo, (b) primer com Fe_2O_3 e (c) primer com fosfato de zinco.

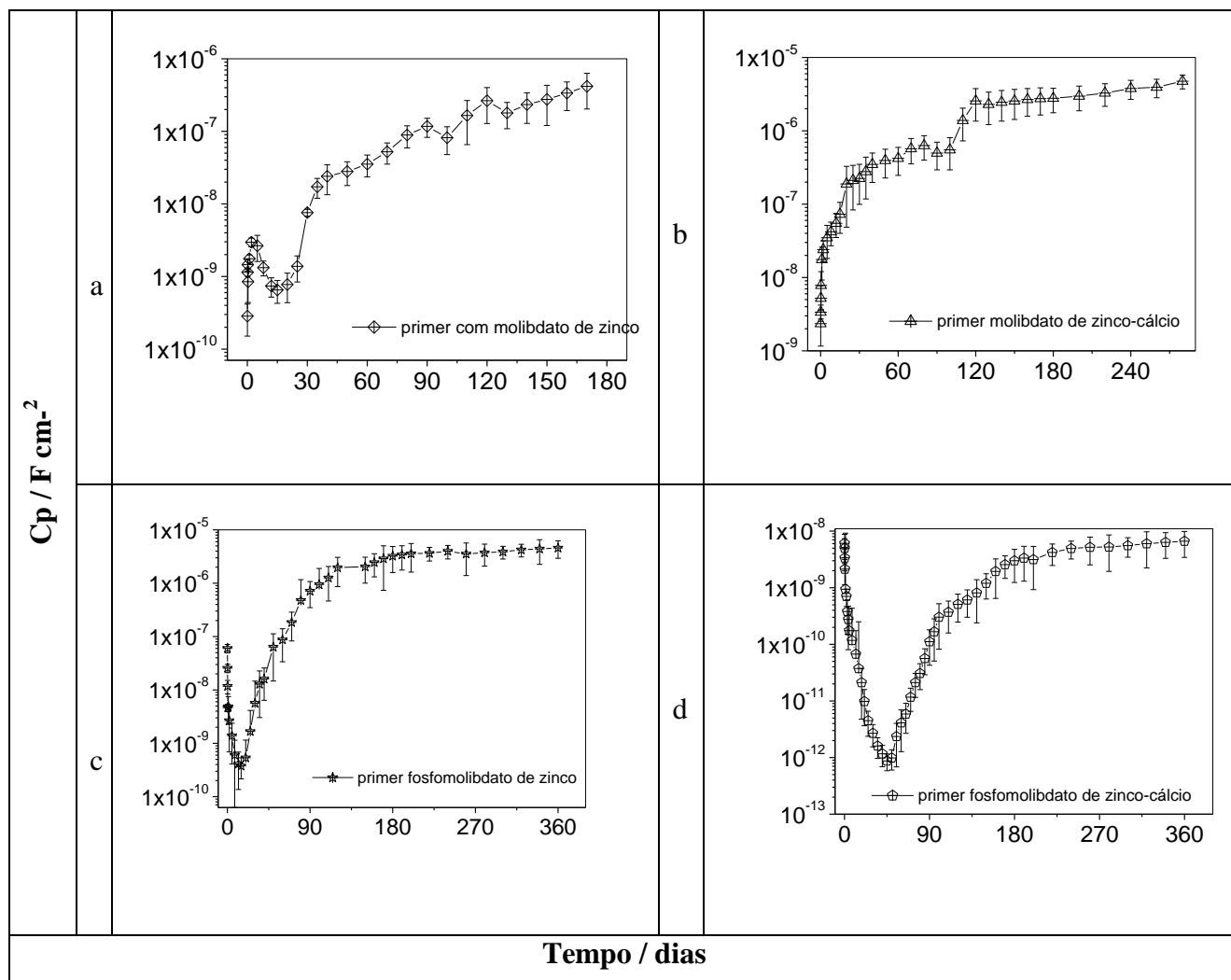


Figura 40 – Gráficos de capacitância obtidos a partir dos diagramas de Nyquist dos primers hidrossolúveis em meio de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo (a) primer com molibdato de zinco, (b) primer com molibdato de zinco e cálcio, (c) primer com fosfomolibdato de zinco e (d) primer com fosfomolibdato de zinco e cálcio.

Fedrizzi e colaboradores [24] associaram a proteção metálica com camadas orgânicas à ocorrência de múltiplas fases heterogêneas, no qual o processo corrosivo pode estar determinado pelas mudanças ocorridas em cada fase. Água, íons e oxigênio podem penetrar através dos defeitos ou dos canais naturais da matriz polimérica e alcançar o substrato ferroso. Os valores de capacitância das camadas de revestimento orgânico, quando imersas em soluções aquosas, aumentam de modo moderado e cessam quando estes revestimentos ficam saturados [23-24]. A quantidade de água absorvida depende estritamente da natureza química e da microestrutura dos filmes. Se a imersão em soluções aquosas for prolongada, a capacitância destes filmes pode permanecer constante ou aumentar por absorção de mais água.

A Tabela 21 apresenta os resultados de tempo de surgimento da corrosão vermelha nas amostras submetidas ao ensaio de imersão. O primer sem pigmento anticorrosivo teve o menor tempo médio de resistência cerca de 120 dias, quando então foi possível observar a ocorrência de corrosão generalizada por toda a superfície exposta e empolamentos, bem como a ocorrência de valores do E_{ca} superiores a -500 mV. Este curto período de resistência apresentado pelas amostras pintadas pode estar associado ao mecanismo apenas de barreira que este primer confere ao substrato ferroso.

Tabela 21 - Resultados do tempo de surgimento da corrosão vermelha apresentado pelas amostras pintadas com primers formulados imersos em cloreto.

Amostras	T_{max} de resistência / dias
PSP	120
Pfe	150
PZP	180
PZM	170
PZCM *	280
PZMP *	360
PMZAP *	360

As amostras contendo apenas óxido de ferro foram superiores à resina sem pigmento. Entretanto foram observadas também corrosão generalizada e empolamento. Entre as amostras pintadas com primers contendo fosfato de zinco e molibdato de zinco houve uma pequena diferença e nas peças foi verificado apenas empolamento. Os ensaios envolvendo as amostras com PZCM, PMZAP e PZMP ainda não foram finalizados e até o presente momento não foi observada corrosão e empolamentos. Assim, com este ensaio foi possível verificar que a resina hidrossolúvel confere ao substrato uma baixa resistência à corrosão quando comparada às amostras contendo pigmentos anticorrosivos. Contudo, apresenta um tempo menor quando comparada às resinas organossolúveis que resistiram cerca de 300 dias neste tipo de ensaio, como verificado por Spengler e colaboradores [25].

Assim, o fato das tintas neste estudo apresentarem formulações com componentes idênticos, possuírem os mesmos percentuais de pigmentos anticorrosivos e, ainda, a camada aplicada sobre o substrato possuir espessuras similares, ter sido usada à mesma tecnologia de

aplicação da tinta e utilizado o mesmo procedimento de cura para resina, descartam a possibilidade de diferenças no desempenho destas camadas relacionadas a estes fatores e reforçam a idéia de que os diferentes comportamentos observados podem ser relacionados com os fenômenos de formação de compostos insolúveis na interface metal/revestimento. No caso deste trabalho, os primers que apresentaram aumento de resistência e diminuição significativa de capacitância durante os primeiros meses de ensaio, refletiram o melhor desempenho das camadas em relação ao cromato, pois este inibidor não aumenta a resistência e diminui a capacitância de modo significativo, apenas mantém a propriedade de barreira por tempo mais prolongado. Estes fatos relacionados aos pigmentos deste trabalho levam a duas possibilidades: formação de produtos de menor solubilidade ou maior interação pigmento-resina durante o processo de permeação.

IV Ensaio de Exposição Atmosférica

O ensaio de exposição atmosférica fornece informações acerca da resistência dos filmes de tinta em condições variáveis de clima, temperatura e concentração de sais dissolvidos no ar. Como se trata de um ensaio de menor capacidade destrutiva é possível monitorar melhor o comportamento dos primers.

As Figuras 41b e 42b mostram o aspecto visual dos painéis pintados no ensaio de exposição atmosférica após diferentes períodos de exposição. Ao retirar as peças após 3 meses de exposição, foi possível observar visualmente que a resina epóxi sofreu ataque dos raios ultravioletas, uma vez que a coloração conferida a cada uma das tintas havia sido modificada. Foi constatado, também, que os painéis pintados com tinta PSP, PFe e PZM apresentaram pontos de corrosão vermelha após 6 meses de exposição. A ocorrência de empolamentos nas adjacências da incisão foi constatada após 12 meses de exposição nas amostras pintadas com PSP, PFe e PZM, sendo considerado este o tempo final de exposição para as referidas amostras.

