



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

DANIEL DE CASTRO GIRÃO

ESTUDO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS EPÓXI-FOSFATO DE
ZINCO COM ADIÇÃO DE ARGILAS MONTMORILONITAS: APLICAÇÃO EM
USINA TERMELÉTRICA

FORTALEZA - CE

2019

DANIEL DE CASTRO GIRÃO

ESTUDO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS EPÓXI-FOSFATO DE ZINCO
COM ADIÇÃO DE ARGILAS MONTMORILONITAS: APLICAÇÃO EM USINA
TERMÉLETRICA

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

Orientador: Profº. Dr. Walney Silva Araújo

FORTALEZA - CE

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G432e Girão, Daniel de Castro.

Estudo de revestimentos anticorrosivos epóxi-fosfato de zinco com adição de argilas montmorilonitas : aplicação em usina termelétrica / Daniel de Castro Girão. – 2019.
199 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Revestimento epóxi. 2. Argilas montmorilonitas. 3. Corrosão atmosférica. 4. Usina termelétrica. 5. Impedância eletroquímica. I. Título.

CDD 620.11

DANIEL DE CASTRO GIRÃO

ESTUDO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS EPÓXI-FOSFATO DE ZINCO
COM ADIÇÃO DE ARGILAS MONTMORILONITAS: APLICAÇÃO EM USINA
TERMÉLETRICA

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

Aprovado em 25/11/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Walney Silva Araújo, D.Sc (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^o. Pedro de Lima Neto, D.Sc
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^o. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira, D.Sc
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^o. Fernando Cotting, D.Sc
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Prof^a. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D.Sc
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

A minha família. E a todos que de alguma forma, contribuíram para a execução deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo apoio e dedicação desde o início da minha vida escolar, e por tudo que fizeram e fazem para que eu nunca desista dos meus objetivos. Aos meus irmãos que sempre torceram por mim.

Ao Professor Walney Siva Araújo, pela paciência, atenção, dedicação, ensino e motivação prestada desde o início do trabalho.

A prof(a). Adriana Oliveira e Ana Luiza, pela troca de conhecimento e ajuda na preparação, realização e discussão de muitos trabalhos desenvolvidos no LPC.

A FortColor, em nome da química Regiane, seu Airton, seu Martins e Baxin, pelo fornecimento e ajuda na preparação dos materiais dessa pesquisa.

A minha grande amiga Eriane, companheira de todos os momentos, pela paciência, dedicação e fundamental apoio durante toda minha vida acadêmica.

Aos amigos do LPC: Arquimedes, Wilman, Úrsula, Roberta, Hillane, Vinícius, Darley, Otílio, Valéria, Rafaela e Milena. Além dos outros companheiros permanentes e transeuntes deste laboratório.

Aos amigos de pós-graduação: Iran, Thiago, Kleyton, Gilvani, Uilson e Luis Paulo, por todos os dias de trabalho juntos, mesmo nos muitos finais de semanas e feriados. Marconi, Fabiana, Nelcione, Paulo Vicente, Yuri, Émerson Miná, Paulo Herbert, Marcílio, Jarbas, Celso, Júnior, Maurício, Nathan, João e Jorge, amigos desde o início do mestrado.

Ao meu amigo Moisés, pela amizade e companheirismo.

Ao Laboratório de Eletroquímica e corrosão (LEC) da USP, e nome da prof(a). Idalina Aoki, prof. Fernando e a todos os colaboradores, pela ajuda na realização de alguns ensaios e discussão de resultados.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar, em nome da prof(a) Lúcia Mascaro e a todos os colaboradores, pela ajuda na realização de alguns ensaios e discussão de resultados.

A Central Analítica da UFC e toda sua equipe de trabalho.

A CAPES e ao programa de P&D das empresas EDP-ENEVA, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio. E a todos que convivi diariamente, onde de alguma forma fizeram e fazem parte da minha vida acadêmica.

“O conhecimento está na
simplicidade”.

(Francisco Belmino Romero)

RESUMO

A corrosão atmosférica é o processo de degradação mais frequente em materiais metálicos expostos ao ar e aos seus poluentes, tais como cloreto, sulfato e particulados. O aço e suas ligas são os materiais metálicos estruturais mais populares e importantes no mundo. No entanto, o problema da corrosão atmosférica destes materiais deve ser considerado durante suas aplicações. Dentre as medidas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de revestimentos orgânicos é uma das mais empregadas na proteção de estruturas metálicas na indústria atual, sobretudo do setor elétrico, como as usinas termelétricas, contra a corrosão atmosférica. Revestimentos a base de resina epóxi são um dos tipos mais usados de filmes poliméricos para a proteção de estruturas de aço contra a corrosão. A literatura reporta que a adição de fosfato de zinco (ZnP) e das argilas montmorilonitas (MMTs) melhoram o desempenho de barreira destes revestimentos contra a corrosão. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de revestimentos anticorrosivos a base de resina epóxi com e sem adição de ZnP e de argilas MMTs, em diferentes concentrações, aplicados em painéis de aço carbono, por meio de ensaios acelerados de corrosão e exposição em Estações de Corrosão Atmosférica (ECA's) na condição particular do complexo termelétrico do Pecém. Análises de Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE) e inspeção visual dos painéis pintados foram utilizadas para avaliação do processo de degradação em relação ao período de exposição. Os resultados de EIE indicaram desempenho superior dos revestimentos produzidos com menor concentração das argilas MMTs incorporados a matriz epóxi. O revestimento com adição apenas de ZnP na matriz epóxi apresentou melhor desempenho de barreira. Em geral, o aumento da concentração de argila MMT implicou na redução das propriedades de barreira dos revestimentos. O aumento da concentração das argilas MMTs de 2 % para 4 % em massa afetou o processo de cura dos revestimentos, apresentando menor densidade de reticulação (maior PVC/CPVC), reduzindo as propriedades de barreira dos revestimentos com maior concentração de argila MMT. O desempenho dos revestimentos com menor concentração de argila MMT, em particular nas ECA's avaliados no site da usina termelétrica, foi satisfatório. Estes sistemas de pintura estudados neste trabalho podem ser alternativas viáveis tecnicamente para manutenção da pintura em suas estruturas metálicas, desde que apresentaram bom desempenho anticorrosivo.

Palavras-chave: Revestimento epóxi; Argilas montmorilonitas; Corrosão atmosférica; Usina termelétrica; Impedância eletroquímica.

ABSTRACT

Atmospheric corrosion is the most frequent degradation process in metallic materials exposed to air and its pollutants, such as chloride, sulfate and particulates. Steel and its alloys are the most popular and important metallic structural materials in the world. However, the problem of atmospheric corrosion of these materials must be considered during their applications. Currently, among the existing anticorrosive protection means, the application of organic coatings is one of the most used in the protection of metallic structures in industry, especially in the electrical sector, such as thermoelectric plants, against atmospheric corrosion. Epoxy resin based coatings are one of the most widely used types of polymeric films to protect steel structures against corrosion. The literature reports that the addition of zinc phosphate (ZnP) and montmorillonite (MMTs) clays improve the barrier performance of these coatings against corrosion. In this context, the objective of this work was to evaluate the behavior of anticorrosive coatings based on epoxy resin with and without the addition of ZnP and MMTs clays, at different concentrations, applied to carbon steel panels, through accelerated corrosion tests and exposure in Atmospheric Corrosion Stations (ACS's) in the particular condition of the Pecém thermoelectric complex. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analyzes and visual inspections of the painted panels were used to evaluate the degradation process in relation to the exposure period. The EIE results indicated superior performance of the coatings produced with lower concentration of MMTs clays incorporated in the epoxy matrix. The coating with only ZnP added to the epoxy matrix showed better barrier performance. In general, the increase in the MMT clay concentration resulted in the reduction of the barrier properties of the coatings. The increase in the concentration of MMTs clays from 2% to 4% by mass affected the curing process of the coatings, showing lower crosslinking density (higher PVC/CPVC), reducing the barrier properties of coatings with a higher concentration of MMT clay. The performance of coatings with lower concentration of MMT clay, particularly in the ECA's evaluated at the thermoelectric plant site, was satisfactory. These painting systems studied in this work can be technically viable alternatives for paint maintenance on its metallic structures, as long as they present good anticorrosive performance.

Keywords: Epoxy coating; Montmorillonite clays; Atmospheric corrosion; Thermoelectric plant; Electrochemical impedance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Localização geográfica do complexo termelétrico do Pecém EDP/ENEVA.	34
Figura 2	– (a) Componentes usados na preparação da resina epoxídica. (b) Resina epoxídica DGEBA.....	36
Figura 3	– Estrutura da montmorilonita.....	39
Figura 4	– Algumas aplicações industriais dos compósitos epóxi-argila.	41
Figura 5	– Processo de troca de cátions entre íons de alquilamônio e cátions inicialmente intercalados entre camadas de argila.	42
Figura 6	– Ilustração esquemática de possíveis estruturas de sistemas polímero-argila.	43
Figura 7	– Representação esquemática das principais estruturas encontradas para os compósitos de polímero-argila por DRX.....	45
Figura 8	– Localização das ECA's no site da usina termelétrica.....	62
Figura 9	– Estações de corrosão atmosférica: (a) ECA1, (b) ECA2, (c) ECA3, (d) ECA4, (e) ECA5 e (f) ECA6.	63
Figura 10	– Aspecto visual das provetas após o ensaio de Inchamento de Foster; (a) inchamento em água e (b) inchamento em xileno.	67
Figura 11	– Distribuição de tamanho de partícula para o pigmento ZnP e para as argilas CL, BT e BG.....	70
Figura 12	– Imagem de MEV da morfologia das partículas do pigmento ZnP e das argilas CL, BT e BG.....	71
Figura 13	– Difractogramas de baixo ângulo para o pigmento ZnP e para as argilas CL, BT e BG, isoladamente e adicionadas aos revestimentos.	72
Figura 14	– Imagens de MET do revestimento ZnP10 (a), que contém apenas ZnP, e do revestimento BG2, (b), que contém ZnP e a argila BG.....	74
Figura 15	– Espectros de absorção na região do infravermelho para os revestimentos e seus constituintes: (a) revestimentos de referência EPX e ZnP10. Revestimentos contendo, (b) argila CL, (c) argila BT e (d) argila BG.	75
Figura 16	– Curvas termogravimétricas para os revestimentos e seus constituintes: (a) revestimentos de referência. Revestimentos contendo, (b) argila CL, (c) argila BT e (d) argila BG.	77

Figura 17	–	Imagens de MEV dos revestimentos: (a1-h1) imagens da superfície e (a2-h2) imagens da seção transversal, onde (a) EPX, (b) ZnP10, (c) CL2, (d) CL4, (e) BT2, (f) BT4, (g) BG2 e (h) BG4. Magnificação: 5000x.....	79
Figura 18	–	(a) Micrografia do revestimento ZnP10 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.....	80
Figura 19	–	(a) Micrografia do revestimento CL2 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1; (d) Si K α 1; (e) Al K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.....	80
Figura 20	–	(a) Micrografia do revestimento BT2 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1; (d) Si K α 1; (e) Al K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.....	81
Figura 21	–	(a) Micrografia do revestimento BG2 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1; (d) Si K α 1; (e) Al K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.....	81
Figura 22	–	(a) Micrografia do revestimento CL4 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1; (d) Si K α 1; (e) Al K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.....	82
Figura 23	–	(a) Micrografia do revestimento BT4 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1; (d) Si K α 1; (e) Al K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.....	82
Figura 24	–	(a) Micrografia do revestimento BG4 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1; (d) Si K α 1; (e) Al K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.....	83
Figura 25	–	Imagens de amplitude obtidas por AFM para todos os revestimentos estudados.....	84
Figura 26	–	Imagens de topografia obtidas por AFM para todos os revestimentos estudados.....	86
Figura 27	–	Potencial de circuito aberto (OCP) das amostras em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol·L ⁻¹	88
Figura 28	–	Imagens da evolução do processo de corrosão em torno da incisão durante o tempo de imersão na solução de NaCl 0,1 mol·L ⁻¹ para todas as amostras....	89

Figura 29	–	Imagens de revestimento após 90 dias de imersão, seguido de remoção total do filme de tinta.....	90
Figura 30	–	Modelos de CEE foram usados para representar os estágios de degradação dos revestimentos.	90
Figura 31	–	Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.	92
Figura 32	–	Diagrama de Bode (módulo) para todos os revestimentos em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	94
Figura 33	–	Diagrama de Bode (ângulo de fase) para todos os revestimentos em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	95
Figura 34	–	Resistência (a) e capacitância (b) para todos os revestimentos em relação ao tempo de imersão na solução de NaCl 3,5 %.	97
Figura 35	–	Imagens dos revestimentos após 180 dias de imersão, seguido da remoção total do filme de tinta.....	100
Figura 36	–	Resistência (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada.	102
Figura 37	–	Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na câmara de umidade saturada.	104
Figura 38	–	Imagens do avanço da corrosão em torno da incisão após 90 dias de exposição na câmara de umidade saturada.	105
Figura 39	–	Resistência (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂	106
Figura 40	–	Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na câmara de SO ₂	108
Figura 41	–	Imagens do avanço da corrosão em torno da incisão após 40 dias de exposição na câmara de SO ₂	109
Figura 42	–	Componentes resistivos (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição em câmara de névoa salina.	111
Figura 43	–	Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na câmara de névoa salina.....	113

Figura 44	–	Imagens do avanço da corrosão em torno da incisão após 70 dias de exposição na câmara de névoa salina.	114
Figura 45	–	Medidas de força de adesão para todos os revestimentos em todos os ensaios acelerados de corrosão (Pull-off test – ASTM D4541).	116
Figura 46	–	Dados meteorológicos levantados durante o período de estudo avaliado. ...	120
Figura 47	–	Taxas de deposição de Cl^- (a), SO_2 (b) e particulados (c), em relação ao tempo de exposição, para as seis estações de corrosão monitoradas no site do complexo termelétrico do Pecém.	122
Figura 48	–	Componentes resistivos (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na ECA 1.	125
Figura 49	–	Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na ECA 1...	127
Figura 50	–	Componentes resistivos (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na ECA 3.	129
Figura 51	–	Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na ECA 3...	131
Figura 52	–	Componentes resistivos (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na ECA 6.	133
Figura 53	–	Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na ECA 6...	135
Figura 54	–	Imagens de MEV para todos os revestimentos obtidos antes e após o período de exposição nas ECA's 1, 3 e 6. Magnificação: 2000X.	138
Figura 55	–	Imagens de MO obtida para o substrato de aço sem aplicação de revestimento (a), e para os substratos de aço após o período de exposição nas ECA's 1 (b), 3 (c) e 6 (d), com a remoção completa do revestimento EPX. Magnificação: 200X.	139
Figura 56	–	Medidas de força de adesão para todos os revestimentos em todas as estações de corrosão atmosférica (Pull-off test – ASTM D 4541).	141
Figura 57	–	Comportamento eletroquímico dos revestimentos avaliados nas ECA's 1, 3 e 6 e nas câmaras de umidade, SO_2 e névoa salina.	144
Figura A 1	–	Diagrama de Nyquist para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	161

Figura A 2	– Diagrama de Nyquist para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	161
Figura A 3	– Diagrama de Nyquist para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	162
Figura A 4	– Diagrama de Nyquist para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	162
Figura A 5	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	163
Figura A 6	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	163
Figura A 7	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	164
Figura A 8	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	164
Figura A 9	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	165
Figura A 10	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	165
Figura A 11	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	166

Figura A 12 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	166
Figura A 13 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	167
Figura A 14 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	167
Figura A 15 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	168
Figura A 16 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	168
Figura B 1 – Diagrama de Nyquist para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	169
Figura B 2 – Diagrama de Nyquist para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	169
Figura B 3 – Diagrama de Nyquist para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	170
Figura B 4 – Diagrama de Nyquist para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	170

Figura B 5	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	171
Figura B 6	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	171
Figura B 7	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	172
Figura B 8	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	172
Figura B 9	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	173
Figura B 10	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	173
Figura B 11	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.	174
Figura B 12	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.	174
Figura B 13	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.	175
Figura B 14	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e	

	símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.	175
Figura B 15	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.	176
Figura B 16	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO ₂ . Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.	176
Figura C 1	– Diagrama de Nyquist para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	177
Figura C 2	– Diagrama de Nyquist para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	177
Figura C 3	– Diagrama de Nyquist para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	178
Figura C 4	– Diagrama de Nyquist para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	178
Figura C 5	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	179
Figura C 6	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	179
Figura C 7	– Diagrama de Nyquist para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.....	180

- Figura C 8 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente..... 180
- Figura C 9 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente. 181
- Figura C 10 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente. 181
- Figura C 11 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente. 182
- Figura C 12 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente. 182
- Figura C 13 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente. 183
- Figura C 14 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente. 183
- Figura C 15 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente. 184
- Figura C 16 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e

	símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.	184
Figura D 1	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 1.	185
Figura D 2	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 1.	185
Figura D 3	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 1.	186
Figura D 4	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 1.	186
Figura D 5	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 3600 dias de exposição na ECA 1.	187
Figura D 6	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 1.	187
Figura D 7	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 1.	188
Figura D 8	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 1.	188
Figura D 9	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 1.	189
Figura D 10	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 1.	189
Figura E 1	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 3.	190
Figura E 2	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 3.	190
Figura E 3	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 3.	191
Figura E 4	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 3.	191

Figura E 5	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 3.	192
Figura E 6	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 3.	192
Figura E 7	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 3.	193
Figura E 8	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 3.	193
Figura E 9	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 3.	194
Figura E 10	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 3.	194
Figura F 1	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 6.	195
Figura F 2	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 6.	195
Figura F 3	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 6.	196
Figura F 4	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 6.	196
Figura F 5	– Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 6.	197
Figura F 6	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 6.	197
Figura F 7	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 6.	198
Figura F 8	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 6.	198
Figura F 9	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 6.	199
Figura F 10	– Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 3.	199

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Formulação das amostras para preparação dos revestimentos anticorrosivos.	55
Tabela 2	–	Localização geográfica das ECA's.	64
Tabela 3	–	Inchamento de Foster ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) das argilas MMTs em água e xileno.	68
Tabela 4	–	Composição química do pigmento ZnP e das argilas CL, BT e BG.	69
Tabela 5	–	Modos vibracionais referentes às principais bandas de absorção localizadas nos espectros de FTIR para o pigmento ZnP e as argilas MMTs.	75
Tabela 6	–	Teor de gel dos revestimentos curados.	77
Tabela 7	–	Rugosidade superficial para todos os revestimentos.	87
Tabela 8	–	Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 90 dias de exposição na câmara de umidade saturada.	105
Tabela 9	–	Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 40 dias de exposição na câmara de SO_2 .	109
Tabela 10	–	Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 70 dias de exposição na câmara de névoa salina.	114
Tabela 11	–	Resumo do tipo de falha para os resultados das medidas de força de adesão dos revestimentos expostos nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão.	118
Tabela 12	–	Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 360 dias de exposição na ECA 1.	128
Tabela 13	–	Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 360 dias de exposição na ECA 3.	132
Tabela 14	–	Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 360 dias de exposição na ECA 6.	136
Tabela 15	–	Resumo do tipo de falha para os resultados das medidas de força de adesão dos revestimentos expostos nas estações de corrosão atmosférica.	142
Tabela 16	–	Penetração média (P) e o grau de penetração (DP) para os revestimentos expostos em todos meios avaliados neste trabalho.	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas técnicas
AFM	Microscopia de Força Atômica
ASTM	American Society for Testing and Materials
BT	Argila Bentonita del Lago
BT2	Epóxi-Fostato de Zinco (8%) + Argila Bentonita del Lago (2%)
BT4	Epóxi-Fostato de Zinco (6%) + Argila Bentonita del Lago (4%)
BG	Argila Brasgel PA organofilizada
BG2	Epóxi-Fostato de Zinco (8%) + Argila Brasgel PA organofilizada (2%)
BG4	Epóxi-Fostato de Zinco (4%) + Argila Brasgel PA organofilizada (6%)
CE	Ceará
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
CL	Argila Cloisite [®] 20A
CL2	Epóxi-Fostato de Zinco (8%) + Argila Cloisite [®] 20A (2%)
CL4	Epóxi-Fostato de Zinco (6%) + Argila Cloisite [®] 20A (4%)
CSP	Companhia Siderúrgica do Pecém
DGEBA	Diglicidil Éter de Bisfenol A
DIN	Deutsches Institut für Normung
DRX	Difração de raios-x
ECA	Estação de Corrosão Atmosférica
EDP	Energias de Portugal
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ENEVA	ENEVA S.A. (geração de energia)
EPX	Resina Epóxi
FGD	Flue-gas desulfurization
FRX	Fluorescência de raios-x
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

ISO	International Organization for Standardization
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura- Espectroscopia por dispersão de energia de elétrons
MMT	Argila Montmorilonita
MO	Microscopia Óptica
OCP	Potencial de Circuito Aberto
OMMT	Argila Montmorilonita Organofílica
RPM	Rotações por minuto
TGA	Análise Termogravimétrica
UFC	Universidade Federal do Ceará
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis
ZnP	Pigmento de Fosfato de Zinco
ZnP10	Epóxi-Fostato de Zinco (10%)

LISTA DE SÍMBOLOS

SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃	Trióxido de enxofre
CO ₂	Dióxido de carbono
Cl ⁻	Íon cloreto
H ⁺	Íon hidrogênio
NaCl	Cloreto de sódio
SO	Óxido de enxofre
S ₂ O ₃ ²⁻	Íon tiosulfato
S ₂ O ₇ ²⁻	Íon pirossulfato
SO ₄ ²⁻	Íon sulfato
Km	Quilômetro
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Fosfato de zinco
(Na,Ca) _{0,33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ nH ₂ O	Fórmula química da argila MMT
Si ⁴⁺	Íon silício (IV)
Al ³⁺	Íon alumínio (III)
Mg ²⁺	Íon magnésio (II)
Ca ²⁺	Íon cálcio (II)
Na ⁺	Íon sódio (I)
µm	Micrometro
d ₍₀₀₁₎	Distância interplanar basal
CH ₂	Grupo metileno
CH ₃	Grupo metila
NO	Óxido de nitrogênio
L	Litros
h	Horas
°C	Graus Celsius
mm	milímetro
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
M	Concentração Molar (mol.L ⁻¹)
KCl	Cloreto de potássio
cm ²	Unidade de área

kHz	Quilo-Hetz
s	segundos
mV	mili-volts
θ	Teta
Å	Angstrom
cm^{-1}	Número de onda
OH^-	Íon hidróxido
H_2O	Água
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	Íon tetrametil-amônio
Si-O-Si	Ligação silício-oxigênio-silício
Al-OH-Al	Ligação alumínio-oxigênio-alumínio
C-H	Grupo metilo
C-O-C	Ligação carbono-oxigênio-carbono
Z	Módulo de impedância
C_c	Capacitância do revestimento
RC	Resistência e Capacitância
W	Elemento de Warburg
CPE	Elemento de Fase Constante
f_b	Frequência do ponto de quebra
ϕ	Ângulo de fase
mHz	mili-Hetz
$\text{M}\Omega$	Mega-ohms
$\text{G}\Omega$	Giga-ohms
nF	nano-Farads
SiO_2	Dióxido de Silício
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
Fe_2O_3	Óxido de Ferro (III)
CaO	Óxido de Cálcio
K_2O	Óxido de Potássio
Na_2O	Óxido de Sódio
TiO_2	Dióxido de Titânio
ZnO	Óxido de Zinco
P_2O_5	Pentóxido de Difósforo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	OBJETIVOS	31
2.1	Objetivos Gerais	31
2.2	Objetivos Específicos.....	31
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
3.1	Corrosão atmosférica e usinas termelétricas a carvão.....	32
3.2	Revestimentos anticorrosivos	35
3.3	Pigmentos anticorrosivos	37
3.4	Argilas montmorilonitas	39
3.5	Ensaio acelerado de corrosão x ensaio de intemperismo natural.....	46
3.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1	Preparação dos revestimentos.....	54
4.2	Tratamento de superfície e pintura do substrato de aço carbono	56
4.3	Caracterização dos revestimentos e de seus constituintes	56
4.3.1	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	56
4.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	57
4.3.4	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	57
4.3.5	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	58
4.3.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura-Espectroscopia por Dispersão de Energia de elétrons (MEV-EDS)</i>	58
4.3.7	<i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	58
4.3.8	<i>Granulometria</i>	59
4.4	Ensaio de imersão	59
4.4.1	<i>Avaliação do avanço da corrosão a partir de um dano mecânico</i>	59
4.4.2	<i>Imersão em solução de NaCl 3,5 %</i>	59
4.5	Ensaio acelerado de corrosão x ensaio de campo	60
4.5.1	<i>Câmara de umidade saturada</i>	60
4.5.2	<i>Câmara de SO₂</i>	60
4.5.3	<i>Câmara de névoa salina</i>	60
4.5.4	<i>Exposição atmosférica natural</i>	61
4.6	Impedância eletroquímica	65

4.7	Medidas de aderência (Pull-off test)	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	Caracterização dos revestimentos e de seus constituintes	67
5.1.1	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	68
5.1.2	<i>Granulometria e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	69
5.1.3	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	71
5.1.4	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	73
5.1.5	<i>Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)</i>	74
5.1.6	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	76
5.1.7	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura-Espectroscopia por Dispersão de energia de Elétrons (MEV-EDS)</i>	78
5.1.8	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	83
5.2	Ensaio de imersão	87
5.2.1	<i>Avaliação do avanço da corrosão a partir de um dano mecânico (incisão)</i>	87
5.2.2	<i>Imersão em solução de NaCl 3,5 %</i>	90
5.3	Ensaio acelerado de corrosão	100
5.3.1	<i>Câmara de umidade saturada</i>	101
5.3.2	<i>Câmara de SO₂</i>	105
5.3.3	<i>Câmara de névoa salina</i>	110
5.3.4	<i>Medidas de aderência para os revestimentos expostos nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão (Pull-off test)</i>	116
5.4	Ensaio de intemperismo natural.....	119
5.4.1	<i>Taxa de deposição de contaminantes e parâmetros atmosféricos</i>	119
5.4.2	<i>Impedância eletroquímica e inspeção visual</i>	123
5.4.2.1	<i>Resultados de EIE e inspeção visual para ECA 1</i>	124
5.4.2.2	<i>Resultados de EIE e inspeção visual para ECA 3</i>	128
5.4.2.3	<i>Resultados de EIE e inspeção visual para ECA 6</i>	132
5.4.2	<i>Medidas de aderência para os revestimentos expostos nas estações de corrosão atmosférica (Pull-off test)</i>	141
5.4.3	<i>Ensaio acelerado de corrosão x Ensaio de intemperismo natural</i>	143
6	CONCLUSÕES	147
	REFERÊNCIAS	148

APÊNDICE A – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA CÂMARA DE UMIDADE SATURADA	161
APÊNDICE B – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA CÂMARA DE SO ₂	169
APÊNDICE C – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA CÂMARA DE NÉVOA SALINA	177
APÊNDICE D – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA ECA 1	185
APÊNDICE E – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA ECA 3	190
APÊNDICE F – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA ECA 6	195
APÊNDICE G – PRODUÇÕES ACADÊMICAS	200

1 INTRODUÇÃO

Corrosão atmosférica é como se classifica o tipo de corrosão em materiais metálicos expostos à intempérie. A atmosfera é uma mistura gasosa de composição aproximadamente constante, do tipo e grau de poluição, que depende da região geográfica (tropical, subtropical, temperada, ártica ou antártica), da região (marinha, industrial, urbana, rural, árida) e estação do ano. A maioria das usinas termelétricas no Brasil encontra-se localizada em atmosferas marinhas e industriais muito agressivas que são caracterizadas pela presença de íons cloreto e dos gases SO_2 , SO_3 e CO_2 em concentrações muito elevadas. Nessas atmosferas específicas (microclimas), a taxa de corrosão do aço carbono, por exemplo, é bastante elevada [1-6].

Algumas termelétricas utilizam o carvão como combustível. Este ao ser queimado libera na atmosfera gases de enxofre e CO_2 , além de finas partículas de pó (cinzas volantes) [7]. Atualmente, as emissões de compostos de enxofre tais como SO_2 são as que mais geram problemas de corrosão atmosférica nas termelétricas a carvão. Logo são necessárias medidas de proteção anticorrosiva efetivas e viáveis economicamente que garantam maior tempo de vida útil das instalações desse tipo de indústria e menos paradas de manutenção.

Dentre as medidas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de revestimentos orgânicos (filmes poliméricos ou tintas), é uma das mais empregadas na proteção de estruturas metálicas na indústria contemporânea contra a corrosão atmosférica. Alguns fatores importantes a considerar são: facilidade de aplicação e de manutenção e boa relação custo-benefício [8]. Esses revestimentos agem como uma barreira física entre o meio corrosivo (eletrólito) e o substrato metálico, retardando o contato direto deste com agentes precursores do processo corrosivo tais como água, oxigênio e/ou íons como Cl^- e H^+ presentes no eletrólito. Contudo, todos os revestimentos orgânicos são permeáveis à água e ao oxigênio. Em alguns casos a permeação destes elementos através do filme polimérico durante seu tempo de serviço é várias vezes maior do que a quantidade mínima requerida para iniciar a corrosão do substrato metálico [8].

Revestimentos a base de resina epóxi, compostas por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), são um dos tipos mais usados na proteção de estruturas de aço contra a corrosão. Características como alta resistência química, estabilidade térmica, boa adesão e elevada dureza, são responsáveis pela alta resistência à corrosão destes revestimentos. Entretanto, a resina epóxi pode sofrer degradação com a radiação solar devido a vários fenômenos, tais

como, o gizamento, deixando-a quebradiça, havendo propagação de trincas no filme polimérico, limitando assim seu uso em tintas expostas a radiação solar [8].

A incorporação de cargas inorgânicas, pigmentos, por exemplo, nos revestimentos poliméricos é um dos métodos para melhorar o desempenho anticorrosivo [9]. Os pigmentos incorporados nos revestimentos poliméricos podem proteger os substratos metálicos pelo efeito de barreira ou quimicamente pela ação de inibição dos processos corrosivos (pigmentos ativos). Os pigmentos que protegem por barreira geralmente possuem forma lamelar, o que dificulta os caminhos para a difusão do oxigênio e da água, diminuindo a permeabilidade da película de tinta. Já os pigmentos ativos protegem por mecanismo de inibição anódica, os quais se dissolvem na água que permeia o revestimento quando alcançam a interface do substrato metálico, exercendo sua função de proteção. O fosfato de zinco (ZnP) é um pigmento de forma lamelar bastante utilizado na fabricação de revestimentos a base de resina epóxi. Este tipo de revestimentos é aplicado como primer na proteção de estruturas metálicas de parques industriais contra os processos corrosivos, sujeitos a corrosão atmosférica. Contudo, sua ação de proteção, ou mecanismo de atuação ainda não foram completamente compreendidos na literatura [10].

Atualmente, é comum se atribuir a partículas de tamanho nanométrico com tamanho de grão muito fino e alta razão de aspecto (volume de fronteira) melhora nas propriedades de barreira em comparação com cargas convencionais (pigmentos anticorrosivos) [11]. Entre as várias nanopartículas disponíveis, argilas nanométricas e seus derivados são amplamente utilizados [12]. As argilas esmectitas (por exemplo, montmorilonitas, MMTs) são materiais lamelares bastante utilizados para a preparação de compósitos de polímero/argila [13]. As cadeias de polímero podem ser intercaladas nas lamelas da argila, até completa exfoliação, o que maximiza o contato interfacial entre as fases orgânica e inorgânica [14]. Isto pode conduzir a melhorias significativas nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos revestimentos. A literatura é rica em relatos do uso de argila em revestimentos que mesmo em níveis muito baixos (1-5% em massa) podem oferecer uma boa resistência ao impacto, aderência e resistência química [15]. As lamelas de argila podem aumentar a tortuosidade das vias de permeação de agentes como a água e o oxigênio, fazendo com que estes demorem mais tempo para alcançar o substrato metálico e, conseqüentemente, aumenta o tempo de vida útil destes materiais, ou seja, aumentam sua resistência à corrosão [16].

Diante do exposto, a originalidade deste trabalho, que fez parte de um projeto de P&D da ANEEL, envolveu metodologias para caracterização dos diferentes microclimas

dentro de uma usina termelétrica, ocasionados pela presença de agentes agressivos, oriundos da maresia, dos gases de combustão, e dos processos químicos auxiliares existentes nestas instalações. Em consulta aos projetos desenvolvidos em âmbito nacional para proteção anticorrosiva em usinas termelétricas ressalta-se que:

- ✓ Não existem trabalhos na literatura que avaliam a condição particular da atmosfera de uma usina termelétrica, subdividindo-a em microclimas;
- ✓ Os trabalhos avaliam apenas equipamentos específicos [7,17];
- ✓ Alguns trabalhos citam a natureza agressiva da atmosfera das usinas termelétricas, mas não há uma quantificação dos parâmetros ambientais (cloretos, sulfatos, particulados, umidade e temperatura);
- ✓ Não há um estudo de avaliação de materiais revestidos e não-revestidos em exposição natural (condição real) de uma usina termelétrica;
- ✓ Não há uma metodologia em laboratório para o estudo de materiais utilizados na usina termelétrica.

Este projeto pretendeu contribuir com os pontos em aberto e fornecer informações que possam ajudar a aumentar o tempo de vida útil dos equipamentos e estruturas metálicas, bem como entender o mecanismo de degradação dos materiais em ambiente de elevada agressividade, especificamente no ambiente de uma usina termelétrica.

Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi estudar revestimentos à base de resina epóxi pigmentados com ZnP e diferentes argilas MMTs aplicados sobre substratos de aço para possível utilização destes revestimentos em usina termelétrica. As amostras foram expostas em câmaras de ensaios acelerados de corrosão em laboratório e em estações de corrosão atmosférica instaladas em uma usina termelétrica localizada no litoral do nordeste do Brasil. O litoral do nordeste é reconhecido mundialmente por ser uma região de elevada agressividade aos materiais metálicos, devido a sua atmosfera altamente corrosiva [1]. Estes ensaios têm como objetivo identificar a contribuição das MMTs para o desempenho de resina epóxi, pigmentada com ZnP na proteção anticorrosiva no ambiente dessa termelétrica. Dentre estes ensaios incluem-se câmaras de névoa salina, umidade saturada, SO₂, e imersão em solução de NaCl 3,5 %. O desempenho foi avaliado com medidas de aderência, empolamento e avanço da corrosão a partir de um dano mecânico no revestimento. O processo de deterioração das amostras foi acompanhado por medidas de impedância eletroquímica e inspeção visual. Em complemento ao desempenho anticorrosivo dos revestimentos orgânicos

propostos para esse trabalho, foi realizada a caracterização dos materiais que os compõem através das seguintes técnicas: Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura-Espectroscopia por Dispersão de Energia de Elétrons (MEV-EDS), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Granulometria. Essa caracterização foi efetuada a fim de associar as características físicas e químicas dos revestimentos, com o desempenho anticorrosivo nos ensaios de degradação citados anteriormente. O objetivo geral desse estudo é contribuir para o desenvolvimento de revestimentos com melhores desempenhos, em ambiente de uma usina termelétrica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Estudar a influência de argilas MMTs no comportamento anticorrosivo de revestimentos a base de resina epóxi pigmentados com ZnP.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Formular e aplicar sobre painéis de aço carbono, revestimentos anticorrosivos a base de resina epóxi pigmentada com ZnP com ou sem adição de argilas MMTs comerciais;
- ✓ Caracterizar os revestimentos formulados bem como de cada componente que os constitui através das técnicas de FRX, DRX, MET, FTIR, TGA, MEV-EDS, AFM e Granulometria;
- ✓ Avaliar o desempenho anticorrosivo dos painéis pintados instalados em estações de corrosão atmosférica localizadas no complexo termelétrico do Pecém EDP-ENEVA, associando com os parâmetros ambientais e poluentes atmosféricos determinados para cada estação;
- ✓ Avaliar o desempenho anticorrosivo dos painéis por meio de ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5 % e testes normatizados em câmaras de ensaios acelerados de corrosão tais como névoa salina, umidade saturada e SO₂, com medidas de aderência, empolamento, avaliação do avanço da corrosão em torno de um dano mecânico;
- ✓ Aplicar a técnica de impedância eletroquímica para avaliação quantitativa do processo de degradação dos painéis pintados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão atmosférica e usinas termelétricas a carvão

A corrosão atmosférica é definida como a corrosão ou degradação de materiais expostos ao ar e aos seus poluentes [18,19]. Sua contribuição para os custos globais de corrosão é muito alta [20,21]. Ela ocorre quando se forma uma película de umidade condensada sobre a superfície do metal, o que possibilita o ataque do tipo eletroquímico.

Do ponto de vista prático, a corrosão atmosférica pode ser considerada um processo descontínuo. Isto se deve ao fato de que a superfície de um metal exposto à atmosfera ficar sujeita a períodos de umidificação e secagem. A corrosão ocorre quando na superfície do metal existe a película de umidade condensada, e praticamente cessa nos períodos em que ocorre secagem efetiva da superfície. A camada de umidade, presente na superfície do metal, pode ser proveniente de chuva, orvalho, neblina, neve ou devida à umidade relativa [22]. Mesmo para umidade relativa baixa, como 60%, pode ocorrer a formação dessa película [23]. A velocidade de corrosão dependerá fortemente da umidade relativa do ar e dos constituintes da atmosfera [24]. A extensão da costa brasileira contribui significativamente para a degradação dos materiais metálicos pelas condições de temperatura média e umidade relativa muito maior do que em outras regiões, especialmente se considerarmos as áreas costeiras das regiões Norte e do Nordeste do Brasil [25].

Além da umidade relativa, a atmosfera é constituída normalmente por uma mistura de gases, sendo os principais o oxigênio e o nitrogênio. No entanto, contêm uma série de contaminantes, como partículas sólidas em suspensão (fuligem, cinzas), e gases, provenientes de unidades industriais, de motores de combustão interna e de outras fontes naturais e artificiais. A proporção destes contaminantes é variável segundo a proximidade das fontes e as condições climáticas locais, participando ativamente no processo de deterioração dos materiais metálicos [17].

Gases nitrogenados e sulfurados produzidos por uma série de atividades da sociedade contemporânea, como por exemplo, a queima de combustíveis fósseis, como o carvão, reage com o vapor de água da atmosfera produzindo ácidos (nitríco e sulfúrico). Estes por sua vez precipitam pela ação da chuva produzindo a chamada chuva ácida [22]. No caso específico de regiões de usina termelétrica, muitas dessas usinas utilizam o carvão como combustível. Se o carvão fosse composto apenas de carbono, oxigênio e hidrogênio, as termelétricas a carvão emitiriam apenas vapor d'água e os gases monóxido e dióxido

carbônico, CO e CO₂, respectivamente. No entanto, além dos elementos citados o carvão contém altos teores de sílica, ferro, enxofre e alumínio, e baixos teores de praticamente todos os elementos da tabela periódica [7].

As emissões de compostos de enxofre causam problemas para as usinas termelétricas a carvão. O enxofre é um constituinte natural de todos os combustíveis fósseis. Durante a combustão, a maior parte dele é convertida em uma série de óxidos, tais como, SO, SO₂, S₂O₃²⁻, SO₃, S₂O₇²⁻, SO₄²⁻, mas apenas o dióxido de enxofre (SO₂) e o trióxido de enxofre (SO₃) têm importância como poluentes. Praticamente 95% do enxofre presente no carvão e mais de 99% do enxofre presente nos combustíveis líquidos são convertidos em compostos gasosos e lançados na atmosfera, se não houver equipamento de controle de emissões [7].

A influência da temperatura no processo de corrosão atmosférica depende da influência de outros fatores tais como o teor de poluentes e a umidade relativa que atuam de forma sinérgica com a temperatura no processo corrosivo. Sabe-se que uma combinação de temperatura elevada e um prolongado contato da superfície metálica com o eletrólito aceleram as reações químicas e provoca corrosão severa. A temperatura atua nos ciclos de condensação. O efeito mais destacado da temperatura está relacionado com a possibilidade de condensação do vapor de água presente no ar, sendo que, para um dado teor de vapor de água no ar, uma diminuição da temperatura pode aumentar a umidade relativa, chegando muitas vezes a ultrapassar a umidade crítica. Por outro lado, se a temperatura for elevada, irá diminuir a possibilidade de condensação de vapor de água na superfície metálica e a adsorção de gases, o que reduz a velocidade da corrosão devido a não formação ou a diminuição da permanência do eletrólito sobre o metal. Devido a variações climáticas locais, temperaturas relativamente baixas podem apresentar taxas de corrosão maiores do que locais com temperatura mais elevada. A radiação solar influencia diretamente na temperatura da superfície metálica, proporcionando ciclos de superfície seca e úmida. A intensidade da radiação solar e a refletividade da superfície metálica com relação ao sol são os principais fatores que corroboram para esses ciclos. Portanto, o monitoramento das flutuações de temperatura é de extrema importância no estudo da corrosividade atmosférica [19,26].

A velocidade e a direção dos ventos podem influenciar a taxa de corrosão dos metais, pois afetam a distribuição dos poluentes atmosféricos em regiões industrializadas, urbanas e marinhas, podendo levar a variações nas taxas de corrosão sazonal e anual. Regiões que possuem uma elevada velocidade dos ventos podem ocasionar corrosão por efeito abrasivo nas estruturas metálicas, preferencialmente na direção predominante dos ventos [27].

Especificamente, o complexo termelétrico do Pecém EDP/ENEVA, possui um sistema de dessulfurização chamado de FGD SEMI-SECO. Este sistema utiliza uma planta de cal, para retirar o enxofre dos gases provenientes da queima do carvão mineral. O processo gera material particulado que pode ficar depositado sobre a superfície dos substratos metálicos das instalações industriais, acelerando o processo de corrosão. Além disso, o complexo está localizado em uma região de grande crescimento industrial no litoral oeste do estado do Ceará, na cidade de São Gonçalo do Amarante, aproximadamente a 5 km da costa litorânea e a 1 km da Companhia Siderúrgica do Pecém, como pode ser visto na Figura 1. Portanto pode-se dizer que a usina termelétrica está situada numa zona de atmosfera predominantemente marinha-industrial. Marinha devido à grande concentração de íons cloreto provenientes do mar. Estas partículas são carregadas pela ação dos ventos a grandes distâncias podendo se depositar nas estruturas metálicas, que podem dar início a degradação destes materiais. E industrial devido à queima de combustíveis fósseis, como mencionado anteriormente.

Figura 1 – Localização geográfica do complexo termelétrico do Pecém EDP/ENEVA.



Fonte: Google Earth. Acessado em Novembro/2019.

A constante presença de vento e particulados pode acelerar o processo de degradação das estruturas metálicas. Por exemplo, a deposição de partículas sólidas na superfície metálica, que embora inertes para o material metálico, podem acarretar em corrosão

sob depósitos, ocasionada pela retenção de gases corrosivos existentes na atmosfera. É o caso de partículas de carvão que, devido ao seu grande poder de adsorção, retiram gases de atmosferas industriais, os quais, com a umidade, formam substâncias corrosivas, como, por exemplo, ácidos sulfúrico, nítrico e sulfídrico. Assim, a condição climática onde se encontra a termelétrica apresenta uma atmosfera muito particular, sendo necessário o estudo de caracterização de atmosferas agressivas do ponto de vista de corrosão e desenvolvimento de proteção específica para cada uma das atmosferas particulares (microclimas) encontradas neste tipo de instalação.

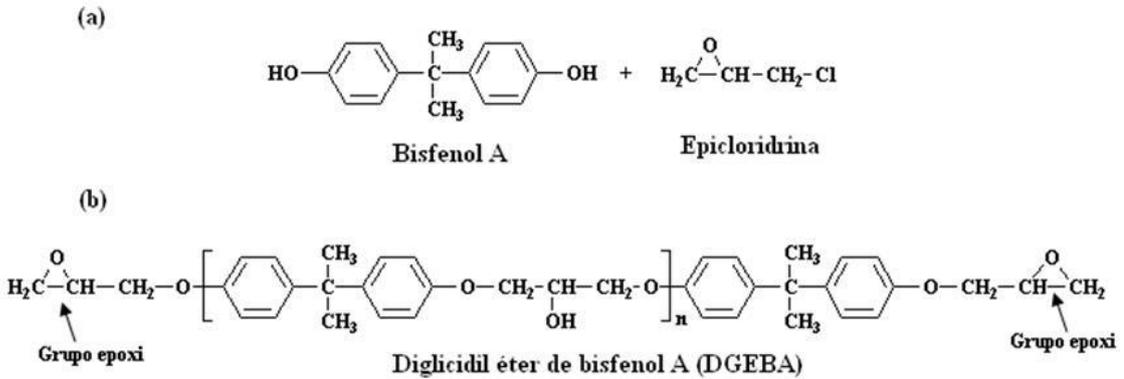
3.2 Revestimentos anticorrosivos

A aplicação de revestimentos orgânicos é o método de proteção mais utilizado nos substratos de aço contra a corrosão atmosférica. O filme de tinta age como uma barreira física entre o meio corrosivo e o substrato de aço [28], retardando a difusão de oxigênio e da água até a superfície metálica. No entanto, não há revestimento com perfeitas propriedades de barreira e falhas podem ocorrer devido a defeitos existentes, tais como poros ou pontos mecanicamente danificados [29,30]. Portanto, todos os revestimentos são, em maior ou menor grau, permeáveis à água, ao oxigênio e aos íons, principalmente o íon cloreto, que estão presentes no meio corrosivo. As forças de adesão que fixam o revestimento à superfície metálica também são importantes para o desempenho à corrosão do revestimento [31-35].

Diferentes parâmetros, incluindo o número de poros, a resistência iônica e a densidade de reticulação (ligações cruzadas) do revestimento podem afetar a resistência contra a permeação eletrolítica através do revestimento. A resina epóxi é um dos tipos mais utilizados em revestimentos orgânicos que têm sido amplamente utilizados para proteger estruturas de aço contra a corrosão. A alta densidade de reticulação e a alta adesão da resina epóxi aos substratos metálicos são responsáveis pela alta resistência à corrosão destes revestimentos [33].

As resinas epóxi são materiais versáteis com excepcionais propriedades, como excelente resistência química à água salgada e são materiais amplamente aceitos para fabricação de matriz de compósitos, revestimentos protetores e encapsulantes para dispositivos elétricos, etc [36]. Um tipo de resina epoxídica muito estudada é fabricado a partir do bisfenol A - 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, e da epícloridrina - 1-cloro-1,3-epóxi-propano, Figura 2(a), e é conhecida como diglicidil éter de bisfenol A – DGEBA, Figura 2(b) [37-41].

Figura 2 – (a) Componentes usados na preparação da resina epoxídica. (b) Resina epoxídica DGEBA.



Fonte: Adaptado de (JIN *et. al.*, 2015) [42].

Revestimentos orgânicos podem resistir eficazmente aos ambientes corrosivos durante os estágios iniciais de sua vida útil. Com o envelhecimento, a propriedade de barreira dos revestimentos será significativamente afetada pela exposição ao eletrólito corrosivo. Além disso, quando o eletrólito atinge a interface revestimento/metal pode ocorrer diminuição da adesão do revestimento e acúmulo de produtos de corrosão por baixo do revestimento.

Os revestimentos à base de resina epóxi do tipo DGEBA têm um bom desempenho em aplicações, nos quais excelente aderência e resistência à corrosão são necessárias, devida sua alta densidade de reticulação. Quanto maior o número de grupos epóxi, maior será a densidade de reticulação. O revestimento resultante será rígido, com forte adesão ao substrato metálico e pode fornecer alta resistência química, à erosão e à abrasão. Uma limitação é sua baixa durabilidade externa, resultante principalmente da absorção direta da radiação UV pelos grupos éter aromático, o que leva à degradação fotooxidativa. Se o revestimento for exposto a um ambiente aberto, é muito importante que ele tenha forte resistência à radiação ultravioleta (UV). Desbotamento da cor, perda de brilho ou riscos na superfície do filme polimérico são os defeitos comuns que aparecem quando os revestimentos são expostos à exposição ao ar livre [8].

Danos mecânicos podem diminuir significativamente as propriedades de proteção dos revestimentos orgânicos. Esse tipo de dano é prejudicial, pois não apenas o aspecto estético é perdido, mas também existe a possibilidade de ataque corrosivo ao substrato metálico. Existem dois fenômenos diferentes presentes neste caso: desgaste erosivo, em que a velocidade do abrasivo no ar ou em solução é importante; e desgaste abrasivo, quando o revestimento entra em contato com partículas ásperas ou abrasivas. O desgaste erosivo é um

fenômeno que causa efeitos danosos aos materiais expostos ao ar livre, os quais são afetados pela ação dos ventos que carregam partículas sólidas suspensas na atmosfera [8].

Revestimentos com propriedades de alto desempenho podem ser conseguidos adicionando diferentes tipos de pigmentos, que dão não apenas cor e opacidade ao filme polimérico, mas também resistência mecânica, menor permeabilidade e, por sua vez, maior vida útil. Além de melhorar a estabilidade contra os raios UV, os pigmentos também fornecem propriedades de resistência à abrasão e anticorrosiva[8]. As principais funções e tipos de pigmentos são resumidos a seguir.

3.3 Pigmentos anticorrosivos

Os pigmentos são essências constituintes dos revestimentos orgânicos, utilizados para prolongar a vida útil destes revestimentos. A classificação tradicional é em termos de pigmentos orgânicos e inorgânicos, sendo os inorgânicos os mais empregados na formulação de tintas anticorrosivas [8]. Com base no mecanismo pelo qual cada tipo de pigmento pode afetar o avanço da corrosão sob um revestimento orgânico, eles podem ser categorizados em dois grupos principais de pigmentos: ativos (como pó de zinco e fosfato de zinco) e barreira (óxido de ferro micáceo e, flocos de vidro) [43-46]. Além disso, a morfologia (esféricos, cúbicos, nodulares, aciculares ou lamelares), a disposição (primária, aglomerados ou agregados) [47,48] e o tamanho de partícula são parâmetros efetivos que influenciam as propriedades anticorrosivas dos revestimentos orgânicos.

Revestimentos epóxi ricos em zinco são amplamente utilizados para proteger substratos de aço da corrosão devido às suas propriedades de proteção catódica [33,49,50]. O fosfato de zinco, $Zn_3(PO_4)_2$, também é comumente usado porque é conhecido como pigmento ambientalmente correto ao contrário dos pigmentos tóxicos a base de cromato [51,52]. Mas há discussão sobre os papéis do pigmento ZnP no mecanismo de proteção anticorrosiva. Alguns autores apontam que o ZnP aumenta a propriedade de barreira de revestimentos orgânicos, enquanto outros não relataram efeito de barreira deste pigmento. Sabe-se que o ZnP hidrolisa para formar hidróxido de zinco e íons fosfato secundário. Os íons fosfato formam o fosfato de ferro (III) básico como um complexo na superfície do ferro [53]. Considera-se que este processo tem um efeito de inibição da corrosão devido à função de fosfatização ou passivação que este pigmento exerce sobre substratos de aço [54].

No trabalho de MAIA [10], foi testado e comparado o desempenho de tintas epóxi pigmentadas com três diferentes tipos de ZnP comerciais, formuladas com aproximadamente

11% em massa de cada pigmento de ZnP. As tintas apresentaram razão PVC/CPVC igual a 0,7 ajustadas com adição de óxido de ferro. O desempenho foi avaliado em imersão total em meios de cloreto e sulfato e em condições de exposição atmosférica industrial e marinha, sendo o processo de degradação acompanhado por meio de medidas de impedância eletroquímica. Como tintas de referência foram utilizadas duas fórmulas com a mesma razão PVC/CPVC: uma pigmentada com óxido de ferro e a outra com cromato de zinco. MAIA [10] verificou que em imersão total os ZnP não apresentou bom desempenho. Contudo em atmosfera industrial seu desempenho foi comparável ao do cromato. As medidas de impedância eletroquímica apontaram sempre valores de resistência superiores para as tintas pigmentadas com ZnP. No entanto, nem sempre isso pôde ser associado ao melhor desempenho. Com medidas eletroquímicas foi detectado efeito inibidor anódico para os pigmentos de ZnP. Em alguns casos houve comprometimento da aderência pela presença deste pigmento.

Parece haver consenso na prática industrial que tintas pigmentadas com ZnP são indicadas para atmosfera industrial. Isso justifica o enfoque nesse pigmento no trabalho experimental dessa tese.

De acordo com os regulamentos ambientais, o uso de menor quantidade de ZnP em tintas anticorrosivas é desejável devido à toxicidade dos compostos de zinco, provados por HAO *et al.* [55] e fosfatos, que causam o fenômeno de eutrofização dos leitos aquáticos. Além disso, devido a rigorosos regulamentos sobre a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC's), a evolução dos revestimentos orgânicos de alto teor de sólidos é uma alternativa emergente em detrimento das tintas que ainda usam uma quantidade considerável de solventes voláteis.

As tintas épxi-fostato de zinco de alta espessura são especificadas na norma PETROBRÁS N 2630 (Tinta épxi- fostato de zinco de alta espessura) [56]. São tintas do tipo bicomponente com a resina épxi como matriz polimérica e poliamida como agente de cura, e são pigmentadas com ZnP mínimo de 10% em massa. O teor total de sólidos por volume é de no mínimo 80%. Este produto pode ser aplicado à pistola, com espessura úmida de 100 a 160 micrometros (μm) em uma única demão e a espessura da película seca deve compreender a faixa de 280 a 320 μm . A norma indica seu uso como tintas de fundo (primer) indicadas para equipamentos e estruturas em geral em ambientes industriais e orla marítima de média a alta agressividade. Esse produto também é recomendado para pintura interna de tanques, plantas de papel e celulose, plataformas de exploração de petróleo, siderúrgicas, indústria química, petroquímica, fabricantes de motores e outros equipamentos em geral.

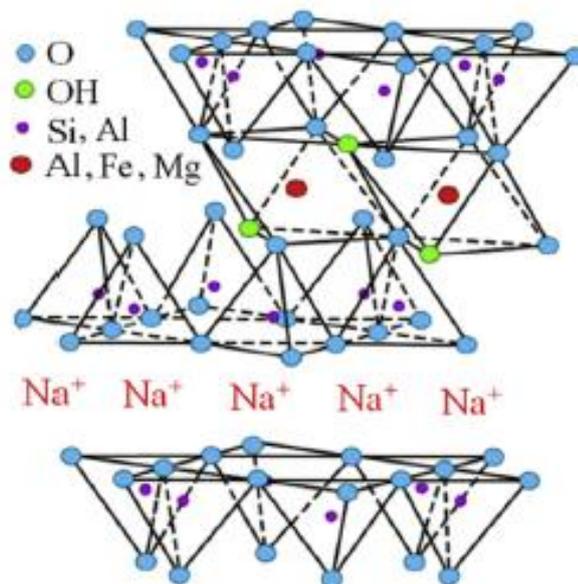
Devido à toxicidade de alguns pigmentos inibidores de corrosão usados frequentemente na formulação dos revestimentos anticorrosivos, vários estudos vem sendo realizados para desenvolver revestimentos ambientalmente mais aceitáveis. Durante os últimos anos, compósitos formados por matriz polimétrica e argilo minerais têm atraído muita atenção. Conforme dito anteriormente a incorporação de uma pequena quantidade (1-5%) de argila em lamelas nos revestimentos poliméricos pode conduzir a melhorias significativas no desempenho das propriedades mecânicas, estabilidade térmica e de barreira dos revestimentos orgânicos [57]. No próximo tópico, abordaremos mais detalhes de como a adição de argilas à matriz polimérica pode auxiliar no desempenho anticorrosivo dos revestimentos orgânicos.

3.4 Argilas montmorilonitas

Argilas são materiais naturais, constituintes dos argilominerais, que podem conter também quartzo, mica, pirita, hematita, matéria orgânica e outras impurezas [58].

Dentre os argilominerais, a montmorilonita (MMT) pertence ao grupo das esmectitas. Sua fórmula química geral é dada por $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ [58]. Pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, caracterizado por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comum a ambas as folhas, conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 – Estrutura da montmorilonita.



Fonte: Adaptado de (ZABIHI *et al.* 2017) [59].

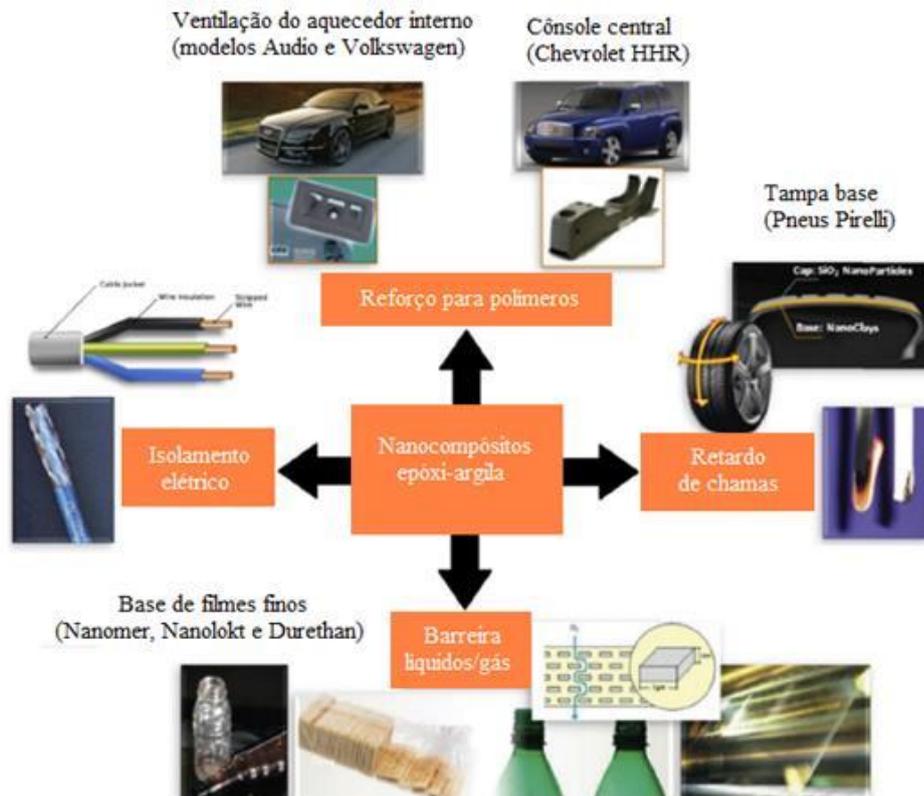
Substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} na camada tetraédrica, e de Al^{3+} por Mg^{2+} na camada octaédrica, causam excesso de cargas negativas dentro das camadas de MMT [60]. Estas cargas negativas são contrabalançadas pela intercalação de cátions, como Ca^{2+} e Na^+ . Os contra-íons podem ser compartilhados por duas placas vizinhas, resultando em empilhamento lamelar. As forças de coesão entre as diferentes unidades estruturais são menos intensas que aquelas existentes entre os constituintes de uma mesma lamela, o que possibilita a delaminação na direção paralela a das lamelas. Quando o íon Na^+ predomina, a argila é chamada de hidrofílica, ou seja, é capaz de absorver água e inchar. Por outro lado, se o íon Ca^{+2} predomina, a argila é chamada de hidrofóbica, ou seja, não absorve água e não incha [61]. Na literatura, não está evidente como a afinidade pela água atua/altera as propriedades de barreira dos revestimentos pigmentados com MMTs. Além disso, existem outros aspectos que merecem destaque em relação a sua estrutura [62].