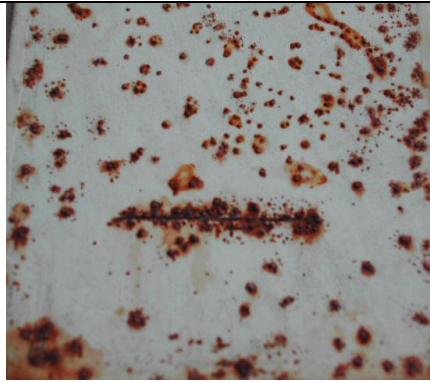
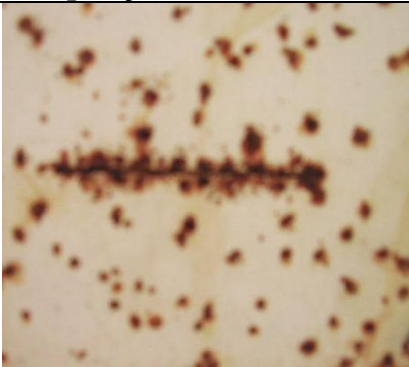




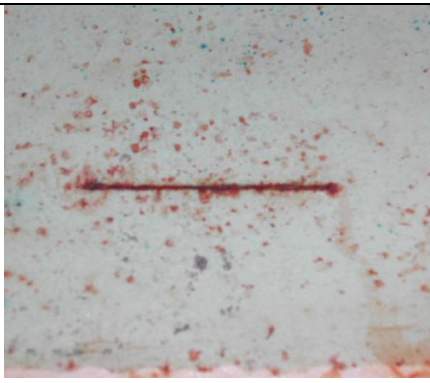

Amostra	Névoa Salina (a)	Exposição atmosférica (b)
PSP	 400 H	 3 meses
PFe	 624 H	 12 meses
PZP	 1410 H	 15 meses
PZM	 1056 H	 12 meses

Figura 41 - *Aspecto visual dos painéis pintados expostos ao ensaio de névoa salina (a) e exposição atmosférica (b) após diferentes períodos de exposição para os painéis pintados com PSP, PFe, PZP e PZM.*

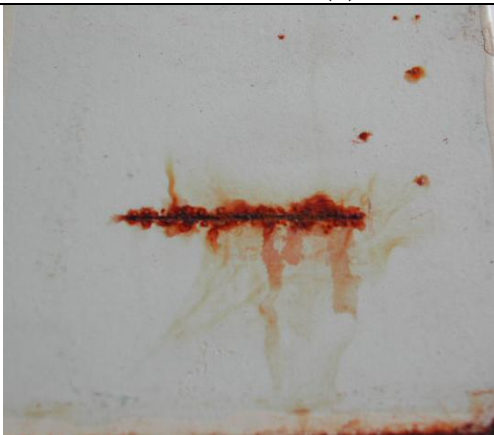




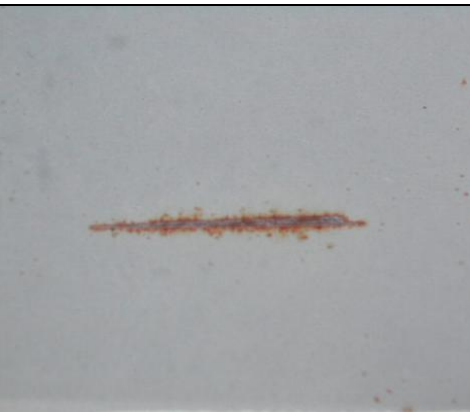
Amostras	Névoa salina (a)	Exposição atmosférica (b)
PZCM	 1770 H	 15 meses
PZMP	 2000 H	 15 meses
PMZAP	 2000 H	 15 meses

Figura 42 - Aspecto visual dos painéis pintados expostos ao ensaio de névoa salina (a) e exposição atmosférica (b) após diferentes períodos de exposição para os painéis pintados com PZCM, PZMP e PMZAP.

As demais amostras pintadas com PZP, PZCM, PZMP e PMZAP após 15 meses de ensaio apresentam corrosão vermelha somente na região do corte e sem a formação de empolamentos. Desta forma, estes painéis ainda se encontram em teste na estação de corrosão, embora seus valores de impedância tenham sido sensivelmente reduzidos.

Os resultados de resistência e capacitância para as amostras pintadas expostas ao ensaio de exposição atmosférica estão na Figura 43, onde é possível verificar que todas tiveram uma diminuição em seus valores de resistência com o tempo de exposição, ressaltando que o primer sem pigmento anticorrosivo foi o mais susceptível ao ataque atmosférico e os PZP, PZCM, PZMP e PMZAP demonstram ser os mais resistentes.

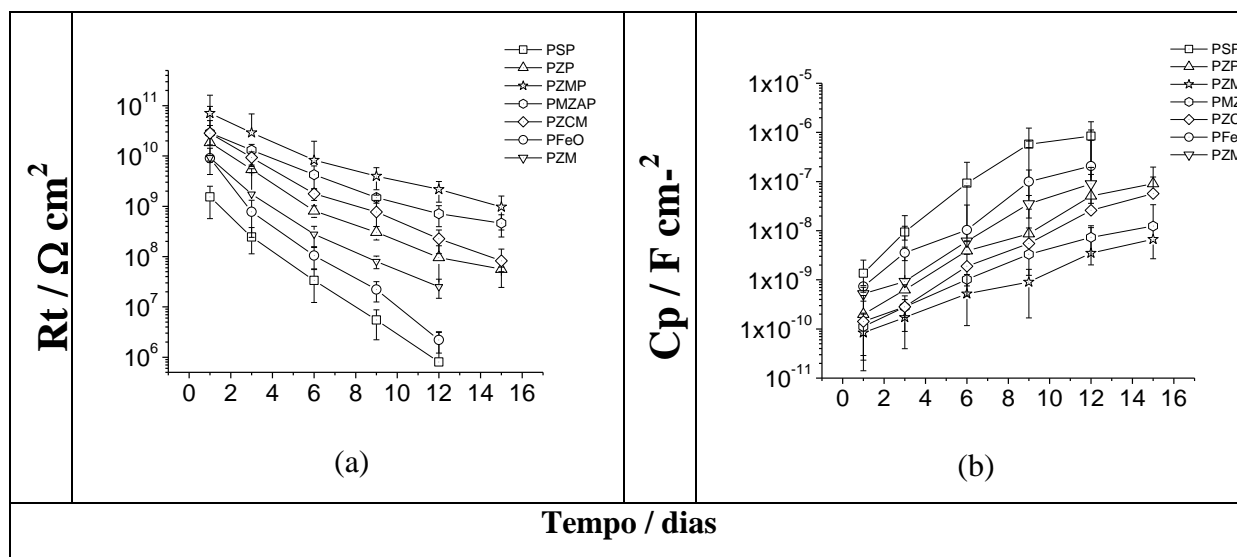


Figura 43 – Gráficos de resistência de tinta (a) e capacitância (b) obtidos a partir dos diagramas de impedância das amostras submetidas ao ensaio de exposição atmosférica.

Segundo Spengler e colaboradores [25] que avaliaram o desempenho de diversas tintas em ensaios de exposição atmosférica, as tintas de base aquosa tiveram uma diminuição da impedância ao longo do ensaio de exposição em atmosfera marítima (18 meses) e ainda formação de um segundo arco em baixas frequências. Detectaram ainda, corrosão sob o filme de tinta, sugerindo que estas tintas apresentam baixas propriedades de barreira. Estes autores atribuíram este comportamento à ocorrência de processos complementares na formação do filme, favorecido pela exposição externa, que aumenta a coalescência entre as partículas da tinta.

Entretanto, muito embora a resina epóxi hidrossolúvel com as demais cargas não tenha apresentado bom desempenho no ensaio de exposição atmosférica, as tintas formuladas com esta resina contendo pigmentos anticorrosivos como fosfato de zinco, molibdato de zinco e

cálcio e os fosfomolibdatos mostraram resultados satisfatórios em relação ao seu desempenho nesta atmosfera. Os resultados obtidos com os primers ZM e ZCM estão de acordo com o trabalho de Helmult e Benson [26]. Estes autores desenvolveram primer de óleo de linhaça contendo CaMoO_4 e ZnMoO_4 e verificaram melhor desempenho em exposição atmosférica para o primer com CaMoO_4 .