Segundo LIMA [62] a inibição de corrosão ativa pela MMT nunca foi considerada na interpretação de desempenho de revestimentos pigmentados com esse argilomineral. Em seu trabalho foi caracterizado o comportamento de diferentes argilas MMTs em meio de cloreto, observando sua atuação nas propriedades de barreira e efeito de inibição da corrosão em revestimentos epóxi novolac pigmentado com óxido de ferro micáceo. Os principais problemas discutidos foram à importância da afinidade pela água das MMTs nas propriedades de barreira dos revestimentos, o comportamento ácido-base, os efeitos colaterais dos tratamentos químicos de organofilização e a inibição ativa da corrosão. Os testes realizados com revestimentos formulados para seu trabalho revelaram a importância de alguns aspectos abordados, tais como a quantidade adicionada de argila aos revestimentos e o tipo de tratamento ao qual esse material foi submetido, e advertiram sobre a importância de investigar condições em que a adição de MMTs a revestimentos pode resultar em benefícios reais.

Nos últimos anos, o interesse na aplicação de cargas inorgânicas, tais como as argilas MMTs, na produção de compósitos para diversas áreas industriais se intensificou consideravelmente, Figura 4. São inúmeros os trabalhos publicados relatando as propriedades dessa classe de materiais, principalmente os compósitos poliméricos. Usualmente, os compósitos tradicionais possuem alto teor de carga inorgânica (maior que 10% em massa de caulim ou carbonato de cálcio, talco, fibra de vidro, etc.) para alcançar melhores propriedades. Contudo, o teor elevado de carga pode alterar outras propriedades, como o aumento na densidade e a perda da tenacidade provocada pela incompatibilidade entre o polímero orgânico e a carga inorgânica, além de má dispersão da carga. Ademais, a processabilidade é

dificultada pelo aumento na viscosidade, que eleva o nível de torque nos equipamentos de processo, aumentando o consumo de energia e o seu desgaste [63].

Figura 4 – Algumas aplicações industriais dos compósitos epóxi-argila.



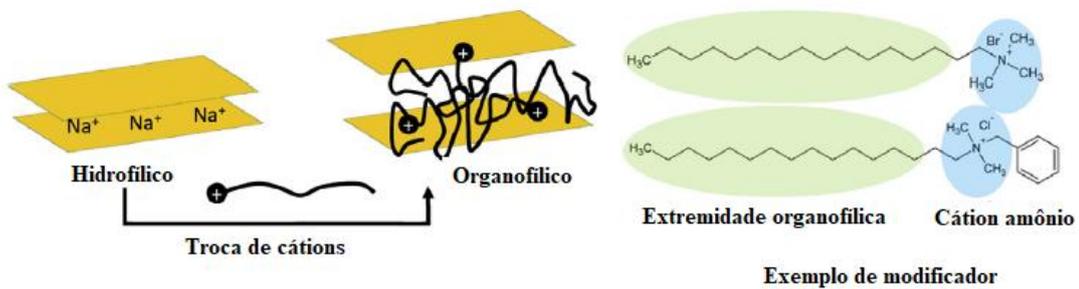
Fonte: Adaptado de (ZABIHI *et al.* 2017) [59].

O interesse na argila MMT se deve à sua abundância, baixo custo e à capacidade que essa argila tem de ser expandida e mesmo intercalada ou delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas [64]. Existem relatos que pequenas quantidades dessa carga, na faixa de 1-5%, são suficientes para agregar ao polímero melhoras em suas propriedades reduzindo, portanto, o custo e o peso dos artigos acabados em comparação com compósitos convencionais [65].

Desde 1980, quando pesquisadores da companhia japonesa TOYOTA demonstraram uma melhoria notável das propriedades mecânicas e térmicas do nylon6 usando nanoestruturas de argila esfoliada [66], argilas têm sido amplamente estudados para melhorar o desempenho de vários polímeros. As melhorias típicas das propriedades incluem rigidez, resistência, estabilidade térmica, retardamento de chama e desempenho de barreira [67].

Para permitir uma melhor interação da argila com polímeros orgânicos, geralmente os cátions (tipicamente sódio) presentes na superfície da montmorilonita, para balancear a carga negativa da camada de silicato de alumínio/magnésio, são trocados por moléculas orgânicas contendo um grupo de cátions, isto é, íons de alquilamônio, para produzir uma argila organofílica [68], Figura 5.

Figura 5 – Processo de troca de cátions entre íons de alquilamônio e cátions inicialmente intercalados entre camadas de argila.



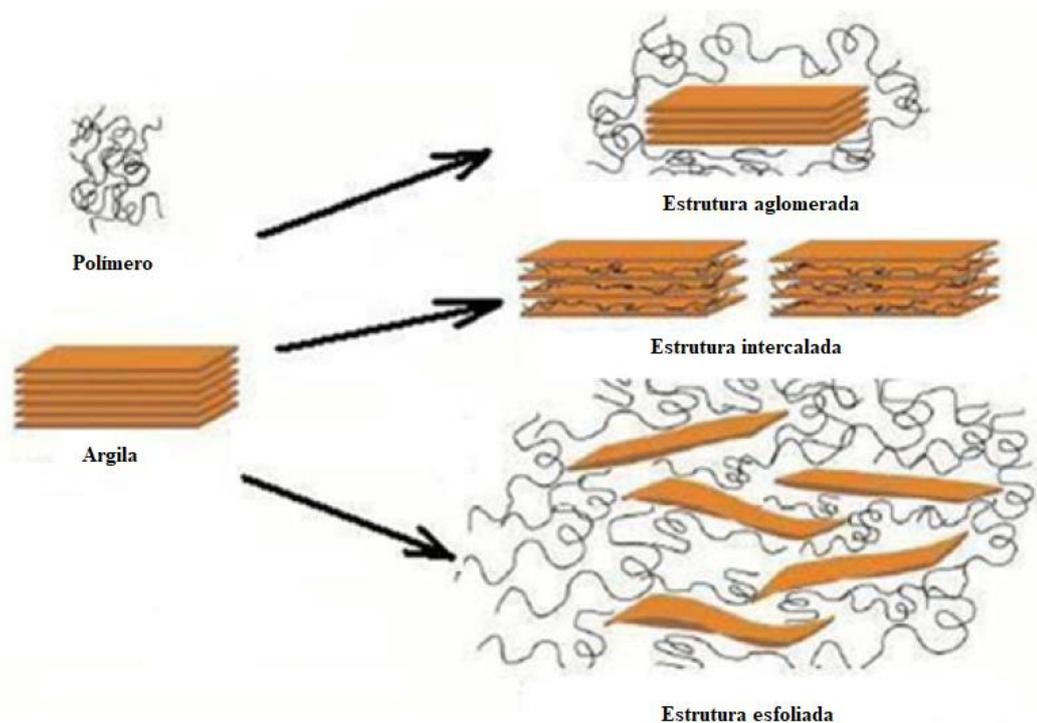
Fonte: Adaptado de (ZABIHI *et al.* 2017) [59].

Apesar do sucesso da incorporação de argila em nylon6, ainda é um desafio à realização de aplicações industriais de argila em materiais poliméricos. O desafio é facilitar as interações entre as camadas de argila por modificações orgânicas adequadas e esfoliar as partículas de argila na matriz polimérica [69]. Os compósitos de polímero-argila podem ser divididos em três categorias em termos de suas estruturas e configurações, como mostrado na Figura 6 [70-71]:

- ✓ Compósitos convencionais: quando as moléculas do polímero não forem capazes de intercalar entre as camadas da argila, forma-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito e a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora de propriedades;
- ✓ Compósito intercalado: a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas de argila ocorre de forma que há um aumento da distância basal das camadas sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por forças de van der Waals de longo alcance;

- ✓ Compósito esfoliado ou delaminado: neste tipo de compósitos, a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância interplanar basal a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas; nesta situação as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homoganeamente dispersas na matriz polimérica, orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento.

Figura 6 – Ilustração esquemática de possíveis estruturas de sistemas polímero-argila.



Fonte: Adaptado de (RAY *et al.* 2003) [72].

A configuração esfoliada é de particular interesse porque maximiza as interações entre o polímero e a argila. Conseqüentemente, esta configuração pode resultar em mudanças nas propriedades mecânicas e físicas dos polímeros [73]. Técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios-X (DRX) são amplamente utilizadas para identificar e distinguir várias estruturas de argila mencionadas acima [74].

A literatura relata uma série de métodos de síntese e obtenção de compósitos polímero-argila montmorilonita [78-74]. O primeiro passo na preparação destes compósitos é dispersar a argila com a resina epóxi antes do processo de cura [75]. Esta dispersão influencia a morfologia da argila nos compósitos. Os métodos para a dispersão de argila na resina epóxi

são agitação mecânica [76], ultrassonificação [77], mistura de alto cisalhamento [78], moinho de bolas [79], mistura de alta pressão [76], e processo de pasta [80]. Esses métodos de dispersão podem ser mais eficientes usando solventes, para uma dispersão mais homogênea.

BROWN *et al.* [81] explorou o uso de acetona como solvente com baixo ponto de ebulição e encontrou que o processo de mistura assistido por solvente não altera a morfologia e propriedades do compósito resultante e só facilita a processabilidade do compósito devido a uma redução da viscosidade do sistema.

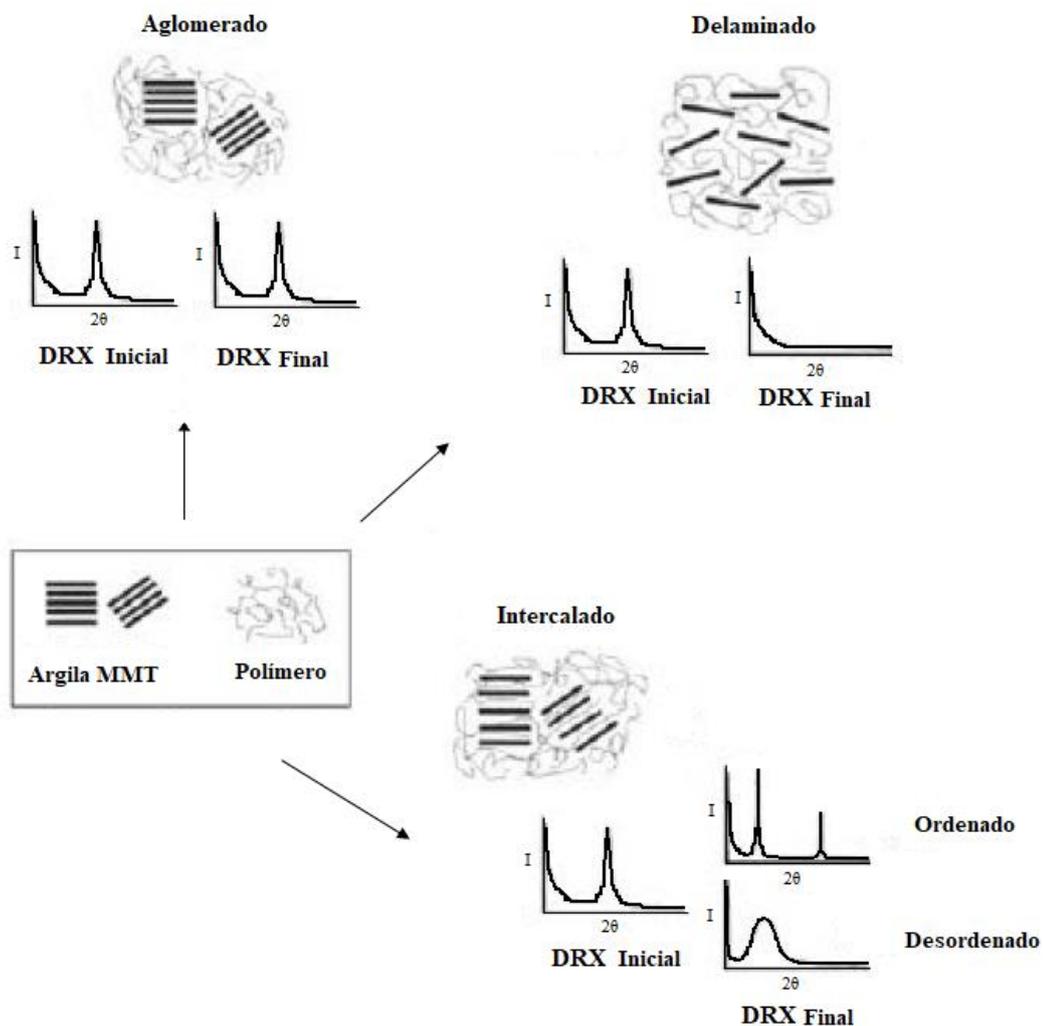
A qualidade da dispersão de argila na matriz epóxi depende de vários fatores, como técnica de mistura e tempo de mistura; portanto, é difícil concluir qual processo é mais eficaz para promover o processo de esfoliação. HUTCHINSON *et al.* [82] relataram que a intercalação da resina epóxi nas lamelas da argila afeta o espaçamento basal $d_{(001)}$. Os resultados de vários testes, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) para os compósitos curados mostraram que a agitação manual e mecânica deve ser seguida por mistura de alto cisalhamento para obter uma dispersão de argila fina na matriz epóxi. Três parâmetros podem afetar o processo de mistura mecânica, incluindo temperatura, velocidade da mistura e design do rotor. A temperatura de processamento tem um grande impacto sobre a viscosidade e desempenha um papel importante na obtenção de altos graus de esfoliação. Os turbilhões que são formados pelo rotor produzem forças de cisalhamento capazes de quebrar as ligações de van der Waals entre as camadas de argila, causando esfoliação. A agitação mecânica é capaz de produzir quantidades de compósitos de resina epóxi-argila em grande escala, em comparação os outros métodos de obtenção que trabalham em escala reduzida e necessitam de uma série de etapas até chegar ao produto final.

As técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) podem ser utilizadas para acompanhar o estado de incorporação da argila na matriz polimérica. Analisando apenas a argila, as medidas de Raios-X servem para acompanhar a modificação desta do estado *in natura* para o estado organofilizada devido à incorporação de tensoativos (sais quaternários de amônio) entre suas camadas, por exemplo. A técnica permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais $d_{(001)}$, da argila não modificada com a argila modificada quimicamente. Quando uma molécula orgânica é intercalada entre as galerias das camadas de argila para formar uma argila organofílica, a medida do espaçamento basal aumenta [83].

Embora a técnica de DRX seja um método conveniente para a determinação da distância entre as camadas da argila, este método não pode auxiliar quanto à distribuição

especial das camadas da argila na matriz polimérica. Além disso, há casos em que ocorre formação de picos alargados e diminuição da intensidade deste, que dificulta o estudo sistemático destas estruturas. RAY & OKAMOTO, 2003 [72], quando pesquisaram sobre o compósito obtiveram de forma intercalada, e observaram que o pico correspondente à reflexão do plano (001), pico $d_{(001)}$, da argila organofílica foi deslocado para ângulos menores. Normalmente, avalia-se o tipo de estrutura formada no compósito através do deslocamento no ângulo 2θ . Deste modo, em uma mistura imiscível polímero-argila, o espaçamento $d_{(001)}$ deve ser idêntico ao da argila, mas se um compósito intercalado ou esfoliado é formado, o espaçamento $d_{(001)}$ deve ser superior ao da argila. Mas, se nenhum pico for visualizado no difratograma de DRX, isto pode indicar uma estrutura completamente esfoliada. Estas informações podem ser facilmente entendidas pela análise da Figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática das principais estruturas encontradas para os compósitos de polímero-argila por DRX.



Fonte: Adaptado de (COELHO *et al.* 2007) [84].

Conforme nosso conhecimento, não há estudos específicos sobre o efeito da adição simultânea de argilas MMTS e ZnP em revestimentos a base de resina epóxi. O comportamento sinérgico ou antagônico dessas partículas em relação à proteção contra corrosão do aço carbono é estudado nessa tese, através de ensaios acelerados de corrosão em laboratório e ensaios de campo em ambiente de uma usina termelétrica.

3.5 Ensaios acelerados de corrosão x ensaios de intemperismo natural

A utilização de ensaios acelerados, com o intuito de avaliar e qualificar revestimentos, que têm como intenção proteger da corrosão estruturas metálicas expostas ao intemperismo, não é uma tarefa trivial, considerando a complexidade dos fatores da atmosfera e o modo com que esses fatores se apresentam. Estudos do desempenho anticorrosivo de revestimentos orgânicos têm sido realizados comumente em câmaras de ensaios acelerados de corrosão tais como névoa salina, umidade, SO₂, etc., complementados ou não com exposição ao intemperismo natural de painéis revestidos. As câmaras de ensaio acelerado permitem comparar o desempenho de diferentes materiais. Em geral, se determinado material apresentar desempenho superior a outro, durante o ensaio, pode se afirmar, com grande possibilidade de acerto, que este material terá uma durabilidade real também superior. Porém, a magnitude desta durabilidade, os ensaios não poderão prever.

Alguns autores afirmam que é extremamente difícil, senão impossível, desenvolver um ensaio acelerado de laboratório no qual, os balanços de todos os fatores agressivos existentes na natureza estejam presentes [85]. Provavelmente a maneira mais confiável para realizar a tarefa de avaliar revestimentos orgânicos é através do conhecimento de seu comportamento sob condições iguais ou similares as de serviço. Para a indústria de revestimentos e grandes usuários, todavia, essa opção não é muito interessante, podendo ser até impraticável, principalmente devido à duração prolongada destes ensaios (pelo menos um ano de exposição em campo), aliado ao dinamismo com que o setor de revestimento se desenvolve [86].

O ensaio de intemperismo natural é a maneira mais confiável de avaliar revestimentos em substratos metálicos, pois o revestimento é exposto simultaneamente a todos os fatores agressivos, por exemplo; luz solar, chuva, poluentes atmosféricos e flutuações de temperatura e umidade [87]. Estes fatores variam com as alterações climáticas, posição geográfica, presença de poluentes, contaminantes, etc. Entretanto, existem algumas limitações quanto à utilização deste tipo de ensaio e a necessidade de técnicas complementares para

elucidação dos mecanismos de atuação de cada revestimento, e monitoração de sua cinética de degradação. A avaliação da corrosividade específica de uma determinada região geográfica é importante para a seleção de revestimentos que serão utilizados nessa região. Os principais fatores atmosféricos que têm efeito importante no desempenho dos corpos-de-prova são: radiação solar, temperatura, umidade, ventos e a presença de agentes corrosivos. Estes fatores variam com as alterações climáticas e sazonais.

A seleção de um conjunto apropriado de condições para realização de ensaios em câmaras deve ser fundamentada no compromisso de reproduzir o mecanismo de corrosão e a obtenção de resultados em um menor tempo possível. Para que estes ensaios reproduzam os modos de degradação sofridos pelos revestimentos quando expostos a condições reais de serviço, é necessário que ocorra a incorporação de fatores agressivos tais como: ciclos de secagem e umidificação, variações de temperatura, radiações ultravioleta e espécies agressivas, que provocam a degradação do revestimento e a corrosão do substrato [88].

Os requisitos mínimos necessários para que um ensaio seja considerado válido e adequado são:

- ✓ Produzir resultados em um tempo relativamente curto (dias ou horas);
- ✓ Produzir resultados que se correlacionem com dados obtidos de exposição ao intemperismo natural e produzir modos de degradação similares; ser válido para uma grande variedade de materiais e condições;
- ✓ Ser reproduzível em câmaras e em outros ambientes de teste; e ser de fácil execução, sem a necessidade de operadores especializados e equipamentos de custos altíssimos.

Nenhum dos ensaios comumente utilizados preenche todos estes requisitos. Por exemplo, o ensaio de névoa salina, promove uma rápida degradação, mas não apresenta boa correlação quando comparado com resultados de exposições externas, e algumas vezes os mecanismos de degradação também são distintos. Câmaras de umidade, frequentemente, produzem degradação lenta nos revestimentos, particularmente em sistemas de revestimentos com alta tecnologia. Este tipo de ensaio induz quase sempre falhas por empolamento, sendo que tal mecanismo pode não ser observado em condição de serviço [89].

O mais antigo e mais utilizado ensaio acelerado de laboratório para simulação de intempéries é o ensaio de névoa salina ASTM B117 [90], o qual foi originalmente desenvolvido entre 1910-1920 e padronizado em 1939. Este ensaio procura simular as condições encontradas em atmosferas marítimas, através da névoa contínua de solução de

cloreto de sódio (NaCl) a uma concentração de 5 % em massa e temperatura de $35\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. O pH da solução oscila entre 6,5 e 7,2 e a umidade relativa é de 100 %. O ensaio ASTM B117 tem sido utilizado na avaliação de revestimentos orgânicos há várias décadas, apesar das severas críticas que tem recebido de diversos autores, devido à ausência de correlação com os resultados obtidos de ensaios de exposição natural [89,91,92]. O ensaio caracteriza-se por apresentar uma atmosfera altamente agressiva, com isso podendo conduzir a conclusões errôneas na avaliação de determinados sistemas de revestimentos. A justificativa para a utilização deste ensaio, como método de avaliação, é que se o sistema de revestimento suportar a alta agressividade do ensaio, ele apresentará um comportamento satisfatório quando utilizado em condições de serviço [91]. Entretanto, uma suposição não justificada é com relação ao mecanismo de corrosão ser o mesmo. Pelo menos três fatores importantes não são considerados pela norma ASTM B117, a saber: ciclos de secagem e umidificação, espécies agressivas como sulfato, amônia e radiações ultravioletas [93,94]. Atualmente, além da norma ASTM B 117, as normas ABNT NBR 8094 [95] e ISO 9227 [96] também podem ser seguidas para avaliação de revestimentos orgânicos frente à câmara de névoa salina.

O ensaio em câmara de umidade saturada é um tipo de teste indicado quando as peças revestidas serão requisitadas em ambientes rurais. As principais normas que regem as condições para o processo, são a ISO 6270 [97], ABNT NBR 8095 [98], e ASTM D 1735 [99]. Normalmente os principais efeitos desse tipo de ensaio são: formação de bolhas e perda de aderência.

Quando estamos em grandes centros urbanos ou regiões de aglomerados industriais, encontramos um agravante extra no ataque das superfícies. Nesses ambientes encontramos além de salinidade e umidade, óxidos ácidos como CO_2 , NO e SO_2 , principalmente provenientes da queima de combustíveis provocando a chuva ácida. Em laboratório, climas ao mesmo tempo úmidos e ácidos, são simulados por meio da injeção de dióxido de enxofre (SO_2) em câmaras onde a umidade saturada é mantida constante. As principais normas que regem este tipo de ensaio são a DIN 50018 [100], e ABNT NBR 8095 [101].

No início, durante e ao término dos ensaios acelerados em câmaras, vale se destacar o aspecto visual dos corpos-de-prova testados, que é documentado com fotografias. Uma avaliação complementar pode ser feita de acordo com a norma ASTM D-1654 [102], onde uma incisão na película é feita até atingir o substrato metálico. O corte na película objetiva a verificação da progressão da corrosão a partir de uma falha, que, neste caso foi provocada intencionalmente. Quanto maior a proteção que o sistema de pintura oferece,

menor propagação de corrosão haverá em torno da incisão. Para as regiões da película que não sofrerem incisão, a avaliação deve ser realizada quanto ao aparecimento de bolhas, segundo as normas ABNT NBR 5841 [103], ou ASTM D714 [104], e grau de corrosão de acordo com as normas ABNT NBR 5770 [105], ou ASTM D610 [106]. Alterações visuais no brilho e na cor também são englobadas por estas normas.

Os ensaios de intemperismo natural em atmosferas as quais se desejam estudar são em geral de longa duração, ao contrário das câmaras de ensaios acelerados, e se processam em condições não repetitivas e não reprodutíveis, desde que os resultados mostram uma notável dispersão. Em geral, as condições ambientais dos primeiros meses de ensaio afetam apreciavelmente os resultados de corrosão de alguns materiais metálicos, como o aço-carbono, a curto e médio prazo [107].

Os processos corrosivos dependem de vários fatores, tais como: pH, teor de oxigênio e sais dissolvidos, temperatura do meio e presença de contaminantes, no caso de corrosão atmosférica (cloreto, sulfato e particulados), por exemplo. Como visto, anteriormente, os poluentes que envolvem a atmosfera são fortemente afetados pelas condições meteorológicas específicas de cada local em estudo, tais como temperatura, precipitação, umidade relativa e velocidade dos ventos, entre outros. Logo o conhecimento destes parâmetros é fundamental para caracterização da corrosividade atmosférica de uma determinada região ou área. Esta caracterização é realizada através da implantação de Estações de Corrosão Atmosféricas (ECA's). Estas estações têm como objetivo avaliar a agressividade dos contaminantes atmosféricos, aliada às condições climáticas locais, sobre o desempenho dos revestimentos e sistemas de pintura aplicados nos materiais metálicos, sobretudo o aço carbono.

3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Na caracterização do desempenho de revestimentos orgânicos para proteção contra a corrosão, à espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica adequada, dada a possibilidade de se obter informações sobre a cinética de degradação dos revestimentos. Em geral, isso é feito com a monitoração de parâmetros do sistema como a capacitância e a resistência do revestimento em função do tempo de ensaio. A seguir, serão apresentados alguns trabalhos, os quais avaliaram o desempenho anticorrosivo de revestimentos a base de resina epóxi, com e sem a adição do pigmento ZnP e de argilas MMTS, aplicados sobre o aço carbono por meio da técnica de EIE.

SHAO *et. al* [108] estudaram o papel do pigmento ZnP na corrosão do aço carbono revestido com uma resina epóxi do tipo DGEBA por meio da técnica de EIE. A concentração de pigmento adicionado na resina foi de 5 % em massa, tendo como agente de cura a poliamida. Painéis revestidos apenas com revestimento epóxi sem qualquer pigmento foram usados como referência. A espessura do revestimento seco aplicado sobre painéis de aço carbono após a cura foi de 150 μm . A fim de avaliar o papel do pigmento ZnP no processo de corrosão, foram feitas incisões (dano mecânico) nos painéis de aço revestidos, os quais foram examinados em uma solução de NaCl 3,5 % usando EIE. As medidas de EIE foram realizadas em uma faixa de frequência 100 kHz a 10 mHz usando uma amplitude de 20 mV. Todas as medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto e temperatura ambiente, em triplicata. Os dados de impedância foram coletados até 460 h de exposição na solução de NaCl 3,5 %. Os valores de impedância dos revestimentos com ZnP foram maiores do que os revestimentos sem ZnP, nos mesmos tempo de imersão.

Circuito elétrico equivalente foi usado para ajustar os dados de impedância. Os autores relatam que para o revestimento sem adição de ZnP, os dados de impedância para os painéis com a incisão, apenas representam o comportamento de corrosão do aço sob o revestimento. No entanto, para o revestimento com adição de ZnP, os dados de impedância ainda representam informações do revestimento. O comportamento destes revestimentos é comparado expressando os valores de resistência à transferência de carga (R_{tc}) do substrato de aço com o período de imersão. Para o revestimento sem adição de ZnP, R_{tc} diminui continuamente com o período de imersão. Já para o revestimento com adição de ZnP, R_{tc} diminui no início do período de imersão. Com o tempo de imersão, R_{tc} exibe uma tendência de aumento com alguma flutuação, que segundo os autores é um indicativo de que as reações de corrosão se tornam difíceis, ou em outras palavras, a reação de corrosão do aço foi inibida pela adição do ZnP na resina epóxi. A inibição do ZnP na corrosão do aço na região da incisão sob o revestimento pode ser atribuído a geração da película protetora de sais de fosfato (fosfatização) na superfície do aço exposta, que consiste de $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, em adição ao $\text{Fe}(\text{OH})_3$, como produtos de corrosão, identificados por DRX [108].

Trabalho semelhante ao descrito anteriormente foi desenvolvido por HAO *et. al* [55]. Os autores investigaram o mecanismo de inibição do pigmento ZnP aplicado em diferentes concentrações em uma resina epóxi curada com poliamida, sobre painéis de aço carbono. As concentrações do pigmento utilizadas nas formulações dos revestimentos foram 10 %, 20 %, 30 % e 40 %. O revestimento apenas com resina epóxi foi utilizado como referência. A espessura dos revestimentos após cura foi de $320 \pm 30 \mu\text{m}$. O desempenho dos

revestimentos foi avaliado por meio da técnica de EIE, curvas de polarização e ensaios de imersão em solução de água do mar artificial a 40 °C por 60 dias. As técnicas de caracterização DRX, XPS e MEV foram empregadas para analisar os produtos de corrosão formados na superfície do aço, de modo a descrever o mecanismo de inibição do pigmento ZnP. Os dados eletroquímicos foram analisados com o auxílio de software de tratamento de dados. Os dados de EIE foram ajustados por meio de circuitos elétricos equivalentes para a obtenção dos parâmetros elétricos que descrevem o sistema.

Os resultados de EIE e imersão mostraram que a concentração do pigmento ZnP tem um efeito importante na capacidade de proteção do revestimento epóxi. Este revestimento contendo alta concentração de ZnP tem melhor capacidade de proteção. Os valores de resistência dos revestimentos contendo 30 % e 40 % de ZnP foram maiores do que seus valores iniciais após 60 dias imersão em água do mar artificial a 40 °C. Em contraste, os valores de resistência dos revestimentos contendo 10 % e 20 % de ZnP foram menores que seus valores iniciais. Segundo os autores, revestimento epóxi contendo baixa concentração de ZnP na resina, libera menos espécies inibidoras. Em contraste, o revestimento epóxi contendo alta concentração de ZnP na resina pode liberar espécies inibidoras suficientes que bloqueiam os poros dentro do filme do revestimento. A distância entre as partículas do pigmento diminui quando as concentrações de pigmento aumentam. O filme de água ao redor das partículas do pigmento podem se tocar e formar um sistema capilar entre das partículas, o qual pode levar a um aumento na permeabilidade do revestimento [46].

Considerando os resultados obtidos, os revestimentos foram classificados por ordem de proteção, segundo os valores de impedância e a concentração de ZnP como: 30 % > 40 % > 10 % \approx 20 % \gg 0 %. O mecanismo de inibição é descrito pela liberação de íons PO_4^{3-} pelo pigmento ZnP com o tempo de imersão, formando um filme de fosfatização na superfície do aço, composto por FePO_4 , Fe_2O_3 e FeO até um certo nível, identificados por DRX. Contudo, picos de difração do pigmento ZnP também foram detectados, indicando que o ZnP também pode formar uma película de proteção por barreira na superfície do aço. Os autores concluem a partir dos dados XPS e DRX que o filme inibidor é composto principalmente pelo filme de fosfatização de FePO_4 , Fe_2O_3 e FeO , bem como da película protetora de ZnP. O filme de inibição formado pode cobrir os produtos de corrosão formados no tempo de imersão inicial e prevenir a corrosão. Portanto, o mecanismo de inibição de ZnP inclui dois aspectos: um é a função de fosfatização; o outro é o efeito de proteção por barreira do filme de ZnP.

MAHDAVIAN e ATTAR [54], investigaram a eficácia do ZnP na resistência à corrosão em diferentes concentrações voluméricas de pigmentos (PVC) em um revestimento constituído de resina epóxi e poliamida como agente de cura. Sete níveis de pigmentação foram selecionados. Os PVCs foram 31,3 %, 36,5 %, 41,7 %, 46,9 %, 52,2 %, 57,4 % e 62,6 %. Uma amostra não pigmentada (amostra em branco) foi usada como referência. As amostras foram aplicadas sobre painéis de aço carbono. Os revestimentos foram curados em temperatura ambiente por 7 dias. Revestimentos com espessura de filme seco de $30 \pm 2 \mu\text{m}$ foi selecionado para o ensaio de EIE. As amostras foram imersas em solução de NaCl 3,5 % e os ensaios de EIE foram examinados após 7 dias de imersão. Os dados de EIE foram obtidos com equipamento AUTOLAB FRA com software de modelagem de circuito elétrico equivalente para ajuste dos dados experimentais, obtendo os parâmetros elétricos que descrevem o sistema avaliado.

Os autores chegaram as seguintes conclusões: Quando o valor de $\text{PVC} < \text{CPVC}$, ocorre o aumento da capacitância do revestimento com aumento de PVC, podendo ser mais afetado por constante dielétrica mais elevada do pigmento, mas em $\text{PVC} > \text{CPVC}$, devido à formação de poros no revestimento, a capacitância pode ser mais afetada pela constante dielétrica da água. A comparação da resistência do revestimento mostrou efeito de barreira do ZnP em $\text{PVC} = 31,3 \%$ e $36,5 \%$, mas à medida que o PVC aumentou, a maior pigmentação do revestimento causou efeito negativo na cura, havendo formação de sistema capilar, não mostrando efeito de barreira após $\text{PVC} = 36,5 \%$. Valores mais baixos de capacitância da camada dupla elétrica e valores mais altos de resistência à transferência de carga de sistemas pigmentados com ZnP foram obtidos em $\text{PVC} = 31,3 \%$ e $36,5 \%$ onde o mecanismo de conexão de poros (sistema capilar) do ZnP era possível. A magnitude de impedância $|Z|$ em 100 mHz dos sistemas em $\text{PVC} = 31,3 \%$ e $36,5 \%$ foram menores do que a magnitude da impedância do sistema em branco. Este comportamento era semelhante ao comportamento da resistência à transferência de carga e resistência do revestimento. O ângulo de fase em 10 kHz (θ) mostrou caráter capacitivo do revestimento branco e revestimentos contendo ZnP em $\text{PVC} = 31,3 \%$ e $36,5 \%$. Ângulo de fases menores para revestimentos com $\text{PVC} > 36,5 \%$ indicou o caráter resistivo do revestimento que foi o resultado de efeitos negativos da maior pigmentação. O maior OCP foi obtido em $\text{PVC} = 36,5 \%$, onde a maior transferência de carga foi obtida.

O uso de argila na preparação de revestimentos anticorrosivos a base de resina epóxi foi estudado por TOMIĆ *et. al* [109]. Segundo os autores, compósitos de epóxi/argila se tornaram um tópico muito interessante entre os pesquisadores nas últimas duas décadas

porque as argilas têm um efeito positivo nos desempenhos mecânico, térmico e especialmente de barreira e anticorrosivo dos revestimentos. Nesse estudo, os autores formularam revestimentos orgânicos com a adição de diferentes concentrações de argilas montmorilonitas. Resina epóxi do tipo DGEBA curada com poliamida foi utilizada para formulação dos revestimentos pelo método de intercalação da solução. As concentrações de argila montmorilonitas Cloisita[®] 30B adicionadas aos revestimentos foram: 1 %, 3 %, 5 %, 8 % e 10 % em massa. Os revestimentos foram aplicados em substratos de aço carbono, sendo curados por 20 h em estufa a 100 °C. A espessura final dos sistemas de pintura foi de $130 \pm 5 \mu\text{m}$. Um revestimento sem adição de argila foi utilizado como referência (branco). As propriedades estruturais e térmicas foram avaliadas por DRX, MEV e TGA, respectivamente, bem como a análise mecânica dinâmica. A DRX foi realizada para verificar o estado de dispersão das camadas individuais de silicato da argila foram separados e dispersos na resina epóxi (esfoliadas ou intercaladas).

As propriedades anticorrosivas dos revestimentos formulados foram investigadas por EIE. As amostras pintadas foram expostas a uma solução aquosa de NaCl 3 % em massa durante 203 dias. As medições de impedância foram conduzidas em potencial de circuito aberto usando um potenciostato/galvanostato Gamry, em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz. A amplitude da tensão senoidal foi de 5 mV. A interpretação dos dados de impedância foi realizada usando o programa Gamry Instruments Echem Analyst, versão 5.50, para ajuste destes dados, obtendo os parâmetros elétricos do sistema por meio de circuitos elétricos equivalentes.

As análises de DRX e MEV revelaram que uma estrutura principalmente esfoliada foi obtida no revestimento epóxi com 1 % de argila, enquanto cargas maiores de argila reduziram o número de camadas de argila esfoliada e produziram uma estrutura principalmente intercalada. As análises EIE e TGA mostraram que revestimentos com teor de argila abaixo de 5 % exibiram aumento da estabilidade à corrosão, estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea (T_g) devido ao estado de dispersão esfoliada da argila Cloisita[®] 30B e o efeito de barreira das camadas individuais. A maior extensão de esfoliação e a rede macromolecular mais homogênea foram encontradas para concentração de argila de 1 %, levando à maior melhoria das propriedades térmicas e anticorrosivas. Os resultados do teste de névoa salina mostraram que as propriedades anticorrosivas dos revestimentos epóxi na presença de 3 % e especialmente 1 % da argila Cloisite[®] 30B foram significativamente melhores, indicando que a argila modifica de forma eficiente os revestimentos epóxi comerciais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os materiais para o desenvolvimento deste trabalho foram obtidos em parceria com empresas e fornecedores locais. Abaixo segue uma lista dos materiais utilizados:

- ✓ Chapas de aço carbono AISI 1020 nas dimensões 100x150x0,5 mm;
- ✓ Resina epóxi (EPX) comercial do tipo DGEBA de alto teor de sólidos e agente de cura poliamida;
- ✓ Pigmento fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2$), ou simplesmente (ZnP);
- ✓ Argilas montmorilonitas (MMTs) comerciais: Cloisite[®] 20A (EUA), Bentonita Del Lago (ARGENTINA) e Brasgel PA (BRASIL) (organofilizada), codificadas como CL, BT e BG, respectivamente.

As argilas cloisite[®] 20A e Bentonita Del Lago se apresentam no estado natural. A argila Brasgel PA se encontra no estado organofilizada. Vale ressaltar que nenhum tratamento das argilas foi realizado nesta pesquisa, mas apenas aplicação delas como recebida, na produção dos revestimentos anticorrosivos, estudados neste trabalho. O comportamento das argilas quando em contato com a água e com o solvente empregado nos revestimentos desse trabalho (xileno) foi avaliado pelo método conhecido como Inchamento de Foster. Neste ensaio é possível quantificar o inchamento das argilas tanto em água, quanto em qualquer solvente, com o intuito de entender o seu mecanismo de atuação quando adicionadas nos revestimentos. A seguinte metodologia foi empregada [62]: 1,0 g de argila foram lentamente adicionadas em uma proveta contendo 100 mL do solvente teste (água ou xileno); após o término da adição, as suspensões foram agitadas à mão. A leitura do nível de argila ($mL \cdot g^{-1}$) foi feita após 24 horas para decantação das partículas suspensas.

4.1 Preparação dos revestimentos

Os revestimentos anticorrosivos foram formulados a partir da resina epóxi. A primeira composição consistiu apenas da resina epóxi como recebida, sem adição de pigmentos anticorrosivos. A segunda composição consistiu da adição de 10 % em massa de ZnP como pigmento anticorrosivo, que é a quantidade mínima especificada pela norma brasileira PETROBRÁS N 2630 [56]. Estas duas composições foram usados como revestimentos de referência. Os demais revestimentos foram formulados a partir da

substituição de 2 % e 4 % de ZnP em massa por argilas MMTs comerciais. A Tabela 1 a seguir apresenta de forma resumida a composição dos revestimentos produzidos. A relação PVC/CPVC para estes revestimentos variou entre 0,58 a 0,72.

Tabela 1 – Formulação das amostras para preparação dos revestimentos anticorrosivos.

Código da amostra	Fosfato de zinco (%)	Cloisite® 20A MMT (%)	Bentonita del Lago MMT (%)	Brasgel PA OMMT (%)	PVC/CPVC
EPX	-	-	-	-	0,58
ZnP10	10	-	-	-	0,66
CL2	8	2	-	-	0,66
BT2	8	-	2	-	0,67
BG2	8	-	-	2	0,71
CL4	6	4	-	-	0,67
BT4	6	-	4	-	0,68
BG4	6	-	-	4	0,72

Fonte: Autor.

O método de preparação de cada composição ocorreu pela dispersão dos pigmentos na resina epóxi por agitação mecânica. Neste método, a mistura do pigmento ZnP, da argilas MMTs e da resina epóxi foram mecanicamente agitadas até a mistura obter uma finura de moagem adequada. A finura de moagem dos pigmentos foi avaliada com um grindômetro de alta precisão Elcometer 2020, de acordo com ASTM D1210 [110] e variou de 40 a 50 μ para todos os revestimentos. A preparação foi realizada no laboratório de análises da empresa FortColor. Um agitador mecânico industrial de alta energia foi utilizado nesta etapa. O sistema ficou sob agitação durante 20 minutos com uma rotação de 3500 RPM com auxílio de um disco dispersor do tipo cowles. O impacto do dispersor sobre as partículas de argila pode promover a quebra da estrutura em camadas, facilitando a interação entre a resina epóxi e as camadas de argila dispersas na matriz polimérica.

Para aplicação das formulações descritas anteriormente, os revestimentos foram misturados com o agente de cura (poliamida) na proporção 4:1 e diluídos com o solvente xileno (máximo de 10 % em massa) e tempo de indução de 30 minutos, como indicado pelo fabricante. Esta diluição teve o objetivo de reduzir a viscosidade dos revestimentos para facilitar seu escoamento no momento da aplicação. A mistura desses componentes foi feita pela agitação mecânica durante 10 minutos com rotação de 2000 RPM. Esta etapa foi realizada no laboratório de pesquisa em corrosão (LPC), do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais (UFC).

4.2 Tratamento de superfície e pintura do substrato de aço carbono

Para que a camada de tinta exercesse de maneira eficiente sua função de proteção das chapas de aço, foi necessário que estas estivessem com o perfil de rugosidade adequado para recebimento dos revestimentos, seguindo as seguintes etapas:

- ✓ Desengraxe da superfície metálica com solvente orgânico adequado, como a acetona, para a remoção de óleos protetivos;
- ✓ Jateamento abrasivo com granalha de aço para obtenção de um perfil de rugosidade adequado para a ancoragem do revestimento a ser aplicado. Acabamento final **Sa 2_{1/2}**, metal quase branco, segundo a norma ISO 8501 [111], com perfil de rugosidade de $100 \pm 10 \mu\text{m}$;
- ✓ Pintura das amostras por pulverização com pistola com pressão máxima de aplicação de 2,76 bar. A aplicação foi feita com duas demãos. O tempo de secagem total foi de 12 dias a temperatura ambiente, de acordo com o fabricante.

A espessura dos filmes secos foi determinada com auxílio do medidor de espessura por ultrassom digimatic micrometer (Mitutoyo, Japan). Foram realizadas medições em nove pontos distintos, obtendo-se valor médio de $260 \pm 30 \mu\text{m}$ para todas as amostras.

4.3 Caracterização dos revestimentos e de seus constituintes

As técnicas de caracterização dos revestimentos e de seus constituintes utilizadas nesta pesquisa foram FRX, DRX, MET, FTIR, TGA, MEV-EDS, AFM e Granulometria.

4.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Amostras do pigmento ZnP e das argilas MMTs foram submetidas à análise química por Fluorescência de Raios-X em espectrômetro Rigaku modelo ZSXMini II, equipado com tubo de Rh (Ródio). As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X, do Departamento de Física (UFC).

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Para avaliar e comparar o estado de dispersão (intercalado e/ou esfoliado) das argilas MMTs e das partículas de ZnP nos revestimentos produzidos, foi utilizado o difratômetro de Raios-X XRD-6000 da marca SHIMADZU com radiação produzida por tubo de Cuka com comprimento de onda 1,54 Å. A faixa de operação do ângulo 2θ foi de 3 a 20 graus, com varredura de um 0,5 °/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X, do Departamento de Física (UFC). O pigmento e as cargas também foram analisados individualmente, com o intuito de comparação e identificação destes na matriz polimérica.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Análises de MET foram realizadas para determinar o estado de dispersão das argilas MMTs e das partículas de ZnP na matriz dos revestimentos. Microscópio eletrônico de transmissão JOEL MODELO JEM 101 com voltagem de aceleração de 100 kV foi utilizado para obtenção de imagens em campo claro. As amostras foram preparadas pelo embutimento de filme livres dos revestimentos em resina epóxi (EPON 812) para obtenção de blocos sólidos. Os blocos foram cortados em lâminas ultrafinas com auxílio de um ultramicrotomo LEICA modelo EM UC7 com faca de diamante Diatome tipo Cryohisto 450 em temperatura ambiente. A espessura final das amostras foi de aproximadamente 70 nm. A montagem das amostras foi realizada na Central Analítica e a obtenção das imagens no Departamento de Biomedicina, ambos pertencentes à Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

A estrutura química dos revestimentos foi caracterizada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho no equipamento modelo AVATAR 360 UTIR, do Laboratório de Bioinorgânica, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. As condições de operação foram: região 400-4000 cm^{-1} , com 10 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . O pigmento e as cargas também foram analisados individualmente, com o intuito de comparar e identificar a efetividade na incorporação destes na matriz polimérica.

4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises Termogravimétricas foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos revestimentos produzidos. As análises foram conduzidas no equipamento NETZSCH modelo STA 449F3 Jupiter, em cadinho de platina como porta amostras. A faixa de temperatura aplicada foi de 25 °C até 800 °C com taxa de varredura de 20 °C·min⁻¹. As amostras foram mantidas em atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL·min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC. O teor de gel de amostras de filmes livres dos revestimentos produzidos foi determinado de acordo com ASTM D2765 [112] com adaptações. Amostras de massa conhecida foram imersas em 3 mL do solvente xileno por 24 h para extração do conteúdo solúvel dos filmes. Após este período, as amostras foram secas à temperatura ambiente até que uma massa constante fosse atingida. O teor de gel é dado pela diferença da massa do filme após imersão, em porcentagem. As análises foram realizadas em triplicata. O teor de gel dos polímeros curados auxilia na análise da extensão da reação de cura para que os materiais possam ser submetidos a solicitações mecânicas, térmicas, ou químicas com o seu melhor desempenho.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura-Espectroscopia por Dispersão de Energia de elétrons (MEV-EDS)

A morfologia do pigmento, das argilas MMTs e dos revestimentos aplicados sobre o aço foi avaliada por Microscópio Eletrônico de Varredura FEI modelo Quanta 450-FEG com detector de energia dispersiva de elétrons (MEV-EDS). As análises foram realizadas na Central Analítica da UFC.

4.3.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Informações topográficas da superfície dos revestimentos foram investigadas pela técnica de Microscopia de Força Atômica utilizando o equipamento AFM Asylum modelo MFP3D em modo tapping. As análises foram conduzidas no laboratório de Microscopia de Força Atômica, do Departamento de Física da UFC.

4.3.8 Granulometria

A distribuição de tamanho de partículas de ZnP e das argilas MMTs adicionadas aos revestimentos foram determinadas usando um analisador de tamanho de partículas Zeta Sizer Nano Series. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. As partículas analisadas foram dispersas em água deionizada.

4.4 Ensaio de imersão

4.4.1 Avaliação do avanço da corrosão a partir de um dano mecânico

O potencial de circuito aberto (OCP) em torno de um dano mecânico (incisão) de 30 mm de comprimento e 0,3 mm de largura nos painéis pintados foi analisado. Os espécimes foram expostos a solução aquosa de NaCl 0,1 mol·L⁻¹. Um cilindro de plástico fixado sobre cada amostra e preenchido com a solução teste foi usado para delimitar uma área exposta de aproximadamente 20 cm². O potencial foi medido em relação a um eletrodo de Ag_(s)/AgCl_(s), Cl_(aq)⁻, KCl 3 mol·L⁻¹, com multímetro digital em função do tempo, à temperatura ambiente. O monitoramento de OCP foi realizado por 90 dias em temperatura ambiente. Imagens foram obtidas para acompanhar o processo de degradação das amostras. Foram ensaiadas três painéis de cada formulação.

4.4.2 Imersão em solução de NaCl 3,5 %

O desempenho da proteção contra corrosão dos painéis pintados foi examinado numa solução aquosa de NaCl 3,5 % (solução adaptada do teste de resistência à imersão em água salgada da Norma Petrobrás N2630 [61]). O ensaio foi realizado durante 180 dias em temperatura ambiente. Um cilindro de plástico fixado sobre as amostras e preenchido com a solução teste foi usado para delimitar uma área exposta de aproximadamente 10 cm². As propriedades eletroquímicas e o processo de deterioração dos revestimentos foram considerados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), descrita nas próximas subseções. Foram ensaiadas três painéis de cada formulação.

4.5 Ensaio acelerados de corrosão x ensaios de intemperismo natural

4.5.1 Câmara de umidade saturada

O ensaio acelerado na câmara de umidade saturada foi realizado no equipamento UK S-01 da Bass Equipamentos, segundo a norma ASTM D1735 [113]. As condições no interior da câmara durante cada ciclo de 24 h (horas) de ensaio foram de 98-100 % de umidade relativa do ar (atmosfera saturada) e a temperatura variando, 12 h a 25 °C e 12 h a 40 °C. O volume de água adicionado no interior da câmara foi de 5,0 L (litros), substituídos a cada sete dias. O ensaio foi conduzido por ciclos contínuos de 24 h.. Foram realizados 90 ciclos de exposição, totalizando 2160 h.

4.5.2 Câmara de SO₂

O ensaio acelerado na câmara de SO₂ foi realizado no equipamento UK K-01 da Bass Equipamentos, segundo a norma ASTM G87 [114]. O ensaio foi conduzido pela adição de 2,0 L de gás SO₂ na câmara de teste a cada ciclo. A câmara permaneceu fechada durante 8 h com temperatura de 40 °C ± 3 °C, e umidade do ar saturada dentro da cabine. Posteriormente a câmara foi desligada e aberta deixando-a a temperatura ambiente por 16 h, perfazendo um ciclo completo de 24 h. Foram realizados 40 ciclos de exposição, totalizando 960 h.

4.5.3 Câmara de névoa salina

O ensaio de névoa salina foi realizado no equipamento SS600G1 – Câmara de Corrosão Acelerada Cíclica da Equilam Equipamentos, segundo a norma ASTM B117 [90]. A temperatura interna da cabine foi de 35 °C ± 2 °C e aspensão de spray com concentração 5 % em massa de NaCl. Foram realizados 70 ciclos de exposição, totalizando 1680 horas.

O processo de degradação dos painéis em cada câmara foi acompanhado através da técnica de impedância eletroquímica e inspeção visual do avanço da corrosão na incisão, segundo a norma ASTM D1654 [102] , por imagens, a cada ciclo de 24 h nos primeiros sete dias, e a cada semana, até o final do período de ensaio. Para as regiões dos painéis sem falha prévia, a avaliação se deu quanto ao surgimento de empolamento e pontos de corrosão na superfície dos revestimentos. Foram ensaiadas três painéis de cada formulação.

4.5.4 *Exposição atmosférica natural*

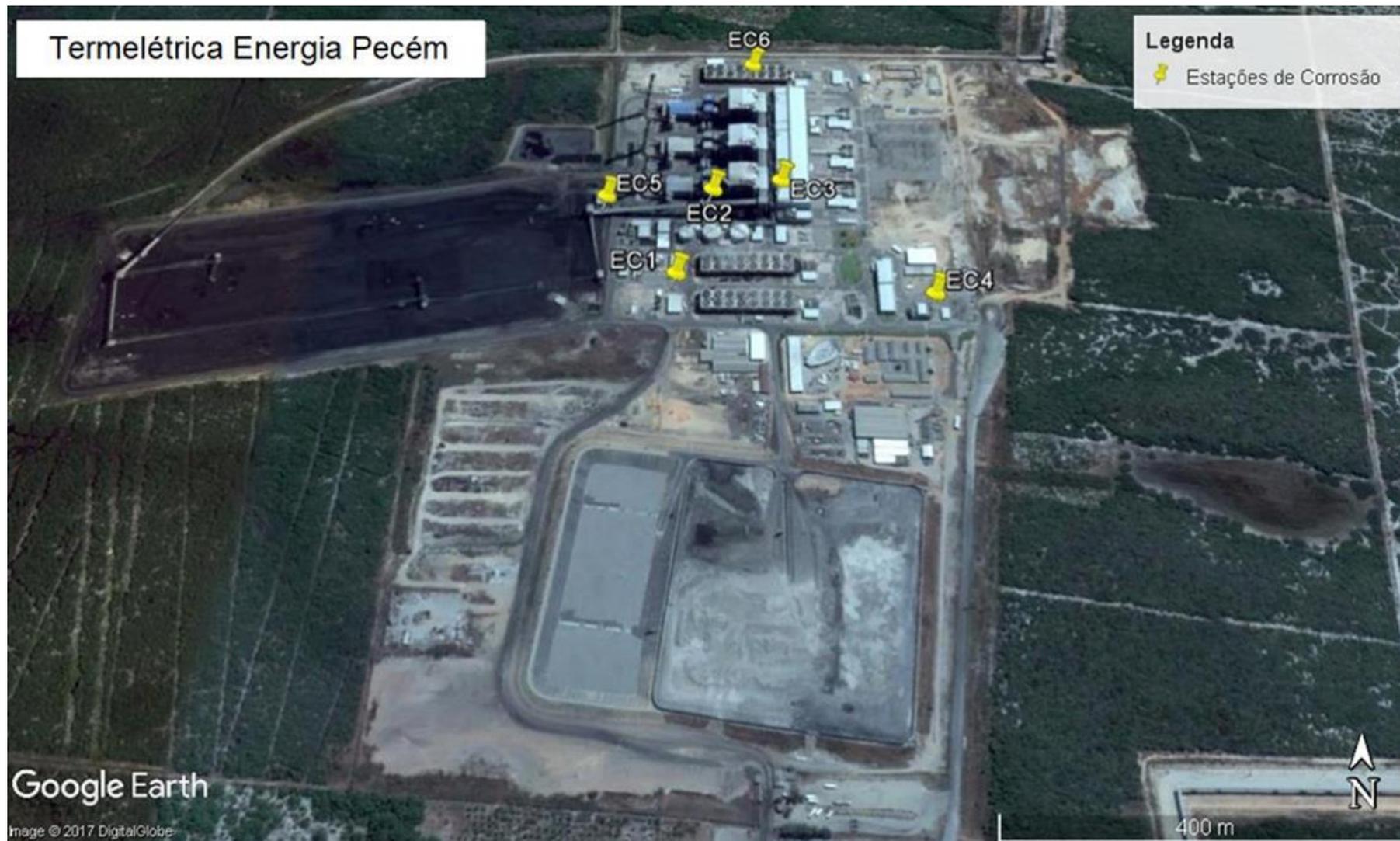
Os ensaios de intemperismo natural foram realizados em Estações de Corrosão Atmosféricas (ECA's) montadas no site do complexo termelétrico do Pecém EDP/ENEVA, no município de São Gonçalo do Amarante - CE. A Figura 8 apresenta os pontos de instalação das estações e a Tabela 2 resume a localização geográfica e a identificação desses pontos. Esses pontos de instalação foram definidos em locais que apresentavam maior desgaste superficial das estruturas metálicas e por serem locais de melhor acesso, de modo que facilitassem a montagem das estações e o processo de colocação e retirada das amostras. Na Figura 9, podem ser observadas as ECA's em seus respectivos pontos de instalação.

Os painéis de aço carbono foram expostos com ângulo de inclinação 30°, direcionados para o norte geográfico, onde há a maior incidência de radiação solar, especificado pela norma ABNT NBR 6209 [115]. Foram expostas três amostras de cada condição nas respectivas ECA's. As amostras foram instaladas no mês de março de 2017 e ficaram expostas até maio de 2018, encerrando o ciclo de um ano de exposição, que é o tempo mínimo exigido pela norma. A cada três meses as amostras foram conduzidas para avaliação em laboratório. Esta avaliação consistiu de inspeção visual e ensaios de impedância eletroquímica, com o objetivo de verificar o comportamento das amostras no ambiente onde estavam expostas. Após avaliação, os corpos de prova retornavam à exposição nas ECA's.

No mesmo espaço geográfico de cada ECA, foram instalados coletores de contaminantes atmosféricos para a determinação da taxa de deposição de cloreto, sulfato e partículas sedimentáveis. A implantação destes coletores teve como objetivo avaliar a agressividade destes contaminantes, associados às condições climáticas locais (microclima), sobre o desempenho dos sistemas de pintura avaliados.