V Ensaio de Névoa salina

A Figura 44 mostra os resultados de resistência para as amostras pintadas após 2000 horas de exposição. Conforme é possível verificar, a cinética de degradação é evidente, pois os valores de resistência de tinta diminuíram sensivelmente, com o conseqüente aumento da capacitância, após as primeiras 360 horas de exposição, confirmando o alto poder de agressividade deste teste sobre os revestimentos (Figura 41a e 42a). Após este período as amostras ainda não apresentavam pontos de corrosão na superfície nem empolamentos, somente corrosão vermelha ao longo da incisão. O tempo de resistência à névoa salina foi diferenciado para as amostras de tintas formuladas, sendo que: os painéis pintados somente com a resina sem pigmento anticorrosivo resistiram somente 400 horas de exposição, os painéis pintados com tintas hidrossolúveis de óxido de ferro e fosfato de zinco resistiram 624 h e 1410 h, respectivamente. As amostras pintadas com primers de ZM e ZCM permaneceram por 1056 h e 1770 horas, respectivamente. Já os primer contendo fosfomolibdato resistiram até o final do ensaio (2000 h). Este tempo foi considerado pela observação do avanço do empolamento na região da incisão, nível de corrosão vermelha em toda a superfície e valores de resistência.

A Tabela 22 apresenta os graus de empolamento e aderência dos painéis após o ensaio de névoa salina, onde é possível verificar que os painéis pintados com PSP e PFe foram às amostras que apresentaram os maiores índices de empolamento (ASTM D 714-56) e também demonstraram as maiores perdas de área destacada no ensaio de aderência, 35% e 15%, respectivamente.

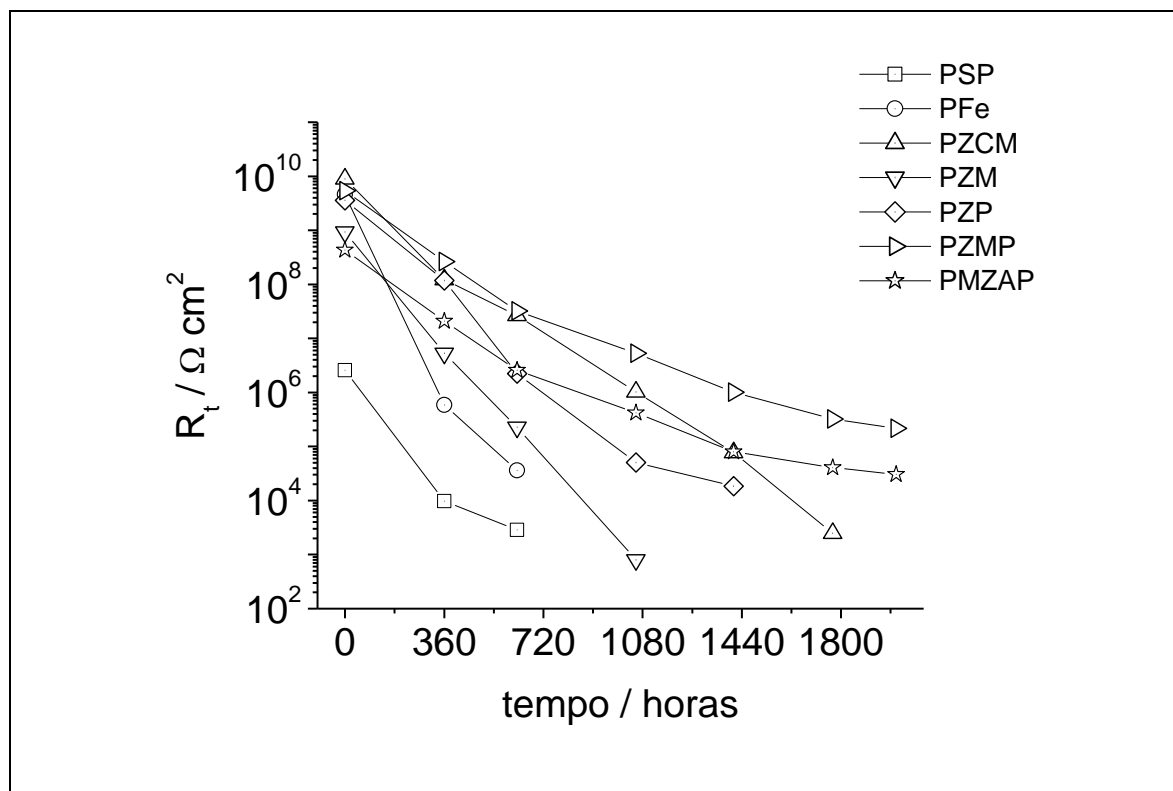


Figura 44 – Gráfico de resistência de tinta obtido a partir dos diagramas de impedância das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina

Tabela 22- Graus de empolamento e aderência dos painéis após o ensaio de névoa salina

Amostras	Grau de empolamento ASTM D 714-56	Grau de aderência	Tempo horas
PSP	4 MD	G ₃	400
PFe	4 MD	G ₂	624
PZM	6 MD	G ₁	1056
PZP	6 M	G ₁	1410
PZCM	4 F	G ₁	1770
PZMP	6 F	G ₀	2000
PMZAP	6 F	G ₀	2000

(*) Quanto maior a numeração de G menor o grau de empolamento

Estes resultados são similares aos encontrados por Del amo e colaboradores, em primer epóxi hidrossolúvel contendo ZMP, que demonstrou bom desempenho até 4200 horas de exposição à névoa salina [19]. Similarmente, em outro estudo de Del Amo e colaboradores,

para diversas tintas organossolúveis contendo ZMP (15% e 30%), encontraram resultados satisfatórios dessas camadas após 650 h e 1300 h, sem a formação de empolamento após estes períodos [23]. Estudos feitos, ainda, com poliéster utilizando pigmentos de molibdato de zinco e molibdato de zinco e cálcio apresentaram desempenho comparável a estas tintas contendo cromato de estrôncio, conseguindo resistir sem a formação de empolamento por 1000 h de exposição à névoa salina [24].

Todos os trabalhos citados acima relacionam o bom desempenho destas tintas contendo molibdatos e fosfomolibdatos ao elevado efeito de barreira associada à ação inibidora e passivante destes pigmentos e ainda ao efeito sinérgico existente entre os fosfatos e molibdatos.

VI Aderência

A avaliação do desempenho relativo entre as tintas foi complementada quanto ao grau de perda de aderência da tinta ao substrato metálico. Essa avaliação é apresentada a seguir com fotografias das amostras no estado inicial e após o teste de névoa salina apresentada na Figura 45.

Antes da apresentação dos resultados, vale a pena ressaltar que o destacamento ou deslocamento da tinta do substrato pode ocorrer devido às falhas de natureza adesiva ou coesiva. A falha adesiva ocorre quando o revestimento desprende diretamente do substrato ou entre as demãos de tintas do esquema de pintura. Quando o rompimento ocorrer internamente numa das camadas de tinta a falha é coesiva. Se após o ensaio for observada falha coesiva, dependendo do valor obtido, não é um indicativo de que o sistema possui baixa aderência e sim que as forças adesivas são maiores que as coesivas. Portanto, nestes casos não há problemas significativos, entretanto, o mesmo raciocínio não pode ser aplicado às falhas adesivas que são formas de destacamento mais críticas para a durabilidade da pintura a médio e longo prazo. A falha de natureza adesiva significativa é aquela em que o descascamento da pintura ocorre de forma espontânea nas condições reais de serviço ou quando se obtém, inicialmente, valores muito baixos. Estas condições podem ser prejudiciais ao desempenho anticorrosivo dos esquemas de pintura.

Na Figura 45 estão as fotografias representativas do aspecto visual de algumas amostras, após o ensaio de aderência, antes e após serem expostas ao ensaio de névoa salina. Comparando as amostras nas duas condições, foi observado que as amostras conforme

preparadas não apresentaram destacamento de área pintada maior que 5%, sendo estas amostras consideradas de boa aderência. Todavia, após o ensaio acelerado de névoa salina é possível verificar que as amostras pintadas com PSP tiveram perda de 35 % de aderência da tinta, as amostras pintadas com PFe cerca de 15% e as demais amostras com perda inferior a 5% de aderência (conforme tabela 21 e figura 46).