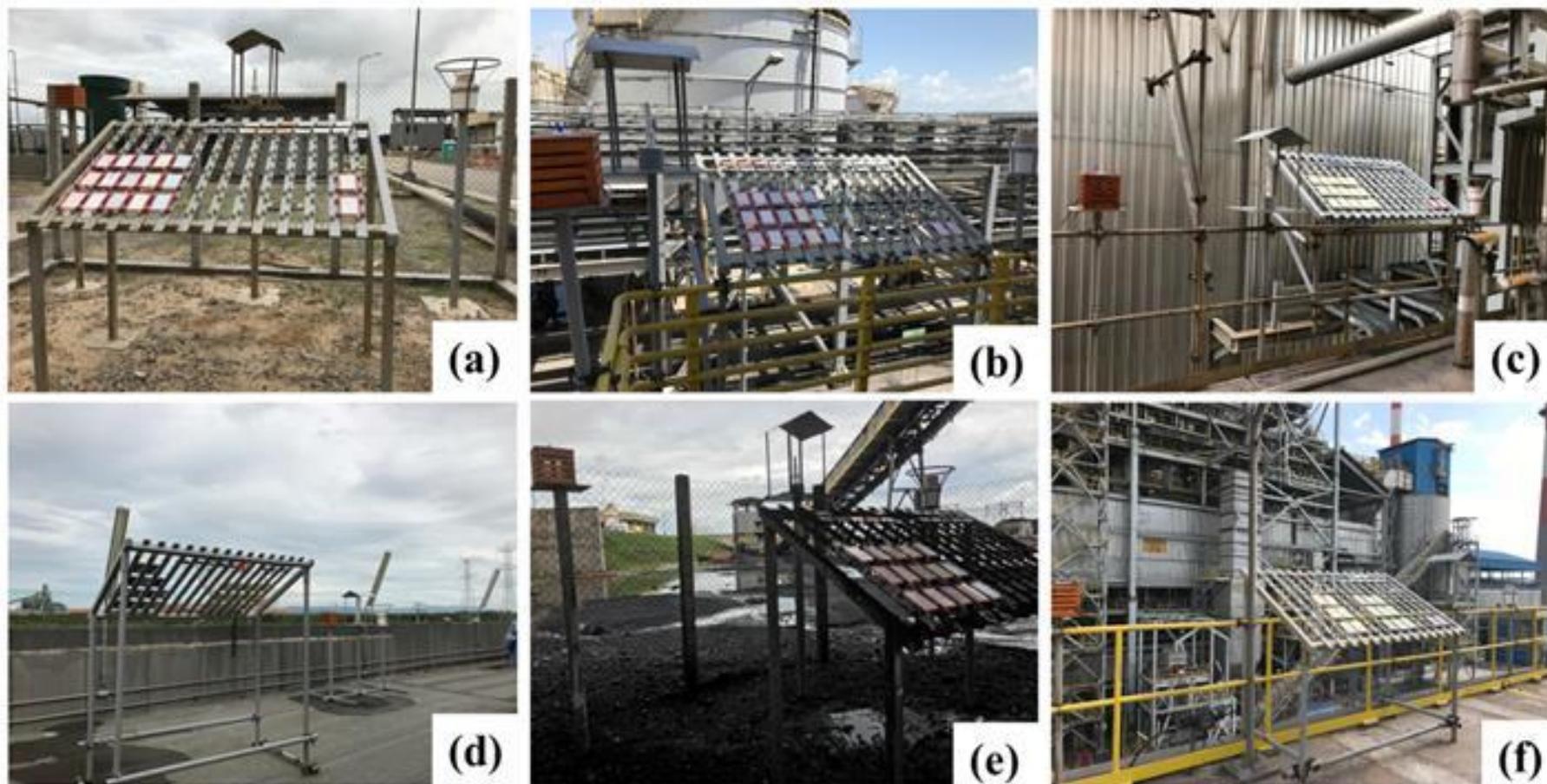
As condições meteorológicas ou climáticas da região onde se encontra o complexo termelétrico EDP-ENEVA, descritas pelos parâmetros ambientais temperatura, precipitação, umidade relativa e velocidade dos ventos, foram obtidos do banco de dados da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME) na estação de monitoramento localizada na cidade de São Gonçalo do Amarante - CE, Posto Pecém. Os dados foram coletados mensalmente, após o início de exposição dos painéis com os revestimentos testados. Esses dados foram compilados, fazendo uma média de três meses subsequentes, coincidindo com o período de exposição dos painéis.

Figura 8 – Localização das ECA's no site da usina termelétrica.



Fonte: Google Earth. Acessado em 2016.

Figura 9 – Estações de corrosão atmosférica: (a) ECA1, (b) ECA2, (c) ECA3, (d) ECA4, (e) ECA5 e (f) ECA6.



Fonte: Autor.

Tabela 2 – Localização geográfica das ECA's.

Estação	Localização Geográfica			Identificação
	Latitude	Longitude	Nível	
1	513,834	9603,808	99,85	Entre as torres de resfriamento 1 e 2
2	513,925	9604,004	113,25	Escada próximo a caldeira 1
3	513,952	9603,986	113,25	Próximo ao silo de carvão
4	514,022	9603,967	Topo	Prédio administrativo
5	513,150	9603,675	96,73	Pátio de carvão
6	513,956	9604,180	Topo	Torre de resfriamento 3

Fonte: Autor.

A metodologia adotada para a determinação da taxa de deposição dos contaminantes atmosféricos é descrita a seguir:

- ✓ A determinação do teor de cloretos existente na atmosfera foi realizada conforme a norma ASTM G 140 [116], que prescreve o método da vela úmida para determinação do teor de cloretos inorgânicos (Cl^-) por meio de análise volumétrica. O método aplica-se à determinação de cloretos solúveis em água como os existentes em aerossóis de atmosferas marinhas e industriais. A aparelhagem dos coletores de cloretos era composta de vela coletora, frasco coletor, suporte do frasco coletor e proteção da aparelhagem. De acordo com a norma os resultados são expressos em mg de Cl^- por unidade de área, por dia ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$);
- ✓ A determinação da taxa de sulfatação total na atmosfera foi realizada conforme a norma ASTM D2010 [117], que prescreve o método para determinação gravimétrica da taxa de sulfatação total na atmosfera, obtida pela oxidação ou fixação, em uma superfície reativa, de compostos de enxofre como SO_2 , SO_3 , H_2S e SO_4^{2-} . A aparelhagem dos coletores de sulfatos era composta de vela coletora a base de dióxido de chumbo (PbO_2), abrigo da vela e embalagem para transporte das velas. De acordo com a norma, os resultados são expressos em mg de SO_2 por unidade de área, por dia ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$);
- ✓ A determinação da taxa de deposição de partículas sedimentáveis na atmosfera foi realizado conforme a norma ASTM D1739 [118], que prescreve o método para a coleta de partículas sedimentáveis atmosféricas em grandes áreas por dissolução ou sedimentação, em um recipiente de material polimérico com volume interno conhecido. A aparelhagem do coletor de partículas sedimentáveis era composta de recipiente

coletor e suporte do recipiente. De acordo com a norma, os resultados são expressos em $\text{g/m}^2 \cdot 30\text{dias}$ de partículas sedimentáveis.

O período de exposição de cada coletor de contaminantes atmosféricos foi de aproximadamente 30 dias. Após este período, as velas de cloreto e sulfato e os coletores de partículas sedimentáveis eram substituídos por velas e coletores novos, para repetição do ciclo de exposição de 30 dias. O material coletado a cada ciclo, eram encaminhados ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), para a realização das análises para a determinação da taxa de deposição dos contaminantes atmosféricos.

4.6 Impedância eletroquímica

Os ensaios assistidos por impedância eletroquímica foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie), com tratamento de dados feito por meio do software *Nova v.1.11.2*, todos em triplicata. Antes de cada análise, os painéis foram lavados com água destilada. Os corpos-de-prova foram mantidos em potencial de circuito aberto durante 1800 segundos (s) em solução de NaCl 3,5 %, antes da obtenção dos dados em cada análise. As medidas EIE foram realizadas em uma faixa de frequência de 40 kHz a 0,1 Hz, com sinal de 10 mV de amplitude de perturbação e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década em relação ao potencial de circuito aberto (OCP). Uma célula de acrílico foi utilizada para delimitar a área exposta à solução de trabalho para as amostras expostas nas câmaras de ensaios acelerados e nas ECA's. A área exposta foi de aproximadamente 20 cm^2 , posicionada sempre na mesma região do painel sem falha prévia. Os painéis pintados e um eletrodo de platina (área aproximada de 10 cm^2) atuaram como eletrodo de trabalho e pseudo-referência, respectivamente. A célula foi colocada em uma gaiola de Faraday para minimizar a interferência externa no sistema estudado. Os parâmetros de interesse no diagrama de impedância, tais como resistências e capacitância dos revestimentos, foram obtidos pelo ajuste dos dados experimentais através do software *Nova v.1.11.2*.

4.7 Medidas de aderência (Pull-off test)

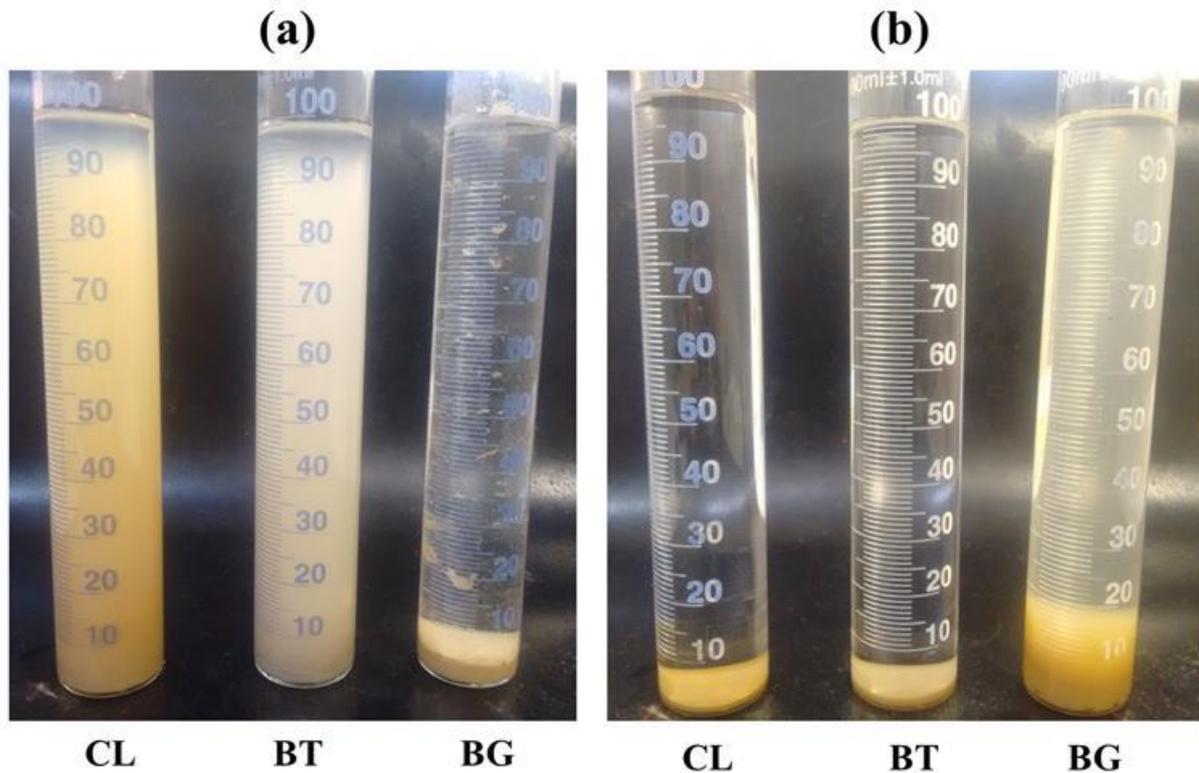
A força de adesão dos revestimentos aplicados sobre o aço foi medida pelo método pull-off, baseado na norma ASTM D4541 [119] (Método D). Ao menos dez medições foram realizadas por amostra. Os valores médios e o desvio médio das forças de adesão foram apresentados em gráficos de barras. A descrição e proporção das falhas observadas foram tabeladas. As medidas de adesão foram feitas antes e após o período de exposição nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão e nas estações de corrosão atmosférica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos revestimentos e de seus constituintes

O ensaio de Inchamento de Foster foi realizado para quantificar o grau inchamento das três argilas MMTs utilizadas neste trabalho. Foram submetidas ao inchamento em água e em xileno. Os resultados são apresentados na Figura 10 e Tabela 3. O grau de inchamento foi determinado considerando apenas o volume do decantado nas provetas. A influência das partículas em suspensão ou dos sobrenadantes não foi contabilizada.

Figura 10 – Aspecto visual das provetas após o ensaio de Inchamento de Foster; (a) inchamento em água e (b) inchamento em xileno.



Fonte: Autor.

Nas provetas com CL e BT em água foram observadas colunas de líquido turvo que podem ser devidas às frações finas ou coloidais que permanecem em suspensão, Figura 10(a). Na proveta com BG (organofilizada) em água, o líquido é transparente, com a presença de algumas partículas suspensas. Estas partículas observadas somente para a argila organofilizada podem ser devido à separação de substância imiscível utilizada para a modificação química. Em xileno, as provetas com CL e BT, o líquido é transparente sem a

presença de partículas suspensas, Figura 10(b). Já para a proveta contendo BG, o líquido é levemente turvo.

De acordo com a Tabela 3, pode ser observado que a argila CL apresentou inchamento expressivo em água, $17 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. A argila BT apresentou inchamento em água de $8,5 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Já a argila BG apresentou inchamento em água de $5,5 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Considerando a interação das argilas MMTs em xileno, apenas a argila BG apresentou significativo inchamento, $15 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. As argilas CL e BT não apresentaram inchamento neste solvente. Isso sugere que elas não admitem a entrada de xileno em seus espaços interlamelares. Assim, não há evidências que a esfoliação dessas duas argilas possa ocorrer facilmente na matriz polimérica [62].

Tabela 3 – Inchamento de Foster ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) das argilas MMTs em água e xileno.

Argila MMT	Inchamento em água ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	Inchamento em xileno ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
CL	17	-
BT	8,5	-
BG	5,5	15

Fonte: Autor.

Os resultados de inchamento de Foster são importantes para estabelecer relação com a absorção de água e a permeabilidade dos revestimentos pigmentados com as argilas MMTs. Segundo LIMA [62], as argilas MMTs que incham devem estimular a entrada de água no revestimento, e isso, a princípio não é bom. Por outro lado, a água que entra no revestimento não deve chegar ao substrato metálico porque ficaria retida nos espaços interlamelares das mesmas. Isso implicaria em aumento de volume onde houver pigmentação na película do revestimento polimérico. Esse volume adicional na película poderia levar ao estresse ou preencheria os espaços vazios, nas interfaces matriz polimérica/pigmento.

5.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica de FRX é utilizada para determinação de composição química de materiais, expressa na forma de óxidos metálicos. A Tabela 4 apresenta a composição química do pigmento ZnP e das argilas CL, BT e BG. O pigmento ZnP é constituído principalmente dos elementos Zn e P. Os principais constituintes das argilas MMTs são óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Os demais óxidos estão presentes em menor porcentagem e suas concentrações variam de acordo com a natureza de cada argila. Este comportamento pode estar associado tanto ao local de extração de cada argila quanto ao processamento realizado para purificação destes materiais [120].

Tabela 4 – Composição química do pigmento ZnP e das argilas CL, BT e BG.

Amostra (%. p)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ZnO	P ₂ O ₅	Outros óxidos
ZnP	----	----	0,056	0,265	0,058	----	----	83,55	16,07	----
CL	59,20	23,47	7,778	---	0,866	2,620	2,166	---	----	3,835
BT	52,49	24,42	13,12	2,401	0,697	0,624	2,404	0,108	----	3,461
BG	44,92	37,51	8,293	---	0,644	3,169	2,336	----	----	3,131

Fonte: Autor.

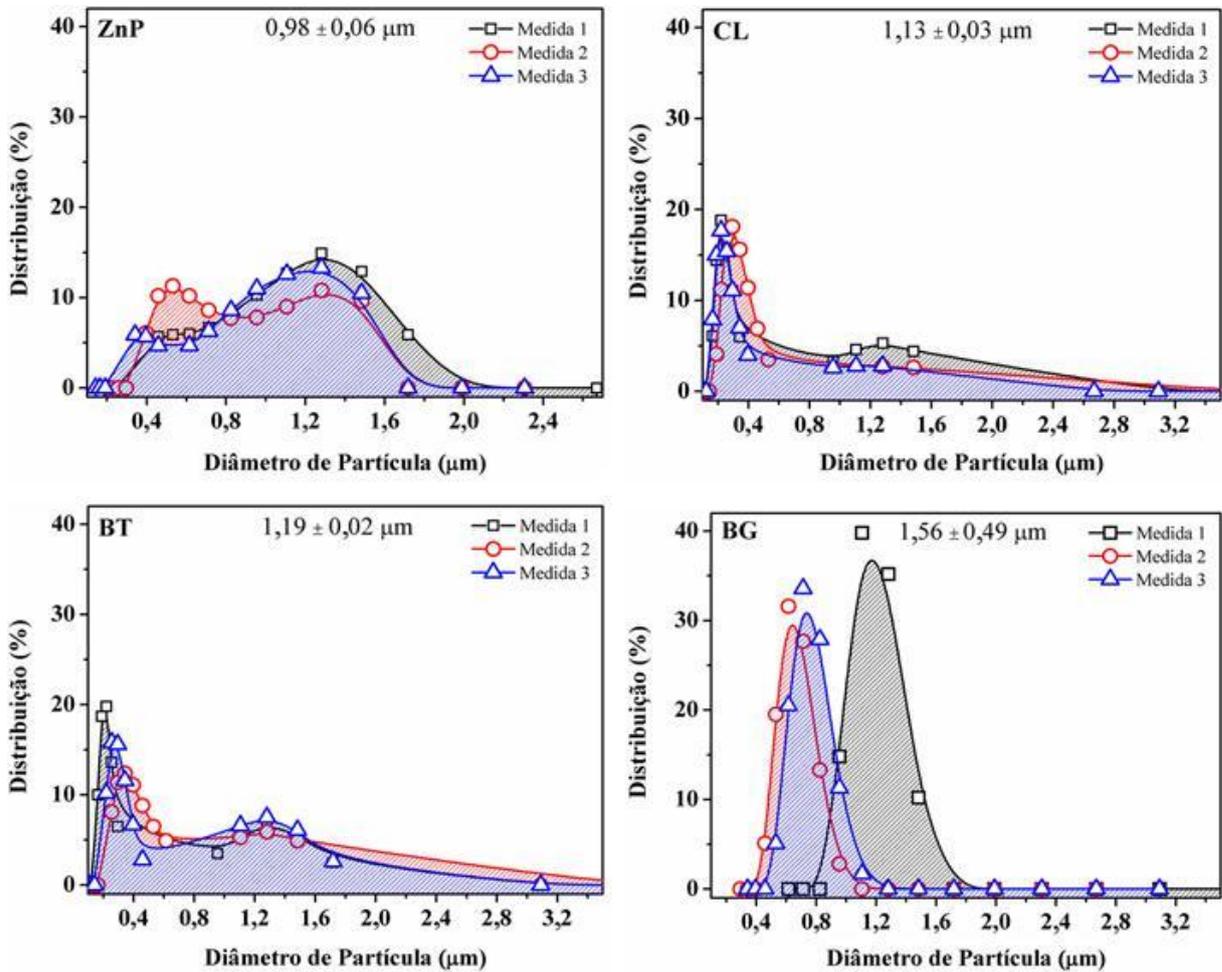
Para as argilas CL e BT, as quais estão no estado natural, a concentração de Na₂O e CaO para estas duas argilas sugere que CL possui natureza sódica de BT natureza cálcica. Quando o íon Na⁺ predomina, a argila é chamada de hidrofílica (absorver água e inchar). Por outro lado, se o íon Ca²⁺ predomina, a argila é chamada de hidrofóbica (não absorve água e não incha) [61,62]. O ensaio de inchamento de Foster corrobora com esta afirmação, no qual é observado maior inchamento para argila CL em água em relação à BT (ver Tabela 3).

A argila BG passou pelo processo de organofilização, na qual sua estrutura original foi modificada, alterando sua composição química. Originalmente, esta argila apresentava natureza policatiônica e passou pelo processo industrial de aditivação com carbonato de sódio tornando-a sódica [121].

5.1.2 Granulometria e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As distribuições de tamanho de partícula para ZnP e as argilas MMTs são apresentadas na Figura 11. Para cada amostra foram feitas três medidas representadas pelas curvas hachuradas exibidas nos respectivos gráficos. Cada curva representa a distribuição do diâmetro das partículas analisadas. É possível observar distribuições multimodais de tamanho de partícula para todas as amostras, exceto para a amostra BG, com variação muito pequena do diâmetro de partícula. Considerando distribuições acima de 5 %, as partículas apresentam tamanhos que variam de 0,4 a 1,7 µm para todas as amostras. O tamanho médio de partícula foi calculado para cada amostra. ZnP, CL, BT e BG apresentaram tamanho médio de 0,98, 1,13, 1,19 e 1,56 µm, respectivamente. Levando em conta o desvio médio, podemos considerar que não há diferença significativa no tamanho médio das partículas entre todas as amostras avaliadas.

Figura 11 – Distribuição de tamanho de partícula para o pigmento ZnP e para as argilas CL, BT e BG.

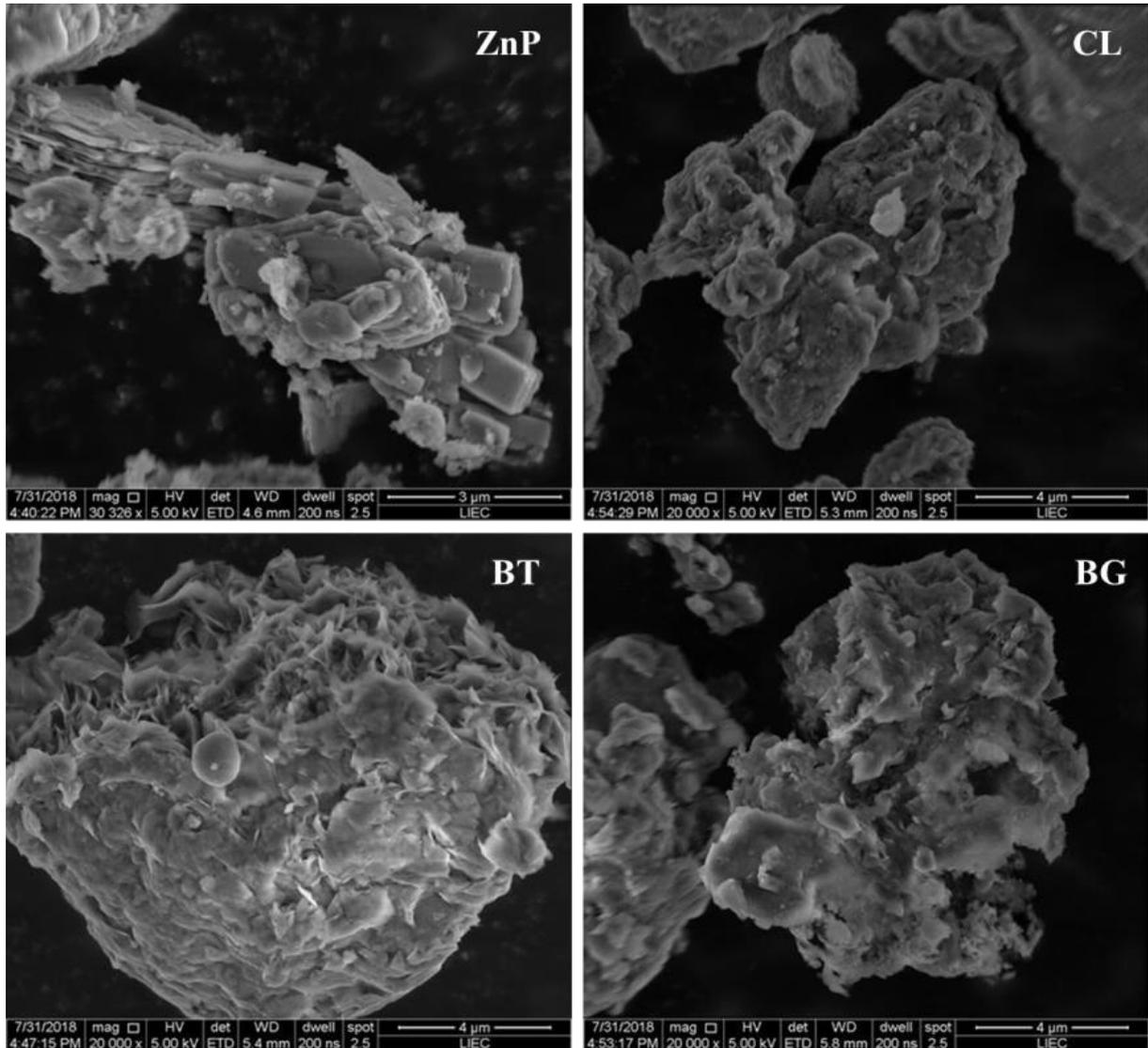


Fonte: Autor.

Contudo, há diferenças significativas na morfologia das partículas, como pode ser observado na Figura 12. Partículas de ZnP apresentam estrutura lamelar. Já as partículas de CL e BG apresentam estrutura em forma de nódulos e BT apresenta uma estrutura globular. Pigmentos com morfologia lamelar tem a capacidade de produzir propriedades de barreira contra a permeação de eletrólito através da matriz do revestimento. Na verdade, o comprimento dos caminhos que o eletrólito precisa percorrer dentro da matriz do revestimento pode ser aumentado usando essas partículas [28]. Espera-se que a combinação de ZnP e as argilas MMTs possa preencher melhor as porosidades e cavidades dos revestimentos oriundas do processo de cura do filme polimérico, resultando na melhoria das propriedades de barreira dos revestimentos [122]. Para que isso ocorra, uma boa dispersão das partículas deve ser realizada. As partículas devem estar distribuídas uniformemente no revestimento de modo a não haver a formação de agregados. O filme polimérico com

agregados de partículas é mais poroso e suscetível à penetração do meio corrosivo até o substrato metálico [123].

Figura 12 – Imagem de MEV da morfologia das partículas do pigmento ZnP e das argilas CL, BT e BG.



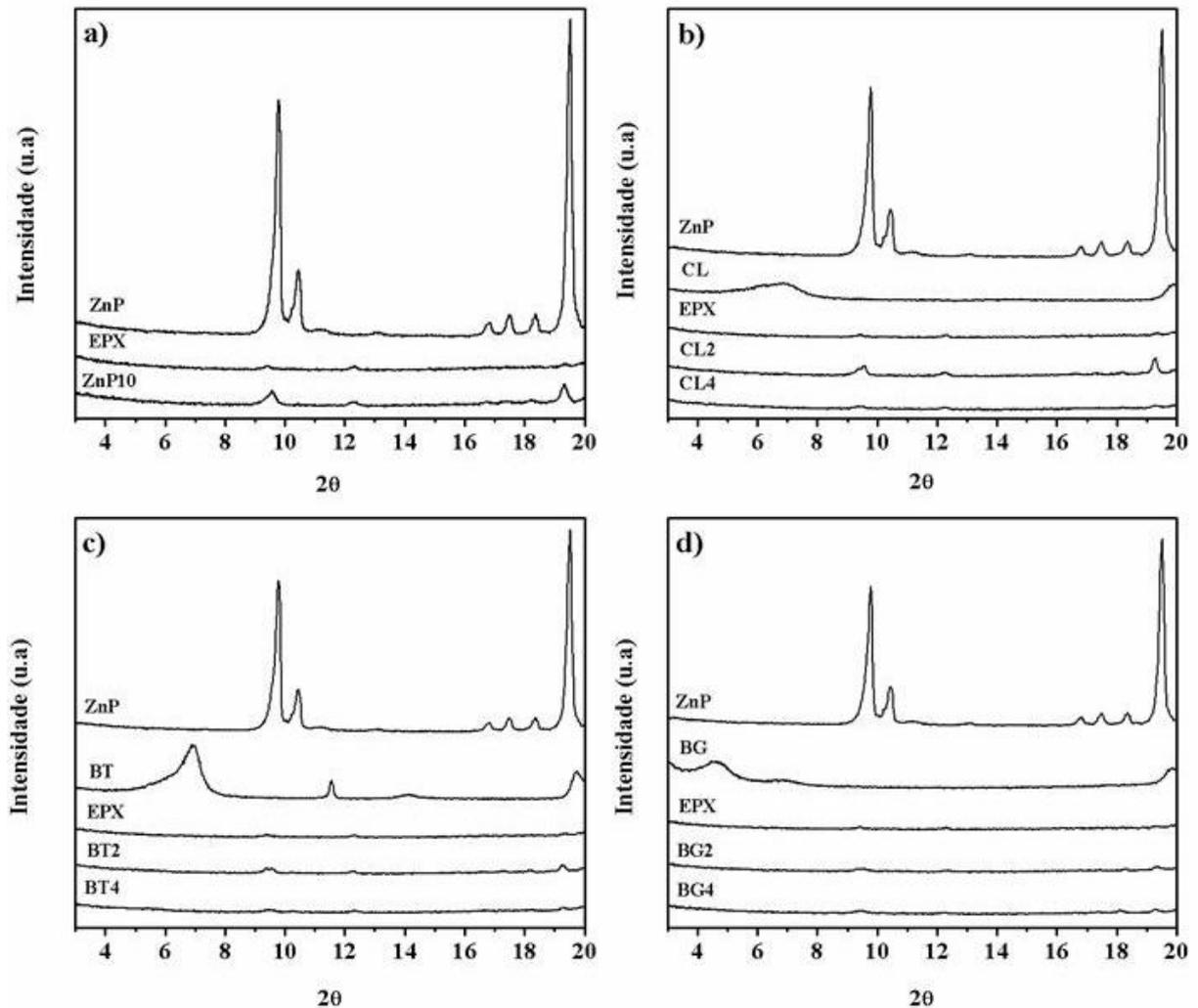
Fonte: Autor

5.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 13 apresenta difratogramas dos revestimentos com e sem a adição de ZnP e/ou das argilas CL, BT e BG. O pigmento ZnP exibe dois picos de difração intensos nos ângulos 2θ $9,81^\circ$ e $19,5^\circ$ e estão apresentados na primeira linha das Fig. 13 (a-d). As argilas CL e BT exibem picos de difração nos ângulos 2θ $6,86^\circ$ e $6,94^\circ$, Figura 13(b e c), nos quais correspondem ao espaçamento basal $d_{(001)}$ $12,9$ e $12,7$ Å, respectivamente. BT exibe um pico

adicional no ângulo 2θ $11,4^\circ$. A argila BG exibe dois picos de difração mais alargados e de menor intensidade em comparação as outras argilas nos ângulos 2θ $4,60^\circ$ e $6,91^\circ$, Figura 13(d), nos quais correspondem ao espaçamento basal $d_{(001)}$ $19,3^\circ$ e $12,8^\circ$.

Figura 13 – Difratomogramas de baixo ângulo para o pigmento ZnP e para as argilas CL, BT e BG, isoladamente e adicionadas aos revestimentos.



Fonte: Autor.

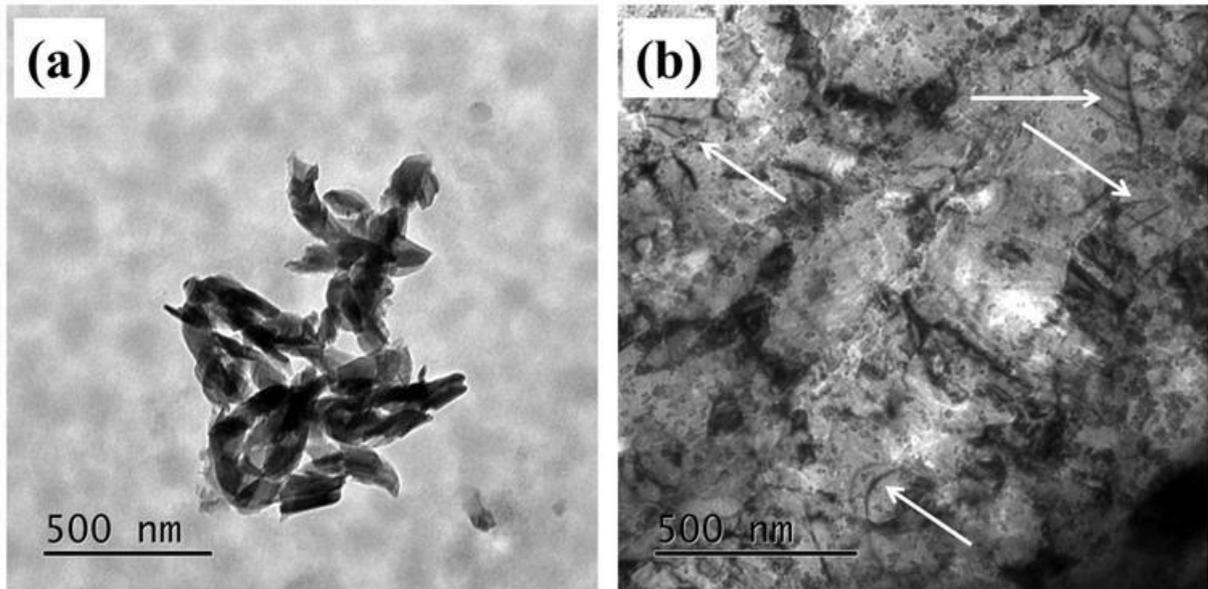
As argilas MMTs apresentam arranjos cristalinos ordenados cujo espaço entre as camadas de silicatos $d_{(001)}$ é da ordem de 10 a 40 Å, no qual seus picos de difração podem ser observados em medidas de baixo ângulo ($2^\circ < 2\theta < 10^\circ$) [63,83]. As argilas CL e BT apresentaram apenas um pico de difração nessa faixa de 2θ próximo a 7° . A argila BG apresentou dois picos nesta região do difratograma. Isso está associado ao processo de organofilização ao qual este material foi submetido. As moléculas orgânicas incorporadas à

argila aumentam a distância entre as camadas de silicatos, deslocando o plano basal $d_{(001)}$, facilmente observadas pela diminuição do ângulo de difração para $4,60^\circ$. O pico remanescente em $6,91^\circ$ pode ser indício que algumas camadas da argila no estado natural. Infelizmente a análise dos difratogramas dos revestimentos não indica a incorporação dos pigmentos a matriz epoxídica, porque o amorfismo da resina epóxi prevalece nas regiões típicas. Além disso, os teores são muito baixos, 2 % e 4 % em massa. Os picos de difração do pigmento ZnP decaem muito sua intensidade quando adicionado à matriz epóxi e à medida que sua concentração diminui, devido a substituição deste pelas determinadas quantidades de argila.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A MET foi usada para determinar o estado de dispersão das argilas (intercaladas ou esfoliadas) nos revestimentos ricos em fosfato de zinco a base de resina epóxi. A Figura 14 exibe imagens do revestimento ZnP10, Figura 14(a), que contém apenas ZnP, e do revestimento BG2, Figura 14(b), que contém ZnP e a argila BG. Na Figura 14(a) o aglomerado observado (região escura) é de partículas de ZnP, no qual é possível observar a forma lamelar em sua estrutura. O revestimento contendo argila apresenta uma estrutura mais complexa, Figura 14(b). Nesta imagem é possível identificar linhas e regiões escuras, que representam as camadas de argila (setas brancas) e aglomerados de partículas de ZnP e argila, respectivamente. Algumas camadas individuais e de camadas intercaladas de argila podem ser identificados. Em ambos os revestimentos, a região clara corresponde a matriz epóxi. As amostras dos demais revestimentos analisadas por MET apresentaram estruturas próximas às relatadas acima. As amostras dos revestimentos com maior concentração de argila MMT exibiram imagens mais complexas. A interpretação destas imagens de modo qualitativo foi dificultada, devido maior presença de aglomerados de partículas nas diversas amostras avaliadas, não sendo possível observar de forma individual as camadas de argilas (intercaladas ou esfoliadas).

Figura 14 – Imagens de MET do revestimento ZnP10 (a), que contém apenas ZnP, e do revestimento BG2, (b), que contém ZnP e a argila BG.



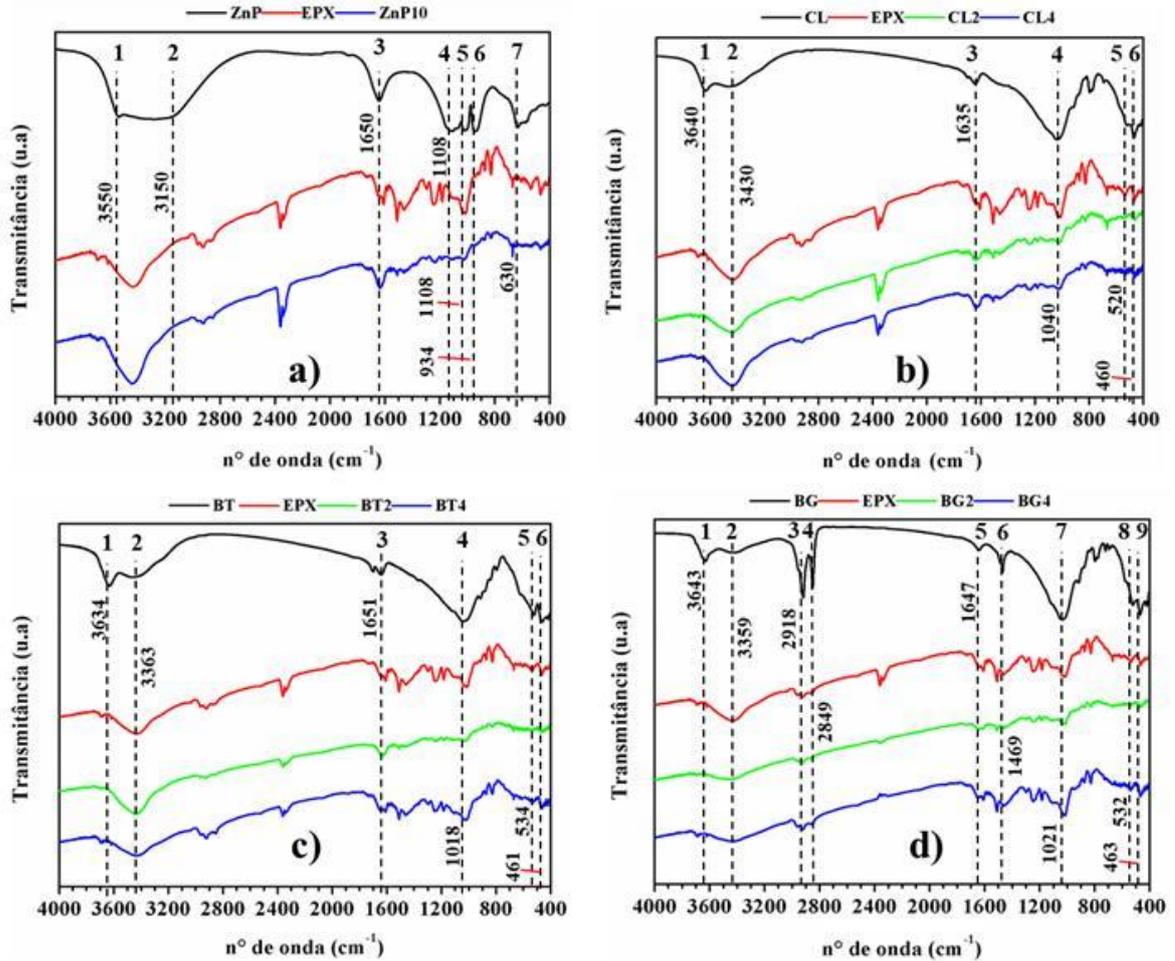
Fonte: Autor.

5.1.5 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as várias composições dos revestimentos são apresentados na Figura 15. As principais bandas de absorção para o pigmento ZnP [124] e as argilas MMTs [125] foram enumeradas e destacadas nos espectros (linhas tracejadas). Os modos vibracionais (ν -estiramento e δ -deformação) referentes a essas bandas de absorção estão sumarizadas na Tabela 5, de modo a localizá-las nos respectivos revestimentos.

O espectro para a resina epóxi (EPX), Figura 15(a), apresentou bandas de absorção na região de 3650 cm^{-1} características de estiramento dos grupos -OH associados na cadeia polimérica da resina. Bandas relativas à deformação axial assimétrica (1186 cm^{-1}) e simétrica (1031 cm^{-1}) de ligações C-O-C de alquil-aril-éteres foram observadas. Deformações angulares referentes às ligações C-O-C também foram observadas em 824 cm^{-1} . Na região de 1094 cm^{-1} foi detectada uma banda referente à deformação axial da ligação C-O de álcool secundário saturado, que está em concordância com a estrutura da resina DGEBA [126].

Figura 15 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os revestimentos e seus constituintes: (a) revestimentos de referência EPX e ZnP10. Revestimentos contendo, (b) argila CL, (c) argila BT e (d) argila BG.



Fonte: Autor.

Tabela 5 – Modos vibracionais referentes às principais bandas de absorção localizadas nos espectros de FTIR para o pigmento ZnP e as argilas MMTs.

Banda de absorção	Modos vibracionais			
	ZnP	CL	BT	BG
1	ν O-H	ν O-H	ν O-H	ν O-H
2	ν H ₂ O	ν H ₂ O	ν H ₂ O	ν H ₂ O
3	δ H ₂ O	δ H ₂ O	δ H ₂ O	ν CH ₂ *
4		δ Si-O	δ Si-O	ν CH ₂ **
5	ν PO ₄ ³⁻	δ Al-O	δ Al-O	δ H ₂ O
6		δ Mg-O	δ Mg-O	δ (CH ₃) ₄ N ⁺
7	δ PO ₄ ³⁻	-	-	δ Si-O
8	-	-	-	δ Al-O
9	-	-	-	δ Mg-O

* Assimétrico; ** Simétrico;

Fonte: Autor.

As bandas de absorção características de ZnP e das argilas MMTs são observadas em todos os revestimentos, Figura 15(a-d). Porém, a adição destes componentes a matriz epóxi levou a uma diminuição da intensidade das bandas características da resina. Pela comparação dos espectros, sugere-se que houve inserção das moléculas da resina nas camadas das argilas. As bandas de absorção para as argilas puras observados na região de 3620 cm^{-1} , associados à deformação axial assimétrica de -OH “livre”, ou seja, que não participam de ligações de hidrogênio desaparecem, nos respectivos revestimentos, indicando que houve interação química entre estas argilas e a matriz epóxi [127]. Adicionalmente, pode-se observar para a argila BG, Figura 15(d), a presença de bandas de absorção em 2918 cm^{-1} e em 2849 cm^{-1} , referentes à presença do grupo CH_2 e em 1469 cm^{-1} referente à deformação angular assimétrica de grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ indicam o processo de organofilização para a argila BG.

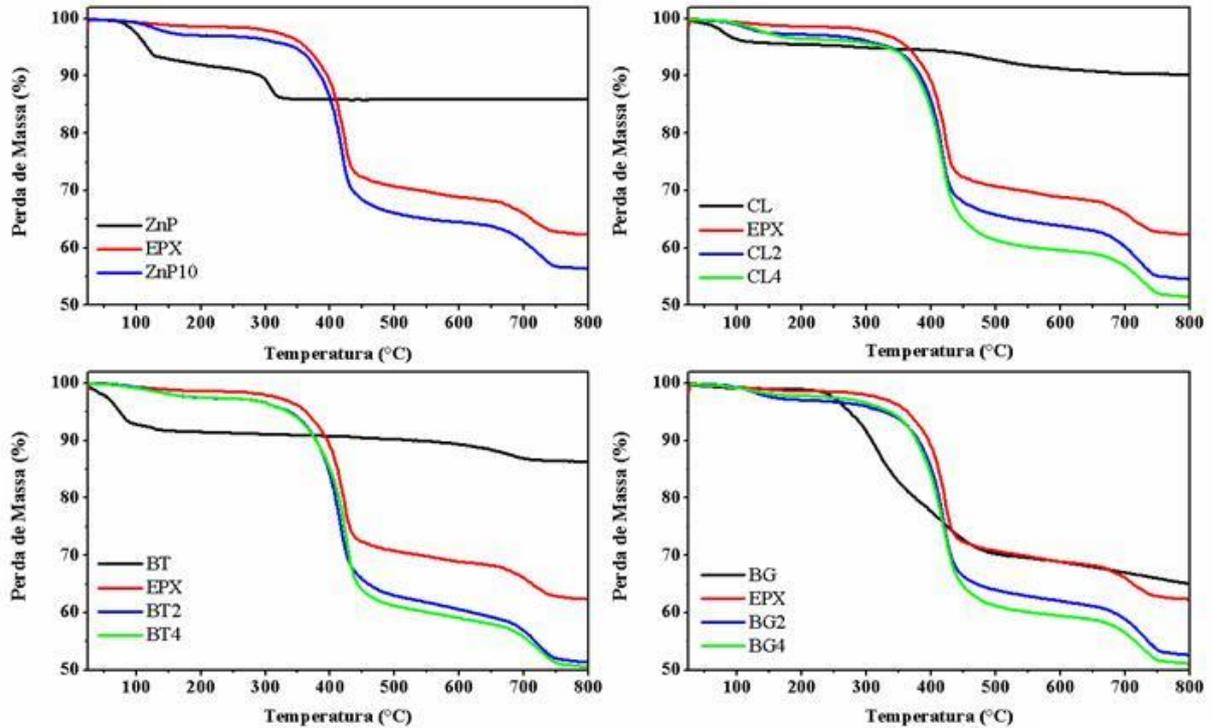
A densidade de reticulação da resina epóxi pode ser afetada e diminuir na presença das partículas de ZnP e argilas MMTs. Isto pode ser observado na diminuição da intensidade das bandas referentes aos grupos epóxi ($\sim 830\text{ cm}^{-1}$) e dos grupos OH ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) para o revestimentos com a adição de partículas em comparação com o revestimento sem adição de partículas (EPX). Logo, as reações dos grupos funcionais da resina epóxi com o endurecedor poliamida diminuem [128], levando a redução na densidade de reticulação da película formada.

5.1.6 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A estabilidade térmica dos revestimentos foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). A Figura 16 apresenta as curvas termogravimétricas para todos os revestimentos. Em cada gráfico, foram comparados os revestimentos produzidos com e sem a presença do pigmento ZnP e das argilas MMTs. Todos os revestimentos apresentaram perfis de perda de massa semelhantes na faixa de temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde à eliminação de moléculas de água.

Em geral, podem ser observados três estágios de perda de massa a partir de $150\text{ }^\circ\text{C}$ e terminando em $800\text{ }^\circ\text{C}$. O primeiro pode ser associado à degradação do agente de cura (poliamida), isto é, $150\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$. O segundo e o terceiro estágios podem estar associados a decomposição estrutural não reticulada ($450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$) e reticulada ($550\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$) dos componentes da resina epóxi [129].

Figura 16 – Curvas termogravimétricas para os revestimentos e seus constituintes: (a) revestimentos de referência. Revestimentos contendo, (b) argila CL, (c) argila BT e (d) argila BG.



Fonte: Autor.

A análise das curvas termogravimétricas mostrou que houve influência significativa das partículas na perda de massa dos revestimentos nas faixas de temperatura de decomposição da resina epóxi, principalmente no segundo estágio. Estes resultados sugerem que há menor densidade de reticulação nos revestimentos com adição das partículas de ZnP e argilas MMTs, no que leva a uma menor estabilidade térmica destes revestimentos.

O teor de gel dos revestimentos curados foi medido para analisar a extensão da reação de cura (densidade de reticulação). Os valores do teor de gel estão apresentados na Tabela 6. Estes valores expressam em porcentagem o teor de gel não solúvel que pode ser correlacionado com a densidade de ligações cruzadas formada nos polímeros.

Tabela 6 – Teor de gel dos revestimentos curados.

Teor de Gel (%)							
EPX	ZnP10	CL2	CL4	BT2	BT4	BG2	BG4
92,9 ± 1,34	89,7 ± 1,41	90,9 ± 0,54	74,8 ± 0,78	87,5 ± 0,67	77,7 ± 0,62	83,3 ± 0,42	79,5 ± 0,73

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, os valores de teor de gel da resina epóxi reduzem a com adição das partículas de ZnP e argilas MMTs. O aumento da concentração das argilas MMTs de 2 % para 4 % em massa, leva a uma redução mais significativa do teor de gel. A redução do teor de gel dos revestimentos com adição destas partículas sugere a diminuição da densidade de reticulação dos revestimentos curados, corroborando com os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise termogravimétrica, apresentados e discutidos anteriormente. A diminuição da densidade de reticulação pode está ligada a relação PVC/CPVC. O aumento desta relação causa efeitos negativos na cura dos revestimentos [54]. Portanto, pode ser inferido que os revestimentos com menor densidade de reticulação puderam apresentar menor propriedade de barreira.

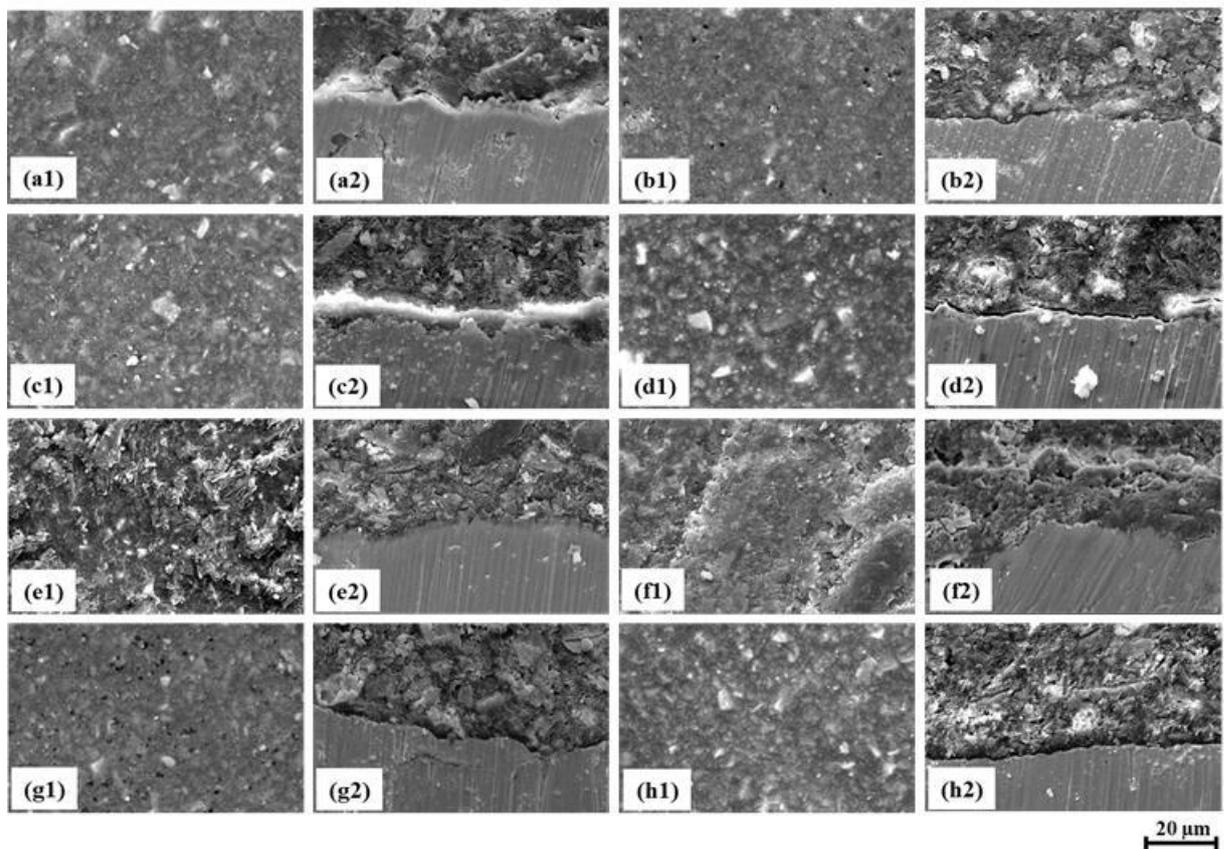
5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura-Espectroscopia por Dispersão de energia de Elétrons (MEV-EDS)

A dispersão das partículas de ZnP, CL, BT e BG na matriz epóxi foi estudada por MEV-EDS. Imagens da superfície e da seção transversal dos revestimentos produzidos, sobre o aço, são ilustradas na Figura 17. Da Figura 17(a1) pode ser visto uma superfície uniforme para o revestimento EPX (sem adição de partículas). A presença das partículas na superfície dos outros revestimentos fica evidente na Figura 17(b1-h1). O aspecto superficial do revestimento ZnP10, Figura 17(b1), é similar ao de EPX, diferenciando-se pela presença de alguns possíveis pontos com aglomerados de partículas de ZnP. A adição de argilas na proporção de 2 % em massa levou a um aumento da rugosidade superficial dos revestimentos CL2, BT2 e BG2, Figura 17(c1, e1 e g1). A presença de possíveis aglomerados de partículas também foi mais notável. Quando a proporção de argilas adicionadas foi de 4 % em massa, tanto a rugosidade superficial quanto a população de aglomerados de partículas foi acentuada nos revestimentos CL4, BT4 e BG4, Figura 17(d1, f1 e h1). O aspecto superficial dos revestimentos formulados com as argilas CL e BG foram muito parecidos. Já os revestimentos formulados com a argila BT apresentaram superfícies distintas das demais argilas adicionadas na mesma proporção. Esse comportamento pode estar associado à morfologia das partículas isoladas que para as argilas CL e BG apresentaram uma estrutura nodular e para a argila BT uma estrutura globular (ver Figura 12).

Na Figura 17(a2-h2) são ilustradas as seções transversais dos revestimentos. Pode ser visto que todos os revestimentos estão distribuídos de forma uniforme e compacta sobre a superfície do aço, exceto o revestimento BT4, Figura 17(f2), o qual apresenta falhas de

preenchimento dos espaços vazios provenientes do processo de cura. Pelas imagens da seção transversal podemos notar mais uma vez que a presença das partículas adicionadas aos revestimentos leva a formação de um conjunto de aglomerados, que são mais destacados para os revestimentos com maior quantidade de argilas (4 % em massa). Logo, uma melhor dispersão das partículas pode ser vista no caso dos revestimentos com menor concentração de argilas MMTs, os quais apresentam menos aglomerados de partículas.

Figura 17 – Imagens de MEV dos revestimentos: (a1-h1) imagens da superfície e (a2-h2) imagens da seção transversal, onde (a) EPX, (b) ZnP10, (c) CL2, (d) CL4, (e) BT2, (f) BT4, (g) BG2 e (h) BG4. Magnificação: 5000x.



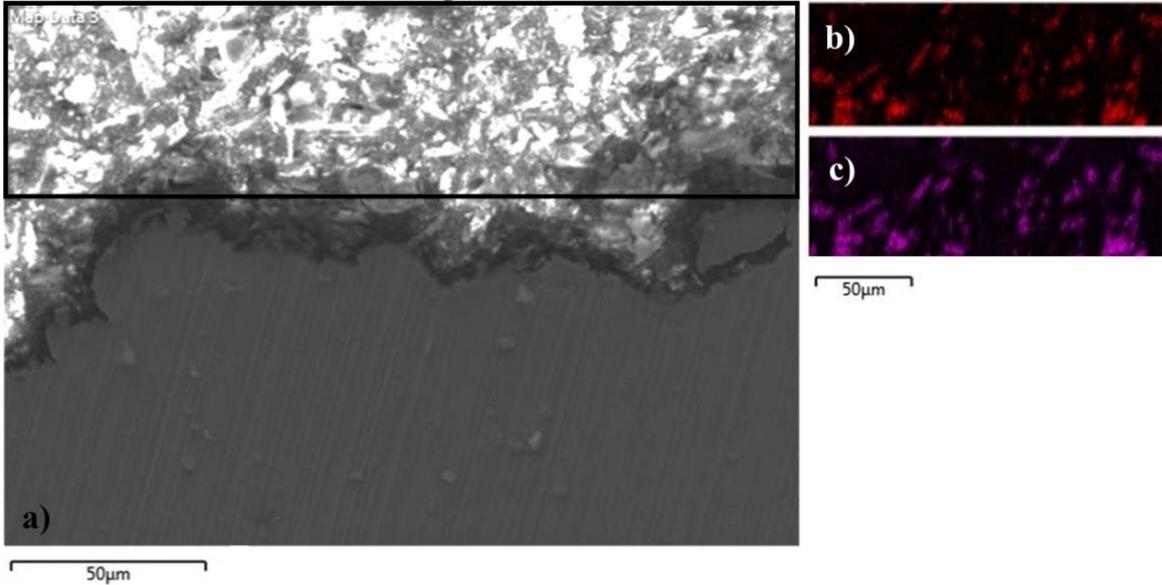
Fonte: Autor.

Uma boa dispersão com poucos aglomerados de partículas minimiza a formação de porosidade no revestimento, levando a melhorias das propriedades de barreira dos revestimentos aplicados sobre o aço [122].