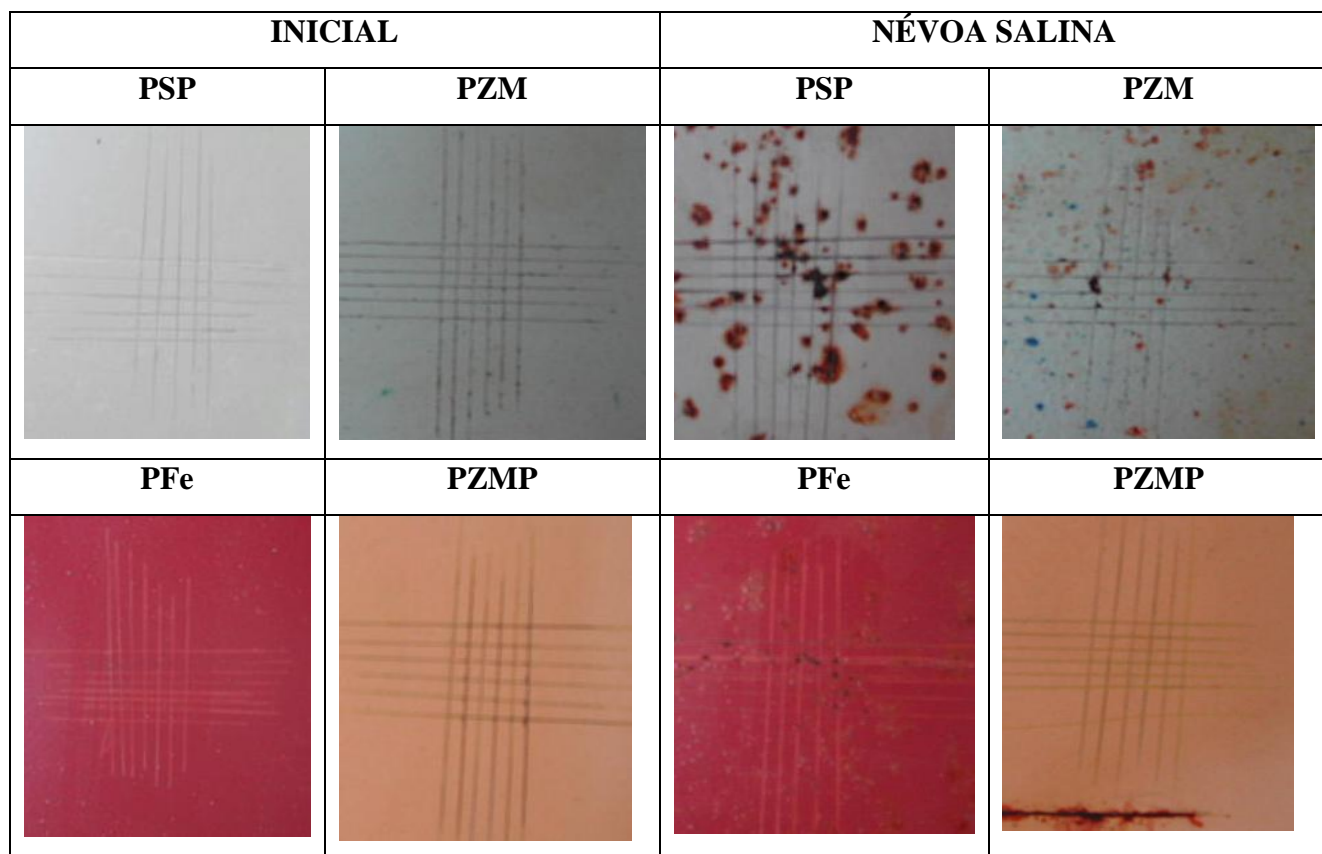


Figura 45 - Fotografias representativas do aspecto visual de algumas amostras após o ensaio de aderência antes de serem expostas e após ensaio de névoa salina.

7.1.5 ANÁLISE TÉRMICA

I Estabilidade térmica

As Figuras 46 e 47 apresentam as curvas TG/DTG dos diversos primers desenvolvidos com resina epóxi hidrossolúvel em atmosfera oxidativa. Como pode ser visto na Figura 46a, a resina epóxi é termicamente estável até cerca de 138 °C, pois a partir deste ponto ocorrem subsequentes perdas de massa do material epóxi, uma vez que inúmeras reações envolvendo a degradação do polímero e em presença de oxigênio do ar sintético passam a ocorrer. A quebra das ligações a partir de 250 °C e a perda de massa após 400 °C são atribuídas à oxidação dos resíduos de carbonos do polímero decomposto. Na Tabela 23 estão apresentados os valores das temperaturas de cada evento térmico, bem como o percentual em resíduo na temperatura de decomposição final dos respectivos primers estudados e resina epóxi, obtidos a partir da análise térmica. Verificou-se que a degradação térmica da resina curada, primer contendo óxido de ferro e fosfato de zinco ocorre em quatro eventos térmicos, dos primers contendo molibdatos e fosfomolibdatos ocorre em três etapas.

Segundo Parra e colaboradores [28], ao decompor termicamente uma resina epóxi organossolúvel, pode-se observar alguns produtos voláteis típicos deste processo, como tolueno e 2-etil-6-metil-o-cresol típicos do bisfenol A e ainda acetaldeído, acetona, butanal, butanona e benzeno. Assim, provavelmente, o material epoxídico utilizado esteja liberando estes componentes durante o processo degradativo.

Na formulação do primer sem pigmento anticorrosivo foi possível observar um processo de degradação térmica em três etapas (Fig. 46b), com a omissão do evento térmico em torno de 425 °C, provavelmente, devido à junção dos eventos II e III relacionados à resina ou decorrência de interações entre a resina e as cargas do primer. Foi verificado ainda que o primeiro evento térmico ocorreu na mesma faixa de temperatura que a resina curada, indicando que os componentes utilizados nesta formulação não promovem um aumento da estabilidade térmica da resina epóxi curada (Fig. 46b). Já o primer contendo óxido de ferro teve uma redução na temperatura do primeiro evento significando provavelmente que este pigmento de Fe₂O₃ (vermelho) promove uma diminuição da estabilidade térmica deste epóxi. Adicionado a esta informação, foi verificado que o pico relativo à degradação térmica apenas do Fe₂O₃ (T = 620 °C) não foi observado no processo de degradação do primer. O evento III, que é o mais significativo neste primer, ocorre com o máximo de perda de massa (439°C)

bem diferente daquele observado para a resina (485°C). Este deslocamento de 46°C prova que a interação pigmento-resina desequilibra a estabilidade da resina.

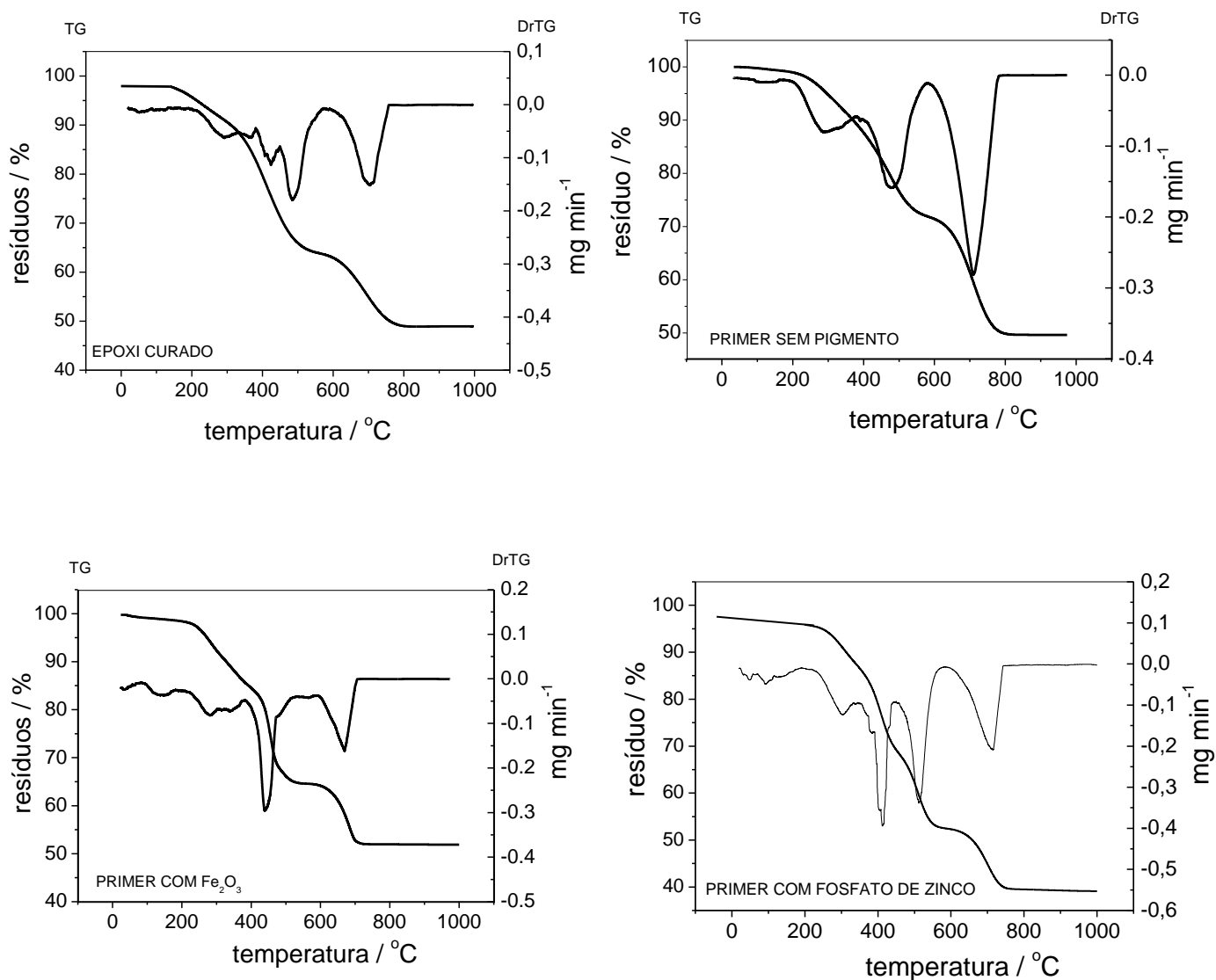


Figura 46 – Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de ar, a 10 °C min⁻¹ das referidas amostras em estudo: (a) resina epóxi curada, (b) primer sem pigmento anticorrosivo, (c) primer contendo óxido de ferro e (d) primer contendo fosfato de zinco.

Tabela 23 - Valores de temperatura inicial (T_0), temperatura máxima no pico (T_{max}) e temperatura final (T_f) de cada evento térmico e teor de resíduos obtidos a partir da análise térmica em atmosfera de ar a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, para a resina epoxi hidrossolúvel e cada primer formulado.

Amostras / Eventos	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	% resíduo a T_{df}
EPOXI CURADA				
1º. EVENTO	218	288	328	
2º. EVENTO	382	426	450	
3º. EVENTO	450	485	571	
4º. EVENTO	598	706	762	48.9
PSP				
1º. EVENTO	185	287	376	
2º. EVENTO	402	475	582	
3º. EVENTO	582	711	781	49.5
PFe				
1º. EVENTO	81	137	183	
2º. EVENTO	204	280	317	
3º. EVENTO	378	439	518	
4º. EVENTO	596	668	711	51.9
PZP				
1º. EVENTO	209	301	336	
2º. EVENTO	348	410	434	
3º. EVENTO	454	510	571	
4º. EVENTO	601	711	743	40.2
PZM				
1º. EVENTO	231	336	390	
2º. EVENTO	428	473	539	
3º. EVENTO	603	722	786	37.6
PZCM				
1º. EVENTO	217	373	424	
2º. EVENTO	445	500	433	
3º. EVENTO	5800	716	765	39.9
PZMP				
1º. EVENTO	235	337	375	
2º. EVENTO	450	506	546	
3º. EVENTO	625	745	793	34.4
PMZAP				
1º. EVENTO	201	381	424	
2º. EVENTO	435	508	571	
3º. EVENTO	601	719	770	38.2

Passando a analisar a curva de TG/DTG para o primer contendo fosfato de zinco foi possível verificar a existência de cinco eventos no processo de degradação térmica (Fig.46d) e um aumento na estabilidade térmica do produto quando comparado com a resina epóxi curada. Comparando com a análise térmica apenas do pigmento de $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ isolado (figura omitida) em atmosfera de ar, foi detectado que os eventos em $T = 92^\circ C$ e $T = 302^\circ C$ relativos ao processo de degradação do pigmento, estão também presentes no primer de fosfato de zinco, assim como os eventos relacionados à resina epóxi curada, porém em temperaturas pouco deslocadas. A terceira decomposição ($410^\circ C$) detecta a interação da resina curada com o pigmento. O pigmento mostra ainda uma decomposição em $89^\circ C$ correspondente à perda de uma molécula de água (dado omitido na Tabela 23).

Chiang e colaboradores [29], ao estudarem a degradação térmica de resinas epóxis organossolúveis contendo nanocompósitos de fósforo, observaram um aumento no poder retardante de chama da resina e atribuíram ao fósforo esta propriedade conferida à resina. Xin Li e colaboradores [30] também verificaram que o fósforo facilita as reações de reticulação da resina com o conseqüente aumento da produção de compostos intumescidos na temperatura final do processo, ocasionando uma diminuição do resíduo.

Analisando a Figura 47, para os primers contendo molibdatos e fosfomolibdatos é possível observar que houve uma redução no número de eventos térmicos pela omissão do evento em $426^\circ C$ relativo à resina epóxi e, ainda, um aumento na estabilidade térmica dos filmes poliméricos quando comparados ao epóxi curado e demais primers formulados, uma vez que estas amostras tiveram a ocorrência do primeiro evento térmico em temperatura mais elevadas, destacando que o primer contendo o fosfomolibdato de zinco e cálcio teve a maior estabilidade dentre os primers formulados (Fig. 44d).

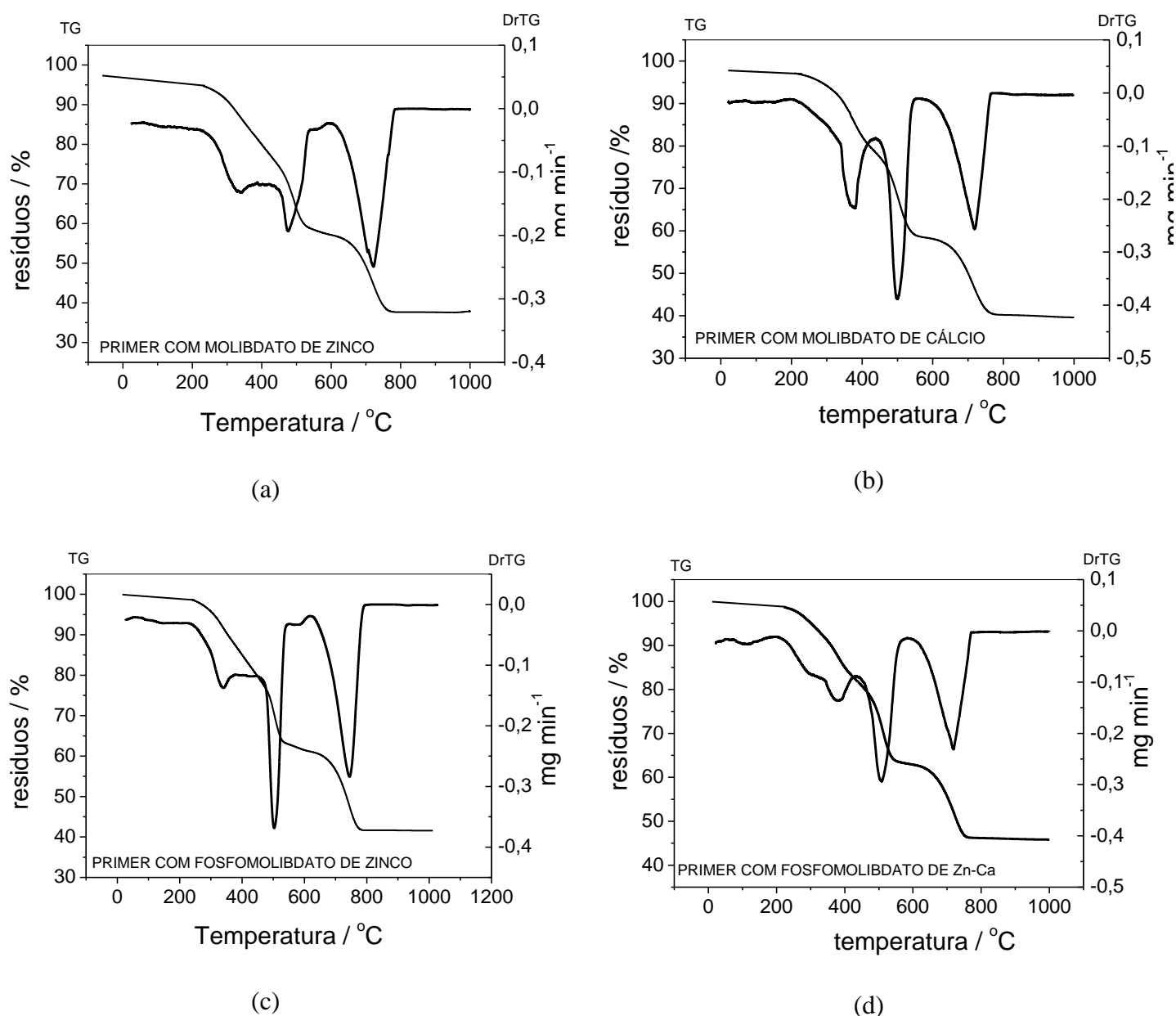


Figura 47 – Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de ar, a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ das referidas amostras em estudo: (a) primer contendo molibdato de zinco, (b) primer contendo molibdato de zinco e cálcio, (c) primer contendo fosfomolibdato de zinco e (d) primer contendo fosfomolibdato de zinco e cálcio.