Para evidenciar a distribuição das partículas na matriz epóxi, mapas de análises químicas obtidas por energia dispersiva de elétrons (EDS) da seção transversal dos revestimentos foram avaliados e são apresentadas nas Figuras 18-24. Os elementos Zn e P

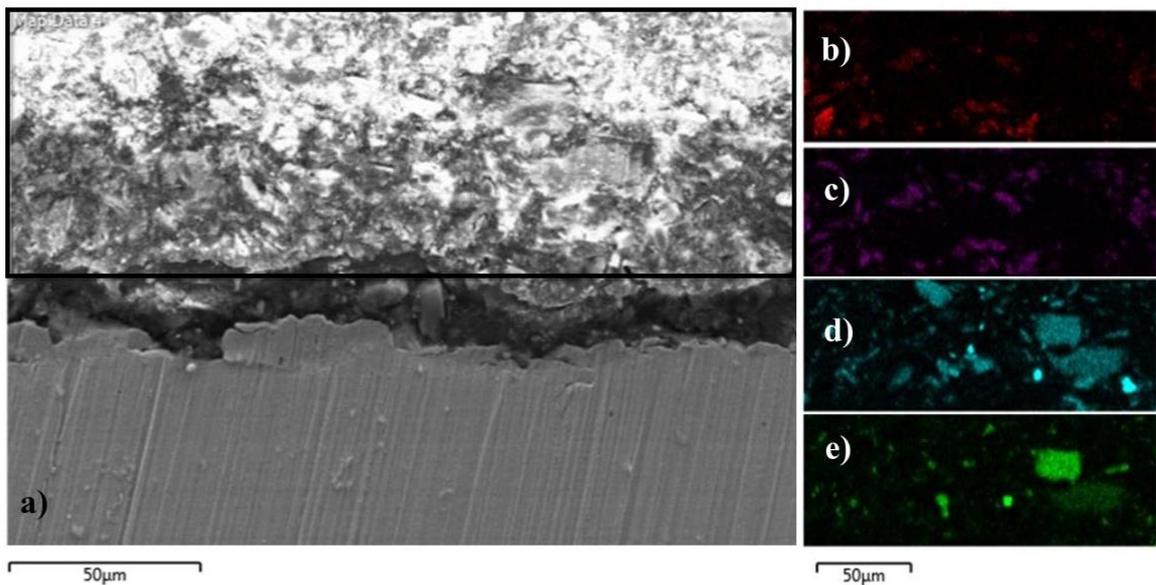
estão nas partículas do pigmento ZnP. Já os elementos Si e Al estão nas partículas das argilas MMTs.

Figura 18 – (a) Micrografia do revestimento ZnP10 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn $K\alpha 1$; (c) P $K\alpha 1$ da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.



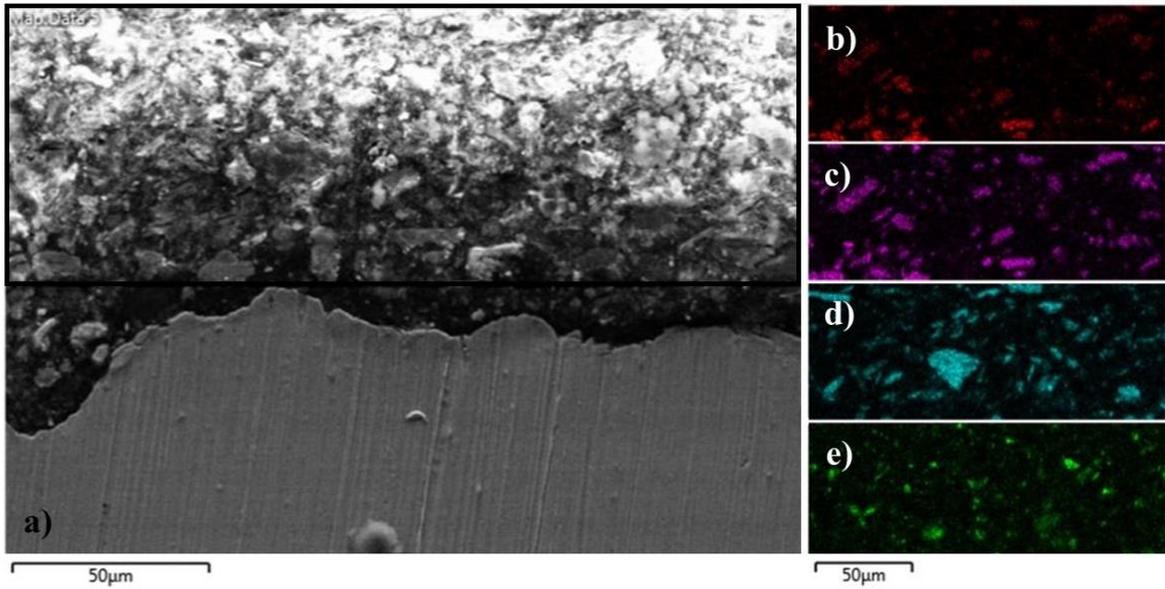
Fonte: Autor.

Figura 19 – (a) Micrografia do revestimento CL2 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn $K\alpha 1$; (c) P $K\alpha 1$; (d) Si $K\alpha 1$; (e) Al $K\alpha 1$ da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.



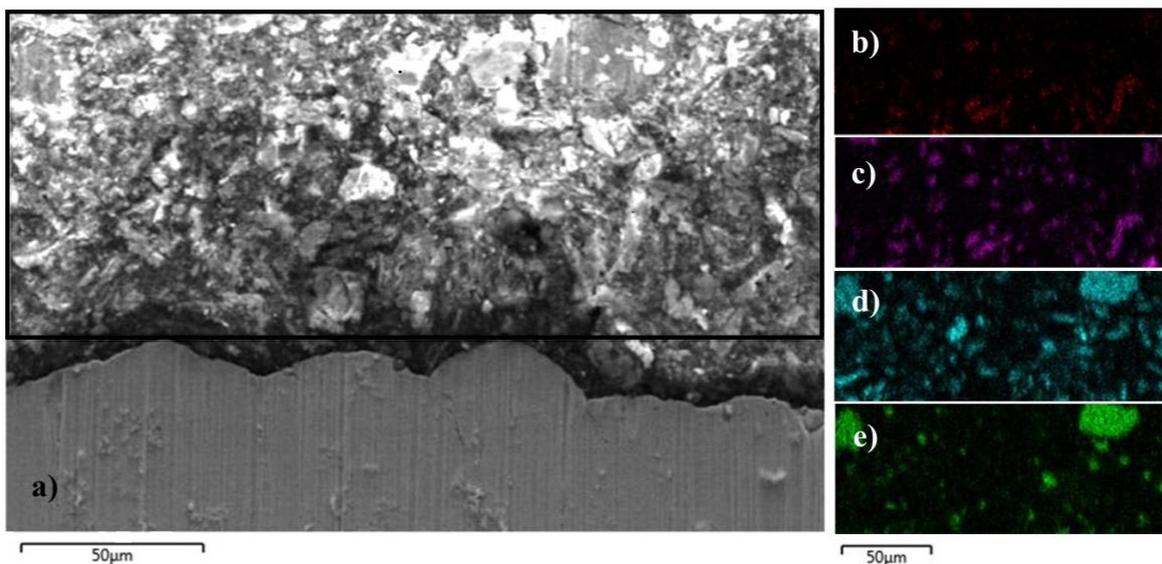
Fonte: Autor.

Figura 20 – (a) Micrografia do revestimento BT2 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn $K\alpha_1$; (c) P $K\alpha_1$; (d) Si $K\alpha_1$; (e) Al $K\alpha_1$ da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.



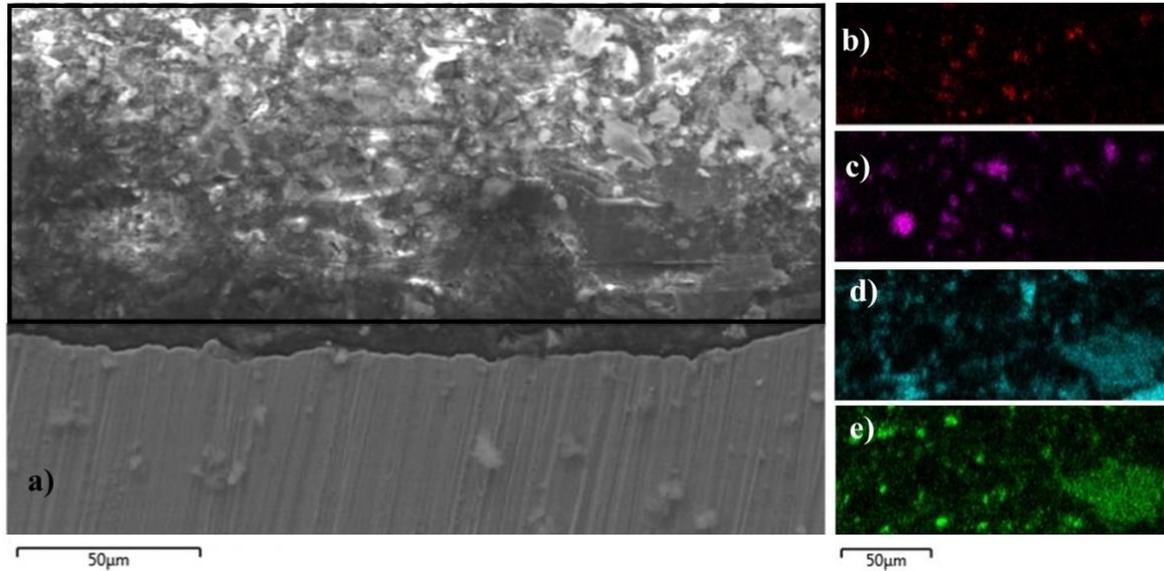
Fonte: Autor.

Figura 21 – (a) Micrografia do revestimento BG2 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn $K\alpha_1$; (c) P $K\alpha_1$; (d) Si $K\alpha_1$; (e) Al $K\alpha_1$ da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.



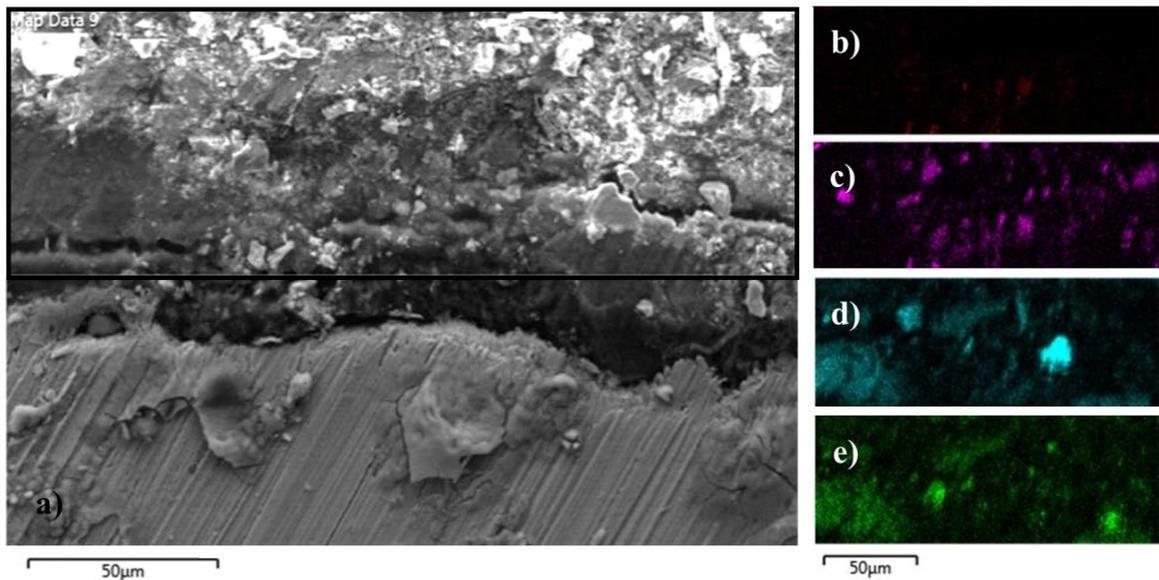
Fonte: Autor.

Figura 22 – (a) Micrografia do revestimento CL4 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1; (d) Si K α 1; (e) Al K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.



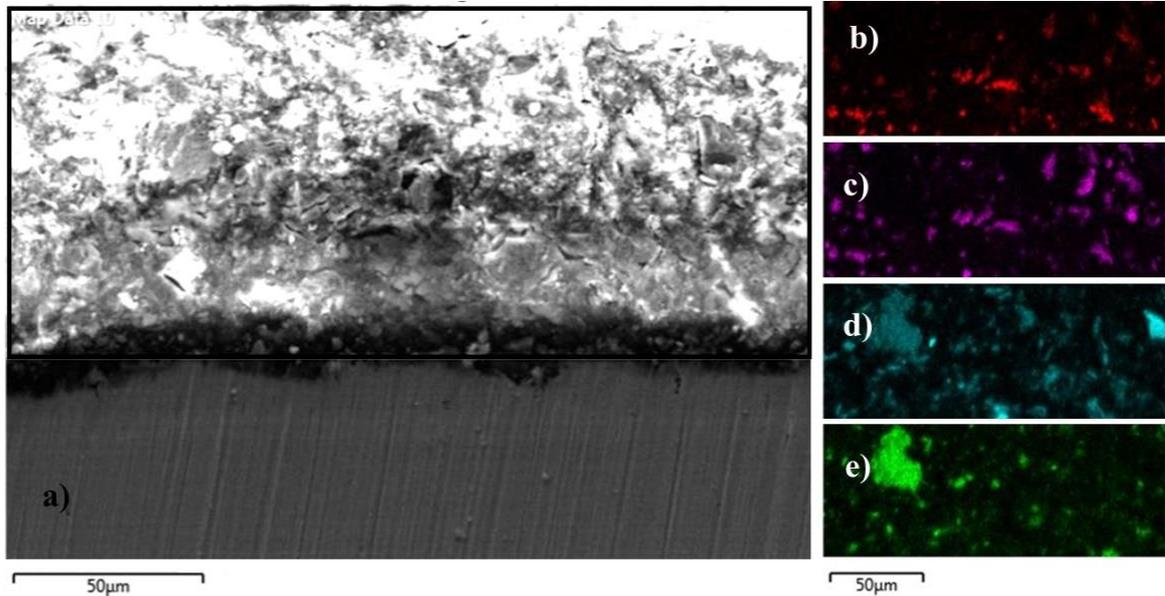
Fonte: Autor.

Figura 23 – (a) Micrografia do revestimento BT4 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1; (d) Si K α 1; (e) Al K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.



Fonte: Autor.

Figura 24 – (a) Micrografia do revestimento BG4 (seção transversal). Mapas de EDS para (b) Zn K α 1; (c) P K α 1; (d) Si K α 1; (e) Al K α 1 da região destacada em preto. Magnificação: 2000x.



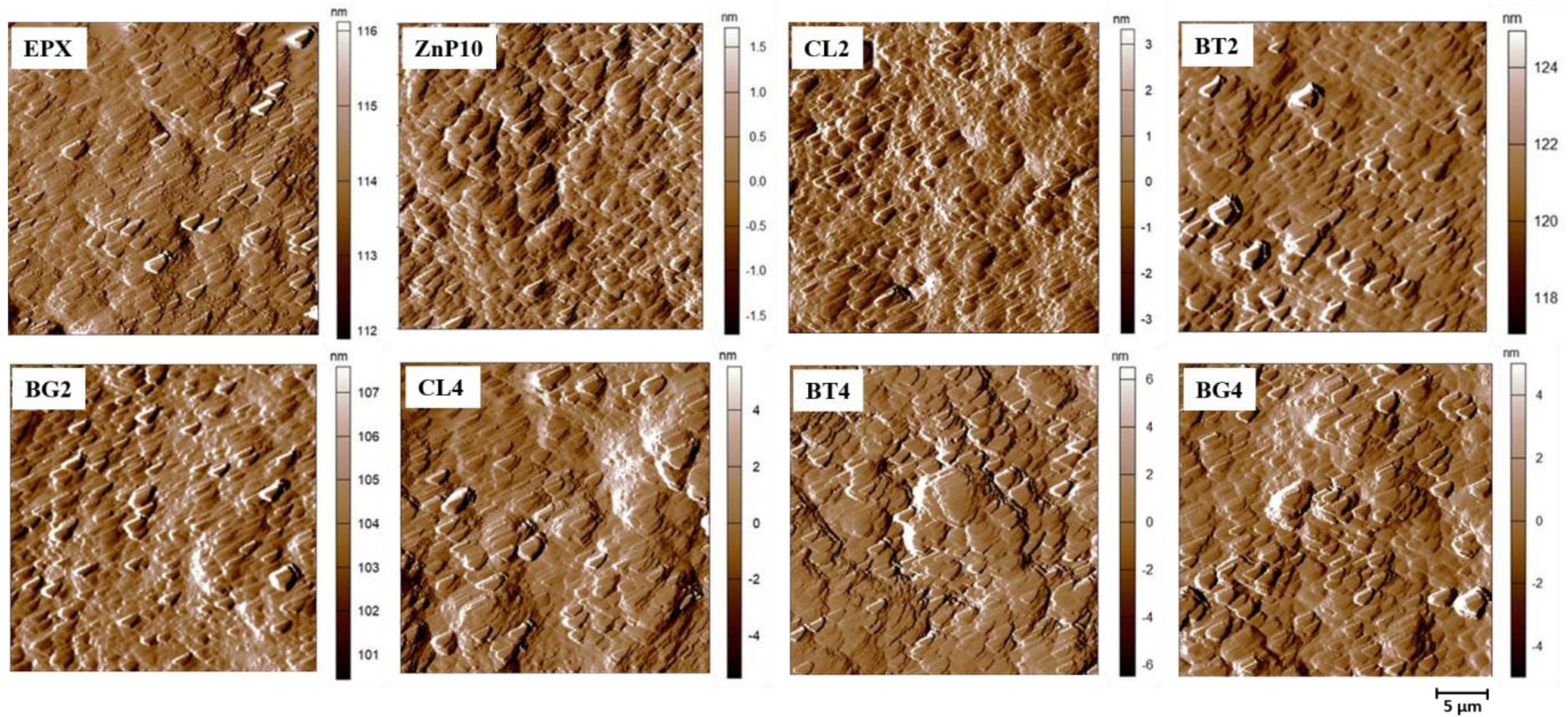
Fonte: Autor.

Os elementos constituintes das partículas de ZnP e das argilas MMTs estão distribuídos por toda matriz epóxi. Em alguns pontos dos revestimentos podem ser observadas partículas grandes, que pode ser indicativo de aglomerado de partículas. Os elementos que constituem as partículas de argila (Si e Al) algumas vezes aparecem mais intensos em locais distintos. Sabe-se que a estrutura das argilas MMTs é formada por camadas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina [63]. O comportamento descrito acima sugere que ocorre pelo menos parcialmente a esfoliação das camadas que formam a estrutura da argila pelo processo de dispersão empregado neste trabalho, como comentado na preparação dos revestimentos. A análise do revestimento BG2 por MET também sugere esfoliação (ver Figura 14).

5.1.8 Microscopia de força atômica (AFM)

A rugosidade e a morfologia da superfície dos revestimentos com e sem a adição das partículas de ZnP e das argilas MMTs podem ser examinados por análises de AFM. Como pode ser visto nas imagens de amplitude na Figura 25. O revestimento EPX mostra uma estrutura morfológica superficial mais uniforme.

Figura 25 – Imagens de amplitude obtidas por AFM para todos os revestimentos estudados.



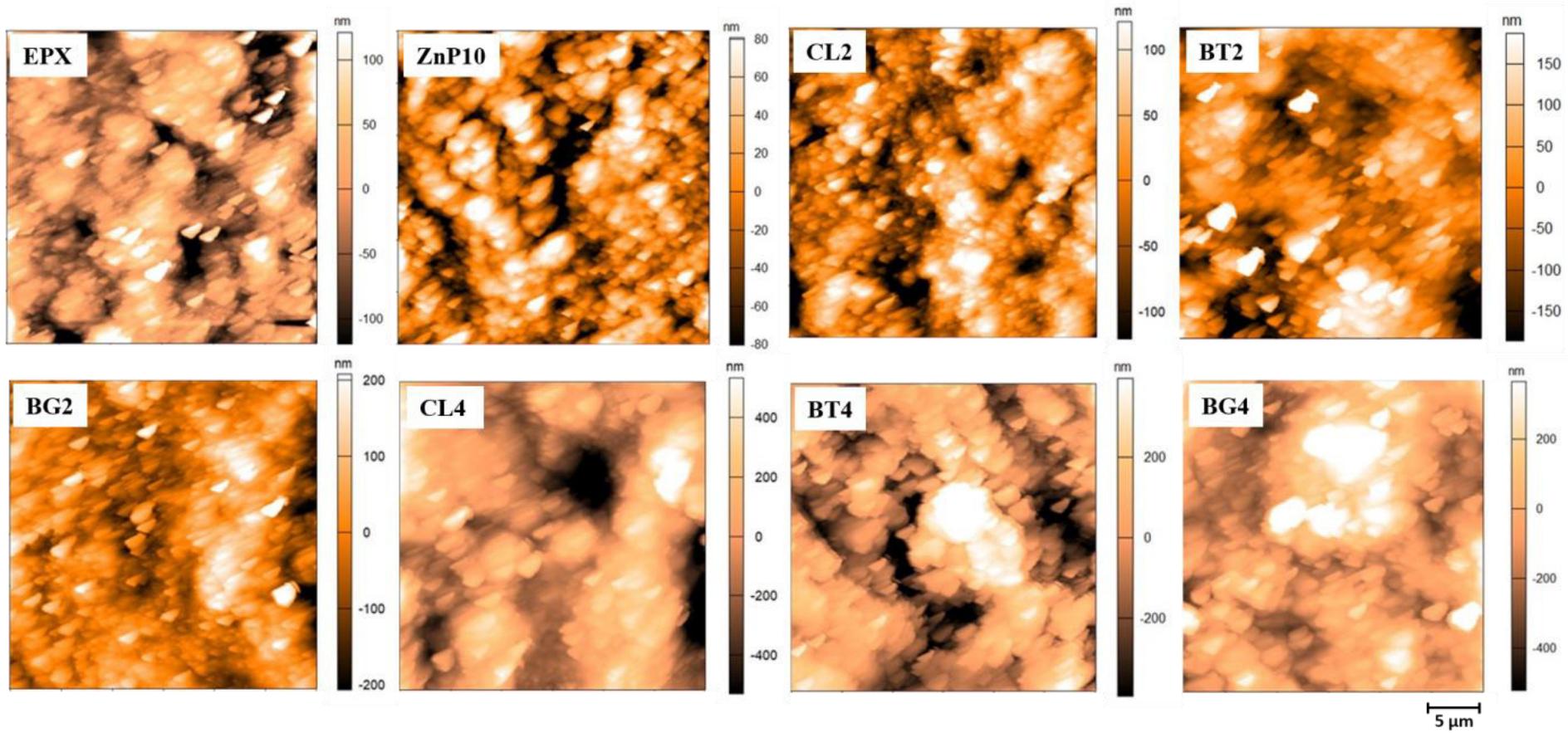
Fonte: Autor.

A adição das partículas de ZnP e das argilas MMTs modificaram consideravelmente o aspecto superficial dos revestimentos. Consequentemente, uma maior variação de amplitude é observada para estes revestimentos, principalmente para os revestimentos com adição de 4 % em massa de argila MMT.

O efeito de variação de amplitude exibido na Figura 25 pode ser mais bem entendido a partir das imagens de topografia. A Figura 26 apresenta imagens topográficas para todos os revestimentos.

Tomando como exemplo os revestimentos ZnP10 e BT4, fica clara a diferença topográfica entre os eles, nos quais ZnP10 e BT4 exibem variações de altura de 160 nm e 400 nm, respectivamente. A diferença de alturas entre picos e vales observadas na área varrida ao longo da superfície dos revestimentos sugere um grau de rugosidade. Logo, maiores diferenças superficiais de altura na topografia dos revestimentos pode ser indicativo de maior rugosidade [130]. A Tabela 7 apresentam os valores da rugosidade superficial obtidas com rugosímetro Positector KIT ADV Defelsko Instruments para todos os revestimentos.

Figura 26 – Imagens de topografia obtidas por AFM para todos os revestimentos estudados.



Fonte: Autor.

Tabela 7 – Rugosidade superficial para todos os revestimentos.

Rugosidade superficial (μm)							
EPX	ZnP10	CL2	CL4	BT2	BT4	BG2	BG4
89 ± 16	127 ± 36	114 ± 34	163 ± 28	105 ± 26	172 ± 33	110 ± 29	118 ± 16

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, os valores de rugosidade superficial aumenta com adição das partículas de ZnP e argilas MMTs. O aumento da concentração das argilas MMTs de 2 % para 4 % em massa, leva um incremento da rugosidade superficial. Este resultado esta em conformidade com os resultados de AFM de MEV-EDS apresentados e discutidos anteriormente.

5.2 Ensaios de imersão

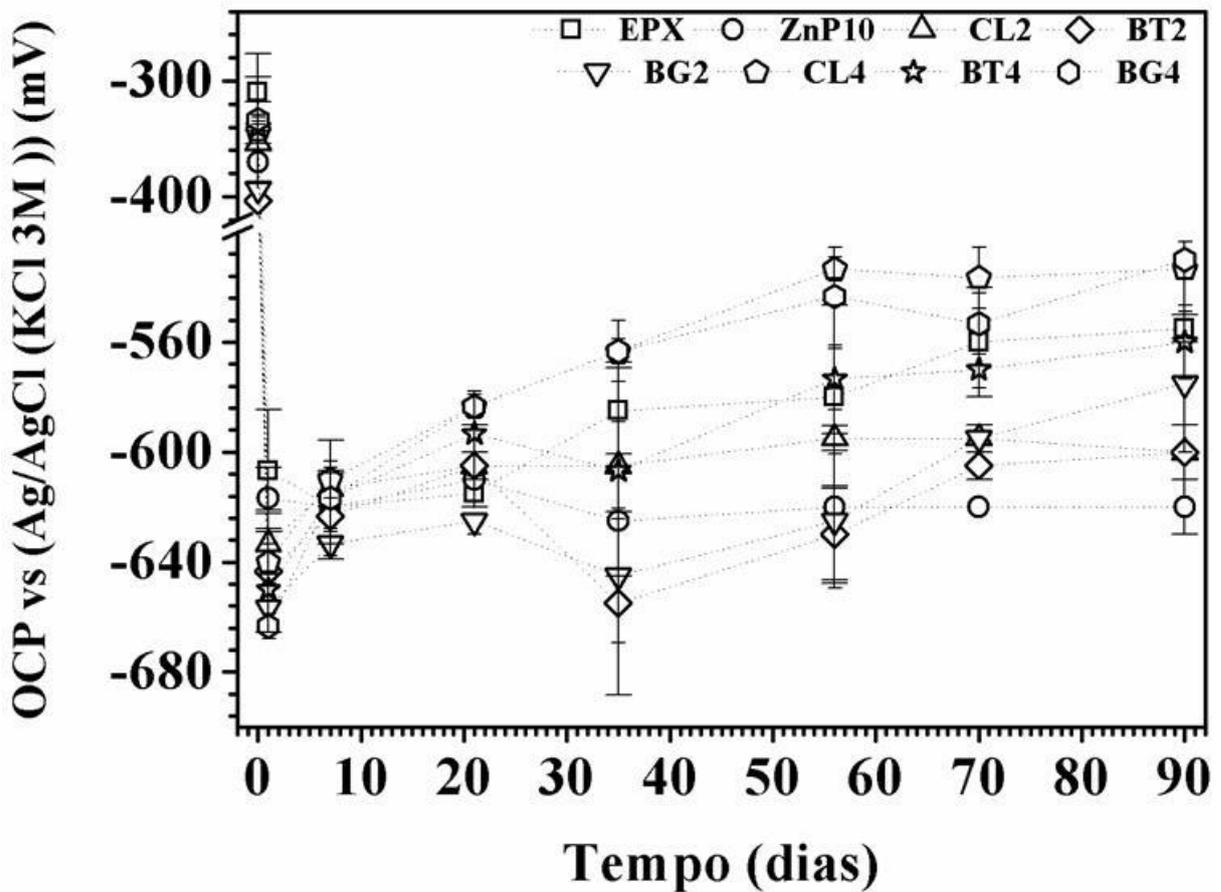
5.2.1 Avaliação do avanço da corrosão a partir de um dano mecânico (incisão)

A evolução do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para as amostras com falha intencional (incisão) é exibida na Figura 27. No início do período de imersão, a amostra EPX apresentou maior valor de potencial, em torno de $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. As amostras BT2 e BG2 apresentaram potenciais em torno de $-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ inicialmente. As demais amostras investigadas apresentaram um comportamento intermediário, com potenciais iniciais variando entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ aproximadamente. No primeiro dia de imersão ocorreu um decréscimo acentuado do potencial, variando em torno de $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para todas as amostras, caracterizando o processo corrosivo do substrato de aço na região do risco [28]. Com sete dias de imersão, todos os revestimentos continuaram apresentando valores de potenciais muito próximos, considerando os limites de reprodutibilidade. Entre sete e 21 dias de imersão, foi observado um ligeiro aumento de potencial para todas as amostras. Uma possível explicação é a criação de produtos de corrosão na área do risco.

No período subsequente a 35 dias, pode ser observado flutuações de potencial para todas as amostras, em torno de $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, sugerindo que os processos eletroquímicos na área do risco alcançaram estado pseudo estacionário. No final do período de exposição, as amostras ZnP10, CL2, BT2 e BG2 apresentaram valores de potenciais mais negativos, ou seja, mais ativos. Os demais revestimentos apresentaram valores de potenciais mais positivos, acima de $-570 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. A influência da adição do pigmento ZnP e das

argilas MMTs aos revestimentos nos valores de OCP com o tempo de imersão foi mais notável após 21 dias. Para períodos longos de exposição, a influência da composição dos revestimentos no comportamento eletroquímico foi mais evidenciado, com os revestimentos com maior conteúdo de ZnP apresentando potenciais mais negativos.

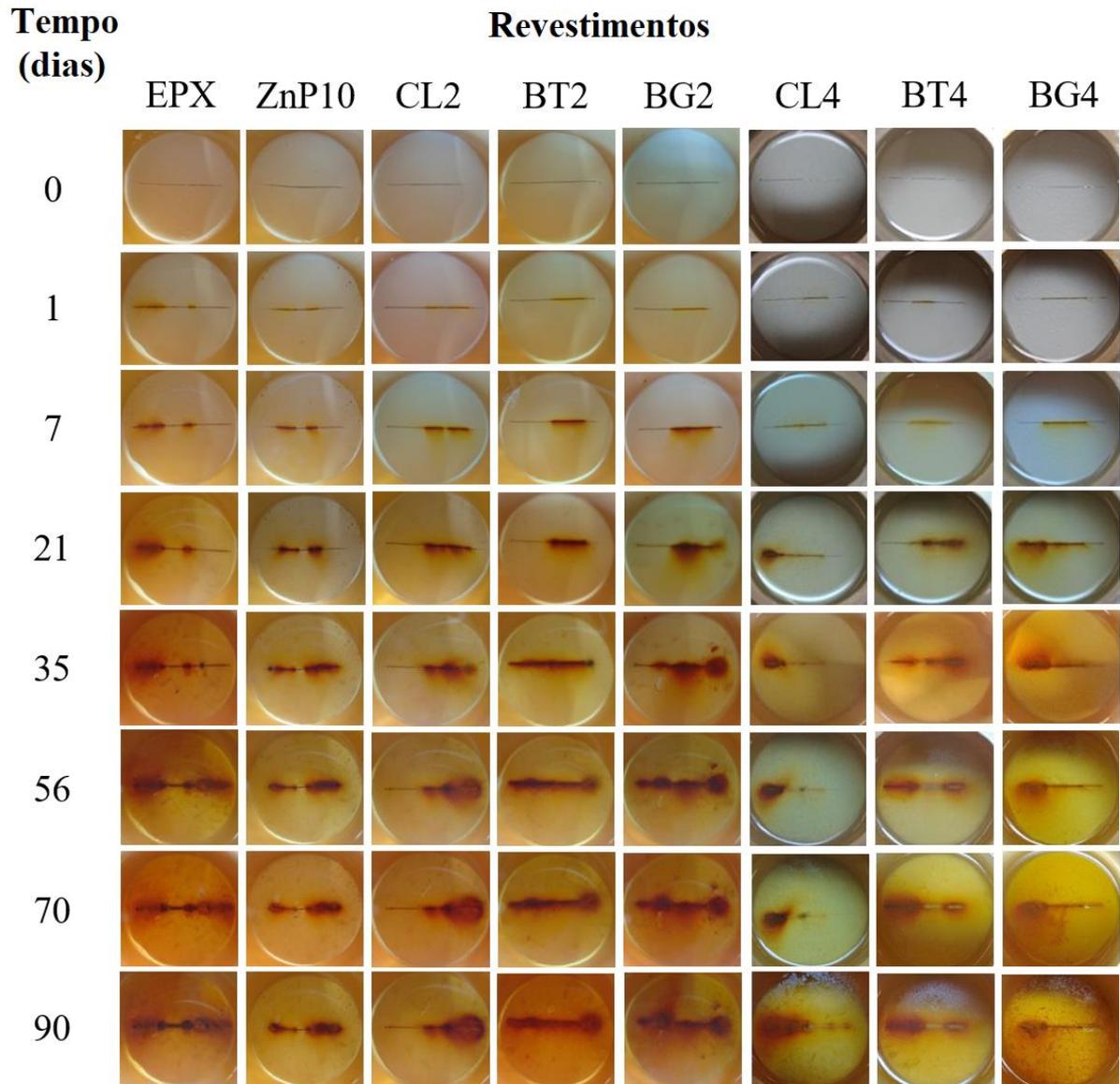
Figura 27 – Potencial de circuito aberto (OCP) das amostras em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol·L⁻¹.



Fonte: Autor.

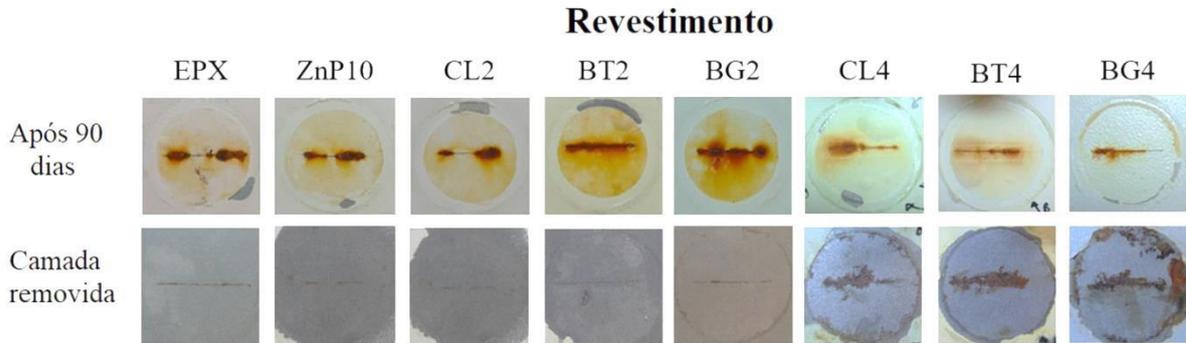
A Figura 28 apresenta imagens da evolução do processo de corrosão durante o tempo de imersão na solução de NaCl 0,1 mol·L⁻¹. Como pode ser observado, ocorre o aumento da formação de produto de corrosão com o tempo de imersão. Após o final do tempo de imersão, os revestimentos foram removidos e o avanço da corrosão em torno da incisão foi avaliado, Figura 29. Este resultado sugere que os revestimentos com maior teor de argila MMT reduzem as propriedades de barreira destes revestimentos, nos quais exibiram maior avanço da corrosão em torno da incisão.

Figura 28 – Imagens da evolução do processo de corrosão em torno da incisão durante o tempo de imersão na solução de NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para todas as amostras.



Fonte: Autor.

Figura 29 – Imagens de revestimento após 90 dias de imersão, seguido de remoção total do filme de tinta.

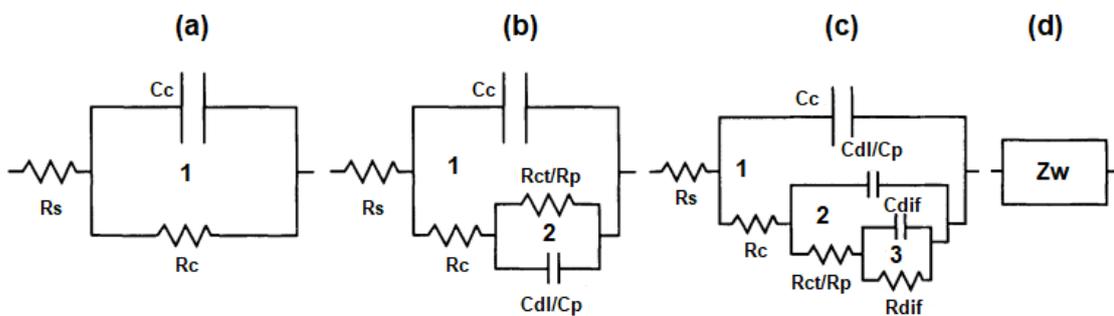


Fonte: Autor.

5.2.2 Imersão em solução de NaCl 3,5 %

Neste ensaio, as amostras não foram riscadas. O processo de degradação do revestimento foi monitorado por medidas de impedância eletroquímica. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem sido amplamente utilizada como uma ferramenta eficaz na investigação das propriedades protetoras de revestimentos orgânicos aplicados sobre metais [31,131,132]. Os resultados de EIE para todas as amostras nos testes de imersão são apresentados a seguir. Para a obtenção dos parâmetros de interesse, as medidas de EIE foram tratadas via circuito elétrico equivalente (CEE), com ajuste dos dados experimentais pelo software *Nova v.1.11.2*. Os seguintes modelos de CEE foram usados para representar os estágios de degradação dos revestimentos, Figura 30.

Figura 30 – Modelos de CEE foram usados para representar os estágios de degradação dos revestimentos.



Fonte: Autor.

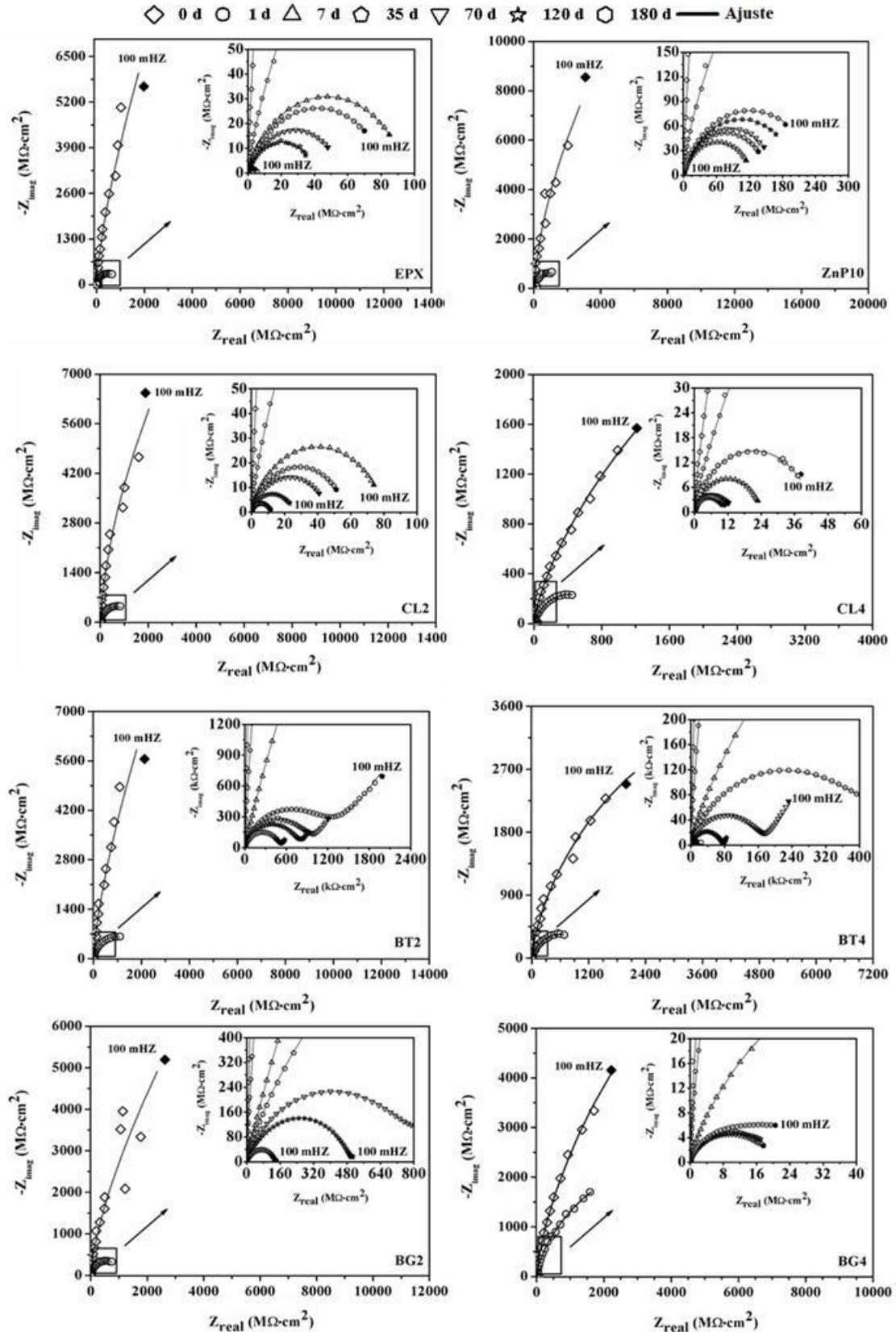
Os parâmetros que representam cada elemento dos circuitos são descritos a seguir: R_s -Resistência da solução; R_c -Resistência do revestimento; C_c -Capacitância do revestimento; R_{ct} -Resistência a transferência de carga; C_{dl} -Capacitância da dupla camada elétrica; R_p e C_p estão correlacionados ao comportamento elétrico e eletroquímico dos pigmentos; R_{dif} e C_{dif} estão correlacionados ao processo de difusão causado pela presença de produtos de corrosão [131]. Os números indicados em todos os CEE representam as constantes de tempo, associados ao número de processos de cada sistema avaliado. As constantes de tempo 2 e 3 nas Figuras 30 (b) e (c), respectivamente, podem ser substituídas pelo elemento de Warburg (Z_w), Figura 30 (d), para representar processos de difusão.

A Figura 31 exhibe os diagramas de Nyquist obtidos para todos os revestimentos em imersão em solução de NaCl 3,5 % durante 0, 1, 7, 35, 70, 120 e 180 dias. No início do período de imersão todas as amostras apresentaram uma resposta resistiva elevada, atuando como um dielétrico, em regiões de alta frequência, como uma pequena tendência de formação de um arco capacitivo à medida que a frequência diminui até 100 mHz. Após um dia de imersão, a formação e o decaimento de um arco capacitivo são mais evidentes, sugerindo um declínio das propriedades de barreira do revestimento [133].

A mesma tendência acontece com o aumento do tempo de imersão para todas as amostras. Isso pode ser observado na ampliação das regiões destacadas nos diagramas de Nyquist. Este comportamento indica um aumento da permeação do filme polimérico pelo eletrólito, podendo este alcançar a interface revestimento/metal levando a iniciação de processos eletroquímicos em estágios prolongados de exposição. Como todo revestimento não é totalmente impermeável, a existência de porosidade na película pode facilitar o acúmulo e consequentemente a difusão de eletrólito, alterando suas propriedades de barreira.

Apesar da diminuição, apenas um arco capacitivo pode ser observado nos diagramas de Nyquist para as amostras EPX, ZnP, CL2, CL4, BG2 e BG4. Entretanto, para as amostras BT2 e BT4, pode ser observado a tendência de formação de um segundo arco capacitivo após 35 dias de imersão. Passados 70 dias, se observa comportamento linear na faixa de baixa frequência do gráfico, que pode indicar a difusão de agentes corrosivos responsáveis pelo início do processo de deterioração do substrato de aço. Neste caso, o eletrólito levou menos tempo para permear os revestimentos BT2 e BT4 do que os revestimentos EPX, ZnP e CL2, CL4, BG2 e BG4.

Figura 31 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



Fonte: Autor.

A representação da evolução das impedâncias com o tempo de imersão é mais prática na forma de diagramas de Bode devido ao fato de que eles representam as mudanças de impedância em uma escala logarítmica que facilita a visualização das variações em grande escala [128].

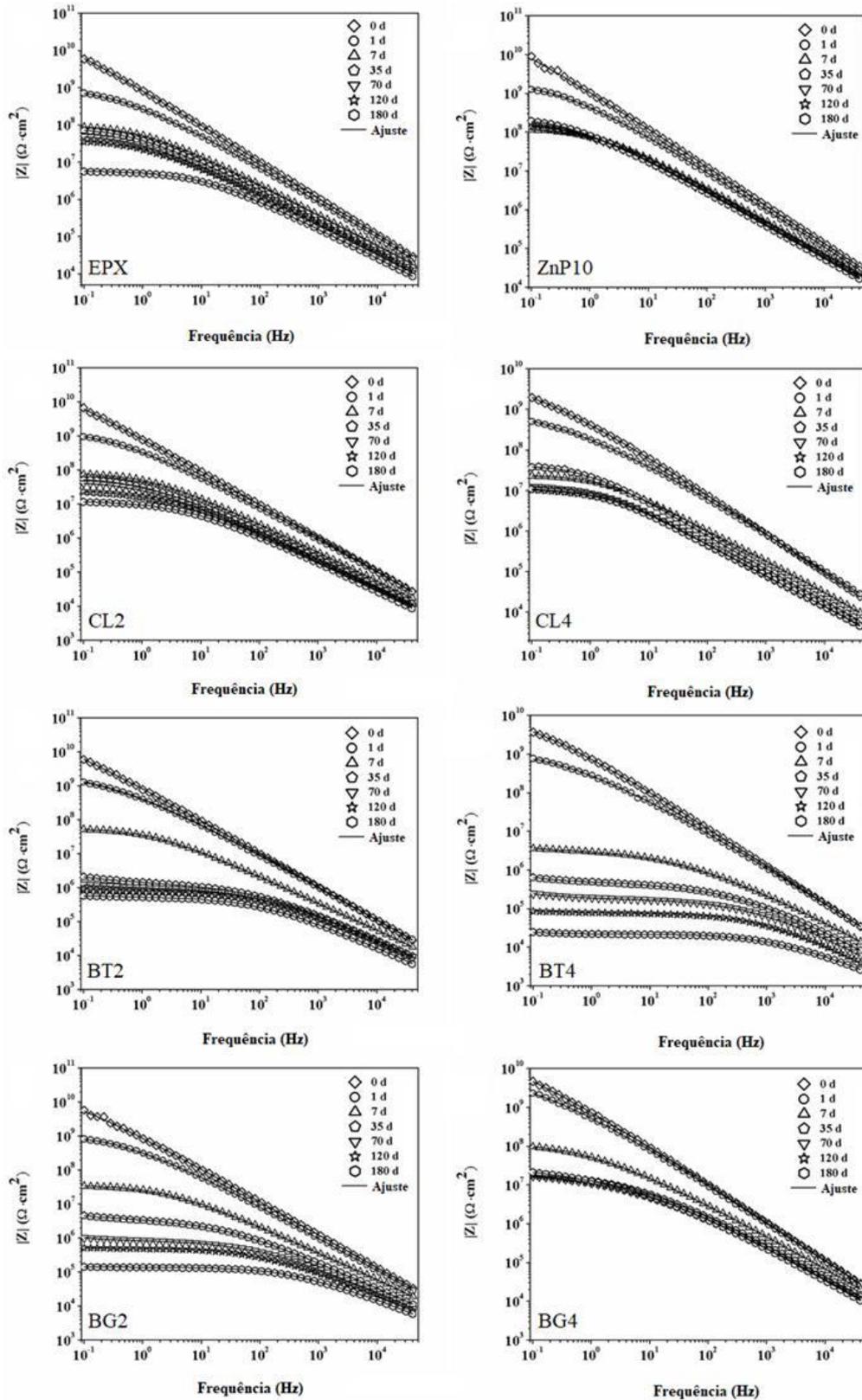
As Figuras 32 e 33 apresentam os diagramas de Bode módulo e ângulo de fase (ϕ), para todas as amostras em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %. No começo do ensaio, o diagrama de módulo, Figura 32, para todos os revestimentos exibiram linhas retas com inclinação única em toda faixa de frequência. Com o aumento do tempo de imersão se observa a formação de patamares na região de baixas frequências, com diminuição progressiva dos módulos de Z . [50].

Para BT2, BT4 e BG2, essa diminuição é mais significativa, o que sugere que estes revestimentos têm cinética de envelhecimento mais acelerada que os demais revestimentos. O módulo de impedância em baixa frequência diminuiu com o tempo de imersão. No início da imersão, todos os revestimentos apresentaram valores de $|Z|$ na ordem de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para o primeiro dia de imersão os valores de $|Z|$ foram reduzidos em pelo menos uma ordem de magnitude ($10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Até o final do período de imersão a queda nos valores de $|Z|$ foi mais acentuado para BT4, reduzindo em cinco ordens de magnitude ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$). BT2 e BG2 apresentaram redução de quatro ordens de magnitude ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$). EPX, CL2, CL4 e BG4 reduziram para $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e ZnP10 para $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. O comportamento relatado acima sugere que o desempenho de barreira dos revestimentos foi reduzido, principalmente para BT2, BT4 e BG2 [134].

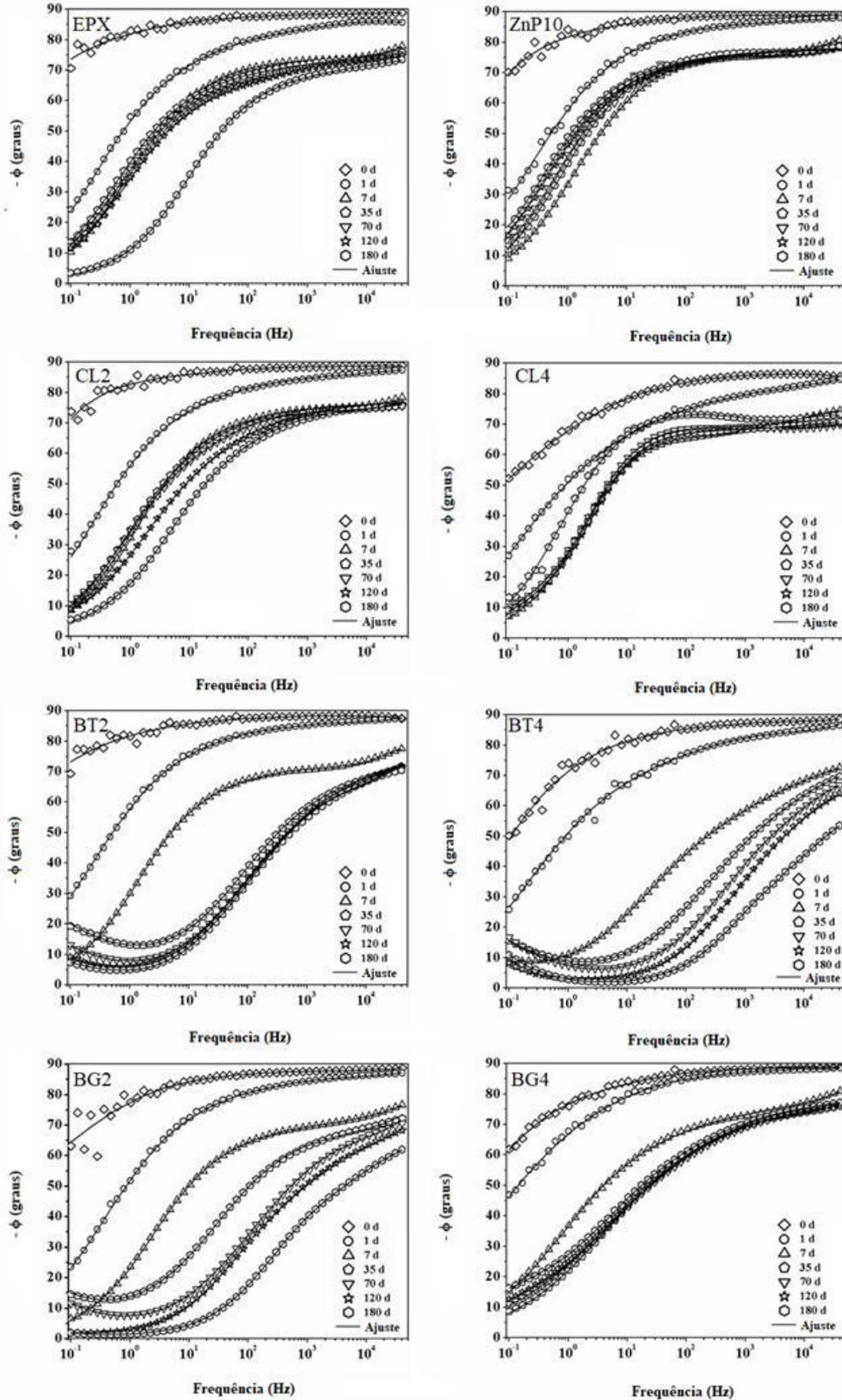
Em relação aos ângulos de fase, Figura 33, inicialmente foi observada um comportamento capacitivo (ângulo de fase próximo de 90°) para todas as amostras, na faixa de alta para médias frequências. Revestimentos de alta resistência dificulta a passagem de corrente através de sua estrutura. Neste caso a corrente flui por vias dielétricas resultando em maiores ângulos de fase (próximo de 90°) entre corrente e tensão. Em revestimento de baixa resistência a corrente flui através de vias condutora (isto é, porosidade) resultando em ângulos de fase mais baixos (perto de 0°) [54]. Revestimentos formulados com diferentes componentes terão diferentes constantes dielétricas e isso pode influenciar os valores de $|Z|$. Valores de $|Z|$, mais baixos pode ser consequência de componentes com constantes dielétricas mais altas na matriz polimérica e, não necessariamente, isso implica em pior desempenho [135].

Figura 32 – Diagrama de Bode (módulo) para todos os revestimentos em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



Fonte: Autor.

Figura 33 – Diagrama de Bode (ângulo de fase) para todos os revestimentos em relação ao tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



Fonte: Autor.

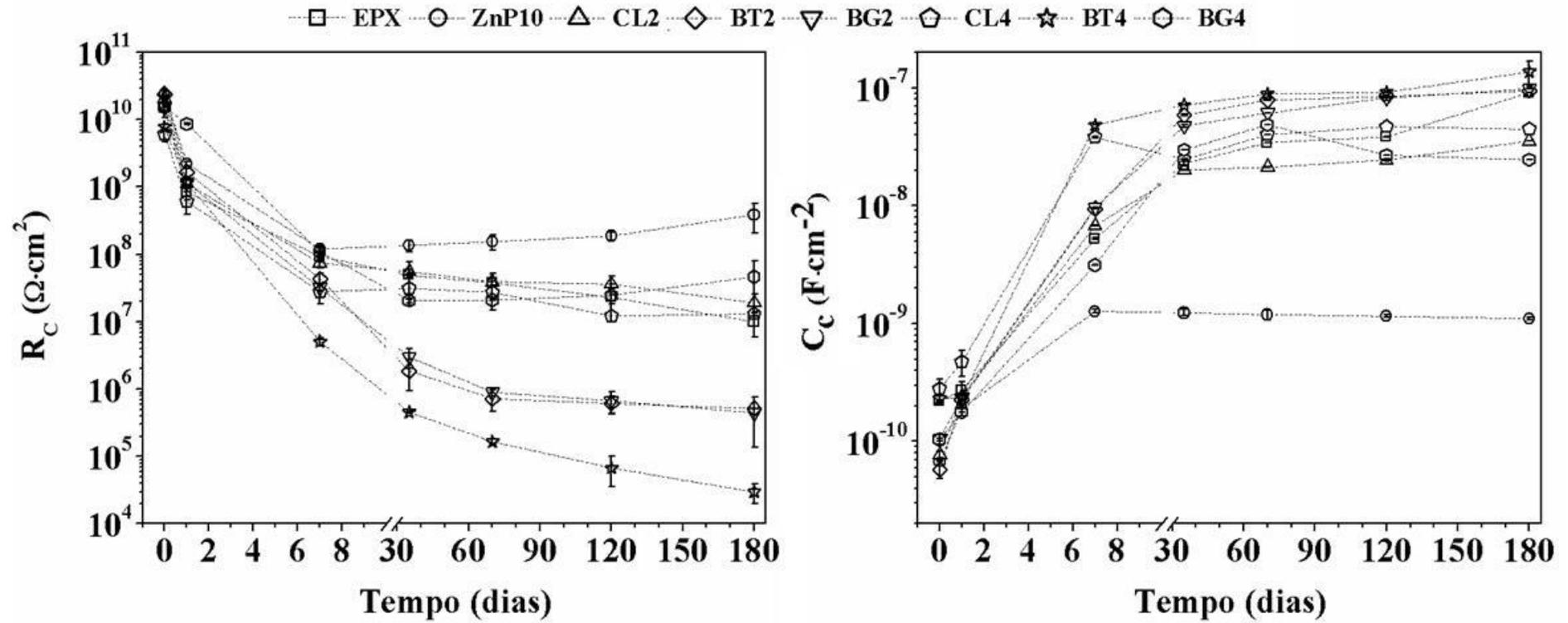
Levando isso em consideração, pode ser observada considerável redução no ângulo de fase em alta frequência para todos os revestimentos com o tempo de imersão. Os revestimentos EPX, ZnP10, CL2, CL4, BT2 e BG4 exibiram ângulos de fase em torno de 70° após 180 dias de imersão. Já os revestimentos BT4 e BG2 apresentaram ângulos de fase em torno de 60° e 50° , respectivamente. Este resultado sugere o aumento das vias condutoras, isto é, porosidades, devido à degradação dos revestimentos pela permeação do eletrólito. A queda acentuada do ângulo de fase para os revestimentos BT2, BT4 e BG2 próximo de 0° na faixa de média para baixa frequência (10^2 a 10^{-1} Hz) indica alto grau de degradação deste revestimento, onde as propriedades de barreira já foram praticamente comprometidas devido à degradação eletrolítica [136].

Os revestimentos se caracterizam por comportamento RC. A capacitância dos revestimentos (C_c) está associada com as propriedades dielétricas do revestimento. Essas propriedades tendem a variar em função da quantidade e modo de absorção de água ao longo do tempo. A resistência do revestimento (R_c) está associada com sua porosidade que tende a aumentar com o envelhecimento do revestimento. Essa interpretação é válida para revestimentos que atuam somente por mecanismo de barreira. Tanto R quanto C podem ser obtidos dos diagramas de impedância na região de altas frequências. A variação desses parâmetros com o tempo reflete a cinética de mudanças estruturais e envelhecimento dos revestimentos anticorrosivos [137].