De acordo com o estudo da degradação térmica dos pigmentos de molibdatos e fosfomolibdatos (figuras omitidas) foi possível verificar que os picos relativos aos pigmentos também foram detectados nos primers respectivos. Este resultado pode significar que estes pigmentos estariam somente agregados ao filme polimérico ao invés de quimicamente reticulado.

Em relação aos resíduos gerados por estes primers (Tabela 23) foi observado que os teores residuais das tintas foram inferiores ao da resina epóxi curada que teve 48,9 % de resíduos. Este resultado na redução de resíduo na temperatura de decomposição final pode estar associado à omissão do evento em 426 °C relativo a resina, sugerindo atribuições de que a adição de molibdatos e fosfomolibdatos altera significativamente o processo de reticulação da cadeia polimérica, com provável formação de óxidos voláteis a esta temperatura oriundos do material epoxidado.

Chiang e colaboradores [29] detectaram ainda que a estabilidade da resina diglicidil éter do bisfenol A organossolúvel era de 396 °C. Parra e outros autores [28,31-32] verificaram que a estabilidade da resina epóxi organossolúvel curada estava na faixa de 377- 445 °C e para tintas formuladas com estas resinas e sem anticorrosivos estava na faixa de 417-474 °C. Vários fatores podem explicar as diferentes estabilidades térmicas das resinas epóxis e, dentre estes, Patel e colaboradores [33] relacionaram a estrutura das aminas utilizadas como agentes de cura, onde as aminas aromáticas conferem mais estabilidade térmica que as alifáticas, segundo Patel apud Koton e Sazanov⁷. Desta forma, a partir dos resultados obtidos de temperatura de degradação térmica neste trabalho, conclui-se que as resinas epóxis hidrossolúveis curadas com aminas alifáticas possuem menor estabilidade térmica quando comparadas às resinas epóxis organossolúveis e, ainda, que a presença de água na formulação base pode estar influenciando no grau de reticulação da resina, pois enquanto houver água no sistema a resina estará solúvel e as reações de polimerizações podem ocorrer em um tempo maior ou até, mesmo, não completar.

II Análise de Calorimetria Diferencial (DSC)

A Figura 48 mostra as curvas de DSC para todos os primers formulados neste trabalho, assim como a curva de DSC para a resina epóxi curada. As medidas de DSC foram feitas em cadinhos de alumínio, em atmosfera de nitrogênio a 10 °C por minuto, com amostras curadas (após 30 dias). As medidas também foram feitas com abaixamento da temperatura na faixa de -40 °C a 500 °C.

⁷ Koton, M. M. e Sazanov, Y.N., *Polymer Sci. USSR*, 15, 1973, 149.

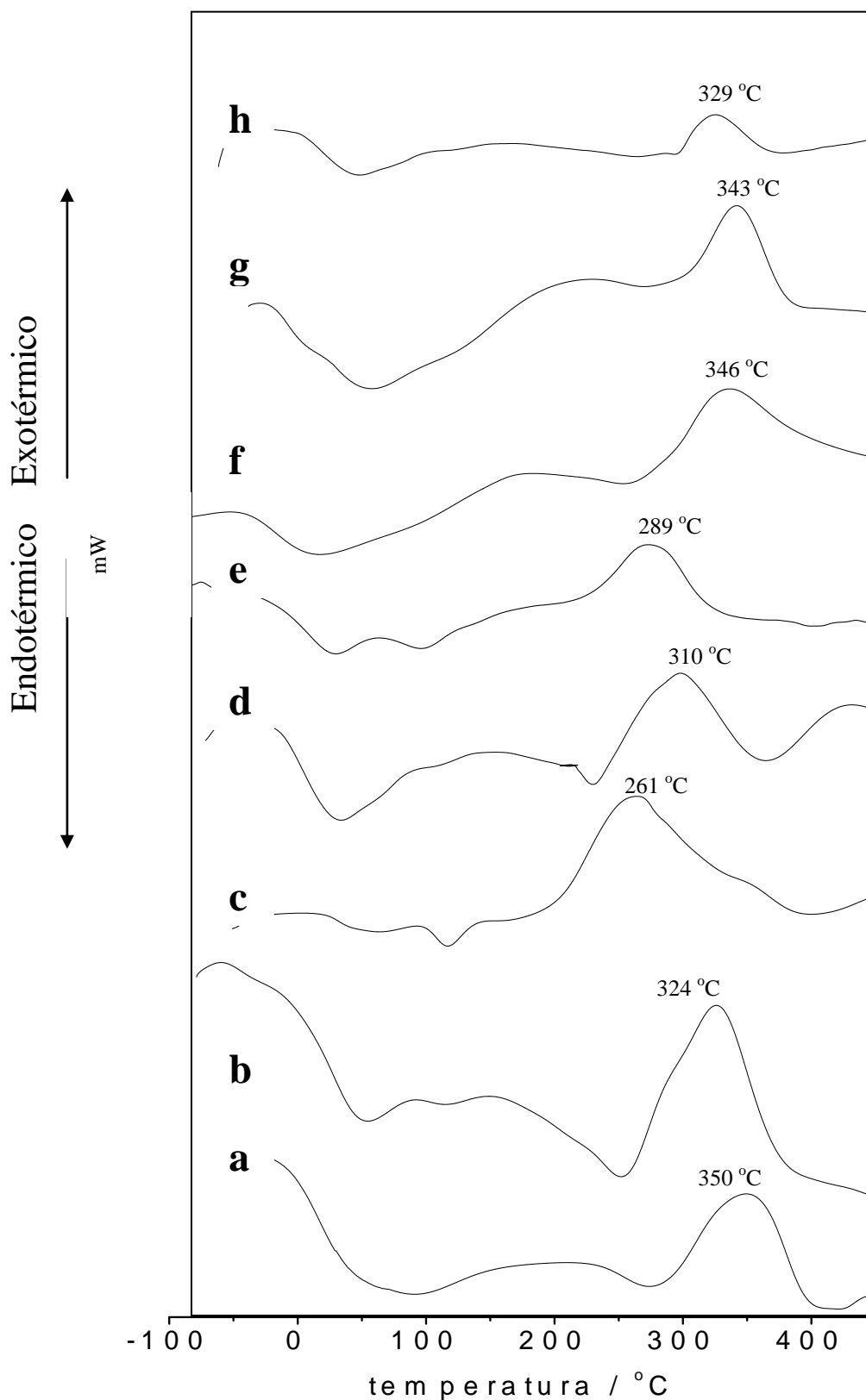


Figura 48 – Curvas de DSC obtidas em atmosfera de nitrogênio, a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ das referidas amostras em estudo: (a) resina epóxi, (b) PZCM, (c) PZP, (d) PPSP, (e) PZM, (f) PFe, (g) PZMP e (h) PMZAP.

O comportamento do calor liberado no processo de cura dos referidos primers pode ser visto na Tabela 24.

Tabela 24 – Resultados extraídos da análise de DSC obtidos para os diversos primers formulados na faixa de temperatura de - 40 °C a 500 °C, em N₂, a 10 °C min⁻¹.

Amostra	$\Delta H_{\text{endot}} / \text{J g}^{-1}$	$\Delta H_{\text{exo}} / \text{J g}^{-1}$
Epóxi curado	-51	69
PZCM	-45	61
PZP	-13	56
PSP	-35	50
PZM	-95	47
Pfe	-117	40
PZMP	-26	36
PMZAP	-29	22

Foi possível verificar pela curva de DSC, (figura omitida) que a resina epóxi hidrossolúvel curada com o aduto de amina apresenta uma temperatura de transição vítrea em torno de 265 °C. Já em relação aos primers não foi possível detectar as temperaturas de transição vítrea para todas as amostras, uma vez que nas condições estudadas não foi detectada mudança na linha de base do referido processo em cada amostra.

Em relação ao calor liberado no processo de cura da resina, a mudança do tipo de pigmento anticorrosivo no primer epóxi promoveu significativas modificações deste parâmetro. Como é sabido, o processo de cura de um sistema epóxi envolve muitas reações no estado físico, onde um sistema líquido com baixo peso molecular passa a um estado de gel e, finalmente, para um material vítreo com alto peso molecular. O final desta reação determinado experimentalmente, não é necessariamente um sinal de que a mistura reagiu completamente, mas é uma sim uma limitação em razão da difusão [34]. Os reagentes não podem mais se aproximar para reagir devido à formação da rede polimérica.

É sabido que o processo de cura de uma resina pode ser observado pelo pico exotérmico, onde quanto mais largo e alto o pico menos curado encontra-se o material; adicionalmente a temperatura do pico exotérmico informará a velocidade máxima de cura para o sistema [34-36]. Assim, quando um sistema polimérico se aproxima da cura completa

dois fenômenos podem ocorrer: (a) um aumento da temperatura de transição vítrea como consequência do aumento do peso molecular do sistema e (b) uma diminuição no calor de cura, pois a resina tornar-se-á mais reticulada.

Como pode ser visto na Figura 48 e pelos os valores de entalpia da Tabela 24, à medida que as cargas foram adicionadas à cadeia polimérica da resina a reação de cura tornou-se mais efetiva, podendo ser observado que o pigmento que mais contribuiu para o processo de reticulação do filme polimérico foi o fosfomolibdato de zinco e cálcio, uma vez que apresentou a menor entalpia do processo exotérmico. O processo de cura foi mais completo na seguinte ordem decrescente de energia EP<PZCM<PZP<PSP<PZM<PFe<PZMP<PMZAP. Entretanto em relação à velocidade do processo de cura identificada pela temperatura do pico exotérmico, foi observado também que em relação aos pigmentos contendo molibdato, o fosfomolibdato de zinco e cálcio apresentou a maior temperatura em relação aos demais, significando que este processo acontecerá mais lentamente. A ordem crescente da velocidade da reação de reticulação é: PZP<PZM<PSP<PZCM<PMZAP<PZMP<PFe. Este resultado indica que o pigmento que irá promover maior estabilidade à resina epoxi será aquele que apresentar maior temperatura no pico exotérmico.

Os resultados de análise térmica corroboraram os resultados eletroquímicos, demonstrando que os pigmentos de fosfomolibdatos apresentaram o melhor desempenho tanto em relação à proteção contra corrosão como em relação à estabilidade térmica da resina epóxi, uma vez que estes pigmentos mostraram maior interação entre pigmento-resina, como em relação à energia envolvida no processo de cura do filme polimérico, pois estes pigmentos contribuíram para a diminuição do calor envolvido no processo de cura.

7.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gentil, V., *Corrosão*, 3ª edição, Livros técnicos e científicos, editora S.A, Rio de Janeiro, **1994**.
2. J.M.R Fazenda, *Tintas e Vernizes – Ciências e Tecnologia* vol. 2, 1ª edição, texto Novo Editora, **1993**.
3. H. A. Barnes, J. F. Hutton e K. Walters, "An Introduction to Rheology", Elsevier, **1989**.
4. Lopes, L e Andrade,C.T., *Revista da Química industrial*, 686, **1986**, 17-20.
5. Margarit, I.C.P., *Dissertação de mestrado - Aplicação da técnica de impedância eletroquímica no estudo de tintas sob a forma de filmes livres e aplicadas sobre aço-carbono*, Rio de Janeiro, **1987**, 5-11.
6. Vasconcelos, L.W. "Caracterização Eletroquímica da Ação Inibidora de Sílica Trocadora de Cálcio em Tintas Epoxi", Dissertação MSc, COPPE/UFRJ, RJ, **1999**.
7. Quintela, J. P., de Oliveira, R.C.A., Magarit, I.C.P. e Mattos O.R., *Electrochemical Methods In Corrosion Research V-Part 1 Material Science Fórum*, Editores Mario G.S. Ferreira e Alda M.P. Simões, V. 192-194, **1994**, 305-316.
8. Kozlowski, W.e Flis., J., *Corrosion Science*, 32, **1991**,861
9. Almeida Santos, E. e Uruchurtu, D. E. J., *Progress In Organic Coatings*, 37, **1999**, 131.
10. del Amo, B., Romagnoli, R., Vetere, V;F. e Hernández, L.S., *Progress in Organic Coatings*, 33, **1998**, 28.
11. Charles, S., *Chemtech*, 27(4), **1997**, 40.
12. Veleva, L. , Chin, J. e del amo, B., *Progress in Organic Coatings*, 36, **1999**, 211
13. Muller, B. e Klager, W., *Corrosion Science*, 38, **1996**,1868.
14. Morcillo, M., *Progress in Organic Coating*, 36, **1999**, 137.
15. Saksenberg, S.K., *Corrosion*, 189, **1981**, 81.
16. Gowri, S. e Balakrishnan, K., *Progress in Organic Coating*, 23, **1994**, 363.
17. Guenbour, A, Benbachair, A e Kacemi, A, *Surface & Coatings Technology*, 113, **1999**, 36.
18. Maia, A,L, "Estudo Comparativo de Tintas Epóxis Pigmentadas com Fosfato de Zinco", Dissertação MSc, COPPE/UFRJ, RJ, **2000**.
19. del Amo, B., Romagnoli, R., Deya, M.C., e González, J.A., *Progress in Organic Coating*, 45, **2002**, 389.
20. Leidheiser H. Jr., *Corrosion*. 36, **1980**, 339.
21. Romagnoli,R. e Vetere, V.E., *Corrosion*, 51 (2), **1995**, 116.
22. Szklarsa-smialowska, Z. e Mankowsky, J., *Br. Corr. J.*, 4 (9), **1969**, 271.
23. del Amo, B., Romagnoli, R., Vetere, V;F., *Journal of Apllied Electrochemistry*, 29, **1999**, 1401.
24. Fedrizzi, L., Deflorian, F., Rossi, S., Fambri, L. e Bonora, P.L., *Progress in Organic Coating*, 42, **2001**, 65.
25. Splenger, E., Fragata, F. L., Margarit, I.C.P. e Mattos, O.R., *Progress in Organic Coating*, 30, **1997**, 51.
26. Schoen, H. O., Brand. B. G., *An Official Digest*, **1960**, 1522.
27. Simpson, C.H., *Coating Industry*, **2001**,60.
28. Parra, D.F., Mercuri, L.P., Mattos, J. R., Brito, H. F.e Romano, R.R., *Thermochimica Acta*, 386, **2002**, 143

29. Chiang, C. L., Ma, C.C.M., Wang, F.Y. e Kuan, H.C., *European Polymer Journal*, 39, **2003**, 825.
30. Xin Li, Ou Y. e Shi, Y., *Polymer Degradation and Stability*, 77, **2002**, 383.
31. Hare, C.H., *J. Protective Coat. Linings* 13 (4), **1996**, 73
32. Hare, C.H., *J. Protective Coat. Europe* 1 (4), **1996**, 10.
33. Patel, R.H., Patel, V.S. e patel, R.G., *Thermochimica Acta*, 141, **1989**, 77
34. de Miranda, M. I. E Samios, D., *Eur.Polym. J.*, 33, **1997**, 325.
35. Sichina, W.J., *Thermal Analysis*, Perkim Elmer, Inc., **2000**.
36. Rosu, D., Mititelu, A. E Cascaval, C.N., *Polymer Testing*, 23, **2004**, 209

CONCLUSÃO

Este trabalho foi o marco inicial de uma linha de pesquisa em tintas anticorrosivas ecologicamente corretas, do Grupo de Eletroquímica da UFC, que propôs desenvolver produtos com características protetivas e adequados ao uso sem agravantes tóxicos a saúde humana e ao meio ambiente.

Especificamente neste trabalho as tintas desenvolvidas apresentaram bons resultados em relação às propriedades físico-químicas e de aplicabilidade sobre substratos ferrosos.

Inicialmente, os pigmentos inorgânicos contendo molibdatos e fosfomolibdatos tiveram notável caráter protetivo para substratos ferrosos em meio aquoso contendo cloreto, uma vez que os resultados mostraram um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos em relação ao aço neste meio. A análise dos produtos de corrosão formados sobre estes substratos quando imersos em solução saturada de pigmento revelaram a presença de compostos contendo fosfato e/ou molibdatos de zinco ou ferro que podem estar funcionando como camada inibidora da corrosão. O poder de inibição dos pigmentos foi resultante do conjunto de parâmetros, desde os teores de íons dissolvidos na solução, que contribuem para a formação de compostos pouco solúveis, até o efeito sinérgico dos íons que atuarão na interface substrato/solução, favorecendo ou não a formação de filmes protetores ou camadas adsorvidas.

As tintas anticorrosivas contendo resina epóxi hidrossolúvel formuladas apresentaram boas propriedades quanto à formulação em si, tiveram um percentual de sólidos superior a 60% caracterizando tintas de fundo. Apresentaram-se inicialmente em pH alcalino favorecendo no momento de sua aplicação a não oxidação do substrato e em fim demonstraram ter boas propriedades de aplicação.