Então, para facilitar a comparação entre as condições testadas, os resultados de EIE são analisados pela evolução dos valores de resistência (R_c), e da capacitância dos revestimentos (C_c) em relação ao tempo de imersão. Os valores de resistência (R_c) e capacitância (C_c) dos revestimentos em relação ao tempo de imersão na solução de NaCl 3,5 % estão representados na Figura 34.

Todos os revestimentos apresentaram valores de R_c muito próximo no início da imersão, em torno de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, Figura 34(a), indicando baixa condutividade eletrolítica em todos os revestimentos. Após sete dias de imersão, todos os revestimentos apresentaram redução nos valores de R_c , sendo mais pronunciado para BT4 ($10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$). A redução nos valores de R_c observados nos primeiros dias de exposição pode ser atribuída à permeação do eletrólito através dos poros presentes nos revestimentos [52]. Os íons do eletrólito (principalmente cloreto) aumentam a condutividade no interior dos poros pré-existentes nas superfícies dos revestimentos, levando a queda nos valores de R_c observada nos primeiro dia de imersão.

Figura 34 – Resistência (a) e capacitância (b) para todos os revestimentos em relação ao tempo de imersão na solução de NaCl 3,5 %.



Fonte: Autor.

Entre sete e 35 dias de imersão, apenas os revestimentos BT2, BG2 e BT4 apresentaram redução significativas nos valores de R_c . Os demais revestimentos apresentaram pequenas variações neste mesmo período. Até o final do teste de imersão, os revestimentos BT2, BG2 e BT4 continuaram mostrando reduções nos valores de R_c , chegando aos 180 dias de imersão abaixo de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ os revestimentos BT2 e BG2, e abaixo de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ o revestimento BT4. Os outros revestimentos mantiveram valores de R_c oscilando na mesma ordem de grandeza observada em sete dias de imersão, sendo que ZnP10 apresentou apenas variações positivas de R_c , mostrando melhor desempenho após 180 dias de imersão.

Apesar das variações observadas para R_c na Figura 34(a), após 35 dias de imersão, a maioria dos revestimentos se comportou de forma praticamente constante. Para períodos prolongados de exposição, mais eletrólito se difunde para a interface revestimento/metal e as reações de corrosão podem ser iniciadas. Consequentemente, pode ocorrer a dissolução de ferro e redução de oxigênio nas áreas anódicas e catódicas, respectivamente [122]. Quando o meio corrosivo penetra na interface revestimento/metal, parte do ZnP pode ser dissolvido e reagir com Fe para formar fosfatos de ferro estáveis que podem bloquear a difusão do meio temporariamente [138]. Como os compostos de fosfato de ferro e zinco são dissolvidos para formam uma camada protetora que pode bloquear a difusão de água, oxigênio e de íons para as áreas localizadas onde as reações de corrosão estão ocorrendo, a magnitude de R_c aumenta e C_c diminui, isto é, há uma redução da taxa de corrosão do aço. No entanto, à medida que o tempo de imersão avança outras áreas da interface revestimento/metal menos protegidas são progressivamente atacadas e bloqueadas. Este fato induz novas mudanças eletroquímicas nas áreas ativas e, consequentemente, nos valores de R_c e C_c [139]. Portanto, as flutuações nos valores de R_c e C_c podem estar associadas à formação e/ou dissolução de produtos de corrosão na interface revestimento/metal.

Em relação à variação das capacitâncias dos revestimentos, Figura 34(b), todas as amostras apresentam inicialmente valores de C_c bastante semelhantes. Como reportado anteriormente, após sete dias de exposição, ocorre uma queda nos valores de R_c dos revestimentos, ocasionando dessa maneira um crescimento nos valores de C_c para todas as amostras, coerente com a penetração de água através do filme polimérico [52]. Este comportamento é mais pronunciado para as amostras CL4 e BT4. Essa elevação pode estar associada às diferenças nas propriedades dielétricas dos revestimentos poliméricos e da água, sendo que esta possui constante dielétrica quase 10 vezes maior que a maioria dos polímeros. Logo, um pequeno acúmulo de água através do revestimento ocasiona um acentuado aumento em sua capacitância (C_c) [140], que na presença de CL e BT (argilas que incham) a

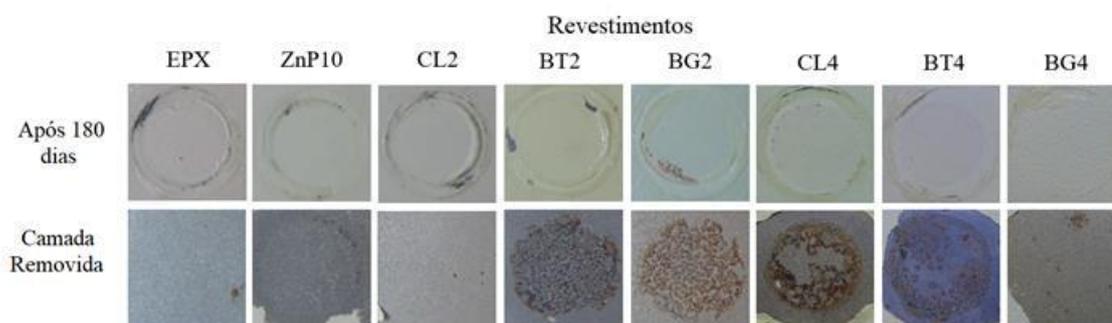
penetração de água pode ser estimulada, como verificado pelo ensaio de inchamento de Foster (ver Tabela 3). Até 35 dias de imersão, todas as amostras apresentaram pequenos deslocamentos nos valores de C_c . Após este período, as amostras apresentaram comportamento praticamente constante até o término do teste de imersão. Isso pode estar associado à saturação dos revestimentos com água, atingindo um patamar estável depois de 35 dias de imersão [52].

De acordo com a literatura, a magnitude da impedância $|Z|$, Figura 32, em baixa frequência (100 mHz) é um parâmetro útil para caracterizar qualitativamente as propriedades de proteção dos revestimentos orgânicos [132,141]. Considera-se geralmente que revestimentos orgânicos que exibem $|Z|$ maior que $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, podem ser associados a bom desempenho anticorrosivo, enquanto os que exibem $|Z|$ inferior a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ tem propriedades anticorrosivas pobres [142]. Portanto, após 180 dias de imersão em solução de NaCl 3,5 %, os revestimentos EPX, ZnP10, CL2, CL4 e BG4 deveriam apresentar um bom desempenho anticorrosivo, mas isso não ocorre como mostra a Figura 35.

A Figura 35 apresenta imagens dos revestimentos após 180 dias de imersão, seguida da remoção completa do filme de tinta para avaliação da corrosão sob o filme. Os revestimentos EPX, ZnP10, CL2 e BG4 não apresentaram corrosão ou sinal de empolamento. A remoção de revestimentos mostrou alguns poucos pontos de corrosão localizados na superfície do aço. Os revestimentos BT2, BG2, CL4 e BT4 não apresentaram pontos de delaminação e formação de empolamento, mas a remoção dos revestimentos revelou alto grau de oxidação nas superfícies testadas que podem confirmar o processo de difusão relatado nos diagramas de Nyquist para essas amostras, com exceção de o revestimento CL4. Este revestimento não mostrou evidência de processo de difusão nos gráficos de impedância. A introdução de 2 e 4 % em massa da argila BT, 2 % em massa da argila BG e 4 % em massa da argila CL na formulação dos revestimentos não foi efetiva no desempenho anticorrosivo, desde que exibiram propriedades de barreira inferiores, e aceleraram a corrosão no metal base.

MARGARIT e MATTOS [143] mostraram que para revestimentos de alta resistência, como a resina epóxi, somente a impedância do filme é medida, sendo possível haver ataque no substrato sem que mudanças significativas ocorram nos diagramas de impedância. Realmente a interpretação dos resultados de impedância exige avaliação do desempenho direta, pois nem sempre os processos da interface metal/revestimento são detectados por essa técnica.

Figura 35 – Imagens dos revestimentos após 180 dias de imersão, seguido da remoção total do filme de tinta.



Fonte: Autor.

As características morfológicas das argilas MMTs podem alterar a porosidade dos revestimentos, dependendo da concentração e da incorporação na matriz polimérica, como mostrado nos resultados do MEV-EDS. Outro aspecto relevante é a interação entre as partículas de ZnP e argila MMT. A distância entre as partículas de ZnP e das argilas MMTs (aumento de PVC/CPV) diminui quando as concentrações destes pigmentos aumentam. As gotículas de água que rodeiam essas partículas podem interagir entre si e formar um sistema capilar entre as partículas de ZnP e das argilas MMTs. O sistema capilar pode levar a um aumento na permeabilidade do revestimento, facilitando a entrada de íons agressivos através dos poros formados pelo sistema capilar, reduzindo assim as propriedades de barreira dos revestimentos [54].

5.3 Ensaios acelerados de corrosão

Os resultados de EIE para todas as amostras expostas nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão são apresentados a seguir. A análise dos diagramas de impedância (Nyquist e Bode) apresentou comportamento semelhante ao descrito para as amostras testadas em imersão em solução de NaCl 3,5 % (ver seção 5.2.2), com uma resposta capacitiva no início do período de exposição. O declínio das propriedades de barreira do revestimento também é observado com o aumento do tempo de exposição, isto é, decaimento do arco capacitivo, indicando um aumento da permeação do filme polimérico pelo eletrólito. Este comportamento é observado para todas as amostras em todos os ensaios acelerados de corrosão aqui avaliados.

Como descrito na seção anterior, à observação da evolução dos processos eletroquímicos com o tempo utilizando diagrama de Nyquist para períodos iniciais de

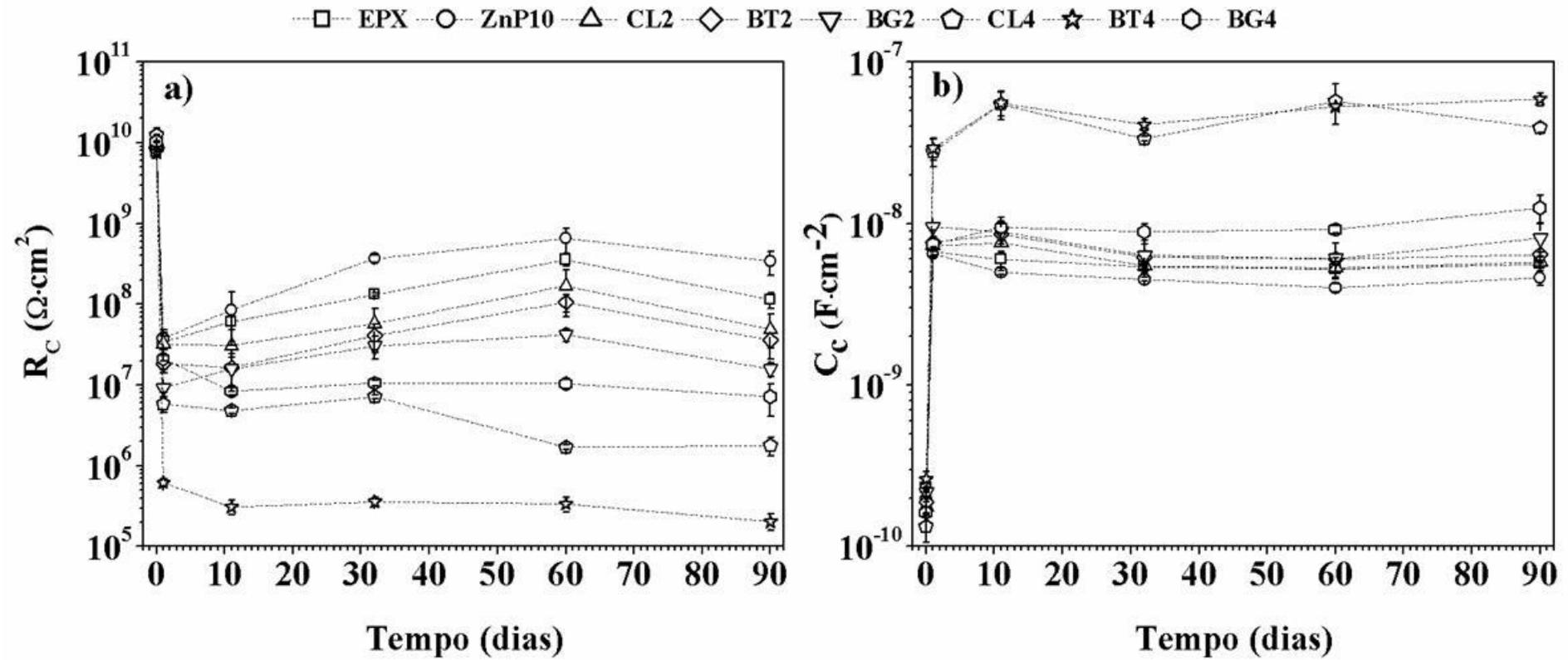
exposição é de difícil visualização. Os diagramas de Bode facilita a visualização do desempenho dos revestimentos com o tempo de exposição. Contudo, devido à grande quantidade de condições testadas e ao grande volume de dados gerados, apenas os resultados de capacitância (C_c) e resistência (R_c) dos revestimentos serão apresentados em função do tempo de exposição. Estes parâmetros foram obtidos por meio do ajuste dos dados experimentais utilizando os modelos de circuitos elétricos equivalentes, descritos na seção 5.2.2, Figura 30. Os diagramas de Nyquist e Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos em todos os ensaios acelerados de corrosão são apresentados no material em anexo no final deste trabalho.

A seguir será apresentada a evolução dos resultados de capacitância (C_c) e resistência (R_c) dos revestimentos e inspeção visual dos painéis de aço carbono revestido com os sistemas de pintura propostos para esse trabalho, em todos os ensaios acelerados de corrosão em relação ao tempo de exposição. O aspecto visual do processo evolutivo de degradação dos revestimentos na região da incisão para todos os ensaios foi ilustrado através de imagens dos corpos-de-prova antes, durante e após os ciclos de exposição nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão. O programa *ImageJ* foi usado para calcular a área corroída. O valor médio das várias medidas foi relatado.

5.3.1 Câmara de umidade saturada

Os valores de resistência (R_c) e capacitância (C_c) dos revestimentos para todas as amostras expostas na câmara de umidade saturada em relação ao tempo de exposição estão representados na Figura 36. Todas as amostras apresentam valores de R_c muito próximo, no início, antes da exposição na câmara de umidade, na ordem de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, Figura 36(a). Porém os valores de R_c diminuem acentuadamente após um dia de exposição para todas as amostras, principalmente para BT4. Este comportamento pode ser atribuído à penetração de água no revestimento [52].

Figura 366 – Resistência (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada.



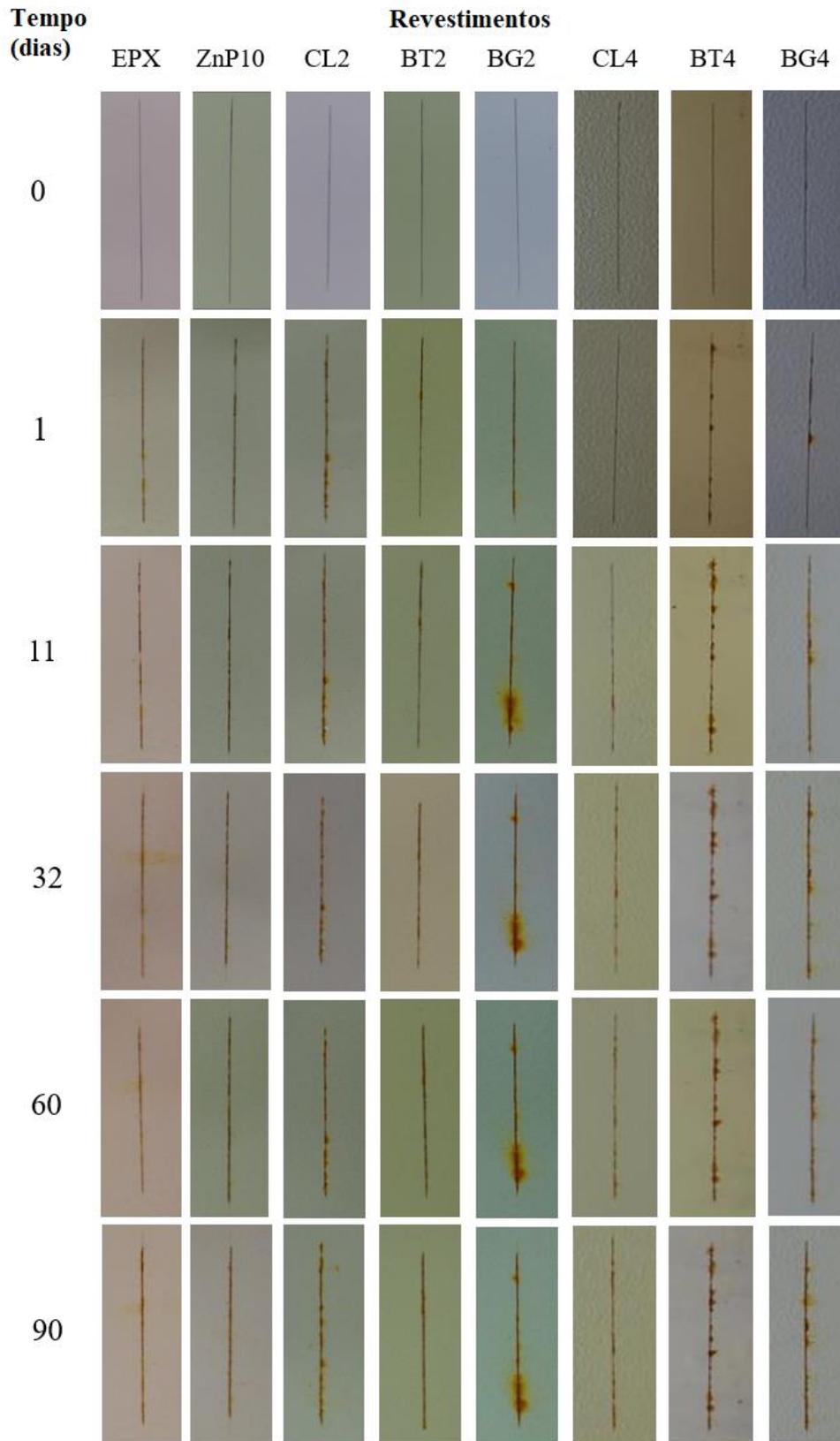
Fonte: Autor.

Em relação ao comportamento capacitivo dos revestimentos, Figura 36(b), todas as amostras apresentam inicialmente valores de C_c bastante semelhantes. Como reportado anteriormente, após um dia de exposição, ocorre uma queda brusca no valor de R_c dos revestimentos, ocasionando dessa maneira um elevado crescimento nos valores de C_c para todas as amostras, devido à rápida penetração de água através do filme polimérico [52]. Este comportamento é mais pronunciado para as amostras CL4 e BT4. Até 11 dias de exposição, todas as amostras apresentaram pequenos deslocamentos nos valores de C_c . Após este período, as amostras apresentaram comportamento praticamente constante até o término da exposição na câmara de umidade. Isso novamente pode estar associado à saturação dos revestimentos em seu interior com água, atingindo um patamar estável depois de 11 dias de exposição [52].

O registro fotográfico para inspeção visual do desempenho das amostras durante o período de exposição na câmara de umidade saturada no local da incisão feita nas placas ensaiadas foi avaliado, Figura 37. Pode ser observado o surgimento de pontos de corrosão ao longo do entalhe, que se intensificam com o tempo de exposição. Ao final do teste, 90 dias, todas as amostras apresentaram empolamento discreto ao longo da incisão. Contudo, no restante da área total de superfície ensaiada de todas as amostras, não se observou pontos de corrosão ou formação de bolhas na película depois de decorrido o tempo de ensaio. Também não foi observado perda de coloração nos revestimentos. As diferentes colorações observadas nas imagens das amostras são devido a desvios de iluminação no local de obtenção das imagens e no manuseio da câmera digital.

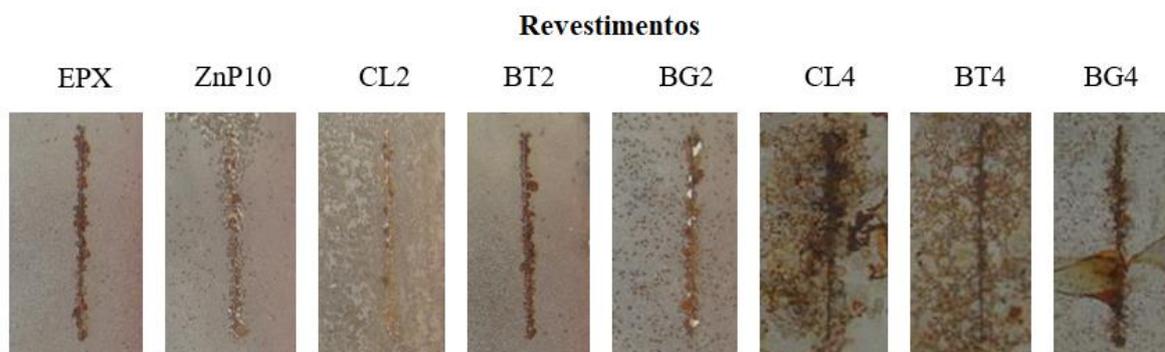
Imagens do avanço da corrosão em torno da incisão depois de 90 dias de exposição na câmara de umidade saturada foram avaliadas, Figura 38. As amostras CL4, BT4 e BG4 apresentam maior desgaste superficial, indicando menores propriedades de barreira desses revestimentos, comprovados pelos menores valores de resistência e maiores valores de capacitância.

Figura 37 – Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na câmara de umidade saturada.



Fonte: Autor.

Figura 38 – Imagens do avanço da corrosão em torno da incisão após 90 dias de exposição na câmara de umidade saturada.



Fonte: Autor.

A penetração média e o grau de penetração medidos em torno da incisão após 90 dias de exposição na câmara de umidade saturada estão sumarizados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 90 dias de exposição na câmara de umidade saturada.

Revestimento	EPX	ZnP10	CL2	BT2	BG2	CL4	BT4	BG4
Penetração (mm)	2,85	2,45	1,95	2,85	3,70	> 16	> 16	5,60
Grau de penetração	6	6	7	6	5	0	0	4

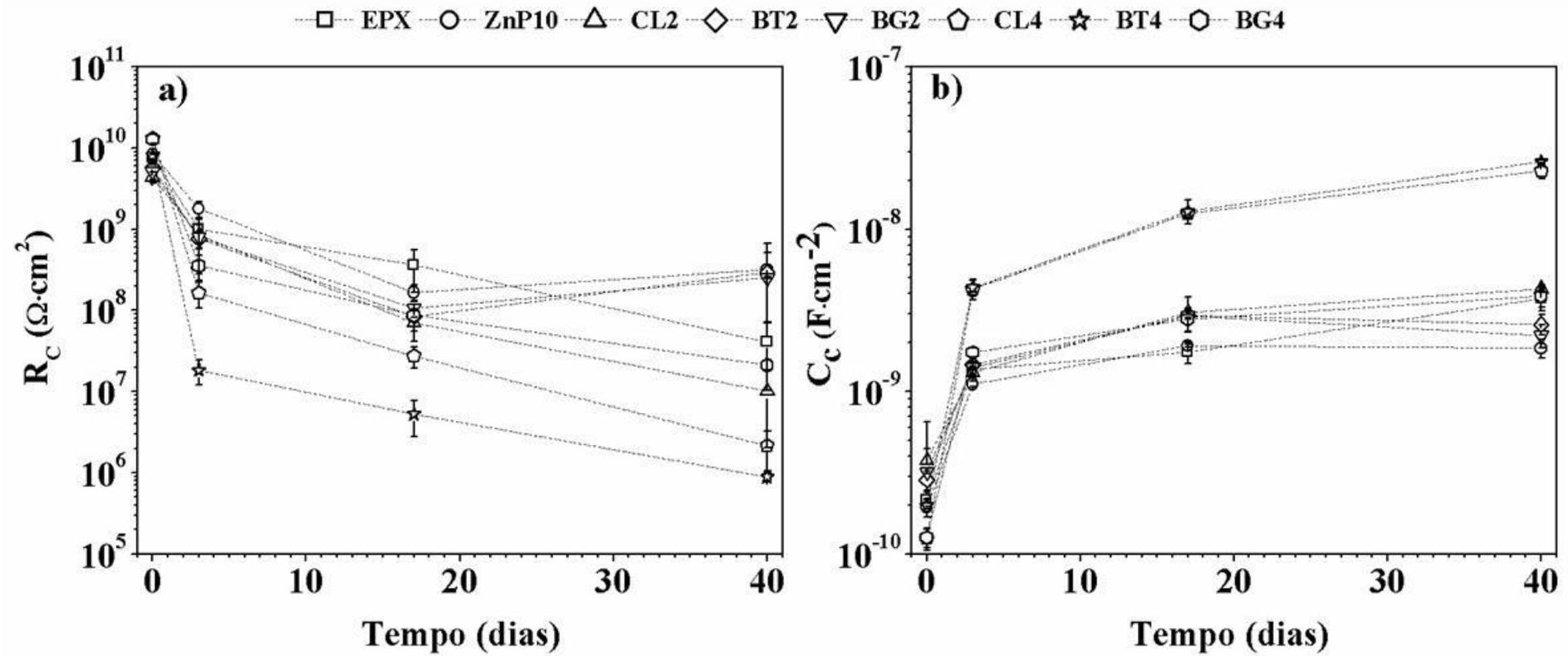
Fonte: Autor.

Com base nesses valores, podemos ranquear o efeito de proteção das amostras em ordem decrescente: CL2 > ZnP10 > EPX > BT2 > BG2 > BG4 > CL4 > BT4. Este ordenamento pouco difere do ranqueamento realizado em termo de valores de resistência e capacitância. O que parece claro é que o aumento da concentração de argila na composição dos revestimentos impacta em redução das propriedades de barreira dos revestimentos.

5.3.2 Câmara de SO₂

Os valores de resistência (R_c) e capacitância (C_c) dos revestimentos para todas as amostras expostas na câmara de SO₂ em relação ao tempo de exposição estão representados na Figura 39. No início, todos os revestimentos apresentam valores de R_c calculados em torno de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, Figura 39(a). Após três dias de exposição, todas as amostras apresentaram uma queda no valor de R_c , sendo mais acentuado para as amostras com adição de 4% de argila, principalmente para BT4.

Figura 39 – Resistência (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂.



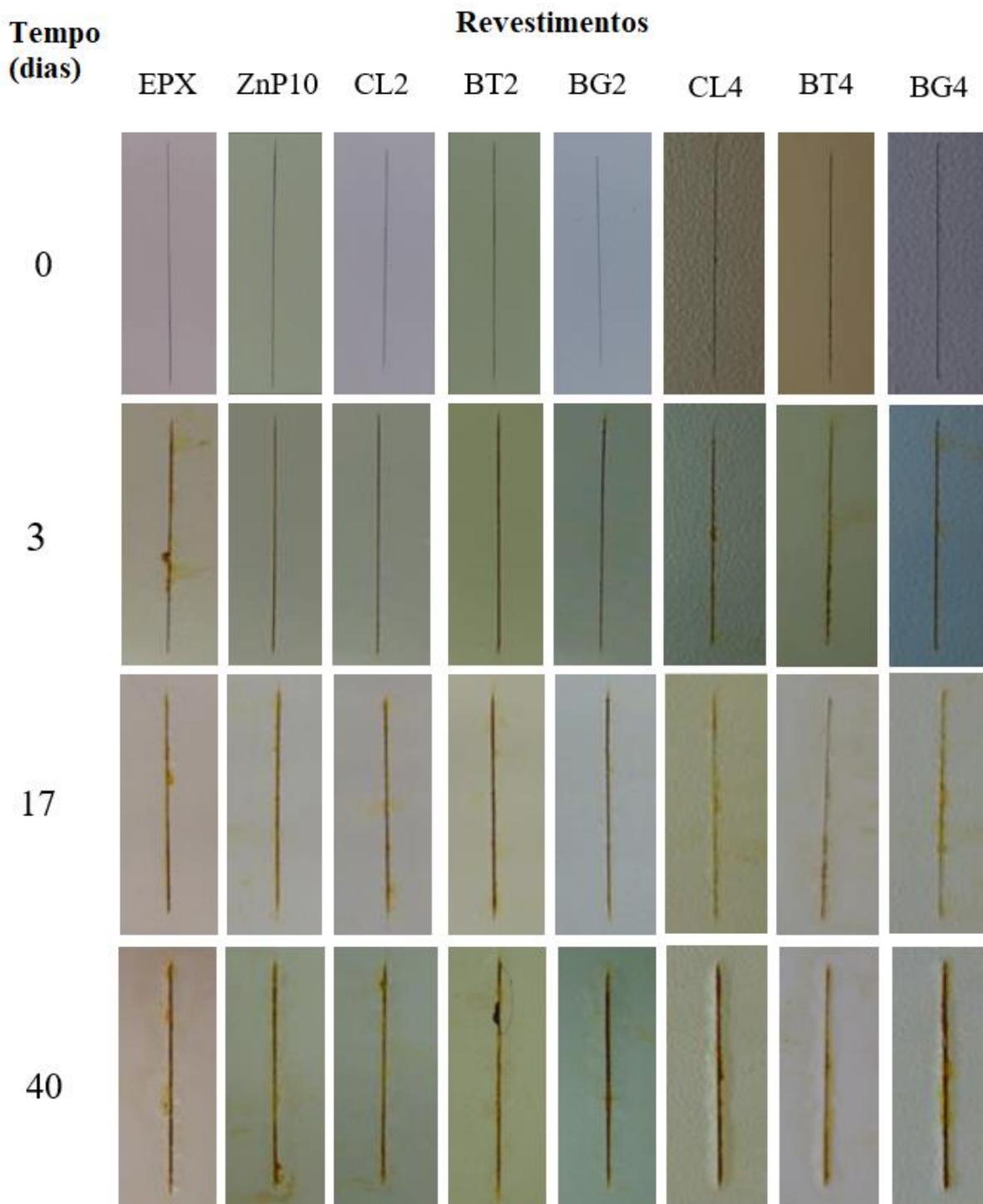
Fonte: Autor.

Esse comportamento se repete para os períodos de exposição até 17 dias e também até 40 dias, exceto para as amostras ZnP10, BT2 e BG2, que entre o período de exposição de 17 a 40 dias, tiveram um ligeiro aumento no valor de R_c .

Os resultados da capacitância dos revestimentos (C_c), para as amostras avaliadas durante o período de exposição são apresentados na Figura 39(b). Todas as amostras apresentaram valores de C_c na ordem de $10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ no início da exposição na câmara de SO_2 . Após três dias de exposição, ocorre um aumento acentuado nos valores de C_c (10 vezes) para todas as amostras. Depois de 17 dias de exposição à capacitância do revestimento continua a aumentar para todas as amostras, mas se mantém na ordem de grandeza, exceto para as amostras CL4 e BT4 que tem o valor C_c aumentado em pelo 100 vezes em relação ao estágio inicial de exposição. Até o último dia de exposição (40 dias), ainda pode ser observado um ligeiro aumento nos valores de C_c para a maioria das amostras, excetuando as amostras ZnP10, BT2 e BG2, que apresentaram uma discreta diminuição. As amostras CL4 e BT4 apresentaram maiores valores de C_c no final do período de exposição, sugerindo uma maior facilidade de ingresso de eletrólito e espécies agressivas através dos poros desses revestimentos [140]. Isto pode estar relacionada às características morfológicas das argilas, que podem diminuir ou aumentar a porosidade do filme, dependendo de sua concentração e de como estas foram incorporadas à resina base [144]. Neste caso, o aumento da concentração de argila implicou em aumento da capacitância. Já as amostras ZnP10, BT2 e BG2 apresentaram uma redução na capacitância ao final do período de exposição, mostrando mais uma vez que revestimentos com maior teor de ZnP, apresentam maiores valores de R_c .

O registro fotográfico para inspeção visual do desempenho das amostras durante o período de exposição na câmara de SO_2 no local da incisão feita nas placas ensaiadas foi avaliado, Figura 40. Pode ser observado um aumento de produto de corrosão de coloração alaranjada com o tempo de exposição, característica da oxidação do ferro. Ao final do teste, 40 dias, todas as amostras apresentaram empolamento ao longo da incisão. Contudo, no restante da área total de superfície ensaiada de todas as amostras, não se observou pontos de corrosão ou formação de bolhas na película depois de decorrido o tempo de ensaio. Pode ser observado também o descoloramento e perda de brilho das superfícies, que é aceitável para esse tipo de ensaio.

Figura 40 – Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na câmara de SO₂.



Fonte: Autor.

Imagens do avanço da corrosão ao longo da incisão depois de 40 dias de exposição foram avaliadas, Figura 41. Notoriamente, as amostras BT4 e CL4 apresentam maior desgaste superficial, indicando menores propriedades de barreira desses dois

revestimentos, comprovados pelos menores valores de resistência e maiores valores de capacitância.

Figura 41 – Imagens do avanço da corrosão em torno da incisão após 40 dias de exposição na câmara de SO₂.



Fonte: Autor.

A penetração média e o grau de penetração medidos em torno da incisão após 40 dias de exposição na câmara de SO₂ estão resumidos na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 40 dias de exposição na câmara de SO₂.

Revestimento	EPX	ZnP10	CL2	BT2	BG2	CL4	BT4	BG4
Penetração (mm)	4,60	5,55	5,25	6,10	10,3	> 16	> 16	4,60
Grau de penetração	5	4	4	4	2	0	0	5

Fonte: Autor.

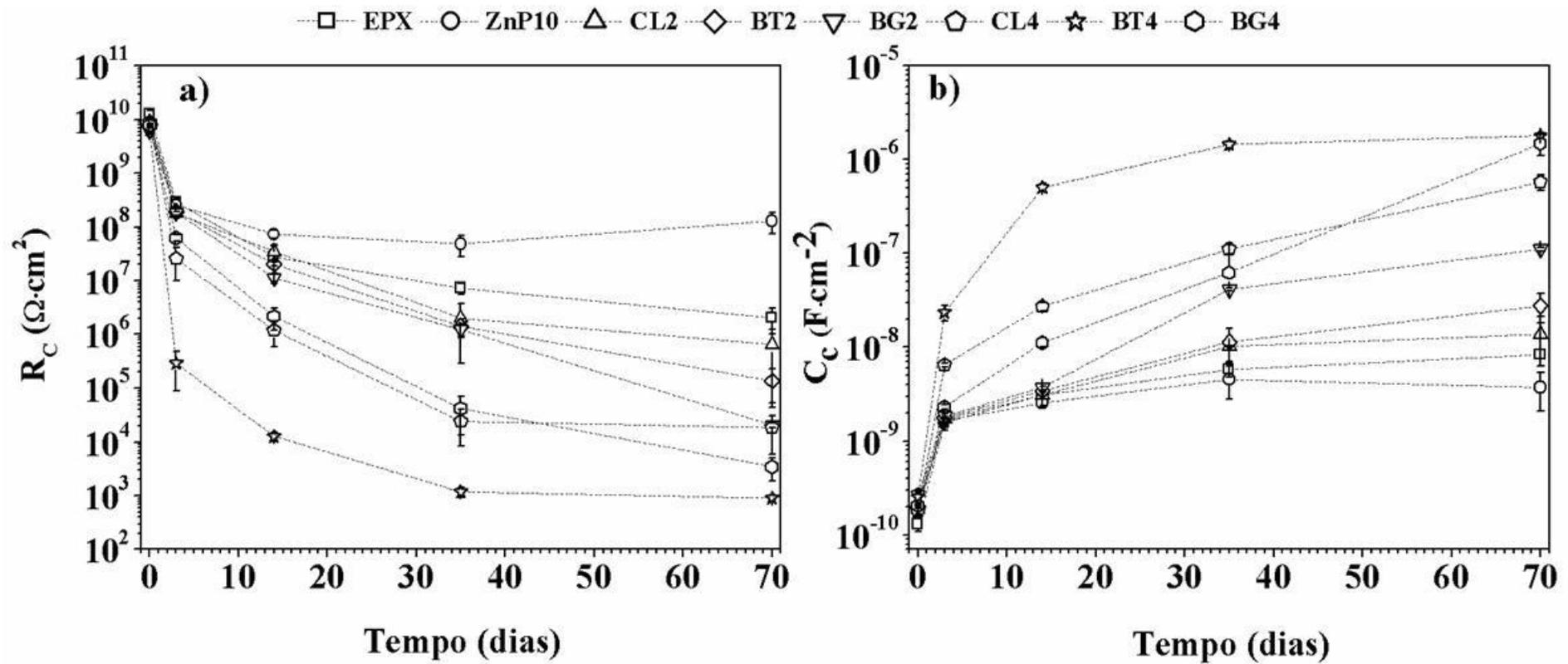
Em posse desses valores, podemos ranquear o efeito de proteção das amostras em ordem decrescente: EPX > BG4 > CL2 > ZnP10 > BT2 > BG2 > CL4 > BT4. Esta ordem difere do ranqueamento realizado em termo de valores de resistência e capacitância. Logo, os resultados de EIE obtidos na região sem falhas prévias diferem dos resultados alcançados na região de falha intencional. Portanto, para os testes realizados na câmara de SO₂, indicam que as reações de corrosão em ambientes de falha prévia ocorrem por mecanismos distintos de acordo com a composição dos revestimentos, nos quais exibem graus de corrosão distintos para todas as amostras (ver Figura 41).

5.3.3 Câmara de névoa salina

Os valores de resistência (R_c) e capacitância (C_c) dos revestimentos para todas as amostras expostas na câmara de névoa salina em relação ao tempo de exposição estão representados na Figura 42. Todos os revestimentos apresentaram valores de R_c muito próximo no início, antes da exposição na câmara de névoa salina, na ordem de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, Figura 42(a), mais uma vez indicando baixa condutividade eletrolítica em todos os revestimentos, reportada anteriormente. Após três dias de exposição, todos os revestimentos apresentaram redução nos valores de R_c , principalmente BT4. Essa queda nos valores de R_c pode estar relacionado à grande atividade eletrolítica causada pela solução de trabalho pulverizada sobre as amostras durante os testes. Aqui pode ser considerado também o efeito da pressão osmótica sobre as superfícies avaliadas. A absorção água pode resultar no inchaço do revestimento e bolhas podem posteriormente ocorrer em algumas áreas de menor espessura ou defeituosas no revestimento. A pressão osmótica devido ao inchaço do revestimento pode romper as bolhas para formar caminhos diretos para espécies corrosivas para acessar o substrato de metal, resultando em reação de corrosão [55]. Em 14 dias de exposição, todos os revestimentos continuam apresentando redução no valor de R_c . Até 35 dias de exposição, os revestimentos com adição de 4 % de argila MMT apresentam maiores reduções neste parâmetro. A amostra ZnP10 pouco varia o valor de R_c neste período. Os demais revestimentos apresentam uma redução menos pronunciada que as amostras com maior concentração de argila MMT na composição dos revestimentos. O último patamar do gráfico compreendido entre os dias 35 e 70 dias de exposição revela quedas mais agudas para BG2 e BG4 nos valores de R_c . Os demais revestimentos apresentaram uma ligeira redução no valor de R_c durante esse período. Contudo, ZnP10 teve um leve aumento.

Em relação ao comportamento capacitivo dos revestimentos, Figura 42(b), todos os revestimentos apresentaram inicialmente valores de C_c bastante próximos. Após três dias de exposição, os valores de C_c aumentam consideravelmente para todas as amostras, porém em maior grau para BT4. A capacitância da tinta geralmente sobe nos primeiros estágios do ensaio porque o eletrólito permeia a tinta. O aumento deste parâmetro está relacionado com a degradação da tinta [145]. Transcorrido 14 dias de exposição, os revestimentos com maior concentração de argila apresentaram maiores aumentos no valor de C_c . Já os outros revestimentos exibiram apenas um leve crescimento nos valores de C_c .

Figura 42 – Componentes resistivos (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição em câmara de névoa salina.



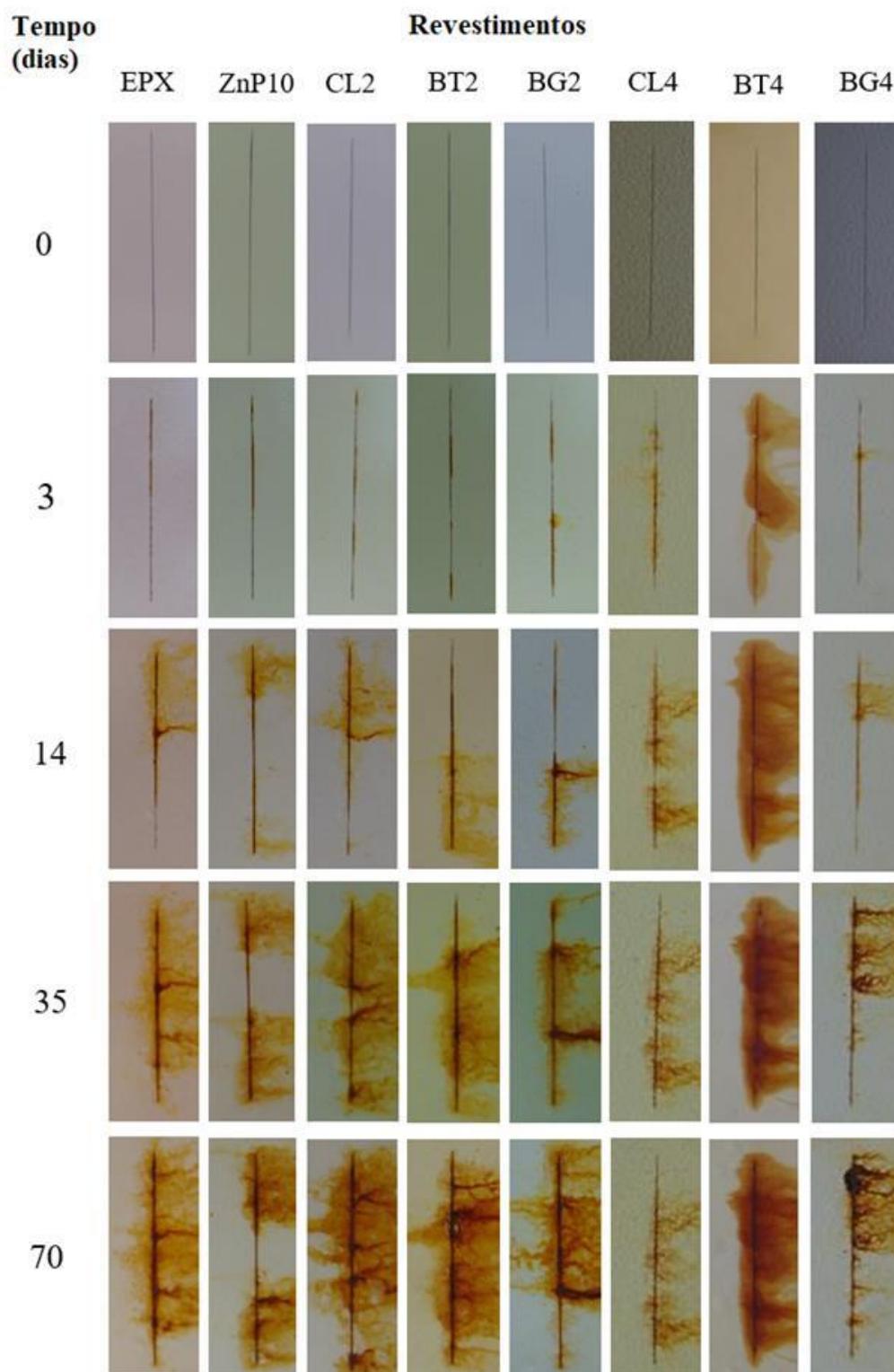
Fonte: Autor.

Até 35 dias de exposição, todos os revestimentos ainda exibiram um perfil de crescimento em suas capacitâncias, sendo mais intenso para BG2. Com 70 dias de exposição esse comportamento se mantém para as amostras BG2, CL4, BT4 e BG4, sendo maior para a última. As demais amostras apresentaram um perfil quase constante nesse último período de exposição. Como já reportado anteriormente, o aumento da capacitância dos revestimentos estar diretamente relacionado ao acúmulo de água em sua estrutura interna. A penetração de água e íons corrosivos através da camada do revestimento leva a sua degradação e conseqüentemente a corrosão do aço [144].

Devido à natureza organofílica da argila BG incorporada nos revestimentos BG2 e BG4, estes devem apresentar menor afinidade com a água presente no interior de suas camadas. Esta menor interação deixa a água mais livre para permeação do filme polimérico. Isso pode ser observado pelos elevados valores de C_c que as amostras BG2 e BG4 apresentaram. Além disso, as amostras com maior concentração das outras argilas, CL4 e BT4, também apresentaram propriedades de barreira inferior às demais amostras. A distância entre as partículas de ZnP e das argilas MMTs diminui quando as concentrações destas pigmentos aumentam. As gotículas de água que rodeiam essas partículas podem interagir entre si e formar um sistema capilar entre as partículas de ZnP e das argilas MMTs. O sistema capilar pode levar a um aumento na permeabilidade do revestimento [46]. Considerando o progresso dos valores de R_c e C_c apresentados anteriormente podemos ranquear o desempenho das amostras em ordem decrescente: ZnP10 > EPX > CL2 > BT2 > BG2 > CL4 > BG4 > BT4.

O registro fotográfico para inspeção visual do desempenho das amostras durante o período de exposição na câmara de névoa salina no local da incisão feita nas placas ensaiadas foi avaliado, Figura 43. Após três dias de exposição já foi possível observar pontos de corrosão ao longo do entalhe, sendo mais intenso para a amostra BT4. Com o tempo de exposição, ocorre a intensificação dos processos corrosivos na zona de falha para todas as amostras.

Figura 43 – Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na câmara de névoa salina.

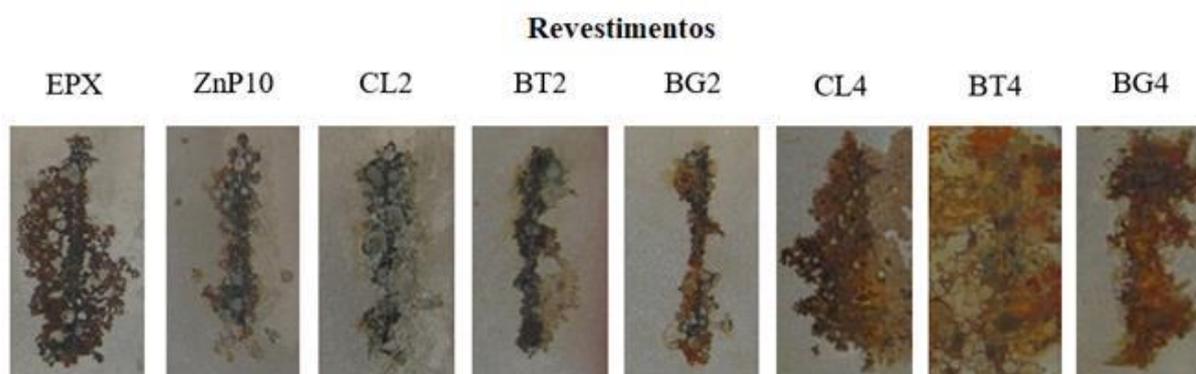


Fonte: Autor.

Ao final do teste, 70 dias, todas as amostras apresentaram corrosão do tipo filiforme por baixo do revestimento em alguns pontos ao longo da incisão. Contudo, no restante da área total de superfície ensaiada de todas as amostras, exceto as com maior concentração de argila, não se observou pontos de corrosão ou formação de bolhas na película depois de decorrido o tempo de ensaio. Também não foi observado perda de coloração nos revestimentos.

Imagens do avanço da corrosão em torno da incisão depois de 70 dias de exposição foram avaliadas, Figura 44. As amostras EPX, CL4, BT4 e BG4 apresentam maior desgaste superficial, indicando menores propriedades de barreira desses revestimentos.

Figura 44 – Imagens do avanço da corrosão em torno da incisão após 70 dias de exposição na câmara de névoa salina.



Fonte: Autor.

A penetração média e o grau de penetração medidos em torno da incisão após 70 dias de exposição na câmara de névoa salina estão sumarizados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 70 dias de exposição na câmara de névoa salina.

Revestimento	EPX	ZnP10	CL2	BT2	BG2	CL4	BT4	BG4
Penetração (mm)	15,2	6,45	7,95	6,75	8,45	14,4	>16	12,7
Grau de penetração	1	4	3	4	3	1	0	2

Fonte: Autor.

Com base nesses valores, podemos ranquear o efeito de proteção das amostras em ordem decrescente: ZnP10 > BT2 > CL2 > BG2 > BG4 > CL4 > EPX > BT4. Esta ordem difere do ranqueamento realizado em termo de valores de resistência e capacitância. Assim como abordado para os ensaios em câmara de SO₂. Este dois ensaios simulam condições de

elevadas concentrações de contaminantes. A agressividade destes ensaios para os revestimentos testados se comporta diferentemente nas regiões com presença e ausência de falhas. Isso parece depender do tipo de argila, de sua concentração e de como estão dispersas na matriz polimérica.

De forma geral, o revestimento ZnP10 revelou desempenho superior aos demais sistemas estudados, desde que apresenta menor desgaste superficial e menores valores de avanço da corrosão em torno da incisão. Além disso, a amostra ZnP10 registrou maiores valores de R_c em todos períodos de exposição, em todas as câmaras de ensaios acelerados de corrosão. O efeito da adição das argilas na composição dos revestimentos depende da quantidade acrescentada. Uma maior quantidade de argila implicou em menores valores de resistência R_c dos revestimentos, relatado para cada ensaio. Uma maior quantidade de argila pode dificultar a dispersão desta na matriz polimérica gerando defeitos pontuais que contribuem com a diminuição das propriedades de barreira dos revestimentos produzidos com maior porcentagem desse material. A pobre interação e dispersão das partículas de argilas e, portanto, declínio das propriedades de barreira dos revestimentos foi observado em tempos de imersão mais longos.

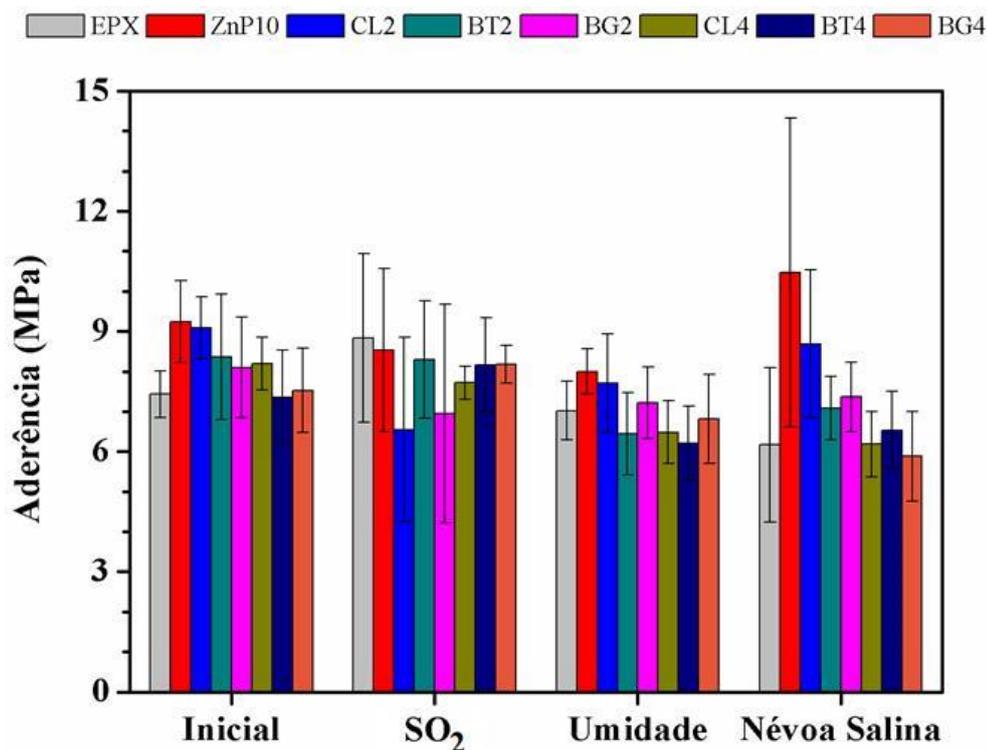
A dinâmica de todos os ensaios acelerado apresentados acima influencia diretamente na cinética de formação dos produtos de corrosão, que dependendo de sua natureza química (composição, solubilidade) e física (morfologia), por exemplo, que levam a proteção ou aumento dos processos corrosivos na interface metal/revestimento. Neste aspecto, a adição de ZnP a composição dos revestimentos avaliados, desempenha um papel fundamental, já que sua adição a revestimentos a base de resina epóxi é bastante relatado na literatura especializada. No entanto, o mecanismo de proteção do ZnP não é ainda bem entendido, e existem resultados sugerindo que a atuação do pigmento depende muito da formulação das tintas e das condições de exposição. Um dos mecanismos de proteção do ZnP é sua ação inibitória reportada através da precipitação de uma camada muito estável de fosfato férrico na superfície metálica. Esta camada é aderida parcialmente à superfície do aço e, além disso, é possível que ocorra o bloqueio dos poros devido à difusão de fosfato férrico livre, diminuindo a permeação de água e oxigênio na interface revestimento/aço [141]. Por outro lado, alguns autores mencionam possíveis efeitos negativos devido à presença de ZnP em revestimentos a base de resina epóxi. Em resina epóxi curada com poliamida, o ZnP tem afinidade para adsorver amida, e no momento de formação da película do revestimento, em alguns pontos, as moléculas de epóxi não reagirão com as moléculas de amida, o que causará menor densidade de reticulação e mais volume livre em pigmentações mais altas.

Também pode haver a formação de sistema capilar entre as partículas de ZnP. Maior concentração de pigmentos (maior PVC/CPVC) faz com que essas partículas fiquem mais próximas umas das outras. Isso facilita o ingresso de água por capilaridade facilitando a entrada de íons agressivos através dos poros formados pelo sistema capilar, reduzindo assim as propriedades de barreira dos revestimentos [54].

5.3.4 Medidas de aderência para os revestimentos expostos nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão (Pull-off test)

Para avaliar o efeito da adição de ZnP e das argilas MMTs na adesão dos revestimentos sobre o substrato de aço, foram realizadas medidas de aderência pelo método pull-off. A Figura 45 apresenta os resultados das medidas de aderência de forma quantitativa dadas pelos valores da força de adesão (MPa) para todos os revestimentos ao final de cada ensaio acelerado de corrosão.

Figura 45 – Medidas de força de adesão para todos os revestimentos em todos os ensaios acelerados de corrosão (Pull-off test – ASTM D 4541).



Fonte: Autor.

Medidas de aderência na condição inicial, antes da exposição nas câmaras, também foram realizadas e foram usadas como comparação. Na condição inicial, antes da

exposição nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão, todas as amostras apresentaram valores médios de força de adesão em torno de 8,0 MPa, exceto as amostras ZnP10 e CL2, que exibiram valores médios de força de adesão um pouco acima de 9,0 MPa. Na câmara de SO₂ todos os revestimentos apresentaram valores médios de força de adesão próximos de 8,0 MPa. Já na câmara de umidade esses valores ficaram em torno de 7,0 MPa na média para todas as amostras. E para a câmara de névoa salina os valores médios de força de adesão para todas as amostras foi de 7,0 MPa, exceto para a amostra CL2 que apresentou média de 8,0 MPa. Comparando os valores médios abordados acima, pode ser visto que as forças de adesão aplicadas sobre os corpos de prova foram mais sensível quando expostos as câmaras de umidade e névoa salina.

Além de acompanhar o comportamento de aderência dos revestimentos numericamente, a avaliação do tipo de falha decorrente de cada teste de adesão auxilia na predição dos resultados. A Tabela 11 exhibe de forma sumarizada os principais tipos de falhas e suas proporções relatadas nos testes de adesão pelo método pull-off. Como pode ser visto as falhas do tipo adesivas (Ad) são predominantes. Falhas do tipo coesivas (Coe) são insignificantes. A falha do tipo Ad. Y/Z (entre a cola e o pino de arrancamento) ocorrem com maior frequência em todas as amostras no início, antes da exposição nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão. Este comportamento indica que a cola possui maior força de adesão com a superfície dos revestimentos do que com a superfície do pino de arrancamento. Falhas do tipo Ad. A/B (entre a superfície metálica e o revestimento) também são observadas para todos os revestimentos, porém em menor proporção para o período inicial de exposição. Com relação à câmara de SO₂ apenas os revestimentos com adição de 4 % em massa de argila MMT apresentaram falha do tipo Ad. A/B. Esta falha aparece em todos os revestimentos expostos na câmara de umidade, exceto para a amostra BG2. E para a câmara de névoa salina apenas as amostras CL4 e BT4 apresentam falha unicamente do tipo Ad. A/B. Este tipo de falha indica que a aderência do revestimento esta comprometida, devido à agressividade dos testes ou por aspectos experimentais de aplicação ou cura dos revestimentos. Além de uma série de variáveis que surgem na preparação dos corpos de prova para o ensaio de adesão pelo método pull-off, tais como rugosidade da superfície do revestimento e do pino de arrancamento, e o tipo de cola utilizada para colar os pinos sobre a superfície do revestimento teste.

Tabela 11 – Resumo do tipo de falha para os resultados das medidas de força de adesão dos revestimentos expostos nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão.