As tintas anticorrosivas contendo resina epóxi hidrossolúvel tiveram desempenho notável em relação à permeabilidade ao vapor d'água, caracterizando tintas com boas propriedades de barreira, especialmente as contendo fosfomolibdatos. Em relação ao

desempenho anticorrosivo relativo aos testes de imersão e ensaio de campo, as tintas hidrossolúveis associadas aos pigmentos anticorrosivos contendo fosfatos, molibdatos e fosfomolibdatos apresentaram resistência de polarização superior a $10^{11} \Omega\text{cm}^2$ e valores de capacitância em torno de 10^{-7}Fcm^{-2} . Por meio de teste de imersão foi possível avaliar que os primers mais resistentes foram os que continham fosfomolibdato de zinco e fosfomolibdato de zinco e cálcio, pois estão resistindo há 360 dias sem ataques significativos a camada de tinta ou mesmo diminuição dos valores de resistência.

Os ensaios de exposição atmosférica revelaram que após 15 meses de exposição os painéis pintados com fosfato, molibdato de zinco-cálcio e fosfomolibdatos permanecem em alterações significativas. No entanto o ensaio acelerado de névoa salina revelou que os painéis mais resistentes foram os pintados com fosfomolibdatos resistindo cerca de 1000 horas de exposição.

Em relação a aderência e grau de empolamento dos painéis após o ensaio de névoa salina foi verificado uma perda de aderência para as amostras pintadas com PSP, PFe e PZM, assim como a ocorrência de maior grau de empolamento.

A análise térmica revelou que os pigmentos anticorrosivos (molibdatos e fosfomolibdatos adicionados à formulação do primer) alteram significativamente o padrão dos eventos térmicos da resina. Isto indica uma forte interação entre estes pigmentos e a resina, muito mais efetiva do que a observada com o pigmento fosfato de zinco e óxido de ferro. Foi verificado que os pigmentos anticorrosivos afetam de forma positiva a estabilidade térmica da tinta, pois aumentaram a temperatura do início do processo de decomposição térmica. As medidas de DSC não foram muito elucidativas em relação à temperatura de transição vítrea para os primers formulados. Entretanto, foi possível concluir que os pigmentos de molibdatos e fosfomolibdatos apresentaram o melhor desempenho tanto em relação à estabilidade térmica da resina epóxi, uma vez que estes pigmentos mostraram maior interação entre pigmento-resina como em relação à energia envolvida no processo de cura do filme polimérico, pois estes pigmentos demonstraram que contribuem para a diminuição do calor envolvido no processo de cura.

Assim concluiu-se que dentre os primers desenvolvidos tiveram os melhores desempenhos em termos gerais aqueles contendo fosfomolibdato de zinco e fosfomolibdato de zinco e cálcio, o que leva a atribuição deste comportamento ao efeito sinérgico que apresentam os molibdatos quando associados aos outros compostos, como fosfato, zinco; aliados às fortes interações pigmento resina.

APÊNDICE 1



n-Hexano

Frases S: 9-16-23-29-33

S 9: Manter o recipiente num lugar bem ventilado.

S 16: Manter afastado de fontes de ignição. Não fumar.

S 23: Não respirar o vapor.

S 29: Não despejar nos esgotos.

S 33: Tomar precauções contra descargas estáticas.

Símbolos de perigo: tóxico e
extremamente inflamável

Frases R: 11-20/21-40

R 11: Extremamente inflamável.

R 20/21: Perigoso por inalação e em contacto com a pele.

R 40: Possíveis riscos de efeitos irreversíveis.



Metanol

Frases S: (1/2)-7-16-24-25

S 1/2: Manter fechado à chave e fora do alcance das crianças.

S 7: Manter o recipiente hermeticamente fechado.

S 16: Manter afastado de fontes de ignição – Não fumar.

S 24: Evitar contacto com a pele.

S 25: Evitar contacto com os olhos.

Símbolo de perigo: facilmente inflamável; tóxico

Frases R: 11-23/25

R 11: Facilmente inflamável.

R 23/25: Tóxico por inalação e se ingerido.



Tolueno

Frases S: (2)-16-25-29-33

S 2: Mantenha fora do alcance de crianças.

S 16: Mantenha afastado de fontes de ignição – Não fumar.

S 25: Evitar o contacto com os olhos.

S 29: Não despejar nos esgotos.

S 33: Tomar medidas de precaução contra descargas químicas.

Símbolo de perigo: facilmente inflamável, nocivo

Frases R: 11-20

R 11: Muito inflamável.

R 20: Nocivo por inalação.



Xileno

Frases S: (2)-25

S 2: Mantenha fora do alcance de crianças.

S 25: Evitar o contacto com os olhos.

Símbolo de perigo: nocivo

Frases R: 10-20/21-38

R 10: Inflamável.

R 20/21: Nocivo por inalação e em contacto com a pele.

R 38: Irritante para a pele.

APÊNDICE 2

NORMAS TÉCNICAS

N 1304 – Norma da Petrobrás sobre a preparação da superfície dos corpos de prova

N – 1304 – Norma da Petrobrás sobre a preparação de painéis de aço para ensaio de tintas.

ASTM D 1259 – Norma da American Society for testing materials sobre a determinação do Teor de Sólidos por Massa

ASTM D 3723 - Norma da American Society for testing materials sobre a determinação do Teor de Pigmento

ASTM D 1210 - Norma da American Society for testing materials sobre a determinação da Finura de Moagem

N 1212 - Norma da Petrobrás sobre a determinação do Poder de Cobertura

ABNT NBR 9558 – Norma da associação Brasileira de Normas técnicas sobre a determinação do Tempo de Secagem

ASTM D1653-72- Norma da American Society for testing materials sobre a determinação da Permeabilidade ao Vapor D'água

ASTM B 117 - Norma da American Society for testing materials sobre ensaio de exposição à névoa salina.

ASTM D 714-56 - Norma da American Society for testing materials sobre a determinação do grau de empolamento em painéis pintados.

ASTM - Norma da American Society for testing materials sobre a determinação do grau de aderência de painéis pintados.

APENDICE 3.

Propriedades físico-químicas dos pigmentos utilizados neste trabalho.**Propriedades físico-químicas dos pigmentos utilizados**

Pigmento	Material central	Agente Ativo %	Absorção de óleo g /100g	Tamanho μm	d g /cm^3	pH	Solubilidade g/ L
ZP	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	100	23	6,2	3,2	7,0	0,005
ZM	ZnO	29,5	11	1,0	5,1	6,5	0,093
ZCM	CaCO_3	23,2	18	2,4	3,0	8,5	0,002
ZMP	ZnO	56,2	13,5	3,0	4,0	7,0	0,026
MZAP	CaCO_3	42,4	18	3,2	3,0	8,0	0,001

* Informações do fornecedor dos pigmentos.

Propriedades da Resina Epóxi

Estado Físico		líquido transparente
Cor (Gardner, ISO 4630)		≤ 3
Teor epoxi (ISO 3001)	Eq/kg	5,50 - 5,80
Equivalente epoxi (ISO 3001)	g/Eq	172 - 182
Viscosidade a 25°C (DIN 53015)	mPa s	6000 - 8000

Peso Específico a 25°C (ISO 1675)	g/cm^3	~ 1,19
Ponto de Fulgor (ISO 2719)	°C	≥ 100

Forma de fornecimento	Líquido (100 %)
Odor	Nenhum
Estabilidade ao armazenamento a 18-25°C (veja data de validade na embalagem original)	Diversos anos
Produtos de decomposição perigosos (quando queimado)	Monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros gases e vapores tóxicos
Disposição dos resíduos	Procedimentos normais aprovados pelas autoridades locais

Propriedades do Agente de Cura

Estado Físico		Líquido amarelado pardo
Cor (Gardner, ISO 4630)		≤ 12
Valor amina (ISO/DIS 7028)	Eq/kg	2,76 - 3,12
Teor de amina (ISO/DIS 7028)	mg KOH/g	155 - 175
Teor de sólidos (2 h / 105°C)	%	49,0 - 51,0
Viscosidade a 25°C (DIN 53015)	mPa s	18000 - 23000

Peso Específico a 25°C (ISO 1675)	g/cm ³	~ 1,00
Ponto de Fulgor (ISO 2719)	°C	≥ 112

Forma de fornecimento	Líquido (50 % em água)
Odor	Sim
Estabilidade ao armazenamento a 18-25°C (veja data de validade na embalagem original)	Mínimo 1 ano
Produtos de decomposição perigosos (quando queimado)	Monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e outros gases e vapores tóxicos
Disposição dos resíduos	Procedimentos normais aprovados pelas autoridades locais