Revestimento	Câmara teste			
	Inicial	SO ₂	Umidade	Névoa salina
EPX	Ad.Y/Z-Ad. A/B 3:1	Ad.Y/Z	Ad.Y/Z-Ad. A/B 3:1	Ad.Y/Z-Ad. A/B 1:1
ZnP10	Ad. A/B-Ad.Y/Z 3:1	Ad.Y/Z	Ad.Y/Z-Ad. A/B 3:1	Ad.Y/Z-Coe. B 3:1
CL2	Ad.Y/Z-Ad. A/B 1:1	Ad.Y/Z	Ad.Y/Z-Ad. A/B 1:1	Ad.Y/Z-Ad. A/B 3:1
BT2	Ad.Y/Z-Ad. A/B 1:1	Ad.Y/Z-Ad. B/Y 1:1	Ad. A/B	Ad.Y/Z-Ad. A/B 1:1
BG2	Ad.Y/Z	Ad.Y/Z-Ad. B/Y 1:1	Ad.Y/Z	Ad.Y/Z-Ad. A/B 3:1
CL4	Ad. A/B-Ad.Y/Z 3:1	Ad. A/B	Ad. A/B	Ad. A/B
BT4	Ad.Y/Z-Ad. A/B 4:1	Ad.Y/Z-Ad. A/B 3:1	Ad. A/B	Ad. A/B
BG4	Ad.Y/Z-Ad. A/B 3:1	Ad. A/B-Ad.Y/Z 3:1	Ad. A/B	Ad. A/B-Ad.Y/Z 3:1

Fonte: Autor.

Estes aspectos são abordados de forma muito geral pela norma ASTM D4541 [119]. Logo, a influência da adição do pigmento ZnP e das argilas MMTs nos valores das forças de adesão e os tipos de falhas para os revestimentos não são conclusivos, desde que as variações nos valores de força de adesão estão dentro do limite de reprodutibilidade das medidas e o tipo de falha predominante Ad. Y/Z não fornece informações diretas sobre as forças interativas entre o metal e o revestimento.

O revestimento epóxi é um dos tipos mais usados de revestimentos orgânicos para proteger corpos de aço contra a corrosão. A alta densidade de reticulação e a alta força de adesão do revestimento epóxi aos substratos de metal são responsáveis pela alta resistência à corrosão deste revestimento [28]. De fato, a força de adesão é um dos fatores mais importantes para a resistência à corrosão quando uma matriz polimérica e um metal são mantidos juntos em contato intermolecular próximo e a perda de adesão está diretamente relacionada à degradação eletroquímica na interface aço/revestimento orgânico [146]. A forte interação relatada para esses dois materiais é devido à natureza polar do revestimento epóxi reportada pela presença de grupos éter e hidroxilas na sua estrutura química [147].

As ligações do tipo éter são criadas na estrutura do revestimento durante a cura da resina epóxi na presença do endurecedor poliamida. Essas ligações são sensíveis a ambientes úmidos. A exposição do revestimento a condições úmidas resulta em clivagem das ligações do tipo éter. As partes degradadas do revestimento serão removidas da superfície do revestimento pelo eletrólito corrosivo, onde existem áreas na superfície do revestimento que possuem densidade de reticulação menor do que outras partes. A degradação do revestimento nessas áreas ocorre mais rapidamente que em outras partes. Portanto, a degradação do revestimento resulta na criação de poros na superfície do revestimento. O eletrólito corrosivo

pode penetrar na matriz do revestimento através desses orifícios e defeitos. Isso causa uma diminuição no desempenho de adesão e anticorrosivo do revestimento sobre o aço [128].

Sobretudo o exposto acima, o ataque preferencial do eletrólito em regiões de menor densidade de reticulação pode estar associado à presença de pigmentos e cargas com maior conteúdo destes nos revestimentos (maior PVC/CPVC). De fato, a maior concentração de argilas MMTs na composição dos revestimentos avaliados neste trabalho tornou-os mais porosos devido a menor dispersão destas partículas levando a formação de aglomerados pontuais nos revestimentos. Estes aglomerados influenciam na formação das ligações cruzadas dos componentes formadores do filme polimérico, ou seja, redução da densidade de reticulação. Como consequência final, ocorrem falhas de aderência e redução das propriedades de barreira dos revestimentos com maior conteúdo de argila MMT na formulação dos revestimentos.

5.4 Ensaios de intemperismo natural

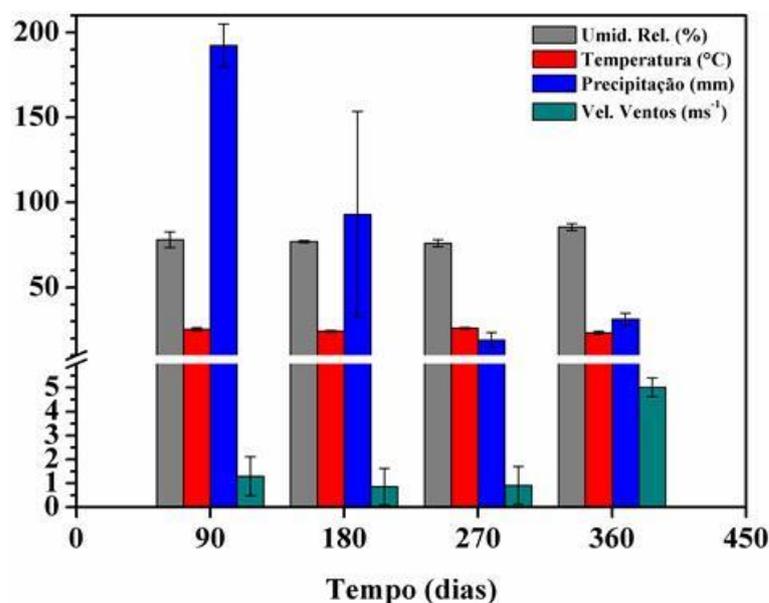
5.4.1 Taxa de deposição de contaminantes e parâmetros atmosféricos

A Figura 46 apresenta os dados meteorológicos que foram levantados no período de estudo. Os resultados se referem aos dados coletados pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME) na estação de monitoramento localizada na cidade de São Gonçalo do Amarante - CE, Posto Pecém. Os dados são relatados em períodos de três meses, após o início de exposição dos painéis com os revestimentos testados, os quais foram instalados no final do mês de março de 2017.

Como pode ser observada na Figura 46, a temperatura média registrada em São Gonçalo do Amarante ficou em torno de 25 °C, sendo bastante estável ao longo de todo período de exposição. A umidade relativa também permaneceu praticamente constante, em torno de 80%. Essa alta umidade aumenta a probabilidade de ocorrer corrosão dos materiais expostos pelo longo tempo de permanência de superfície úmida e consequente acúmulo de sais dissolvidos numa fina camada de água [148], formação de eletrólito. O índice de precipitação foi mais acentuado nos primeiros 90 dias de exposição, que ficou por volta de 190 mm, valor considerado baixo para o período de abril a junho, que são os meses que fazem parte do regime de chuvas no estado do Ceará. Para os meses subsequentes, há uma considerável redução no índice de precipitação, diminuindo para aproximadamente 90, 20 e 30 mm, nos períodos de 180, 270 e 360 dias, respectivamente. Este parâmetro pode

influenciar na concentração dos contaminantes atmosféricos depositados sobre a superfície dos metais e materiais expostos pelo processo de lixiviação ou lavagem dessas superfícies.

Figura 46 – Dados meteorológicos levantados durante o período de estudo avaliado.



Fonte: Autor.

A velocidade dos ventos na região registrou média de 3 ms⁻¹ para todo o período de exposição, os quais influenciam, diretamente, na dispersão e no sinergismo dos poluentes atmosféricos, além de interferirem no tempo de secagem do eletrólito sobre a superfície dos materiais expostos em determinadas condições.

As condições de umidade relativa em torno de 80 %, em conjunto às temperaturas médias anuais próximas de 30 °C favorecem aos processos de deterioração dos materiais metálicos na atmosfera. Portanto, a taxa de corrosão depende fundamentalmente do tempo de superfície úmida e da taxa de deposição de poluentes, em particular, os íons cloretos (Cl⁻) e compostos de enxofre (SO₂, SO₃ e H₂S), provenientes da queima de combustíveis fósseis. Grande parte da corrosão de materiais encontra-se associada à concentração destes contaminantes na atmosfera, principalmente, quando expostos na orla marítima e próximos às zonas de arrebentação das ondas do mar, bem como nas regiões industriais e, até mesmo, em ambos os locais, caso típico de boa parte das capitais do nordeste do Brasil. Como reportado na seção 3.1, praticamente 95 % do enxofre orgânico presente no carvão e mais de 99 % do

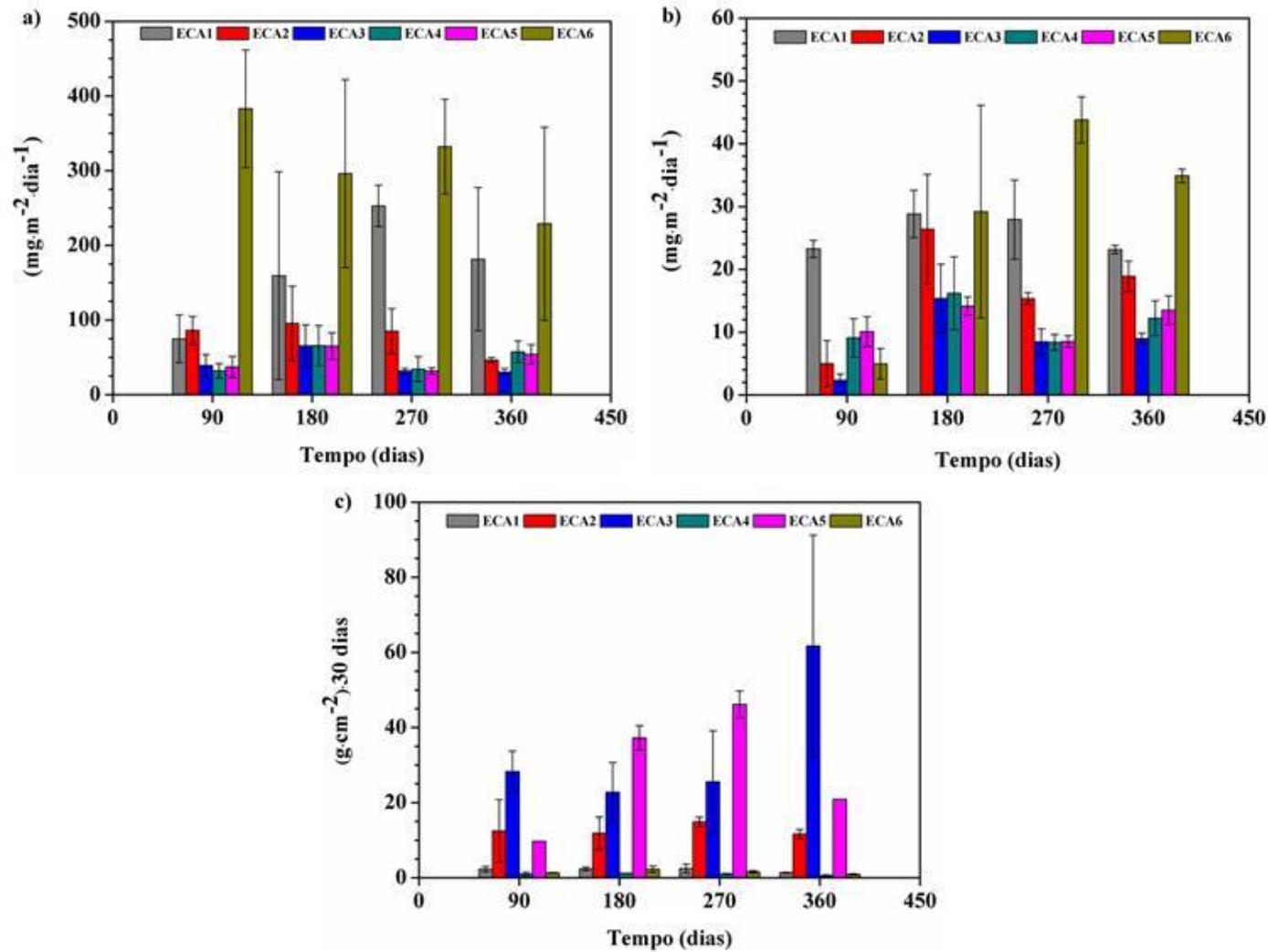
enxofre presente nos combustíveis líquidos são convertidos em compostos gasosos e lançados na atmosfera, se não houver equipamento de controle de emissões [7].

No caso específico do complexo termelétrico do Pecém, o sistema de dessulfurização FGD SEMI-SECO é utilizado para o controle de emissão de gases sulfurados. Esse sistema consiste de uma planta de cal que remove o enxofre dos gases provenientes da queima do carvão. Material residual tais como poeira, sujeiras e fuligem são geradas neste processo. A superfície dos substratos metálicos das instalações da usina passa a apresentar depósitos dessas partículas sólidas, nas quais retém umidade, oxigênio e outros gases corrosivos presentes no ar, levando ao início dos processos de corrosão [149,150]. Na seção 3.1, apresentamos as características da localização do complexo termelétrico, que está localizado aproximadamente a 5 km da costa litorânea e 1 km de uma companhia siderúrgica, que classificam esta região como uma zona de atmosfera predominantemente marinha-industrial. A concentração de íons cloreto provenientes do mar e à queima de combustíveis fósseis caracterizam esta região.

A Figura 47 apresenta as taxas de deposição de Cl^- , SO_2 e particulados, em relação ao tempo de exposição, para as seis estações de corrosão monitoradas no site do complexo termelétrico do Pecém. Os teores de Cl^- , Figura 47(a), foram mais expressivos do que os teores de SO_2 , Figura 47(b), em virtude da proximidade das ECA's à orla marítima, notadamente para a ECA 6, que apresentou maior taxa de deposição de Cl^- em relação as demais estações, que variou em torno de $300 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ em todo período de exposição.

A ECA 1 apresentou uma taxa crescente de deposição de Cl^- até 270 dias de exposição e se manteve praticamente estável aos 360 dias de exposição, em torno de $200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ dentro dos limites de reprodutibilidade. O aumento observado pode estar associado à diminuição do índice de precipitação ao longo do ano. Com menos incidência de chuvas, os íons Cl^- presentes na atmosfera são menos lixiviados, e podem se concentrar em determinadas áreas da usina. As demais estações apresentam taxas de deposição de Cl^- semelhantes, com pouca variação durante o período de exposição. Como os valores de umidade relativa média de 80%, os íons Cl^- têm papel fundamental na degradação dos materiais metálicos, por serem higroscópicos e formarem eletrólito forte.

Figura 47 – Taxas de deposição de Cl⁻ (a), SO₂ (b) e particulados (c), em relação ao tempo de exposição, para as seis estações de corrosão monitoradas no site do complexo termelétrico do Pecém.



Fonte: Autor.

A taxa de deposição de SO₂, Figura 47(b), aumentou com o tempo de exposição (até 270 dias) para as ECA's 1 e 6, nas quais apresentaram valores médios acima de 20 mg·m⁻²·dia⁻¹. Até o período final de exposição (360 dias), os níveis de deposição de SO₂ ficaram estáveis, dentro do limite de reprodutibilidade. Para o tempo de exposição referente a 180 dias, a taxa de deposição de SO₂ foi significativa para todas as seis estações de corrosão atmosférica. Este aumento durante esse período pode estar relacionado ao maior consumo de carvão para produção de energia elétrica, gerando maior emissão de compostos de enxofre na planta da usina, que se concentraram principalmente nas ECA's 1 e 6.

No período de exposição correspondente a 180 e 270 dias, a deposição de Cl⁻ e SO₂ sofreu significativo acréscimo. Este fato pode estar relacionado ao período de estiagem, no qual o índice de precipitação no estado do Ceará, como um todo, decresce entre os meses de julho a dezembro, que corresponde o período de exposição de 180 e 270 dias. Isso significa uma menor lavagem natural dos contaminantes, que se concentraram principalmente nas ECA's 1 e 6, como discutido anteriormente.

A taxa de deposição de particulados, Figura 47(c), foi praticamente constante para as ECA's 1, 4 e 6, em todo o período de exposição, apresentando média menor que 5 g·cm⁻²·30dias⁻¹. Maiores taxas de deposição de particulados foram registradas para as ECA's 2, 3 e 5, com média em torno de 30 g·cm⁻²·30dias⁻¹ para todo o período de exposição. Estas três estações estão sujeitas à queda de material particulado que é transportado pelas esteiras de carvão que alimentam o processo produtivo da usina, nas quais estão instaladas acima das ECA's 2, 3 e 5.

Devido às elevadas taxas de deposição de Cl⁻ e SO₂ nas ECA's 1 e 6, estas devem apresentar uma maior agressividade aos materiais expostos nestes dois locais, como será apresentado a seguir nas análises de EIE e inspeção visual. A ECA 3 foi escolhida para comparação com as ECA's 1 e 6, e os dados de EIE e inspeção visual dos painéis expostos nesta estação também serão considerados.

5.4.2 Impedância eletroquímica e inspeção visual

Os resultados de EIE para todas as amostras expostas nas ECA's são apresentados a seguir. De modo análogo, a análise dos diagramas de impedância (Nyquist e Bode) apresentou comportamento semelhante ao descrito para as amostras testadas no ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5 % (ver seção 5.2.2) e nas câmaras de ensaios acelerados (ver seção 5.3). Com a proposta de facilitar a interpretação dos resultados e tendo em vista a

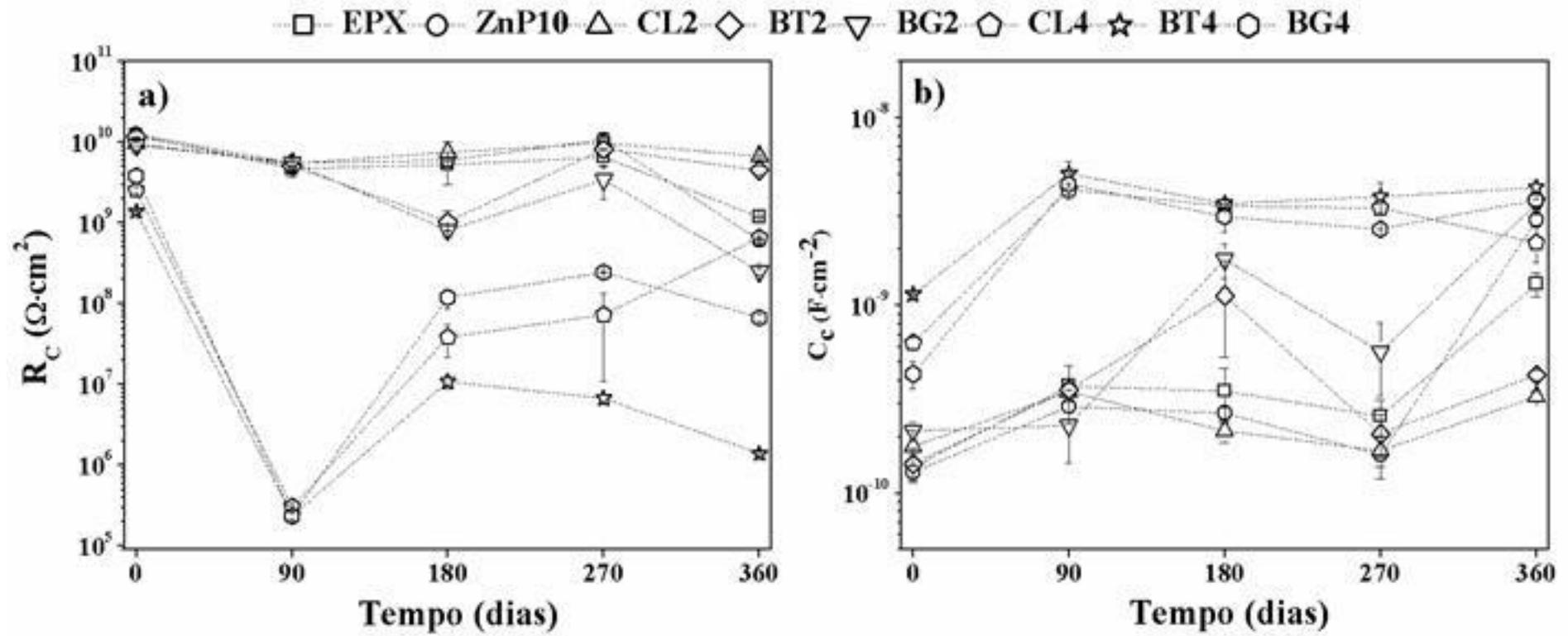
quantidade de condições testadas e ao grande volume de dados gerados, os resultados de EIE, assim como analisado nas seções anteriores, foram reportados em termos de resistência (R_c) e capacitância (C_c) dos revestimentos. Os diagramas de Nyquist e Bode para todas as amostras nas ECA's 1, 3 e 6 são apresentados no material em anexo no final deste trabalho.

5.4.2.1 Resultados de EIE e inspeção visual para ECA 1

Os valores de resistência (R_c) e capacitância (C_c) dos revestimentos para todas as amostras expostas na ECA 1 em relação ao tempo de exposição estão resumidos graficamente na Figura 48. Todas as amostras apresentaram elevados valores de R_c no início, antes da exposição na ECA 1, na ordem de 10^9 e $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, Figura 48(a). O elevado valor de R_c indica baixa condutividade eletrolítica em todos os revestimentos. Porém os valores de R_c diminuem acentuadamente após 90 dias de exposição para as amostras com adição de 4 % em massa de argilas MMTs. Este comportamento pode ser atribuído à presença de defeitos nos revestimentos causados pela exposição na ECA 1, que facilita o ingresso de eletrólito, reduzindo as propriedades de barreira dos revestimentos [52]. As demais amostras tiveram uma ligeira diminuição nos valores de R_c , se mantendo praticamente na mesma ordem de grandeza apresentada no início da exposição, indicando que as propriedades de barreira não foram afetadas. Aos 180 dias de exposição, as amostras com adição de 4 % em massa de argilas MMTs apresentaram aumento nos valores de R_c . As amostras BT2 e BG2 exibiram uma leve queda no valor de R_c , mas ainda permanecendo elevado, como inicialmente. As amostras EPX, ZnP10 e CL2 não apresentaram mudanças significativas no valor de R_c após 180 dias de exposição na ECA 1.

Após 270 dias, todas as amostras mantiveram o mesmo comportamento observado em 180 dias de exposição, exceto as amostras BT2 e BG2, que mostraram um ligeiro aumento no valor de R_c , porém se mantendo na mesma ordem de grandeza. No período final de exposição (360 dias), as amostras CL2 e BT2 não exibiram mudanças significativas em relação o estágio anterior (270 dias). As demais amostras exibiram uma leve diminuição no valor de R_c , caindo pelo menos uma ordem de grandeza em relação a 270 dias de exposição, excetuando-se a amostras CL4 que apresentou comportamento oposto (aumento de R_c). Apesar das variações observadas para R_c na Figura 48(a), após 180 dias de exposição todas as amostras se comportaram de forma praticamente constante.

Figura 48 – Componentes resistivos (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na ECA 1.



Fonte: Autor.

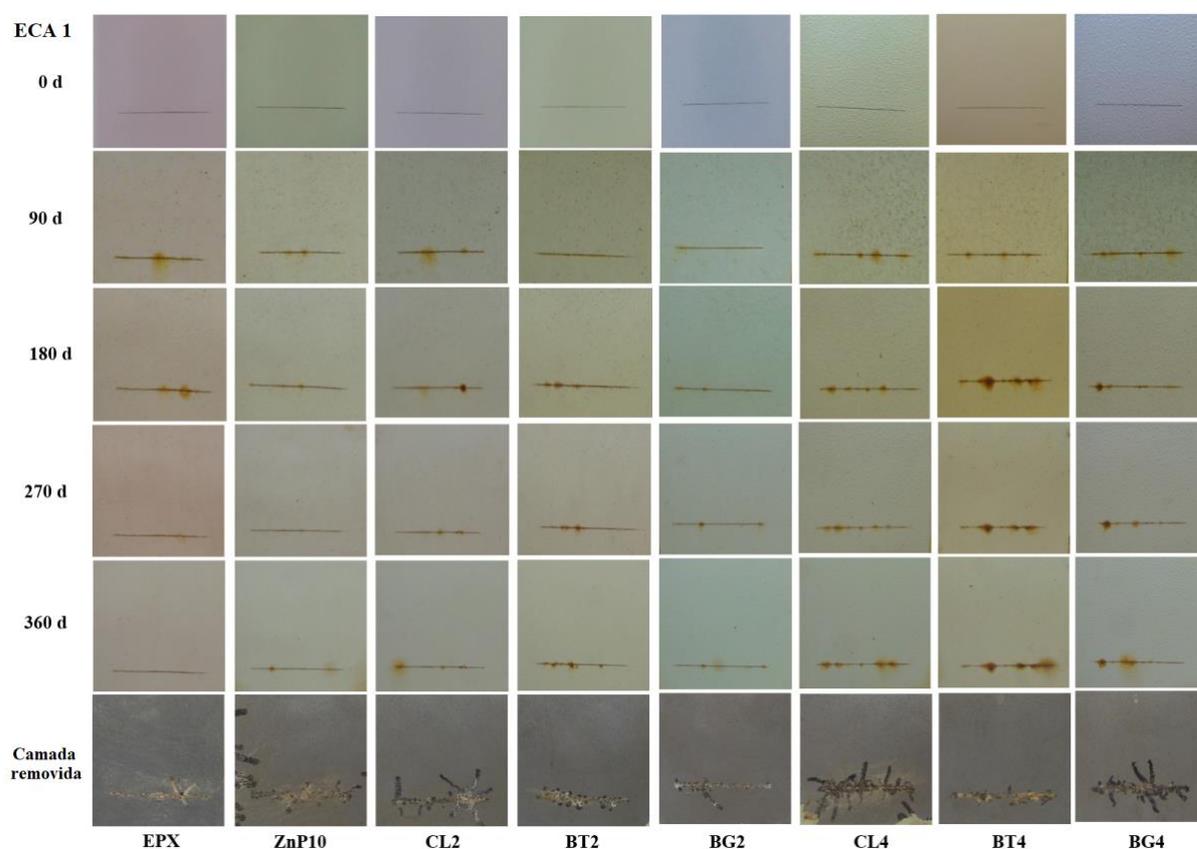
O comportamento capacitivo dos revestimentos expostos na ECA 1, Figura 48(b), está de acordo com os resultados descritos anteriormente, nos quais variações positivas nos valores de C_c são resultantes da queda nos valores de R_c . Como reportado anteriormente, após 90 dias de exposição, ocorre uma queda brusca no valor de R_c dos revestimentos para as amostras com adição de 4 %p de argilas MMTs, ocasionando dessa maneira um elevado crescimento nos valores de C_c para estas amostras, devido à maior ingresso de água através do filme polimérico [52]. Até o final do período de exposição, as amostras com maior concentração de argilas MMTs apresentaram pequenos deslocamentos nos valores de C_c . Após 90 dias, estas amostras apresentaram comportamento praticamente constante até o término da exposição na ECA 1. Isso pode estar associado à saturação da estrutura interna dos revestimentos com moléculas de água, preenchendo todos os espaços vazios existentes na matriz polimérica [52,151]. As amostras sem ou com menor concentração de argilas MMTs apresentaram flutuações nos valores de C_c durante todo o período de exposição. Nos primeiros 90 dias de exposição ocorreram a maior variação nos valores de R_c e C_c . Este resultado pode estar associado diretamente a maior volume de precipitação registrado para esse primeiro período de exposição (ver Figura 46). Isso indica maior tempo de superfície úmida dos revestimentos, que com a presença dos contaminantes atmosféricos Cl^- e SO_2 elevam a agressividade do eletrólito formado sobre essas superfícies. Nos períodos subsequentes, apesar das variações para maior concentração dos contaminantes na ECA 1, a precipitação pluviométrica diminui, indicando menor dissolução dos contaminantes atmosféricos, levando a menor nocividade do eletrólito formado sobre as superfícies dos revestimentos. Considerando o progresso dos valores de R_c e C_c apresentados anteriormente podemos ranquear o desempenho das amostras após o período de exposição na ECA 1 em ordem decrescente: $CL2 > BT2 > EPX > CL4 > ZnP10 > BG2 > BG4 > BT4$.

A Figura 49 a seguir apresenta o registro fotográfico para inspeção visual do desempenho das amostras após o período de exposição na ECA 1.

Um aspecto importante para ser observado é que há um aumento de produto de corrosão em torno da incisão para todas as amostras durante os primeiros 180 dias de exposição, mais acentuado para as amostras com adição de 4 % em massa de argilas MMTs. Esse aspecto, porém, parece diminuir passados 270 dias de exposição, como se pode observar na diminuição da intensidade do produto de corrosão em torno da incisão. Essa tendência pode estar relacionada com a lixiviação ou lavagem das superfícies exposta, já que as amostras estão localizadas entre duas torres de resfriamento, nas quais geram grandes quantidades de vapor úmido, que são arrastados pelas correntes de ar em direção à estação

analisada. Este arraste de vapores pode carregar consigo partículas sólidas em suspensão, causando também um efeito erosivo nas superfícies exposta [152], fato observado para algumas amostras, que visualmente apresentam desgaste superficial devido à erosão. Ao final da exposição em campo, 360 dias, todas as amostras apresentaram empolamento discreto ao longo da incisão. Contudo, no restante da área total das superfícies expostas de todas as amostras, não se observou pontos de corrosão ou presença de empolamento.

Figura 49 – Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na ECA 1.



Fonte: Autor.

A remoção do revestimento ao final do período de exposição revelou que todas as amostras apresentaram corrosão do tipo filiforme por baixo do revestimento em alguns pontos ao longo da incisão. As amostras CL4 e BG4 apresentaram maior desgaste superficial nessa região, indicando menores propriedades de barreira desses revestimentos. A penetração média e o grau de penetração medidos em torno da incisão após 360 dias de exposição na ECA 1 estão sumarizados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 360 dias de exposição na ECA 1.

Revestimento	EPX	ZnP10	CL2	BT2	BG2	CL4	BT4	BG4
Penetração (mm)	12,9	11,8	> 16	10,9	12,6	> 16	6,9	> 16
Grau de penetração	2	2	0	2	2	0	4	0

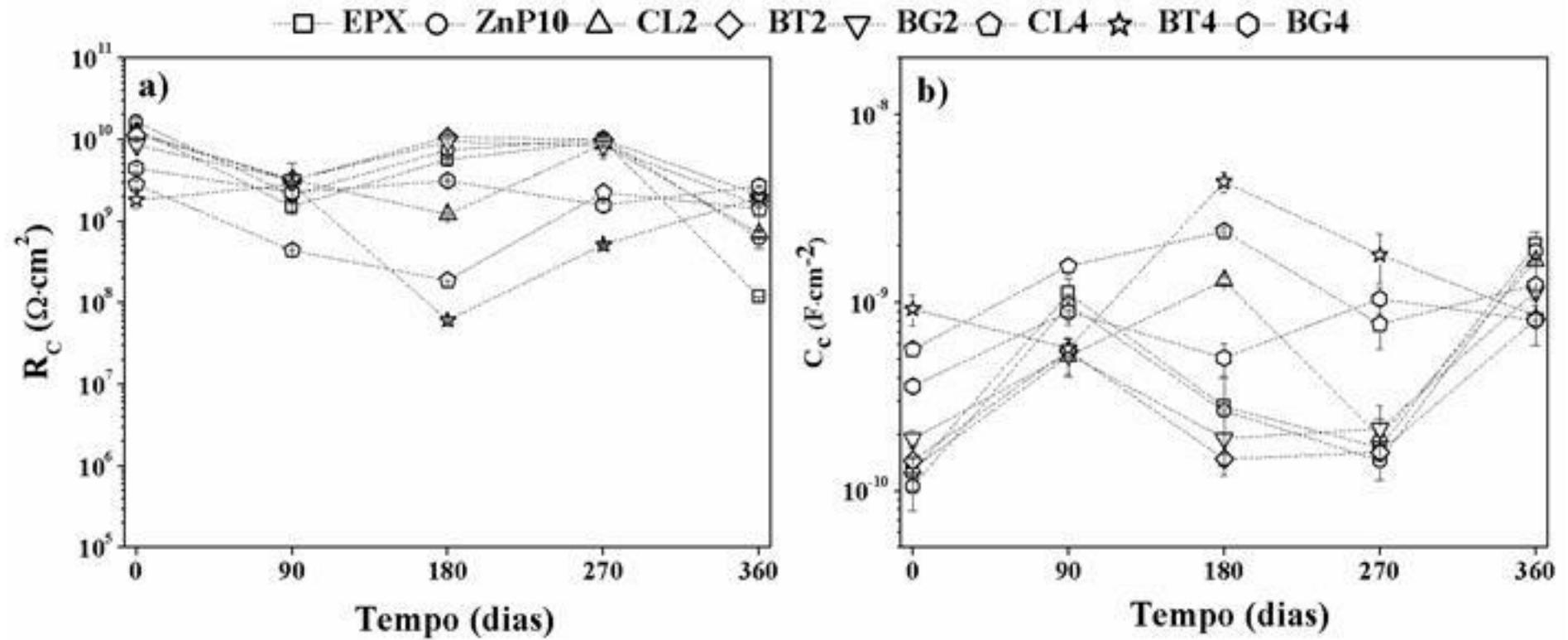
Fonte: Autor.

Em posse desses valores, podemos ranquear o efeito de proteção das amostras em ordem decrescente: BT4 > BT2 > ZnP10 > BG2 > EPX > CL2 > CL4 > BG4. Esta ordem difere do ranqueamento realizado em termo de valores de resistência e capacitância. Os resultados de EIE obtidos na região sem falha prévia diferem dos resultados alcançados na região de falha intencional. Assim como reportado na seção 5.3.2, podemos inferir que as reações de corrosão em ambientes de falha prévia ocorrem por mecanismos distintos de acordo com a composição dos revestimentos, claramente mostrado na Figura 49, na qual exhibe graus de corrosão distintos entre as amostras. Este resultado indica que quando ocorrem falhas em áreas específicas de revestimentos aplicados sobre substratos de aço, empolamento, por exemplo, nestes locais ocorrerá perda de contato entre o eletrólito no interior desta falha e o seio da solução. Consequentemente, não haverá condição para que este tipo de defeito seja detectado por medidas de EIE, na quais geram uma resposta global da amostra e não de locais isolados ao longo da superfície do polímero.

5.4.2.2 Resultados de EIE e inspeção visual para ECA 3

Os valores de resistência (R_c) e capacitância (C_c) dos revestimentos para todas as amostras expostas na ECA 3 em relação ao tempo de exposição estão resumidos graficamente na Figura 50. Antes da exposição na ECA 3, os revestimentos expostos nesta estação apresentaram comportamento semelhante ao reportado para as amostras expostas na ECA 1 em relação aos valores de R_c , Figura 50(a). Após 90 dias de exposição, todas as amostras exibirem uma ligeira queda no valor de R_c , sendo mais acentuado para a amostra CL4. A exceção foi a amostras BT4 que apresentou um leve aumento no valor de R_c . Entre 90 e 270 dias as amostras CL2, CL4 e BT4 exibiram maiores flutuações nos valores de R_c , indicando maior atividade eletroquímica na superfície destes revestimentos. Já as demais amostras mantiveram um patamar quase constante no mesmo período.

Figura 50 – Componentes resistivos (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na ECA 3.



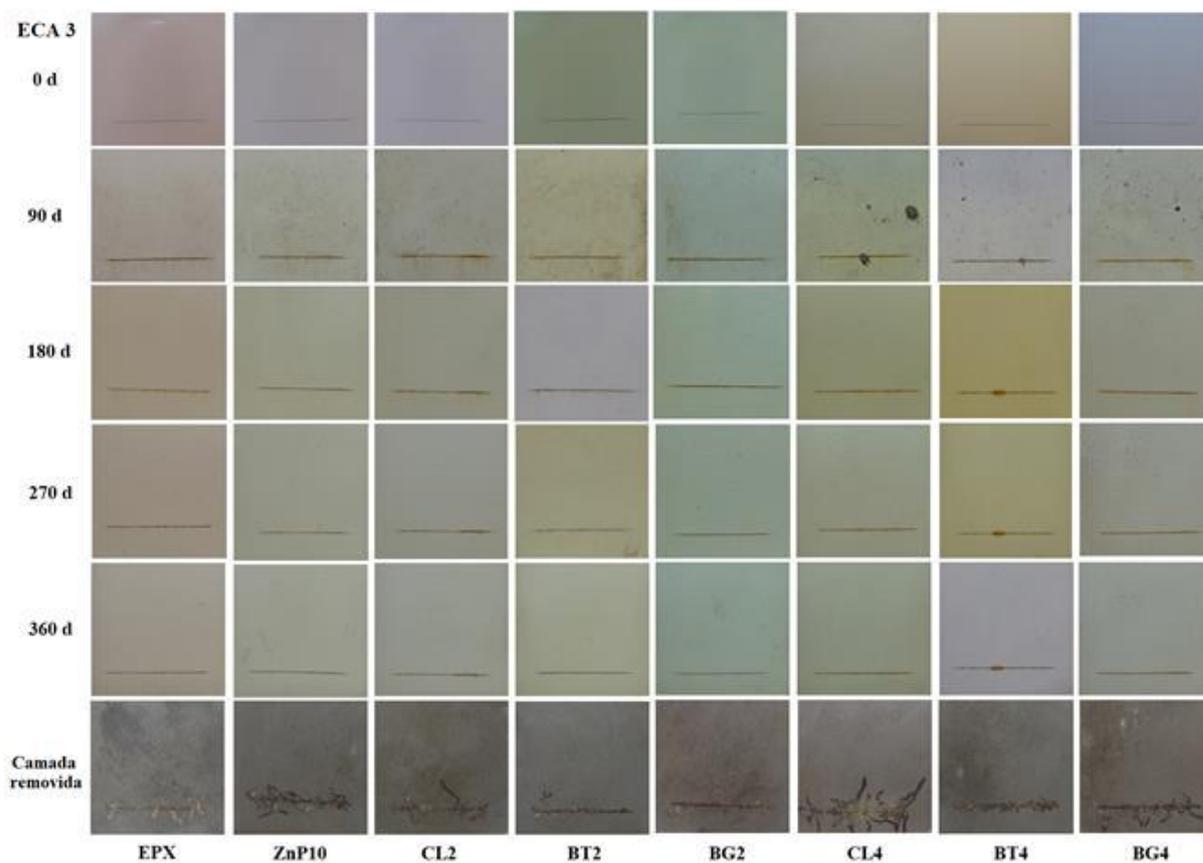
Fonte: Autor.

Ao final do período de exposição, houve pouca variação nos valores de R_c , que apesar da leve diminuição observada para algumas amostras, mantiveram-se na ordem de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, exceto a amostra EPX, que exibiu valor de R_c na ordem de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ao final dos 360 dias de exposição. Como pode ser visto na Figura 50(a), durante todo período de exposição, o valor de R_c foi sempre superior a $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando um bom desempenho de barreira para os revestimentos testados na ECA 3.

Os resultados da capacitância dos revestimentos (C_c), para as amostras avaliadas durante o período de exposição na ECA 3 são mostrados na Figura 50(b). Inicialmente, as amostras com maior conteúdo de argilas MMTs apresentaram maiores valores de C_c . Após 90 dias, ocorreu ligeiro aumento nos valores de C_c para todas as amostras, exceto para a amostra BT4, que apresentou uma pequena queda no valor de C_c , no entanto na mesma ordem de grandeza observada inicialmente. Isso pode estar relacionado à permeação de eletrólito através dos revestimentos [143]. No período de 180 dias de exposição é possível observar maior distinção entre os valores de C_c entre todas as amostras. Na parte final do período de exposição, isto é, 270 e 360 dias, as flutuações nos valores de C_c observadas anteriormente ainda são notáveis. Porém, após 360 dias de exposição na ECA 3, todas as amostras apresentaram valores de C_c em torno de $10^{-9} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Apesar de serem observadas algumas diferenças nos valores de R_c e C_c dos revestimentos, em estágios prolongados de exposição em campo, todas as amostras apresentam comportamento eletroquímico semelhante. Pequenas diferenças superficiais entre os revestimentos, presenças de poros, por exemplo, podem estar relacionado às flutuações nos parâmetros elétricos analisados. Como visto anteriormente, a presença de água em maior ou menor grau que permeia a estrutura dos revestimentos podem mudar significativamente os valores dos parâmetros elétricos, principalmente o valor de C_c . Portanto, as diferenças de composição na formulação dos revestimentos não impactou significativamente o desempenho das amostras expostas na ECA 3 no período de 360 dias. Eventualmente, com maiores períodos de exposição, seria possível fazer uma maior diferenciação no desempenho das amostras expostas nesta estação. Levando em consideração o comportamento observado para os valores de R_c e C_c apresentados anteriormente podemos ranquear o desempenho das amostras em ordem decrescente: BG4 > BT2 > BT4 > BG2 > CL4 > CL2 > ZnP10 > EPX.

A Figura 51 a seguir apresenta o registro fotográfico para inspeção visual do desempenho das amostras após o período de exposição na ECA 3.

Figura 51 – Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na ECA 3.



Fonte: Autor.

Pode ser observado que não ocorre formação de produtos de corrosão em torno da incisão de forma tão acentuada como as amostras exposta na ECA 1. O desgaste superficial devido ao efeito erosivo quase não é observado. As marcas observadas nas superfícies das amostras no período de 90 dias são devido à queda de material sólido transportado pelas esteiras de carvão que alimentam o processo produtivo da usina, próximos do local de instalação da ECA 3 (silo de carvão).

Ao final da exposição em campo, 360 dias, não foi observado empolamento na área total de superfície expostas para todas as amostras, apenas discretos pontos localizados de corrosão ao longo da incisão. A remoção do revestimento ao final do período de exposição revelou que todas as amostras apresentaram corrosão do tipo filiforme por baixo do revestimento em alguns pontos ao longo da incisão. As amostras CL4 e BG4 novamente

apresentaram maior desgaste superficial nessa região, indicando menores propriedades de barreira desses revestimentos.

A penetração média e o grau de penetração medidos em torno da incisão após 360 dias de exposição na ECA 3 estão sumarizados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 360 dias de exposição na ECA 3.

Revestimento	EPX	ZnP10	CL2	BT2	BG2	CL4	BT4	BG4
Penetração (mm)	10,9	11,8	> 16	11,1	5,3	> 16	7,3	13,2
Grau de penetração	2	2	0	2	4	0	3	1

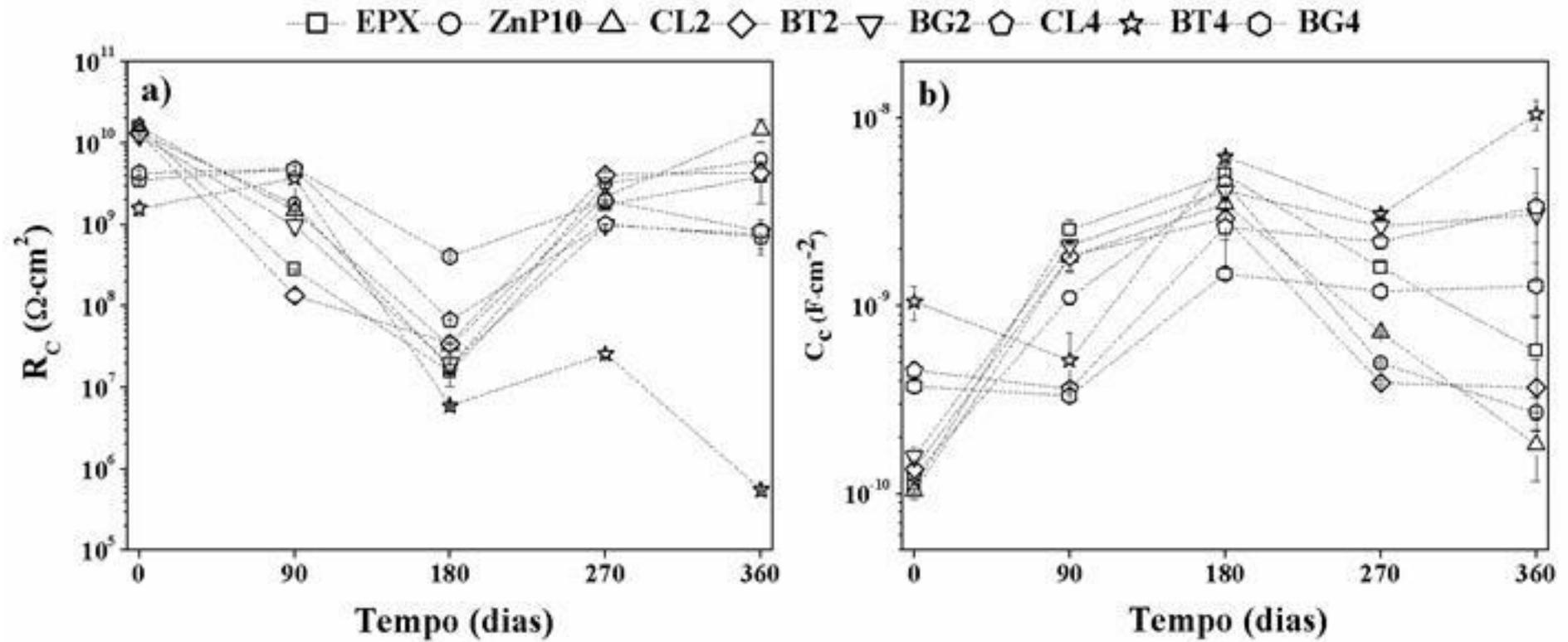
Fonte: Autor.

Em posse desses valores, podemos ranquear o efeito de proteção das amostras em ordem decrescente: BG2 > BT4 > EPX > BT2 > ZnP10 > BG4 > CL2 > CL4. Esta ordem novamente difere do ranqueamento realizado em termo de valores de resistência e capacitância. Neste caso, a influência da composição dos revestimentos não é bem definida. A agressividade associada à ECA 3 em termos de contaminantes atmosféricos é menor do que as demais estações, o que também não pode definir separadamente o comportamento de cada revestimento. Nessas condições, paracer haver uma maior influência no estado de dispersão dos componentes sólidos na matriz polimérica. Uma boa dispersão com poucos aglomerados de partículas minimiza a formação de porosidade no filme polimérico, levando a melhorias das propriedades de barreira dos revestimentos aplicados sobre o aço [122]. Conseqüentemente uma melhor proteção contra a degradação eletrolítica do substrato metálico é alcançada. E no geral, a amostra BG2 apresentou melhor sinergismo entre as partículas de ZnP e BG quando exposta na estação ECA 3.

5.4.2.3 Resultados de EIE e inspeção visual para ECA 6

Os valores de resistência (R_c) e capacitância (C_c) dos revestimentos para todas as amostras expostas na ECA 6 em relação ao tempo de exposição estão resumidos graficamente na Figura 52. O comportamento inicial para todas as amostras também foi similar ao relatado para as ECA's 1 e 3, ou seja, elevados valores de R_c . Os valores de R_c após 90 dias de exposição para as amostras sem adição e com menor concentração de argilas MMTs apresentaram uma considerável diminuição. Pelo contrário, as amostras com adição de 4 % em massa de argilas MMTs exibiram um ligeiro incremento no valor de R_c .

Figura 52 – Componentes resistivos (a) e capacitância (b) para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na ECA 6.



Fonte: Autor.

Até 180 dias, todas as amostras apresentaram redução no valor de R_c , diminuindo pelo menos uma ordem de grandeza, com exceção a amostra BT4 que reduziu duas ordens de grandeza. Esta amostra apresentou menor valor de R_c para os períodos subsequentes chegando aos 360 dias de exposição com R_c abaixo de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando menor proteção de barreira deste revestimento para períodos prolongados de exposição na ECA 6. De 180 para 270 dias de exposição, a amostras BG4 apresentou um ligeiro aumento no valor de R_c . Os demais revestimentos apresentaram considerável aumento no valor de R_c , de pelo menos duas ordens de grandeza. No período final de exposição, 360 dias, não se observou mudanças significativas nos valores de R_c para o restante das amostras. Em termos de resistência (R_c), excetuando a amostra BT4, todos os revestimentos apresentaram desempenho satisfatório, nos quais exibiram ao final da exposição valores de R_c acima de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

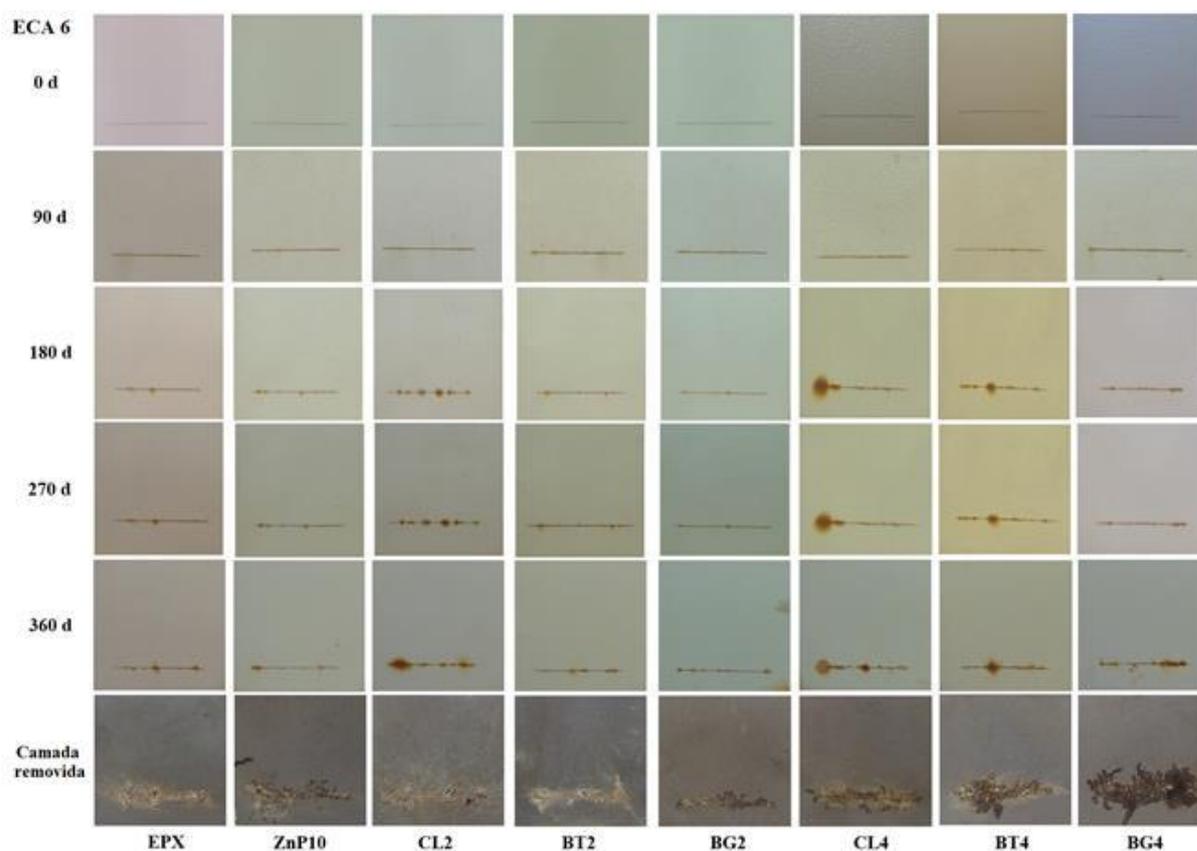
Em relação ao comportamento capacitivo dos revestimentos, Figura 52(b), todas as amostras se apresentaram de modo similar ao que foi reportado nas ECA's 3 e 6. Os valores de C_c após 90 dias de exposição para as amostras sem adição e com menor concentração de argilas MMTs apresentaram um considerável aumento. Pelo contrário, as amostras com adição de 4 % em masa de argilas MMTs exibiram uma ligeira diminuição no valor de C_c . O decréscimo observado para as amostras com maior adição de argilas MMTs pode está relacionado ao inchamento destes revestimentos devido ao acúmulo de água em suas estruturas, o que causa um incremento de espessura. É sabido que existe uma relação inversa entre a capacitância e a espessura de revestimentos orgânicos [151]. Logo, se há variação positiva de espessura, a capacitância tende a diminuir. De fato, os revestimentos com maior conteúdo de argilas MMTs tendem a ser mais porosos [130]. Este comportamento leva ao maior acúmulo de água, provocando assim o inchamento dos revestimentos. Até 180 dias, todas as amostras apresentaram aumento no valor de C_c , sendo mais pronunciada para as amostras com 4 % em massa de argila MMT, que tiveram um incremento de pelo menos uma ordem de grandeza, em relação ao estágio de exposição anterior.

A resina epóxi geralmente falha sob condições ambientais severas durante exposição prolongada e pode sofrer degradação como da luz solar devido a fenômenos tais como o gizamento, deixando-a frágil, podendo haver propagação de trincas no filme polimérico [8]. A contínua exposição dos revestimentos a atmosfera agressiva encontrada na ECA 6, em conjunto com a degradação térmica relatada acima, pode aumentar a permeabilidade dos revestimentos ao eletrólito, justificando o aumento no valor de C_c observado para o período de 180 dias de exposição. Após este período as amostras CL4 e BG4 mantiveram um patamar constante de C_c até o final da exposição na ECA 6. Este

comportamento deve-se ao estágio de saturação do revestimento com água [151]. Os demais revestimentos apresentaram uma redução nos valores de C_c , os quais foram mais acentuados para as amostras ZnP10, CL2 e BT2 no período de 180 a 270 dias de exposição. No período final de exposição, 360 dias, as amostras EPX, ZnP10, CL2 ainda apresentaram declínio no valor de C_c em relação aos dois períodos de exposição anteriores. Pelo contrário, a amostra BT4 apresentou aumento no valor de C_c . As amostras BT2 e BG2 alcançaram a estabilidade após 360 dias de exposição. A amostra BT4 ainda exibiu atividade eletroquímica após o período final de exposição desde que o valor de C_c ainda apresenta oscilações. Os demais revestimentos apresentaram redução no valor de C_c ou tenderam a estabilização. Considerando o progresso dos valores de R_c e C_c apresentados anteriormente podemos ranquear o desempenho das amostras após o período de exposição na ECA 6 em ordem decrescente: CL2 > ZnP10 > BT2 > EPX > BG4 > BG2 > CL4 > BT4.

A Figura 53 a seguir apresenta o registro fotográfico para avaliação visual do desempenho das amostras após o período de exposição na ECA 6.

Figura 53 – Registro fotográfico das amostras durante o período de exposição na ECA 6.



Fonte: Autor.

Nesta estação o processo corrosivo em torno da incisão se torna mais evidente após 180 dias de exposição. Não há grande variação de intensidade do avanço da corrosão após 270 dias de exposição. Esta estação também está propensa a desgaste superficial devido ao efeito erosivo, desde que se situa no topo da torre de resfriamento 3, na qual os vapores liberados atingem os materiais expostos quase de imediato.

Ao final da exposição na ECA 6, não foi observado empolamento na área total de superfície expostas para todas as amostras, apenas pontos de corrosão em torno da incisão. A remoção do revestimento ao final do período de exposição revelou que todas as amostras apresentaram corrosão do tipo filiforme por baixo do revestimento em alguns pontos ao longo da incisão. As amostras com maior conteúdo de argila MMT apresentaram maior desgaste superficial aparente nessa região, indicando menores propriedades de barreira desses revestimentos.

A penetração média e o grau de penetração medidos em torno da incisão após 360 dias de exposição na ECA 6 estão sumarizados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores do avanço da corrosão em torno da incisão após 360 dias de exposição na ECA 6.

Revestimento	EPX	ZnP10	CL2	BT2	BG2	CL4	BT4	BG4
Penetração (mm)	13,5	13,9	11,3	15,8	7,7	10,9	> 16	> 16
Grau de penetração	1	1	2	1	3	2	0	0

Fonte: Autor.

Em posse desses valores, podemos ranquear o efeito de proteção das amostras em ordem decrescente: BG2 > CL4 > CL2 > EPX > ZnP10 > BT2 > BG4 > BT4. Como pode ser notada, esta ordem difere do ranqueamento realizado em termo de valores de resistência e capacitância, excetuando apenas a amostras BT4. Essa amostra apresentou desempenho inferior tanto na avaliação da superfície sem falha quanto para a região com falha. As demais amostras apresentaram desempenho satisfatório em termos de valores de R_c . No que se refere ao desenvolvimento da corrosão por baixo do filme, o desempenho variou conforme a composição dos revestimentos, sendo visualmente mais intenso para as amostras com maior conteúdo de argilas MMTs. Neste caso, a amostra BG2 apresentou melhor sinergismo entre as partículas de ZnP e BG quando exposta na estação ECA 6, similarmente ao reportado para a ECA 3. A baixa correlação entre os resultados de impedância e de inspeção visual pode ser explicada pela alta resistência dos revestimentos a base de resina epóxi. MARGARIT e MATTOS [142] mostraram que para revestimentos de alta resistência, somente a impedância

do filme é medida. E para este caso, é possível haver ataque no substrato sem que mudanças significativas ocorram nos diagramas de impedância.

Para tentar entender o comportamento dos revestimentos expostos nas ECA's abordados anteriormente, imagens de MEV foram obtidas antes e após o período de exposição. Micrografias da superfície dos revestimentos aplicados sobre o aço são ilustradas na Figura 54. Os revestimentos EPX e ZnP10 apresentaram uma superfície quase lisa e uniforme no início. A presença das partículas de argilas MMTs na superfície dos outros revestimentos fica mais evidente inicialmente. A adição de argilas na proporção de 2 % em massa levou a um aumento da rugosidade superficial dos revestimentos CL2, BT2 e BG2.

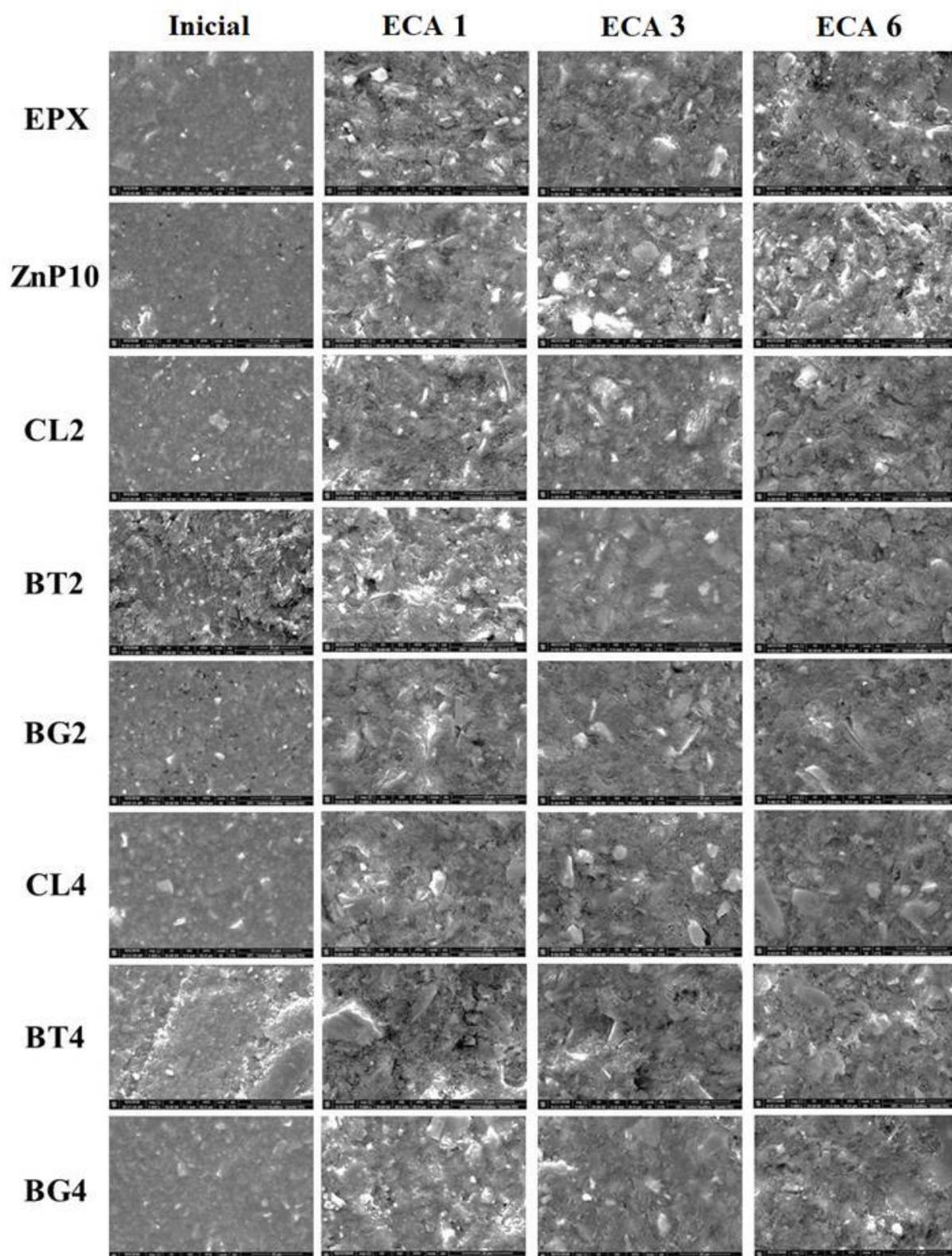
A presença de possíveis aglomerados de partículas também foi mais notável. Quando a proporção de argilas adicionadas foi de 4 % em massa, tanto a rugosidade superficial quanto a população de aglomerados foram acentuadas nos revestimentos CL4, BT4 e BG4.

O aspecto superficial dos revestimentos formulados com as argilas CL e BG foram muito parecidos. Já os revestimentos formulados com a argila BT apresentaram superfícies distintas das demais argilas adicionadas na mesma proporção. Esse comportamento pode estar associado à morfologia das partículas isoladas que para as argilas CL e BG apresentaram uma estrutura nodular e para a argila BT uma estrutura globular (ver Figura 12). Após o período de exposição nas três ECA's avaliadas, o aspecto superficial dos revestimentos sofreu relevantes mudanças em relação à condição inicial.

Como podem ser observados, todos os revestimentos apresentaram graus de desgaste superficial distintos, de acordo com cada estação. A morfologia da superfície dos revestimentos se tornou mais rugosa devido ao desgaste causado pelo intemperismo natural encontrada em cada estação. Comparando as três ECA's, os revestimentos expostos na ECA 1 aparentemente apresentaram maior desgaste superficial, enquanto os revestimentos expostos na ECA 3 apresentaram menor desgaste. Esta observação está em linha com os resultados de inspeção visual.

Em relação ao comportamento dos revestimentos em cada estação, as amostras de referência EPX e ZnP10 apresentaram maior desgaste superficial aparente. Isto indica que a adição das argilas MMTs pode reduzir o desgaste superficial dos revestimentos devido provavelmente a maior dureza dessas partículas. A exceção é a amostra BT4 que para as ECA's 1 e 6 apresentou considerável presença de poros. Este resultado reflete o menor valor de R_c exibido para essas amostras em ambas as estações relatadas anteriormente pelas medidas de EIE.

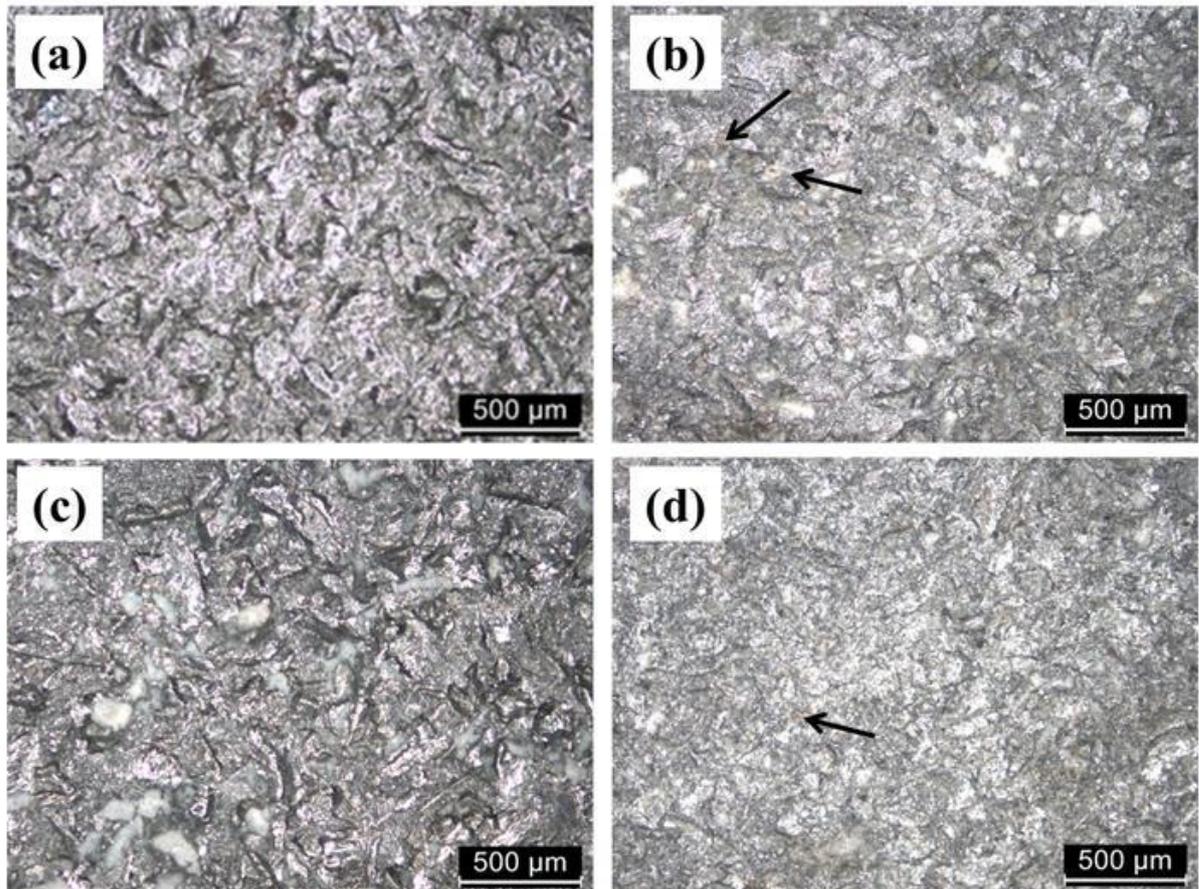
Figura 54 – Imagens de MEV para todos os revestimentos obtidos antes e após o período de exposição nas ECA's 1, 3 e 6. Magnificação: 2000X.



Fonte: Autor.

A Figura 55(a) apresenta a imagem de MO obtida para o substrato de aço sem aplicação de revestimento. As Figuras 55(b-d) apresentam imagens de MO obtida para o substrato de aço após o período de exposição nas ECA's 1, 3 e 6 com a remoção completa do revestimento EPX para avaliação de corrosão do substrato. O aspecto superficial dos substratos de aço que tiveram o revestimento removido é muito semelhante ao substrato que foi apenas jateado. O perfil de rugosidade obtido pelo processo de jateamento abrasivo são muito próximo. Isso indica que os revestimentos avaliados tiveram uma boa ação de barreira no aço, no qual manteve o padrão superficial inicial. Apenas alguns pontos de corrosão vermelha são identificados de forma muito espaçados (setas pretas), indicando defeitos pontuais dos revestimentos, que se tornam acessíveis ao eletrólito. Os demais revestimentos avaliados apresentaram comportamento similar.

Figura 55 – Imagens de MO obtida para o substrato de aço sem aplicação de revestimento (a), e para os substratos de aço após o período de exposição nas ECA's 1 (b), 3 (c) e 6 (d), com a remoção completa do revestimento EPX. Magnificação: 200X.



Fonte: Autor.

Este resultado corrobora com a afirmação reportada anteriormente, para explicar a falta de correlação dos dados de EIE e inspeção visual. Portanto, os resultados para as medidas de EIE sugerem que há uma maior interação na interface eletrólito/revestimento do que na interface revestimento/metal. Isto reflete diretamente da resposta de corrente do sistema eletroquímico, onde é possível haver ataque no substrato sem que mudanças significativas ocorram nos diagramas de impedância devido a limitações de corrente.

De forma geral, os revestimentos expostos nas três ECA's avaliadas apresentaram um desempenho satisfatório, exceto o revestimento BT4, que revelou menor desempenho nas ECA's 1 e 6 ao final de um ano de exposição. O efeito da adição das argilas na composição dos revestimentos depende da quantidade acrescentada. Uma maior quantidade de argila implicou em menores valores de resistência R_c dos revestimentos, relatado para cada estação avaliada. Uma maior quantidade de argila pode dificultar a dispersão deste na matriz polimérica gerando defeitos pontuais que contribuem com uma menor resistência à corrosão dos revestimentos produzidos com maior porcentagem desse material.

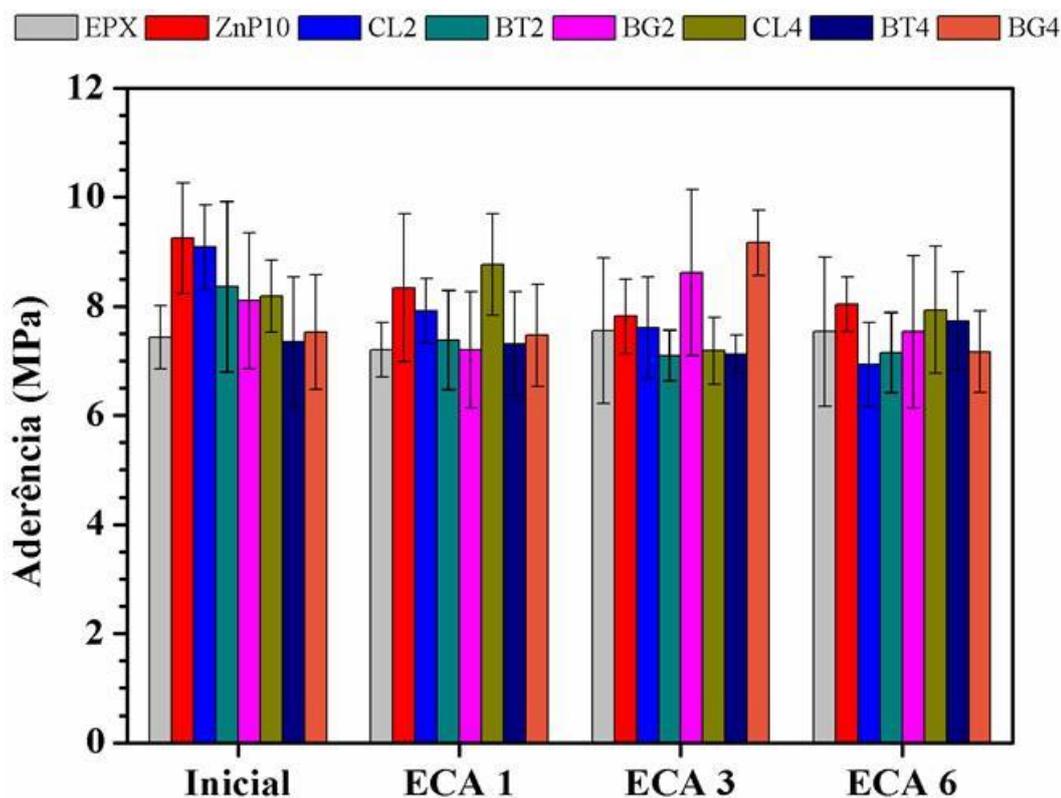
A variação dos valores de resistência para todas as amostras, aumentando ou diminuído, durante o período de exposição, pode estar relacionado a alguns fatores, tais como local de exposição, concentração dos poluentes atmosféricos (Cl^- e SO_2) e índice de precipitação, os quais variam com o período de exposição. Por exemplo, para as ECA 1 a taxa de deposição de íons cloreto apresentou pequenas variações enquanto para as ECA's 3 e 6 permaneceu praticamente constante. Com relação à taxa de deposição de SO_2 , o comportamento anterior é invertido, ou seja, a ECA 1 apresentou valores constantes enquanto as ECA's 3 e 6 exibiram pequenas variações na taxa de deposição de SO_2 com o tempo de exposição. As maiores taxas de deposição dos contaminantes atmosféricos foram encontradas nas ECA's 1 e 6. A estas variações observadas, o índice de precipitação interfere diretamente neste comportamento reportado para as taxas de deposição dos poluentes atmosféricos, como discutido anteriormente. Estes resultados indicam maior degradação dos revestimentos quando são expostos à ação dos poluentes atmosféricos Cl^- e SO_2 .

O melhor desempenho dos revestimentos com maior conteúdo de ZnP expostos nas ECA's 1 e 6, nas quais apresentaram maior taxa de deposição de SO_2 , pode está associado a maior solubilidade deste pigmento em pH mais ácido. O gás SO_2 é dissolvido em uma fina camada de umidade e sofre oxidação em grande parte a ácido sulfúrico, ativando as propriedades inibidoras do ZnP, em ambientes contendo SO_2 [153]. Essas considerações foram reportadas anteriormente na seção 5.3.2.

5.4.2 Medidas de aderência para os revestimentos expostos nas estações de corrosão atmosférica (Pull-off test)

Para avaliar o efeito da adição de ZnP e das argilas MMTs na adesão dos revestimentos sobre o substrato de aço, foram realizadas medidas de aderência pelo método pull-off. A Figura 56 apresenta os resultados das medidas de aderência de forma quantitativa dadas pelos valores da força de adesão (MPa) para todos os revestimentos ao final do período de exposição nas ECA's 1, 3 e 6. Medidas de aderência na condição inicial, antes da exposição nas ECA's, também foram realizadas e foram usadas como comparação.

Figura 56 – Medidas de força de adesão para todos os revestimentos em todas as estações de corrosão atmosférica (Pull-off test – ASTM D4541).



Fonte: Autor.

Na condição inicial, todas as amostras apresentaram valores médios de força de adesão acima de 8,5 MPa, exceto as amostras EPX, BT4 e BG4 que exibiram valores médios de força de adesão em torno de 7,5 MPa. Na ECA 1 todos os revestimentos apresentaram valores médios de força de adesão próximos de 7,5 MPa, exceto os revestimentos ZnP10 e CL4, que exibiram valores médios acima de 8,0 MPa. Já na ECA 3 os revestimentos ZnP10, BG2 e BG4 apresentaram valores médios também acima de 8,0 MPa e as demais amostras

ficaram em torno de 7,5 MPa na média. E para a ECA 6 os valores médios de força de adesão para todas as amostras foram abaixo de 8,0 MPa. Comparando os valores médios abordados acima, pode ser visto que as forças de adesão aplicadas sobre os corpos-de-prova foram pouco sensíveis quanto a adição das partículas ZnP e argilas MMTs, já que os valores apresentados ao final do período de exposição nas três ECA's ficaram em torno de 7,5 MPa, que foi o valor exibido pela a amostras de referência EPX na condição inicial.

Além de acompanhar o comportamento de aderência dos revestimentos numericamente, a avaliação do tipo de falha decorrente de cada teste de adesão auxilia na predição dos resultados. A Tabela 15 exhibe de forma sumarizada os principais tipos de falhas e suas proporções relatadas nos testes de adesão pelo método pull-off.

Tabela 15 – Resumo do tipo de falha para os resultados das medidas de força de adesão dos revestimentos expostos nas estações de corrosão atmosférica.

	Estação de corrosão atmosférica			
	Inicial	ECA 1	ECA 3	ECA 6
EPX	Ad. Y/Z - Ad. A/B 3:1	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 3:2	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 3:2	Ad. B/Y
ZnP10	Ad. A/B - Ad. Y/Z 3:1	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 3:2	Ad. Y/Z - Ad. B/Y 3:2	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 3:2
CL2	Ad. Y/Z - Ad. A/B 1:1	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 3:2	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 3:2	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 3:2
BT2	Ad. Y/Z - Ad. A/B 1:1	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 3:2	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 4:1	Ad. Y/Z - Ad. B/Y 3:2
BG2	Ad. Y/Z	Ad. Y/Z - Ad. B/Y 3:2	Ad. Y/Z - Ad. B/Y 4:1	Ad. Y/Z - Ad. B/Y 3:2
CL4	Ad. A/B - Ad. Y/Z 3:1	Ad. Y/Z - Ad. A/B 4:1	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 4:1	Ad. A/B - Ad. Y/Z 3:2
BT4	Ad. Y/Z - Ad. A/B 4:1	Ad. Y/Z - Ad. A/B 3:2	Ad. A/B - Ad. Y/Z 3:2	Ad. A/B - Ad. Y/Z 3:2
BG4	Ad. Y/Z - Ad. A/B 3:1	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 3:2	Ad. Y/Z - Ad. A/B 3:2	Ad. B/Y - Ad. Y/Z 4:1

Fonte: Autor.

Como pode ser visto apenas falhas do tipo adesivas (Ad) são reportadas. A falha do tipo Ad. Y/Z (entre a cola e o pino de arrancamento) ocorre com maior frequência em todas as amostras no início, antes da exposição nas ECA's. Este comportamento foi similar ao reportado na seção 5.3.4 para os resultados referentes aos ensaios acelerados de corrosão. Falhas do tipo Ad. A/B (entre a superfície metálica e o revestimento) também são observadas para todos os revestimentos, porém em menor proporção para o período inicial de exposição. Com relação a ECA1 apenas os revestimentos CL4 e BT4 apresentaram falha do tipo Ad. A/B. Para os demais revestimentos as falhas predominantes foram do tipo Ad. Y/Z e Ad. B/Y (entre a superfície do revestimento e a cola). Estes tipos de falhas aparecem em todos os revestimentos expostos nas ECA's 3 e 6. Ainda para estas duas estações, apenas os revestimentos contendo 4 % em massa de argilas MMTs apresentaram falhas do tipo Ad. A/B. Este tipo de falha indica que a aderência do revestimento pode estar comprometida, devido à

agressividade das estações ou por aspectos experimentais de aplicação ou cura dos revestimentos. A influência da adição do pigmento ZnP e das argilas MMTs nos valores das forças de adesão e os tipos de falhas para os revestimentos mais uma vez não são conclusivos, desde que as variações nos valores de força de adesão estão dentro do limite de reprodutibilidade das medidas e os tipos de falhas predominante Ad. Y/Z e Ad. B/Y não fornece informações diretas sobre as forças interativas entre o metal e o revestimento, assim como foi discutido na seção 5.3.4.

Pelos resultados eletroquímicos apresentados, a degradação eletrolítica se deu predominantemente na matriz polimérica, já que não foi observados produtos de corrosão por baixo do filme após a remoção do revestimento na região sem falha prévia (incisão). Isso pode ser um indicativo que as forças de adesão na interface revestimento/metal foram preservadas. A forte interação relatada para essas duas matérias é devido à natureza polar do revestimento epóxi reportada pela presença de grupos éter e hidroxilas na sua estrutura química [147] (ver seção 5.3.4).

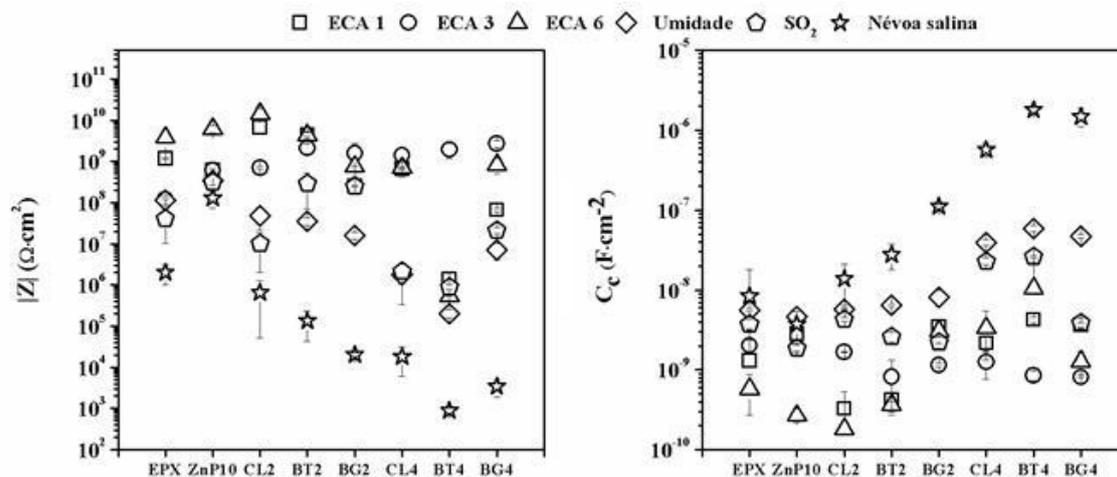
5.4.3 *Ensaio acelerados de corrosão x Ensaio de intemperismo natural*

No início desse texto foi relatado que não há na literatura recente dados comparativos de desempenho de sistemas de pintura aplicados sobre o aço expostos em condições específicas de aplicação e ensaios acelerados de corrosão. No intuito de cobrir estes pontos, esse trabalho teve como uma das propostas iniciais fazer um estudo comparativo de desempenho dos revestimentos avaliados através de exposição em campo com amostras expostas em câmaras de ensaios acelerados de corrosão. A seguir, faremos alguns contrapontos dos resultados eletroquímicos e inspeção visual, obtidos para as amostras analisadas em diferentes meios de exposição.

A Figura 57 exibe o comportamento eletroquímico dos revestimentos avaliados nas ECA's 1, 3 e 6 e nas câmaras de umidade, SO₂ e névoa salina. Alguns pontos relevantes podem ser ressaltados nesta figura. Por exemplo, os revestimentos expostos nas três ECA's apresentaram melhor desempenho em relação aos valores de R_c do que nas câmaras de ensaios acelerados de corrosão. Este resultado indica que os testes acelerados são mais agressivos aos corpos-de-prova, principalmente quando expostos na câmara de névoa salina, nos quais apresentaram os menores valores de R_c em relação os demais testes. Consideramos um desempenho satisfatório, os revestimentos que ao final de cada teste exibiram valor de R_c superior a 10⁸ Ω·cm². Neste sentido, apenas o revestimento de referência ZnP10 apresentou

esta característica. Este resultado era esperado desde que a adição de ZnP a matriz epóxi melhora suas propriedades anticorrosivas como descrito por inúmeros trabalhos na literatura.

Figura 57 – Comportamento eletroquímico dos revestimentos avaliados nas ECA's 1, 3 e 6 e nas câmaras de umidade, SO₂ e névoa salina.



Fonte: Autor.

O efeito da substituição parcial de ZnP por argilas MMTs na proteção contra a corrosão depende da quantidade adicionada na composição dos revestimentos e das condições de ensaio, se exposição em câmaras ou em campo. O maior conteúdo de argilas MMTs (maior PVC/CPVC) implicou em desempenho inferior dos revestimentos quando expostos nas câmaras de ensaios acelerados. Contudo, o desempenho destes revestimentos nas ECA's foi considerado satisfatório, com exceção da amostra BT4, que apresentou um bom desempenho apenas quando exposto na ECA 3, considerada de menor agressividade aos materiais expostos, segundo a avaliação de contaminantes atmosféricos reportados para essa estação. Sobre a natureza das argilas MMTs, o efeito da adição de 2 % em massa no comportamento anticorrosivo dos revestimentos não apresentou mudanças significativa, quando observados os valores de R_c . Em contraste, com a adição de 4 % em massa, a natureza das argilas MMTs pode ser distinguida em relação a cada câmara e estação. O revestimento EPX em geral exibiu um desempenho intermediário entre as amostras ZnP10 e os revestimentos com adição de 2 % em massa de argilas MMTs, e superior em relação aos revestimentos com adição de 4 % em massa de argilas MMTs. As consequências da adição de maior conteúdo das argilas MMTs na composição dos revestimentos foram discutidas nas seções anteriores. Vale ressaltar que os resultados apresentados anteriormente são para a região das amostras sem falha intencional.

Segundo a norma ASTM D1654 [102], a corrosão sob o revestimento é avaliada em corpos-de-prova com ou sem incisão. Para avaliação de corpos-de-prova com incisão, o revestimento que apresenta perda de aderência, ao longo da incisão, é removido utilizando ferramentas ou produtos especificados na norma. A região afetada, ao redor da incisão, é medida e atribuem-se graus de penetração que variam de "10", quando praticamente não ocorreu corrosão, até "0", quando mais de 16 mm da região ao redor da incisão está corroída.

A Tabela 16 sumariza a penetração média (P em mm) e o grau de penetração (DP) para os revestimentos expostos em todos meios avaliados neste trabalho.

Tabela 16 – Penetração média (P) e o grau de penetração (DP) para os revestimentos expostos em todos meios avaliados neste trabalho.

Teste de exposição		Revestimento							
		EPX	ZnP10	CL2	BT2	BG2	CL4	BT4	BG4
Campo									
ECA 1	P	12,9	11,8	>16	10,9	12,6	>16	6,9	>16
	DP	2	2	0	2	2	0	4	0
ECA 3	P	10,9	11,8	>16	11,1	5,3	>16	7,3	13,2
	DP	2	2	0	2	4	0	3	1
ECA 6	P	13,5	13,9	11,3	15,8	7,7	10,9	>16	>16
	DP	1	1	2	1	3	2	0	0
Câmara									
Umidade	P	2,85	2,45	1,95	2,85	3,70	>16	> 16	5,60
	DP	6	6	7	6	5	0	0	4
SO₂	P	4,60	5,55	5,25	6,10	10,3	>16	> 16	4,60
	DP	5	4	4	4	2	0	0	5
Névoa salina	P	15,2	6,45	7,95	6,75	8,45	14,4	>16	12,7
	DP	1	4	3	4	3	1	0	2

Fonte: Autor.

Pode ser observado mais uma vez que o desempenho dos revestimentos depende fortemente do tipo de teste aplicado sobre os corpos-de-prova. No geral, os corpos-de-prova expostos em ambiente real apresentaram desempenho inferior aos revestimentos testados em

câmaras de ensaios acelerados, desde que mostraram menores graus de penetração. Os corpos-de-prova apresentaram corrosão predominante do tipo filiforme, no qual se alastra facilmente sob os revestimentos em regiões defeituosas. Isso explica os maiores valores médios de penetração exibidos para os revestimentos expostos nas ECA's. Em relação às câmaras de ensaios acelerados, o ensaio de névoa salina demonstrou maior semelhança com os dados expostos para as ECA's. Isso indica que a concentração elevada de íons Cl^- tem um papel relevante na degradação dos revestimentos. A ação deste íon tanto de forma isolada em ambiente controlado quanto de forma conjunta a outros fatores em ambiente real de exposição, foi mais nocivo aos corpos-de-prova. O tipo de corrosão observado para os corpos-de-prova na câmara de névoa salina também foi de forma filiforme. Porém, as demais câmaras apresentaram corrosão do tipo generalizada. Apesar de algumas semelhanças serem relatadas, fica evidente que os mecanismos de degradação das amostras nos dois tipos de testes são diferentes, o que dificulta a correlação dos resultados.

Os ensaios acelerados de corrosão são realizados sob condições controladas com um número limitado de variáveis, que geralmente não simulam a grande quantidade de variáveis que ocorrem em qualquer ambiente de exposição em campo [154]. O ensaio de intemperismo natural é a maneira mais confiável de avaliar revestimentos orgânicos sobre substratos metálicos, pois o revestimento é exposto simultaneamente a todos os fatores agressivos, por exemplo; radiação solar, chuva, poluentes atmosféricos (Cl^- e SO_2) e flutuações de temperatura e umidade [87]. Entretanto, existem algumas desvantagens quanto à utilização deste tipo de ensaio, tais como: existência de um grande número de fatores agressivos, o que torna difícil isolar e identificar um efeito específico, o qual provocou a falha do revestimento; ausência de controle, o que impede muitas vezes que exista reprodutibilidade do ensaio; e talvez o mais significativo e importante aspecto, que é a lenta degradação produzida por este tipo de ensaio. Já os ensaios acelerados em câmaras, normalmente são utilizados para ensaiar o desempenho de novos materiais, que serão utilizados em atmosferas naturais, pois muitos destes materiais só irão apresentar corrosão após um período longo de exposição. Com a utilização dos ensaios em câmaras controladas, tem-se uma estimativa da durabilidade deste material, sem ter que aguardar os resultados de ensaios de longa duração em atmosferas naturais [155].

6 CONCLUSÕES

Revestimentos anticorrosivos formulados a partir de resina epóxi e ZnP, com ou sem a adição de argilas MMTs foram formulados neste trabalho. Os resultados de DRX, MET, MEV-EDS e AFM indicaram a incorporação das partículas de ZnP e argilas MMTs na matriz da resina epóxi, com melhor dispersão das partículas nos revestimentos com menor concentração de argila MMT (2 % em massa). A caracterização química destes revestimentos indicou que o aumento da concentração das argilas MMTs de 2 % para 4 % em massa afetou o processo de cura dos revestimentos, apresentando menor densidade de reticulação, a qual está relacionada ao maior PVC/CPVC dos revestimentos com maior concentração de argila MMT. Os resultados dos ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5 %, exposição em câmaras de ensaios acelerados e exposição em estações de corrosão atmosférica instaladas na usina termelétrica do Pecém, indicaram desempenho anticorrosivo superior para os revestimentos com menor concentração de argila MMT. As análises de EIE e inspeção visual dos painéis testados nestes ensaios apontaram um melhor desempenho de barreira para o revestimento ZnP10. A adição de 4 % em massa de argilas MMTs nos revestimentos em geral implicou na redução das propriedades de barreira (maior PVC/CPVC). Dentre as argilas MMTs adicionadas aos revestimentos, a argila CL foi mais efetiva no desempenho de barreira, que está associado a sua maior retenção de água, conforme ensaio de inchamento de Foster, que diminuiu a permeabilidade dos revestimentos com a adição desta argila. Foi constatado que o desempenho dos revestimentos dependeu fortemente do tipo de teste. Para as análises de EIE, os revestimentos expostos nas ECA's apresentaram melhor desempenho, na região sem falha dos revestimentos. No entanto, a avaliação por inspeção visual revelou melhor desempenho dos revestimentos testados em câmaras de ensaios acelerados de corrosão, na região de falha (incisão). Apesar de algumas semelhanças serem relatadas, ficou evidente que os mecanismos de degradação das amostras nos dois tipos de testes são diferentes, o que dificulta a correlação dos resultados. Portanto, para cada microclima encontrado nas ECA's avaliados no site da usina termelétrica, os sistemas de pintura com menor concentração de argila MMT estudados neste trabalho podem ser alternativas viáveis tecnicamente para manutenção da pintura em suas estruturas metálicas, desde que apresentaram bom desempenho anticorrosivo. Ajustes no processo de produção dos revestimentos com maior concentração de argila MMT podem ser necessário para melhorar a dispersão na matriz epóxi com o intuito de elevar o desempenho de barreira na proteção à corrosão do substrato de aço, que é o intuito para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- [1] MORCILLO, M.; ALMEIDA, E.; ROSALES, B.; URUCHURTU, J.; MARROCOS, M. **Corrosión y protección de metales en las atmósferas de iberoamerica**: Programa CYTED. Gráficas Salué: Madrid, p. 816, 1998.
- [2] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12944**: Paints and Varnishes – Corrosion Protection of Steel Structures by Protective Paint Systems: Part 2, 2017.
- [3] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9223**: Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation, 2012.
- [4] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9224**: Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Guiding values for the corrosivity categories, 2012.
- [5] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9225**: Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres, 2012.
- [6] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9226**: Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity, 2012.
- [7] MAYNE, J. The mechanism of the protection of iron and steel by paint. **Anti-Corrosion Methods Materials**. v. 20, p. 3–8, 1973.
- [8] KHANNA, A.S. **High-performance Organic Coatings**; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2008.
- [9] WICKS, Z.W.; JONES, F.N.; PAPPAS, S.P. **Organic Coatings: Science and Technology**, Wiley, New York, 1992.
- [10] MAIA, ANA LUIZA. **Estudo comparativo de tintas apoxi pigmentadas com fostato de zinco**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.
- [11] SAJI, V.; THOMAS, J. Nanomaterials for corrosion control, **Current Science**. v. 92, p. 51–55, 2007.
- [12] HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. Review article: polymer–matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of Composite Materials**. v. 40, p. 1511–1575, 2006.

- [13] NOOSHABADI, M.S.; GHOREISHI, S.M.; BEHPOUR, M. Direct electrosynthesis of polyaniline–montmorillonite nanocomposite coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. **Corrosion Science**. v. 53, p. 3035–3042, 2011.
- [14] YER, J.M.; YAO, C.T.; HSIEH, C.Fa.; LIN, L.H.; CHEN, P.L.; WUC, J.C.; YANG, H.C.; WU, CP. Preparation, characterization and electrochemical corrosion studies on environmentally friendly waterborne polyurethane/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings, **European Polymer Journal**. v. 44, p. 3046–3056, 2008.
- [15] ZAFAR, F.; SHARMIN, E.; ZAFAR, H.; SHAH, M.Y.; NISHAT, N.; AHMAD, S. Facile microwave-assisted preparation of waterborne polyesteramide/OMMT clay bio-nanocomposites for protective coatings, **Industrial Crops and Products**. v. 67, p. 484–491, 2015.
- [16] NAVARCHIAN, A.H.; JOULAZADEH, M.; KARIMI, F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces, **Progress in Organic Coatings**. v. 77, p. 347-353, 2014.
- [17] ZANINI, L. C.; MIRANDA, R.; ZANELATTO, C.C.; ANGIOLETTO, E.; FILIPPE, L.; ARNT, A.B.C.; Rocha, M.R.; Silva, P.M.M. **Minimização do Desgaste Erosivo e Corrosivo em Trocadores de Calor de Usinas Termoeletricas a Carvão**, artigo técnico. SNPTEE - Semionário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, 2007.
- [18] LEYGRAF, C.; GRAEDEL, T.E.; TIDBLLAD, J.; WALLINDER, I.O. Atmospheric Corrosion, **John Wiley & Sons, Inc.**, 2016.
- [19] SOARES, C.G.; GARBATOV, Y.; ZAYED, A.; WANG, G. Influence of environmental factors on corrosion of ships structure in marine atmosphere, **Corrosion Science**, v. 51, p. 2014–2026, 2009.
- [20] SYED, S. The effect of atmospheric pollution on materials damage. **Materials and Corrosion**. v. 64, p. 633–644, 2013.
- [21] RAMUS, A.; PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, L.A,B.; SIQUEIRA, F. J. S.; MORI, M.K. Determinação da concentração de poluentes atmosféricos, In; II COLOQUIO NACIONAL DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA, 14 e 15 setembro, 1994, São Paulo. Anais. São Paulo; **IPT/ABRACO**, 1994. p. 25-39.
- [22] ATTWOOD, S.C.J. Corrosion and coatings. **Journal of the Oil and Colour Chemist's Association**. v. 75, n. 4, p. 128-137, 1992.
- [23] WOLYNEC, S.; WEXLER, S.B.; FENILI, C. **Manual de Proteção Contra Corrosão Durante o Transporte e Armazenamento**, São Paulo, 2ed. Cap. 1, 1992.

- [24] PORTELLA, K.F.; CABUSSÚ, M.S.; INONE, P.C.; CERQUEIRA, D.P.; SALLES, R.N. **Mapeamento ambiental para a determinação do grau de corrosividade e de degradação de materiais das redes aéreas de distribuição de energia elétrica com soluções corretivas**. Technical Report COELBA, LACTEC ANEEL 2012;1: p.142-143.
- [25] VIANNA, R.O. **O programa de corrosão atmosférica desenvolvido pelo CENPES**. Boletim Técnico PETROBRÁS, v. 23, n. 1, p. 39-47, 1980.
- [26] ULLER, L.; MORCILLO, M.; Mapa iberoamericano de corrosividade atmosférica (MICAT). Anais de corrosão. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – **ABRACO, Anais de congresso**, T-47, p. 462-470, 1993.
- [27] MORCILLO, M.; CHICO, B.; MARIACA, L.; OTERO, E. Salinity in marine atmospheric corrosion: Its dependence on the wind regime existing in the site. **Corrosion Science**. v. 42, p. 91-104, 2000.
- [28] NIKRAVESH, B.; RAMEZANZADEH, B.; SARABI, A.A.; KASIRIHA, S.M. Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments. **Corrosion Science**. v.53, p. 1592–1603, 2011.
- [29] DANAEI, I.; DARMIANI, E.; RASHED, G.R. ZAAREI, D. Self-healing and anticorrosive properties of Ce (III)/Ce (IV) in nanoclay–epoxy coatings. **Iranian Polymer Journal**. v. 23, p. 891–898, 2014.
- [30] SHI, H.; LIU, F.; YANG, L.; HAN, E. Characterization of protective performance of epoxy reinforced with nanometer-sized TiO₂ and SiO₂. **Progress in Organic Coating**. v. 6, p. 359–368, 2008.
- [31] BIERWAGEN, G.; TALLMAN, D.; LI, J.; HE, L.; JEFFCOATE, C. EIS studies of coated metals in accelerated exposure, **Progress in Organic Coating**, v. 46, p. 148–157, 2003.
- [32] OLIVEIRA, C.G.; FERREIRA, M.G.S. Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: intact coatings. **Corrosion Science**. v. 45, p. 123–138, 2003.
- [33] HAVLIK, J.; KALEDOVA, A.; VESELY, D. Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 68, n. 5–6, p. 1101–1105, 2007.
- [34] YANG, H.L.; LIN, F.C.; HAN, E.H. Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size, **Progress in Organic Coating**. v. 53, p. 91–98, 2005.
- [35] GARCIA, Y.G.; GONZALES, S.; SOUTO, R.M. Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection, **Corrosion Science**. v. 49, p. 3514–3526, 2007.

- [36] YU, Y.; ZHANG, Y.; GAN, W.; WANG, M.; LI, S. Effect of Polyethersulfone on the Mechanical and Rheological Properties of Polyetherimide-modified Epoxy Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 3250–3256, 2003.
- [37] KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L.A.; Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. **Polymer**. v. 42, p. 1303–1310, 2001.
- [38] BROWN, J.M.; CURLISS, D.; VAIA, R.A. Thermoset-layered silicate nanocomposites. Quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies, **Chemistry of Materials**. v. 12, p. 3376–3384, 2000.
- [39] WANG, M.S.; PINNAVAIA, T.J. Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin, **Chemistry of Materials**. v. 6, p. 468–474, 1994.
- [40] LAN, T.; PINNAVAIA, T.J. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites, **Chemistry of Materials**. v. 6, p. 2216–2219, 1994.
- [41] KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L.A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. **Polymer**. v. 42, p. 4493–4499, 2001.
- [42] JIN, F.L.; LI, X.; PARK, S.J. Synthesis and application of epoxy resins: A review, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 29, p.1–11, 2015.
- [43] DHOKE, S.K.; KHANNA, A.S. Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings. **Materials Chemistry and Physics**. v. 117, p. 550–556, 2009.
- [44] GONZALES, S.; CACERES, F.; FOX, V.; SOUTO, R.M. Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing aluminium powder. **Progress in Organic Coatings**. v. 46, p. 317–323, 2003.
- [45] NEMATOLLAHI, M.; HEIDARIN, M.; PEIKARI, M.; KASSIRIHA, S.M.; ARIANPOUYA, N.; ESMAEIPOUR, M. Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating. **Corrosion Science**. v. 52, p. 1809–1817, 2010.
- [46] NADERI, R.; ATTAR, M.M. The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in protective performance and cathodic disbondment of epoxy coating. **Corrosion Science**. v. 52, p. 1291–1296, 2010.
- [47] RAMMELT, U.; REINHARD, G. Characterization of active pigments in damage of organic coatings on steel by means of electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**. v. 24, p. 309–322, 1994.
- [48] REINHARD, G.; SIMON, P.; RAMMELT, U. Application of corrosion inhibitors in the water-borne coatings. **Progress in Organic Coatings**. v. 20, p. 383–392, 1992.

- [49] BARRANCO, V.; FELIU JR, S.; FELIU, S. EIS study of the corrosion behavior of zinc based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings. **Corrosion Science**. v.46, p. 2203–2220, 2004.
- [50] SHREEPATHI, S.; BAJAJ, P.; MALLIK, B.P. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: role of Zn content on corrosion protection mechanism. **Electrochimica Acta**. v. 55, p. 5129–5134, 2010.
- [51] MEROUFEL, A.; DESLOUIS, C.; TOUZAIN, S. Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings. **Electrochimica Acta**. v. 53, p. 2331–2338, 2008.
- [52] GUENBOUR, A.; BENBACHIR, A.; KACEMI, A. Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel. **Surface & Coatings Technology**. v. 113, p. 36-43, 1999.
- [53] SETH, A.; OOIJ, W.J.V.; POUMI, P.; YIN, Z.; ASHIRGADE, A.; BAFNA, S.; SHIVANE, C. Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study. **Progress in Organic Coatings**. v. 58, p. 136-145, 2007.
- [54] MAHDAVIAN, M.A; ATTAR, M.M.; Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**. v. 50, p. 4645–4648, 2005.
- [55] HAO, Y.; LIU, F.; HAN, E.H.; ANJUM, S.; XU, G. The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating. **Corrosion Science**. v. 69, p. 77–86, 2013.
- [56] NORMA PETROBRÁS. N 2630: Tinta épxoi-fostato de zinco de alta espessura, rev, aum, 2005.
- [57] HANG, T.T.X.; TRUC, T.A.; NAM, T.H.; OANH, V.; JORCIN, J.B.; PÉBÈRE, N. Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay. **Surface & Coatings Technology**. v. 201, p. 7408–7415, 2007.
- [58] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ed, ver. amp. v. 1, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1989.
- [59] ZABIHI, O.; AHMADI, M.; NIKAFSHAR, S.; PREYESWARY, K.C.; NAEBE, M. A technical review on epoxy-clay nanocomposites: Structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites. **Composites Part B**. v. 135, p. 1-24, 2018.
- [60] SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T.J. Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites. **Chemistry of Materials**. v. 8, n. 8, p. 1584-1587, 1996.
- [61] BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification**, 2nd ed. London, England: Mineralogical Society, 1972.
- [62] LIMA, ALDAVILMA CARDOSO. **Montmorilonitas como pigmentos anticorrosivos**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

- [63] LEBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**. v. 15, p. 11-29, 1999.
- [64] SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. **Polymer**. v. 42, p. 6723-6731, 2001.
- [65] PATTANAYACK, A.; JANA, S.C. Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods. **Polymer**. v. 46, p. 3275-3288, 2005.
- [66] HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of Composite Materials**. v. 40, n.17, p.1511-1575, 2006.
- [67] MARTINO, L.; GUIGO, N.; VAN BERKEL J.G.; SBIRRAZZUOLI, N. Influence of organically modified montmorillonite and sepiolite clays on the physical properties of bio-based poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). **Composites Part B: Engineering**. v. 110, p. 96-105, 2017.
- [68] WANG, D.; ZHU, J.; YAO, Q.; WILKIE, C.A. A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites. **Chemistry of Materials**. v. 14, n.9, p. 3837-3843, 2002.
- [69] EBRAHIMI, J.A.; EBRAHIMI, J.H.R.; HEMMATI, F.; SAEB, M.R.; GOODARZI, V.; FORMELA, K. Morphology and mechanical properties of polyamide/clay nanocomposites toughened with NBR/NBR-g-GMA: a comparative study. **Composites Part B: Engineering**. v. 90, p. 478-484, 2016.
- [70] PAVLIDOU, S.; PAPANAYIDES, C.D. A review on polymerlayered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**. v. 33, n. 12, p. 1119-1198, 2008.
- [71] CHIU, C.W.; HUANG, T.K.; WANG, Y.C.; ALAMANI, B.G.; LIN, J.J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. **Progress in Polymer Science**. v. 39, n. 3, p. 443-485, 2014.
- [72] RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, **Progress in Polymer Science** v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [73] SOUNDARARAJAH, Q.; KARUNARATNE, B.; RAJAPAKSE, R. Montmorillonite polyaniline nanocomposites: preparation, characterization and investigation of mechanical properties. **Materials Chemistry and Physics**. v. 113, n. 2, p. 850-855, 2009.
- [74] AZEEZ, A.A.; RHEE, K.Y.; PARK, S.J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites e processing, properties and applications: a review. **Composites Part B: Engineering**. v. 45, n. 1, p. 308-320, 2013.
- [75] ZABIHI, O.; AGHAIE, M.; ZARE, K. Study on a novel thermoset nanocomposite form DGEBA-cycloaliphatic diamine and metal nanoparticles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 111, n. 1, p. 703-710, 2013.

- [76] NGO, T.D.; TON-THAT, M.T.; HOA, S.V.; COLE, K.C. Effect of temperature, duration and speed of pre-mixing on the dispersion of clay/epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**. v. 69, n. 11,12, p. 1831-1840, 2009.
- [77] LEE, E.; MIELEWSKI, D.; BAIRD, R. Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication. **Polymer Engineering & Science**. v. 44, n. 9, p. 1773-1782, 2004.
- [78] YASMIN, A.; ABOT, J.L.; DANIEL, I.M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. **Scripta Materialia**. v. 49, n. 1, p. 81-86, 2003.
- [79] VERTUCCIO, L.; GORRASI, G.; SORRENTINO, A.; VITTORIA, V. Nano clay reinforced PCL/ starch blends obtained by high-energy ball milling. **Carbohydrate Polymers**. v. 75, n. 1, p. 172-179, 2009.
- [80] WANG, K.; WANG, L.; WU, J.; CHEN, L.; HE, C. Preparation of highly exfoliated epoxy/ clay nanocomposites by “slurry Compounding”: process and mechanisms. **Langmuir**. v. 21, n. 8, p. 3613-3618, 2005.
- [81] BROWN, J.M.; CURLISS, D.; VAIA, R.A. Thermoset-layered silicate nanocomposites. Quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies. **Chemistry of Materials**. v. 12, n. 11, p. 3376-3384, 2000.
- [82] HUTCHINSON, J.M.; MONTSERRAT, S.; ROMAN, F.; CORTES, P.; CAMPOS, L. Intercalation of epoxy resin in organically modified montmorillonite. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 102, n. 4, p. 3751-63, 2006.
- [83] KUMAR, A.P.; DEPAN, D.; TOMER, N.S.; SINGH, R. Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization - Trends and Future Perspectives. **Progress in Polymer Science**. v. 34, n. 6, p. 479-515, 2009.
- [84] COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**. v. 30, n. 5, p.1282-1294, 2007.
- [85] APPLEMAN, B.R.; CAMPBELL, P.G. Salt spray testing for short term evaluation of coatings - Part I: Reaction of coatings in salt spray. **Journal of Coatings Technology**. v. 54, n. 686, p. 17-25, 1982.
- [86] DEAN, S.; JR.W. Atmospheric. In: BABOIAN, R. **Corrosion Tests and Standards: application and interpretation**. 2nd ed, Philadelphia, PA: ASTM, p. 116-125, 1995.
- [87] APPLEMAN, B.R. Survey of accelerated test methods for anti-corrosive coating performance. **Journal of Coatings Technology**. v. 62, n. 787, p.17-25, 1990.
- [88] GARDNER, G. ASTM's new coating test method addresses interactive effects of weathering and corrosion. **Journal of Protective Coatings & Linings**. v. 15, n. 9, p. 50-62, 1998.
- [89] APPLEMAN, B.R. Cyclic accelerated testing: The prospects for improved coating performance evaluation. **Journal of Protective Coatings & Linings**. v. 6, n.11, p. 71-79, 1989.

- [90] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B117**: Methods of Salt-Spray (Fog) Testing, 2019.
- [91] SHERRY, B. S.; ALAVI, A.; LINDGREN, K. I. Environmental and electrochemical test methods for evaluation of protective organic coatings. **Journal of Coatings Technology**. v. 60, n. 765, p. 97-106, 1988.
- [92] BOOCOCK, S.K. A report on SSPC programs to research performance evaluation methods. **Journal of Protective Coatings & Linings**. v. 11, n. 10, p. 51-58, 1994.
- [93] SKERRY, B. S.; SIMPSON, C.H. Accelerated test method for assessing corrosion and weathering of paints for atmospheric corrosion control. **Corrosion Science**. v. 49, n. 8, p. 663-674, 1993.
- [94] COSTA, I. **Ensaio acelerados para simulação da corrosão atmosférica em amostras com revestimento orgânico e sua relação com os ensaios de longa duração**. In: II COLOQUIO NACIONAL DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA, 14 e 15 setembro, 1994, São Paulo. Anais. São Paulo: IPT/ABRACO, p. 51-61, 1994.
- [95] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8094**: Material metálico revestido e não-revestido - Corrosão por exposição à névoa salina, 1983.
- [96] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9227**: Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests, 2017.
- [97] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6270**: Paints and varnishes - Determination of resistance to humidity - Part 2: Procedure for exposing test specimens in condensation-water atmospheres, 2005.
- [98] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8095**: Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada - Método de ensaio, 2015.
- [99] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1735**: Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Fog Apparatus, 2014.
- [100] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 50018**: Testing in a saturated atmosphere in the presence of sulfur dioxide, 5/2013.
- [101] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8095**: Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada - Método de ensaio, 2015.
- [102] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1654**: Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments, 8/2016.
- [103] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5841**: Determinação do grau de empolamento de superfícies pintadas, 2015.

- [104] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D714**: Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints, 2009.
- [105] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5770**: Determinação do grau de enferrujamento de superfícies pintadas, 1984.
- [106] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D610**: Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces, 2012.
- [107] ROSALES, M. R. **Mapa tentativo de corrosividade de atmosferas de Argentina. Anais de corrosão**. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO, Anais de congresso, T-38, p. 371-381, 1993.
- [108] SHAO, Y.; JIA, C.; MENG, G.; ZHANG, T.; WANG, F. The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel, **Corrosion Science** v. 51, p. 371– 379, 2009.
- [109] TOMIĆ, M.D.; DUNJIĆ, B.; LIKIĆ, V.; BAJAT, J.; ROGAN, J.; DJONLAGIĆ, J. The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**. v. 77, p. 518– 527, 2014.
- [110] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1210**: Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type Gage, 2014.
- [111] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 8501**: Rust grades and preparation of uncoated steel substrates and steel substrates after overall removal of previous coatings, 2007.
- [112] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2765**: Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, 2016.
- [113] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1735**: Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Fog Apparatus, 2014.
- [114] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G87**: Standard Practice for Conducting Moist SO₂ Tests, 2018.
- [115] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6209**: Corrosão atmosférica - Materiais metálicos - Ensaio não-acelerado, 2007.
- [116] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G140**: Standard Test Method for Determining Atmospheric Chloride Deposition Rate by Wet Candle Method, 2019.
- [117] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2010**: Standard Test Methods for Evaluation of Total Sulfation Activity in the Atmosphere by the Lead Dioxide Technique, 2017.

- [118] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1739:** Standard Test Method for Collection and Measurement of Dustfall (Settleable Particulate Matter), 2017.
- [119] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4541:** Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, 2017.
- [120] CAMPOS, LISZANDRA FERNANDA ARAÚJO. **Composições de argilas bentonitas para utilização em fluidos de poços de petróleo.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
- [121] RODRIGUES, ANDRÉ WESLEY BARBOSA. **Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.
- [122] SARIA, M.G.; SHAMSHIRIA, M.; RAMEZANZADEH, B. Fabricating an epoxy composite coating with enhanced corrosion resistance through impregnation of functionalized graphene oxide-co-montmorillonite nanoplatelets. **Corrosion Science.** v. 129, p. 38–53, 2017.
- [123] KALEDOVÁ, A. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. **Progress in Organic Coatings.** v. 46, p. 324–332, 2003.
- [124] FERNANDES, K.S.; ALVARENGA, E.A.; BRANDÃO, P.R.G.; LINS, V.F.C. Infrared-spectroscopy analysis of zinc phosphate and nickel and manganese modified zinc phosphate coatings on electrogalvanized steel. **Revista Escola de Minas.** v. 64, n. 1, p. 45-49, 2001.
- [125] CHANG, K.C.; CHEN, S.T.; LIN, H.F.; LIN, C.Y.; HUANG, H.H.; YEH, J.M.; YU, Y.H. Effect of clay on the corrosion protection efficiency of PMMA/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings evaluated by electrochemical measurements. **European Polymer Journal.** v. 44, p. 13–23, 2008.
- [126] KUMAR, S.; KRISHNAN, S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: a review. **Polymer International.** v. 67, n. 7, p. 815–839, 2018.
- [127] JIA, Q.M.; ZHENG, M.; ZHU, Y.C.; LI, J.B.; XU, C.Z. Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks. **European Polymer Journal.** v. 43, p. 35–42, 2007.
- [128] GOLRUA, S.S.; ATTARA, M.M.; RAMEZANZADEH, B. Studying the influence of nano-Al₂O₃ particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050. **Progress in Organic Coatings.** v. 77, p. 1391–1399, 2014.

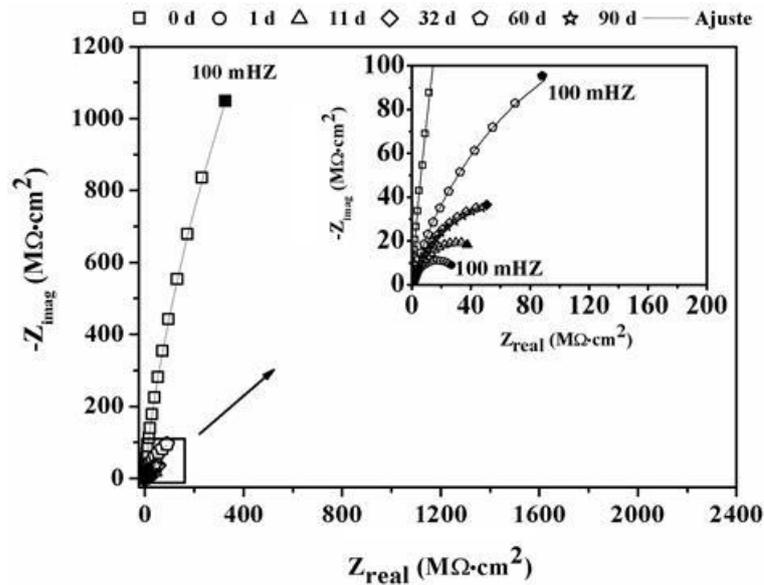
- [129] DAI, C.F.; LI, P.R.; YEH, J.M.; Comparative studies for the effect of intercalating agent on the physical properties of epoxy resin-clay based nanocomposite materials. **European Polymer Journal**. v. 44, p. 2439–2447, 2008.
- [130] ZHANG, S.D.; LIU, Z.W.; WANG, Z.M.; WANG, J.Q. In situ EC-AFM study of the effect of nanocrystals on the passivation and pit initiation in an Al-based metallic glass. **Corrosion Science**. v. 83, p. 111–123, 2014.
- [131] BONORA, P.L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**. v. 41, n. 1-8, p. 1073-1082, 1996.
- [132] AMIRUNDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**. v. 26, p. 1-28, 1995.
- [133] QIAN, H.; ZHANG, D.; DENG, L.; HUAN, Luyao.; XU, Dake.; DU, C.; LI, X. The role of surface morphology in the barrier properties of epoxy coatings in different corrosion environments. **Progress in Organic Coatings**. v. 104, p. 199–209, 2017.
- [134] BAGHEZADEH, M.R.; MOUSAVINEJAD, T. Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na⁺-MMT and Cloisite 30B. **Progress in Organic Coatings**. v. 74, p. 589– 595, 2012.
- [135] LIMA, A.C.; JOU, L.M.; BARCIAB, O.E; MARGARIT, I.C.P.M. Montmorillonite as corrosion protective pigment. **Corrosion Science**. v. 141, p. 182–194, 2018.
- [136] RAMEZANZADEH, B, ATTAR, M.M. Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion resistance and deterioration behavior of an epoxy-polyamide coating on hot-dip galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**. v. 71, p. 314–328, 2011.
- [137] BEAUNIER, L.; EPELBOIN, I.; LESTRADE, J.C.; TAKENOUTI, H. Etude electrochimique et par microscopie electronique a balayage du fer recouvert de peinture. **Surface Technology**. v. 4, p. 237-254, 1976.
- [138] VELEVVA, L.; CHINA, J. DEL AMO, B. Corrosion electrochemical behavior of epoxy anticorrosive paints based on zinc molybdenum phosphate and zinc oxide. **Progress in Organic Coatings**. v. 36, p. 211-216, 1999.
- [139] WAN, H.; SONG, D.; LI, X.; ZHANG, D.; GAO, J.; DU, C. Effect of Zinc Phosphate on the Corrosion Behavior of Waterborne Acrylic Coating/Metal Interface. **Materials**. v. 10, n. 6, p. 654, 2017.
- [140] BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S.M.; ESFANDEH, M. Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zirconia. **Corrosion Science**. v. 75, p. 134–141, 2013.
- [141] CAPRARI, J.J.; DI SARLI, A.R.; DEL AMO, B. Zinc phosphate as corrosion inhibitive pigment of waterborne epoxy paints. **Pigment & Resin Technology**. v.29, n. 1, p. 16-22, 2000.

- [142] SAKHRI, A.; PERRIN, F.X.; ARAGON, E.; LAMOURIC, S. BENABOURA, A. Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments. **Corrosion Science**. v. 52, p. 901–909, 2010.
- [143] MARGARIT. I. C. P, MATTOS. O. R, “About Coatings and Cathodic Protection: Properties of the Coatings Influencing Delamination and Cathodic Protection Criteria. **Electrochimica Acta**. v. 44, p. 363-371, 1998.
- [144] SHIREHJINI, F.T.; DANAEE, I.; ESKANDARI, H.; ZAREI, D. Effect of Nano Clay on Corrosion Protection of Zinc-rich Epoxy Coatings on Steel 37. **Journal of Materials Science & Technology**. v. 32, p. 1152–1160, 2016.
- [145] MOLERA, P.; MONTOYA, J.; DEL VALLE, M. Zinc phosphate as corrosion inhibitor in epoxydic paints. **Corrosion Reviews**. v. 21, n. 4, p. 349-358, 2003.
- [146] PARKIZKARA, N.; RAMEZANZADEH, B.; SHAHRABI, T. The epoxy coating interfacial adhesion and corrosion protection properties enhancement through deposition of cerium oxide nanofilm modified by graphene oxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 64, p. 402–419, 2018.
- [147] MAHIDASHTIA, Z.; SHAHRABIA, T.; RAMEZANZADEH , B. The role of post-treatment of an ecofriendly cerium nanostructure Conversion coating by green corrosion inhibitor on the adhesion and corrosion protection properties of the epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**. v. 114, p. 19–32, 2018.
- [148] KUCERA, V. **Dose-response functions as a basic for assessment of acceptable levels**. Swedish Corrosion Institute, Sweden, 2002.
- [149] AMDUR, M.O.; SAROFIM, A.F.; NEVILLE, M.; QUANN, R.J.; MACCARTHY, J. F.; ELLIOTT, J.F.; LAM, H.F.; ROGERS, A.E.; CONNER, M.W. Coal Combustion Aerosols and SO₂: An Interdisciplinary Analysis. **Environmental Science & Technology**. v. 20, p. 138-145, 1986.
- [150] MORCILLO, M.; CHICO, B.; DÍAZ, I.; CANO, H.; DE LA FUENTE, D. Atmospheric corrosion data of weathering steels: A review. **Corrosion Science**. v. 77, p. 6–24, 2013.
- [151] DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L.; ROSSI, S.; BONORA, P.L. Organic Coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends. **Electrochimica Acta**. v. 44, p. 4243-4249, 1999.
- [152] VICENZI, J.; VILLANOVA, D.L.; LIMA, M.D.; TAKIMI, A.S.; MARQUES, C.M.; GERGMANN, C.P. HVOF-coatings against high temperature erosion (300 °C) by coal fly ash in thermoelectric power plant. **Materials and Design**. v. 27, p. 236–242, 2006.
- [153] BURKILL, J.A.; MAYNE, J.E.O. The Limitations of Zinc Phosphate as an Inhibitive Pigment. **Journal of the Oil and Colour Chemists' Association**. v. 9, p. 273-275, 1988.

- [154] RAYMUND, S, **Accelerated Corrosion Testing**, SINGLETON CORP., CLEVELAND, OHIO, Feature focus, 2012.
- [155] HAYNES, G.C.; BABOIAN, R. **Corrosion Tests and Standards: application and interpretation**. Philadelphia, PA: ASTM, p. 91-97, 1995.

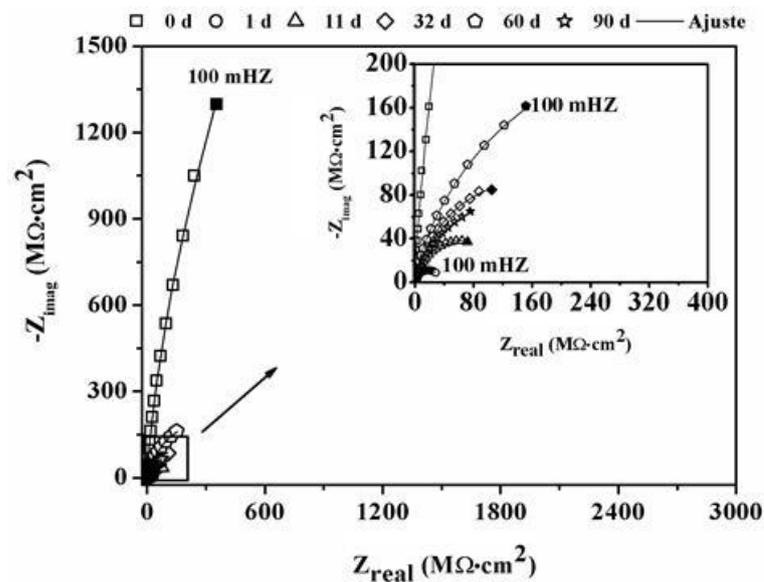
APÊNDICE A – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA CÂMARA DE UMIDADE SATURADA

Figura A 1 – Diagrama de Nyquist para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



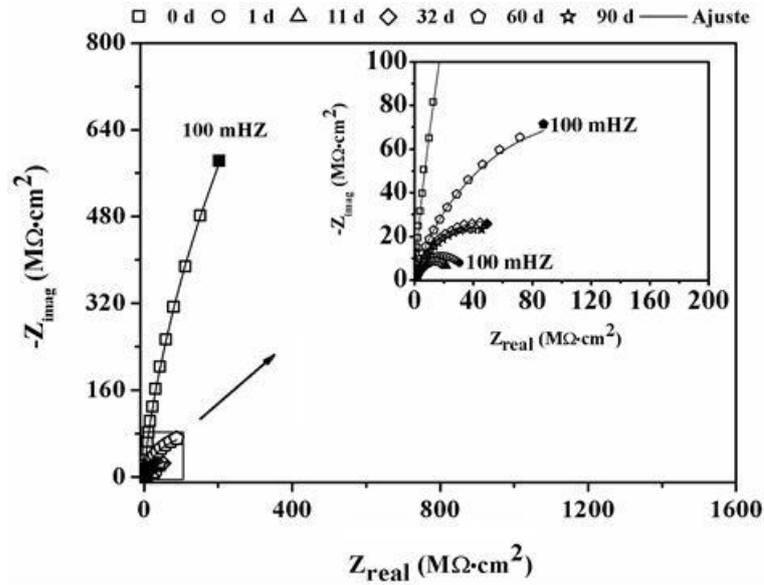
Fonte: Autor.

Figura A 2 – Diagrama de Nyquist para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



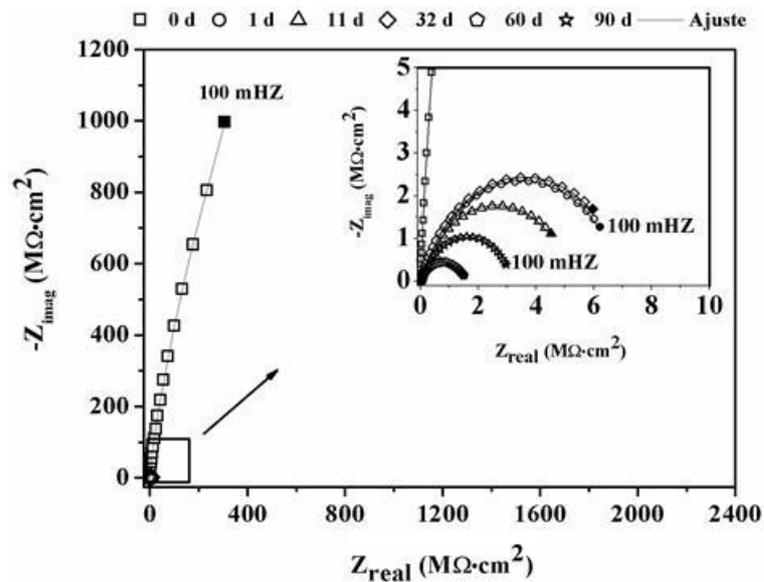
Fonte: Autor.

Figura A 3 – Diagrama de Nyquist para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



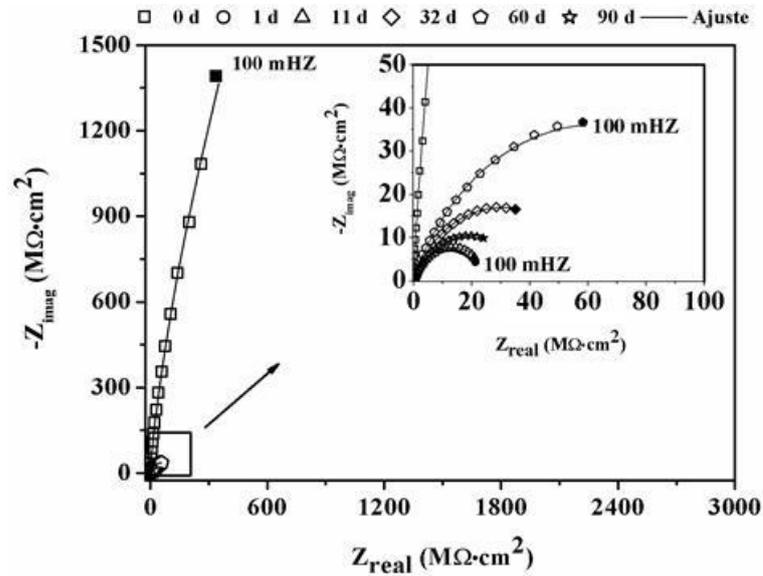
Fonte: Autor.

Figura A 4 – Diagrama de Nyquist para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



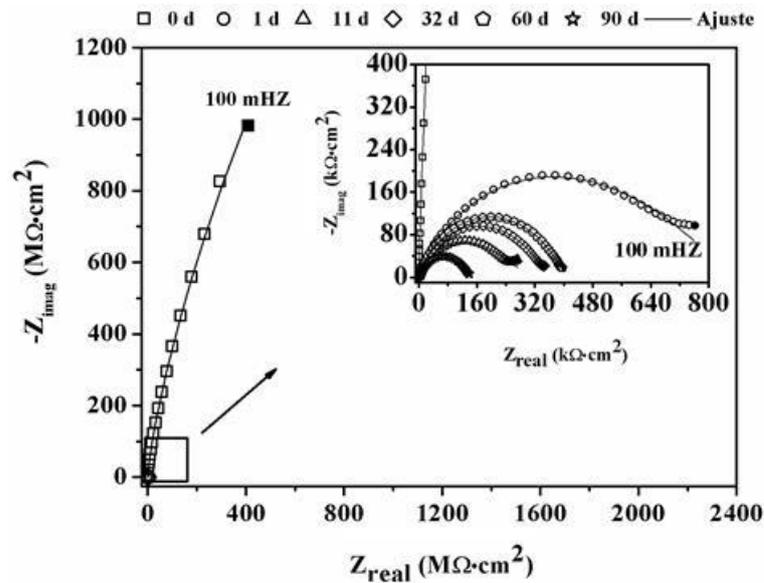
Fonte: Autor.

Figura A 5 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



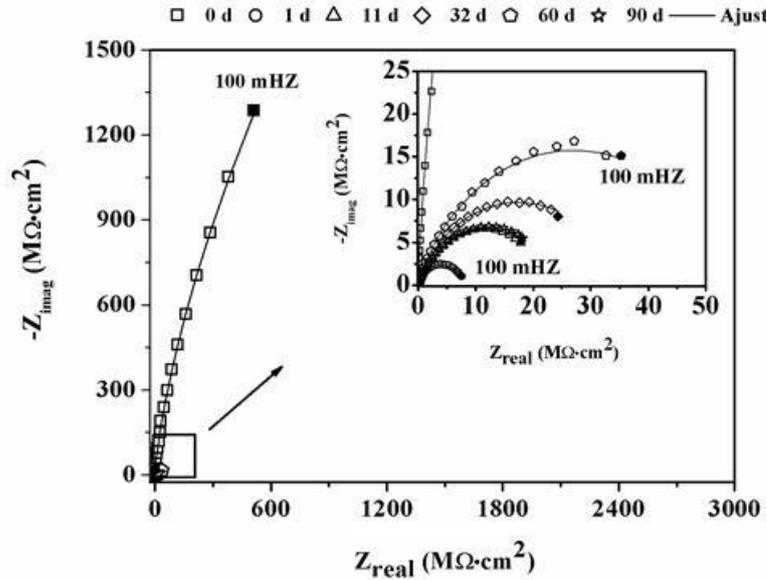
Fonte: Autor.

Figura A 6 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



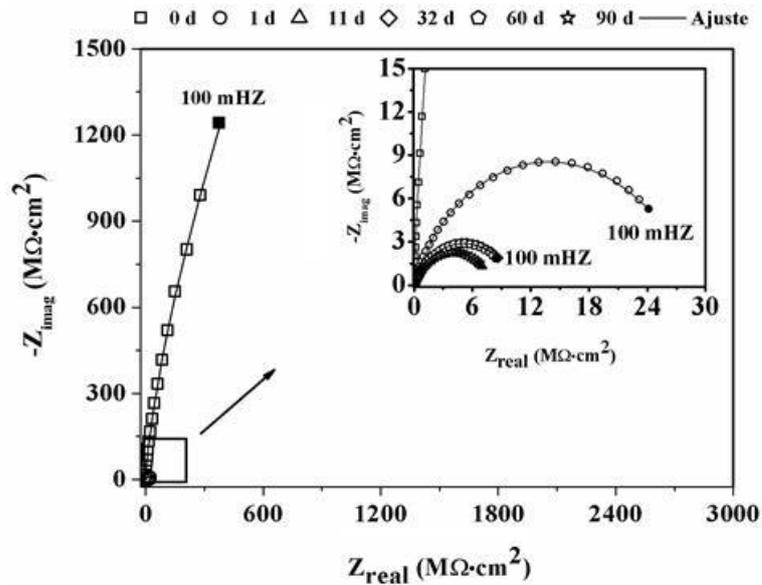
Fonte: Autor.

Figura A 7 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



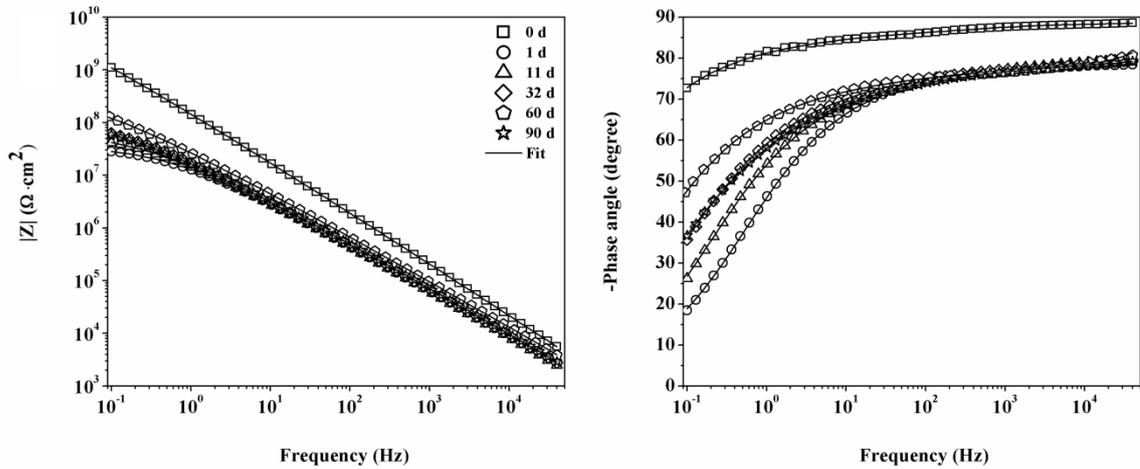
Fonte: Autor.

Figura A 8 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade saturada. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



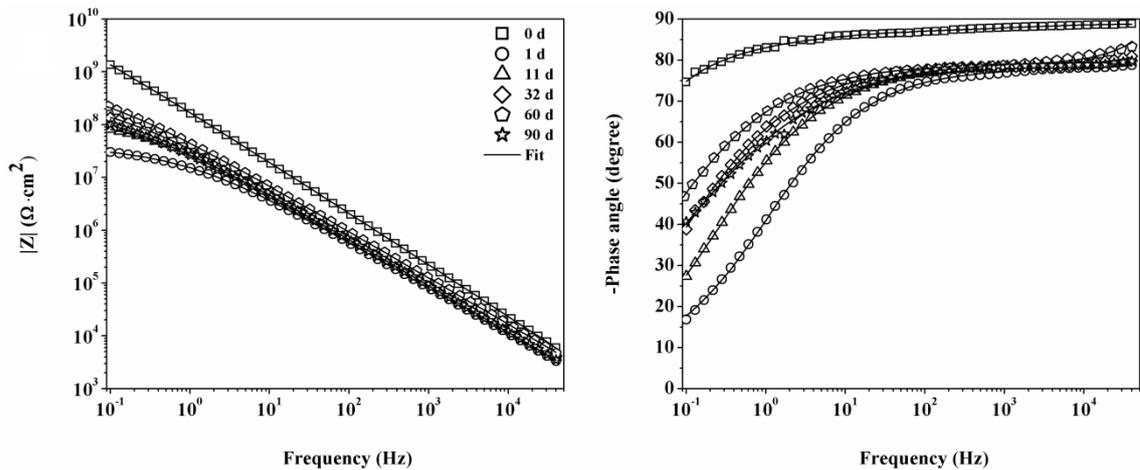
Fonte: Autor.

Figura A 9 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



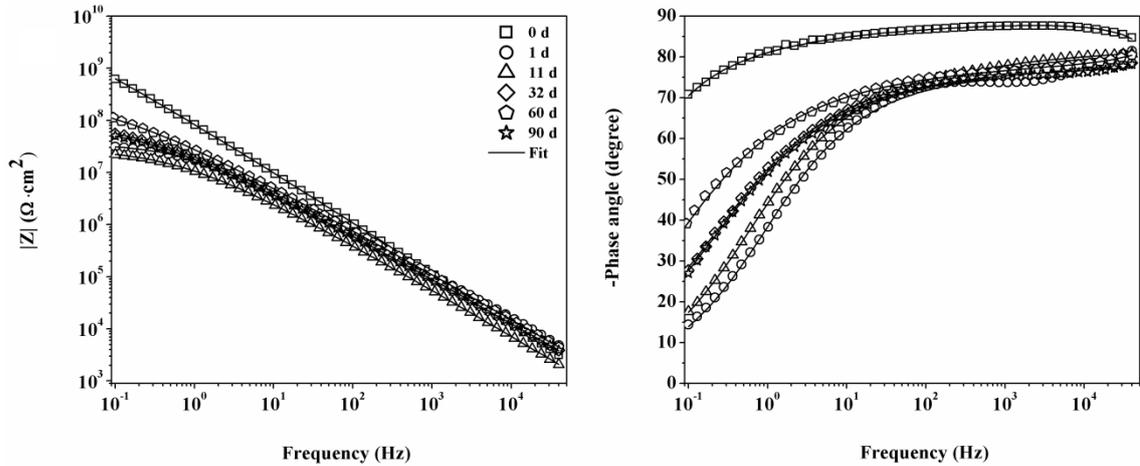
Fonte: Autor.

Figura A 10 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



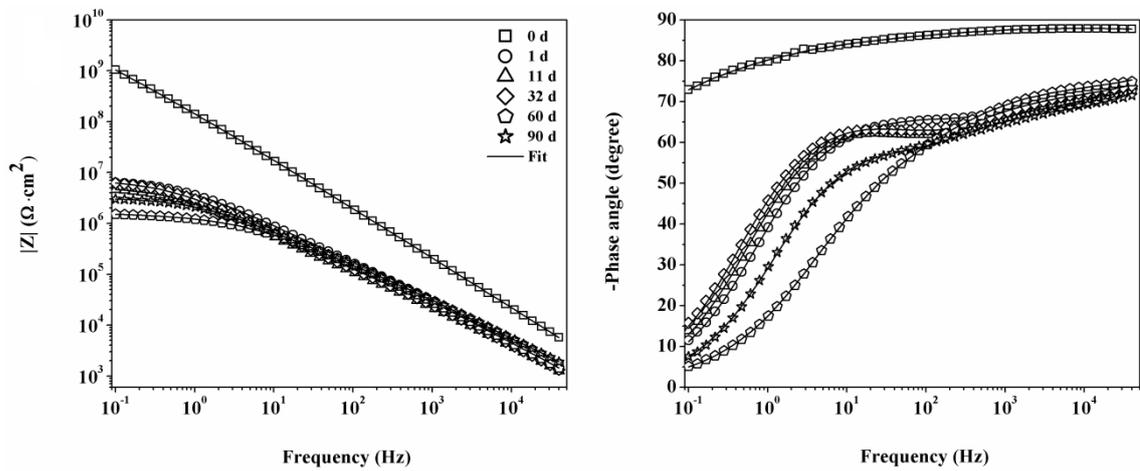
Fonte: Autor.

Figura A 11 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



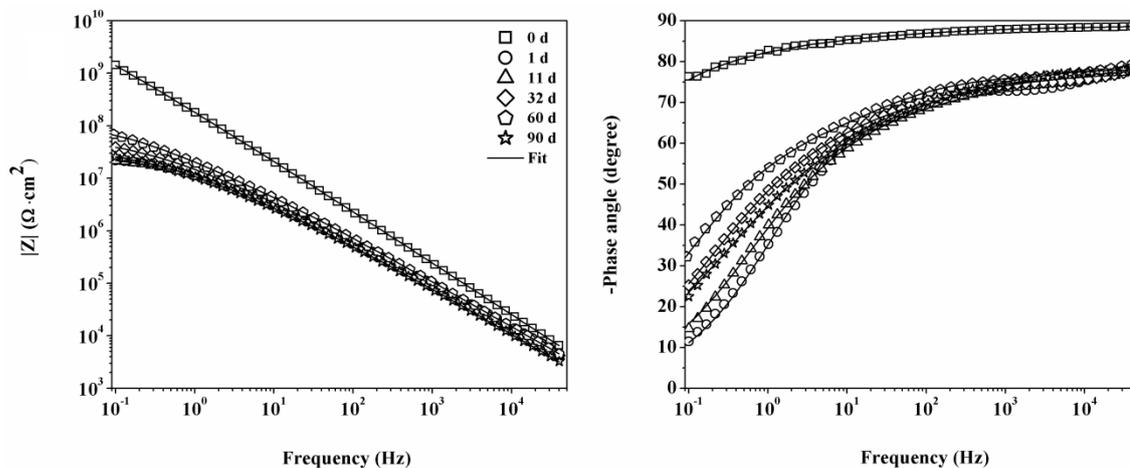
Fonte: Autor.

Figura A 12 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



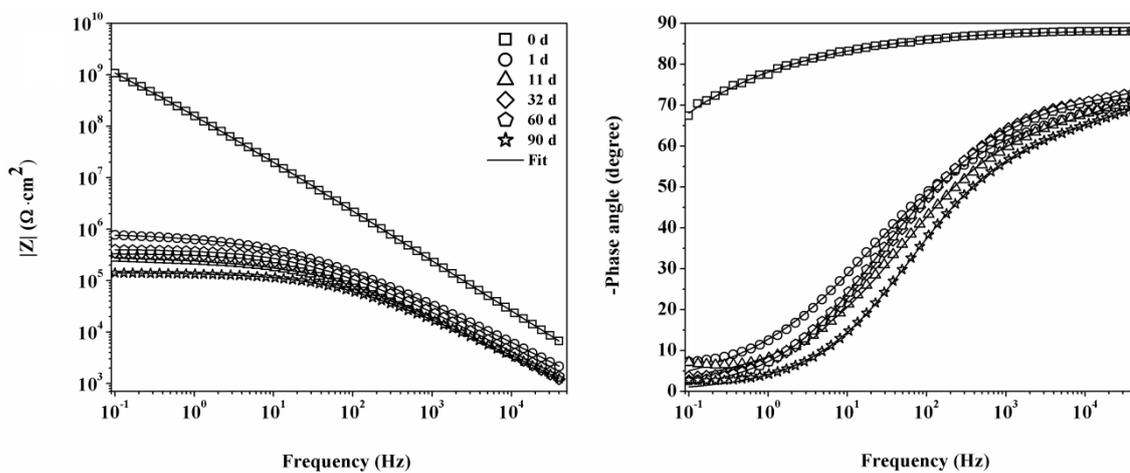
Fonte: Autor.

Figura A 13 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



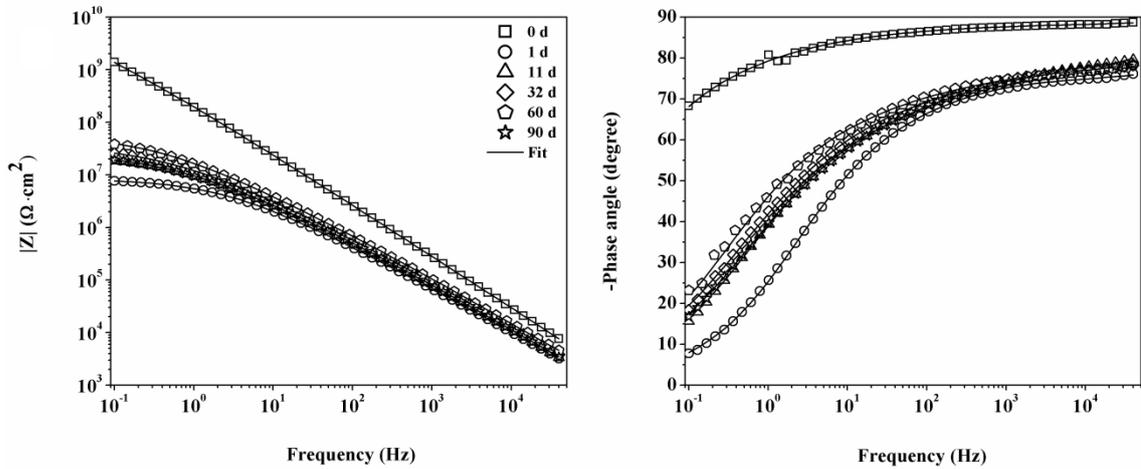
Fonte: Autor.

Figura A 14 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



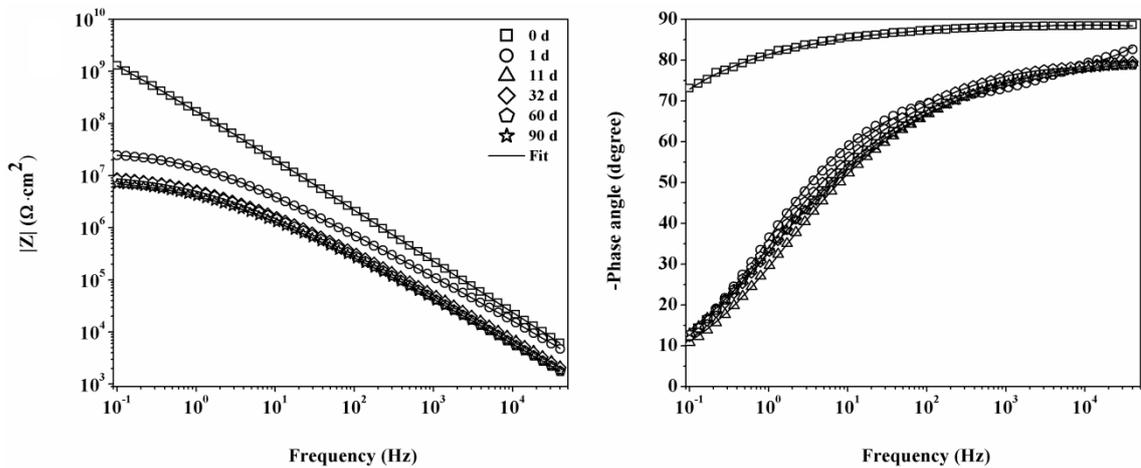
Fonte: Autor.

Figura A 15 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



Fonte: Autor.

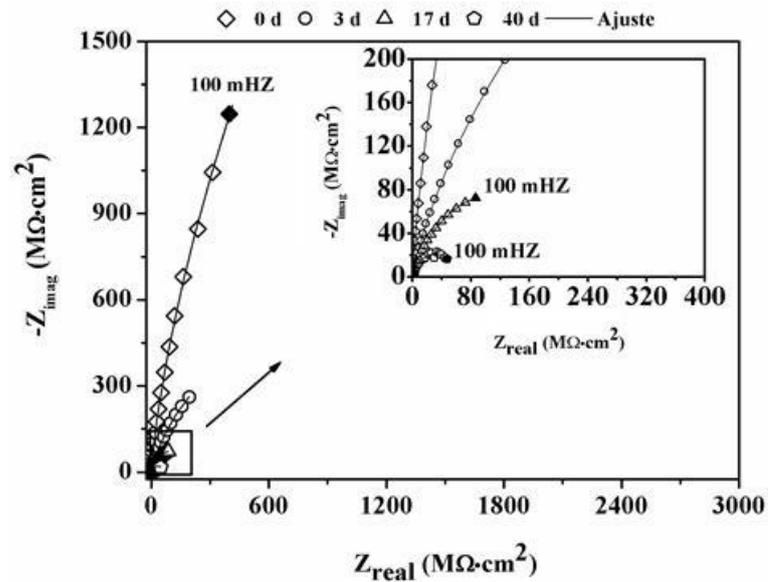
Figura A 16 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de umidade. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



Fonte: Autor.

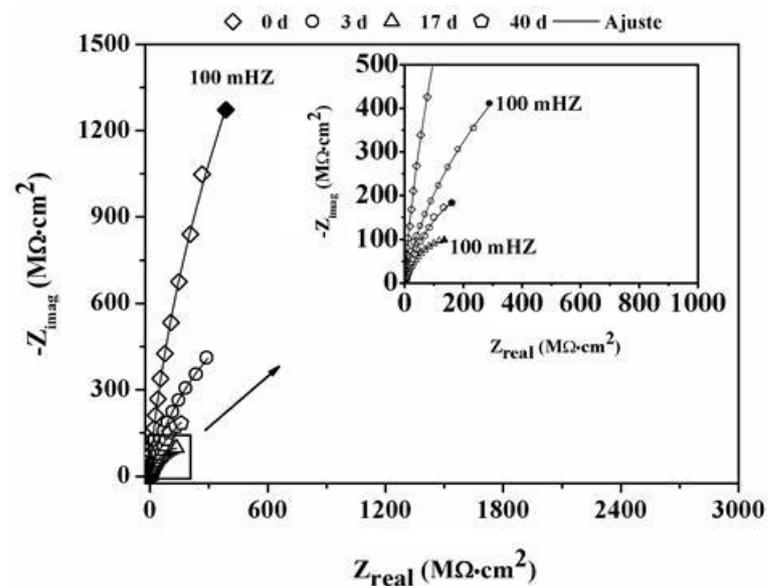
APÊNDICE B – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS
REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA CÂMARA DE SO₂

Figura B 1 – Diagrama de Nyquist para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



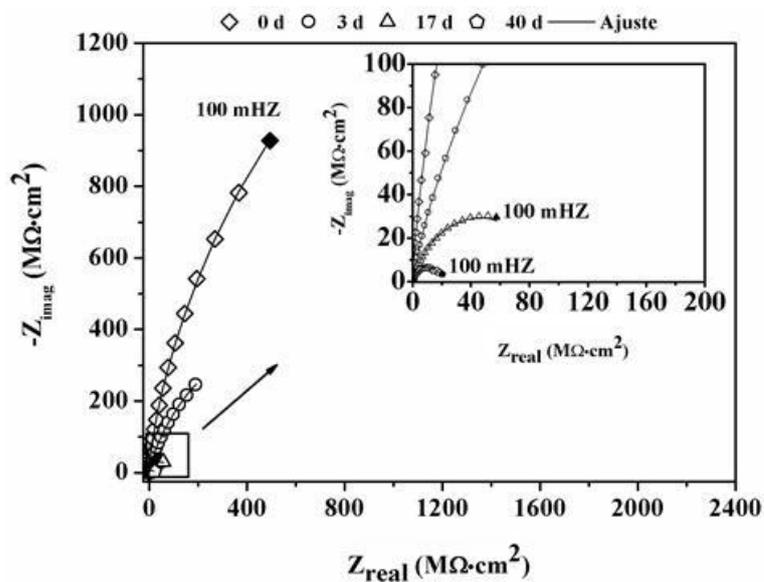
Fonte: Autor.

Figura B 2 – Diagrama de Nyquist para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



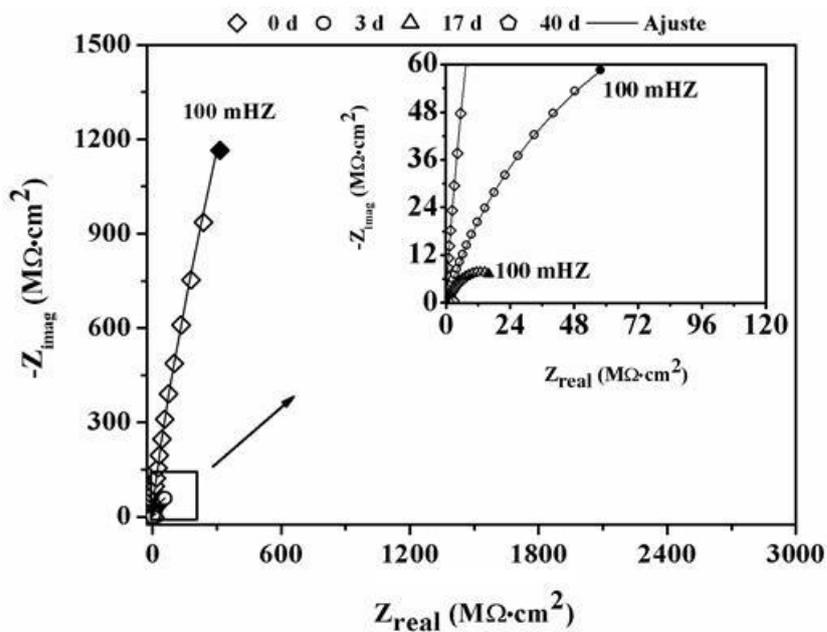
Fonte: Autor.

Figura B 3 – Diagrama de Nyquist para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



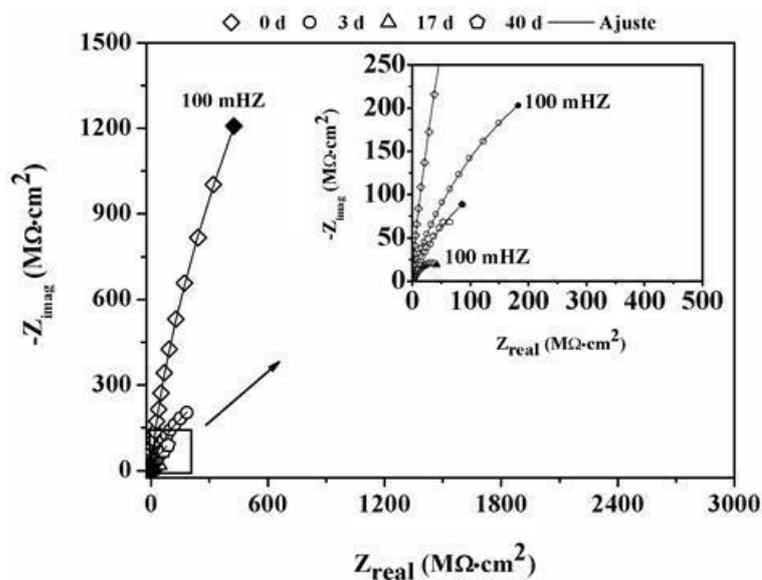
Fonte: Autor.

Figura B 4 – Diagrama de Nyquist para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



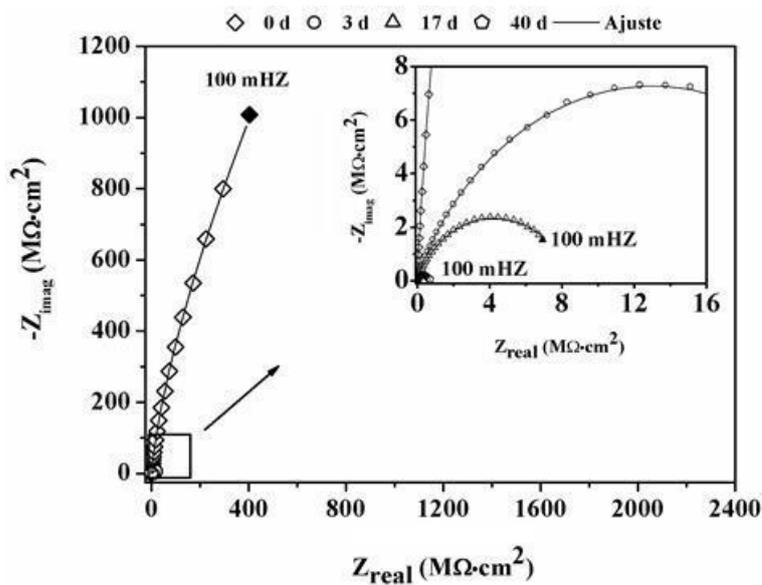
Fonte: Autor.

Figura B 5 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



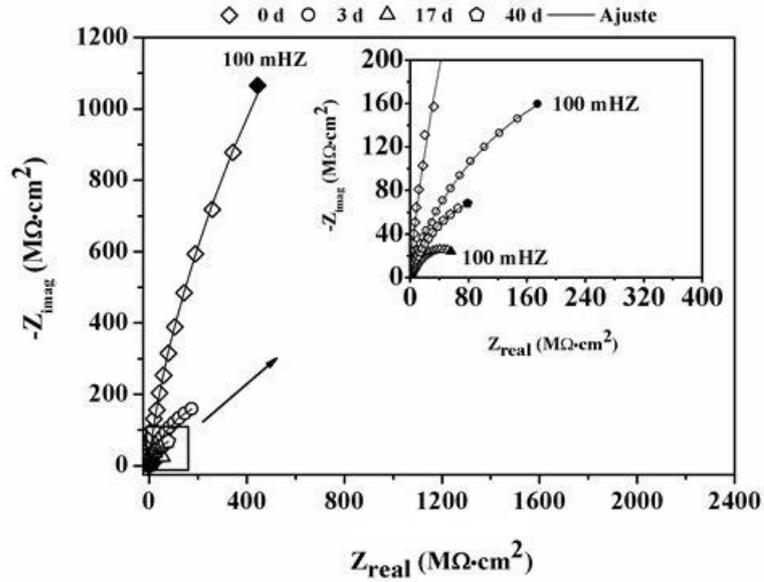
Fonte: Autor.

Figura B 6 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



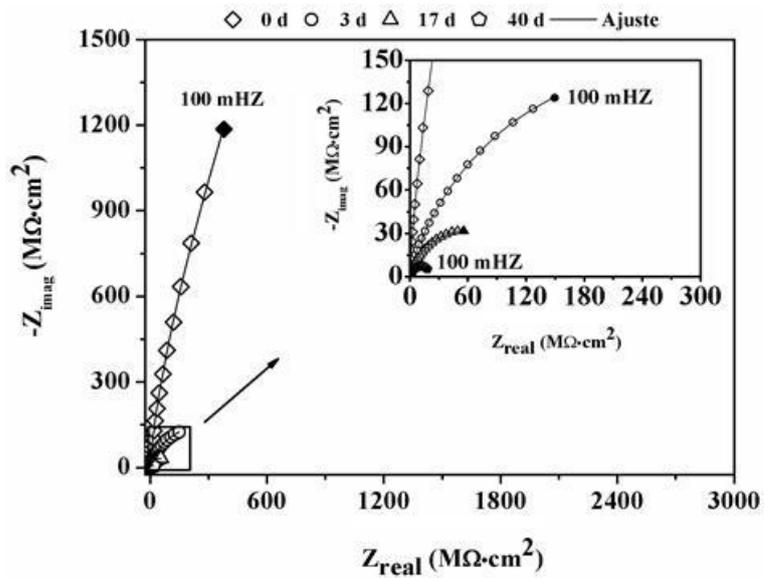
Fonte: Autor.

Figura B 7 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



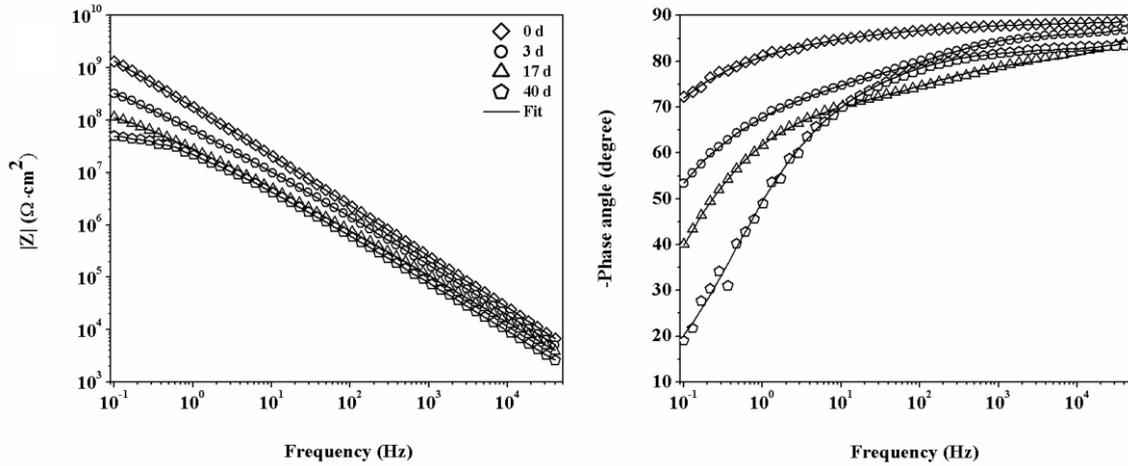
Fonte: Autor.

Figura B 8 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



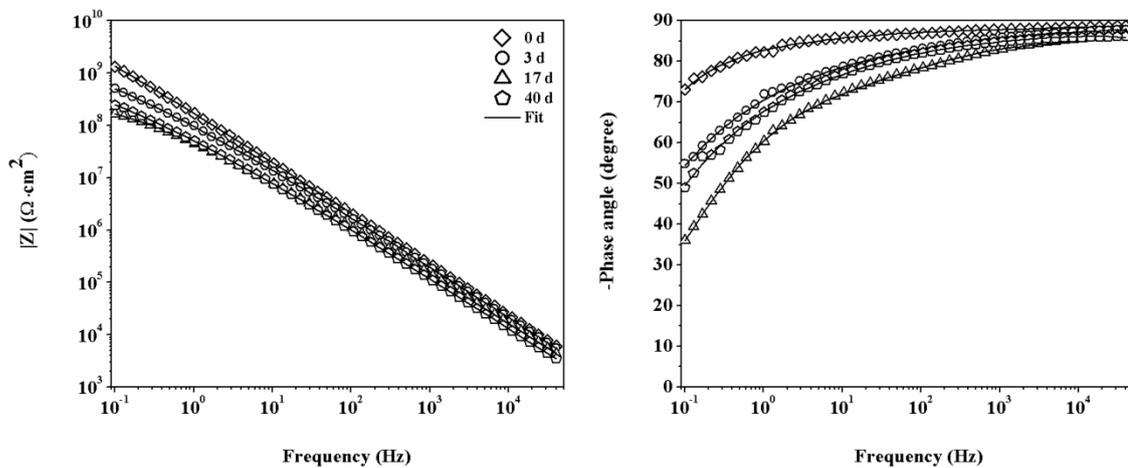
Fonte: Autor.

Figura B 9 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



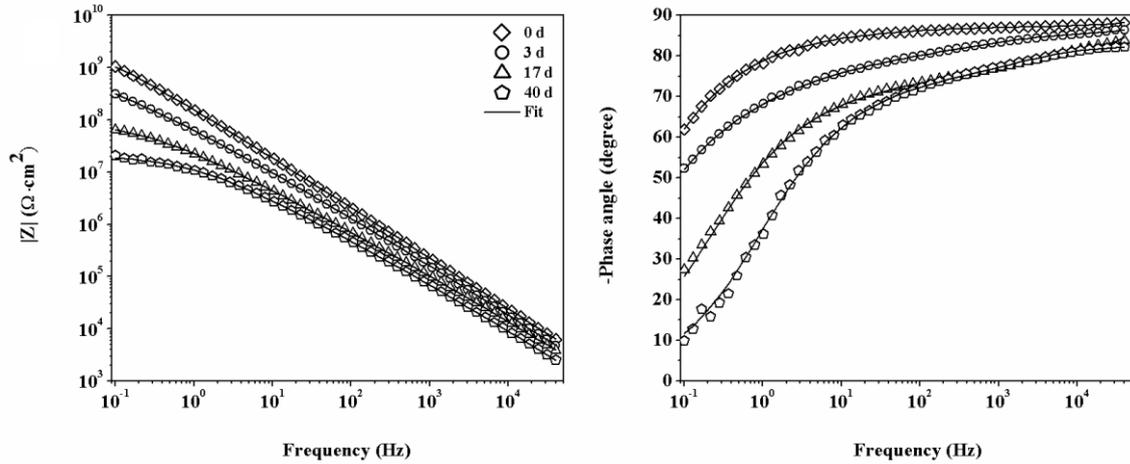
Fonte: Autor.

Figura B 10 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



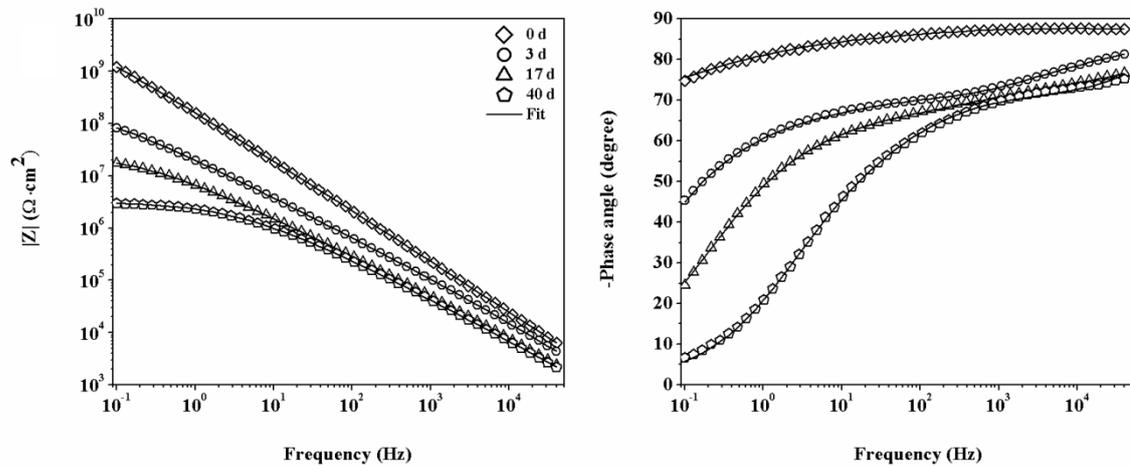
Fonte: Autor.

Figura B 11 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



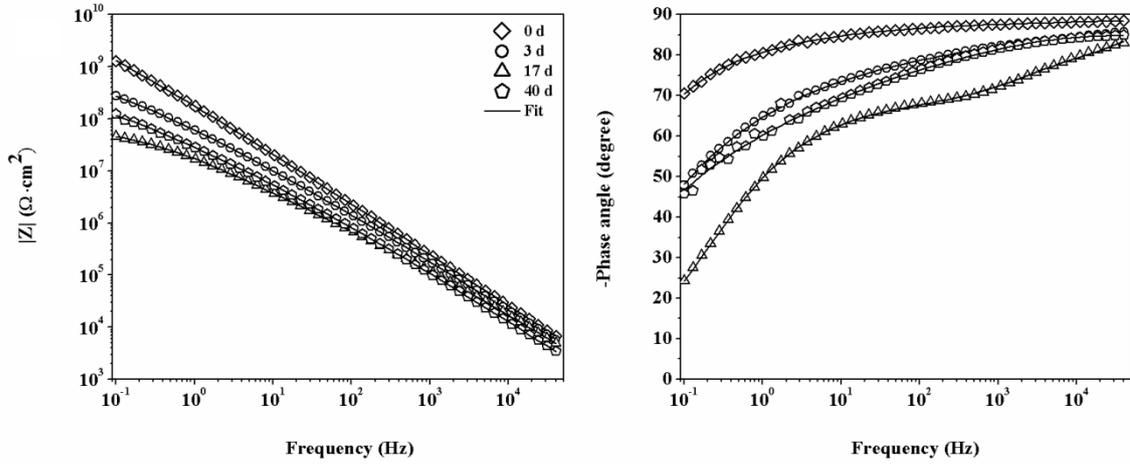
Fonte: Autor.

Figura B 12 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



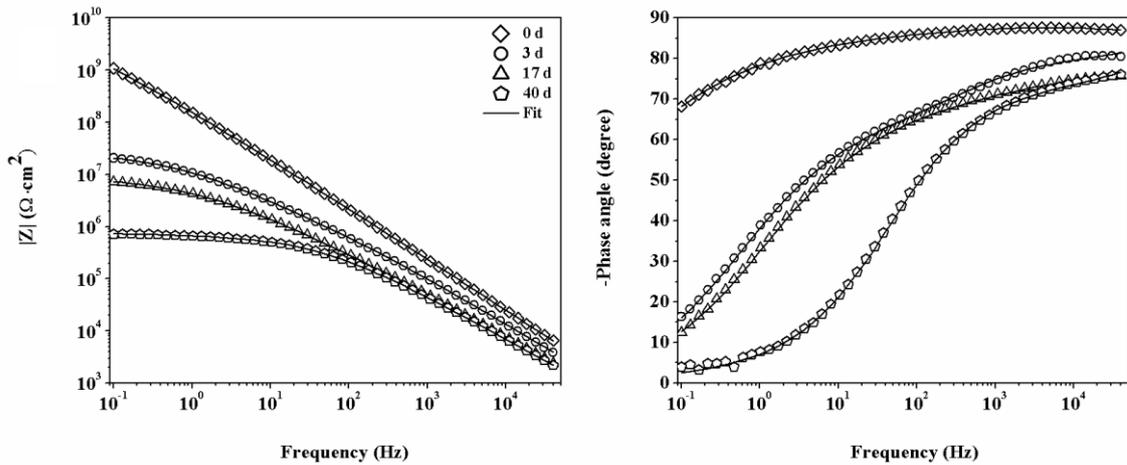
Fonte: Autor.

Figura B 13 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



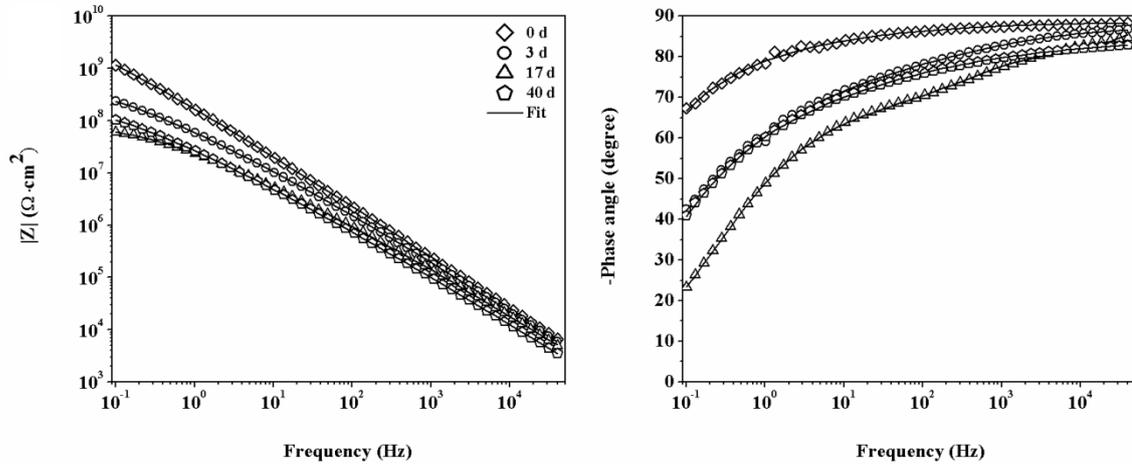
Fonte: Autor.

Figura B 14 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



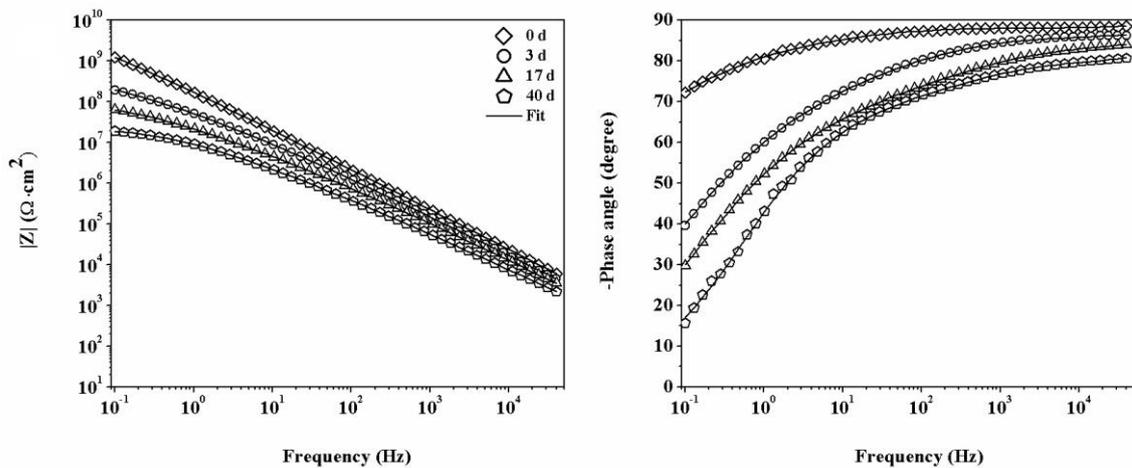
Fonte: Autor.

Figura B 15 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



Fonte: Autor.

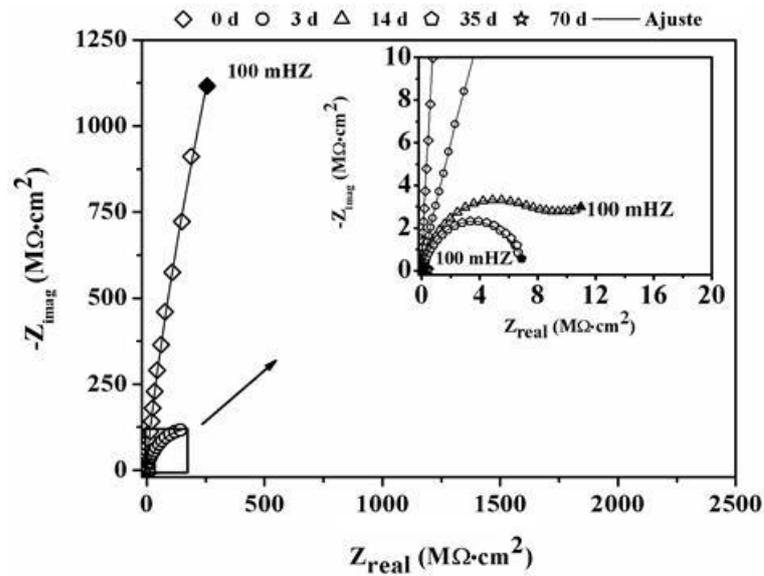
Figura B 16 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de SO₂. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



Fonte: Autor.

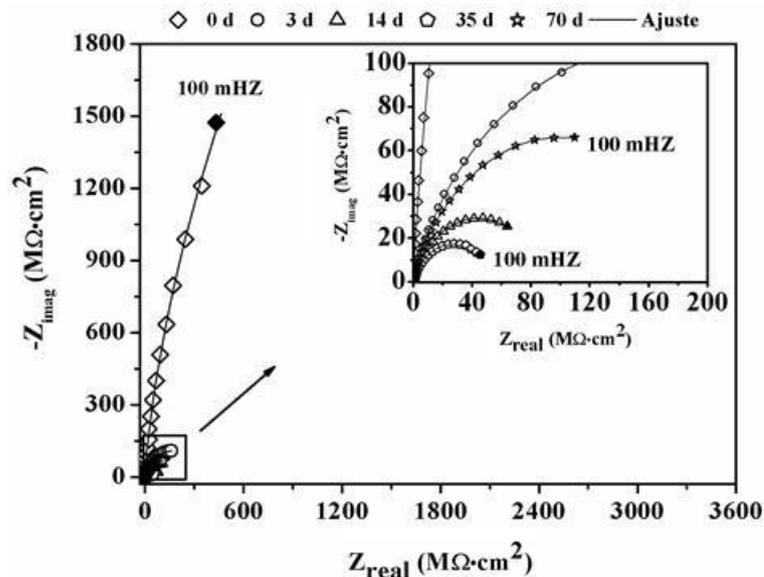
APÊNDICE C – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS
REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA CÂMARA DE NÉVOA SALINA

Figura C 1 – Diagrama de Nyquist para o revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



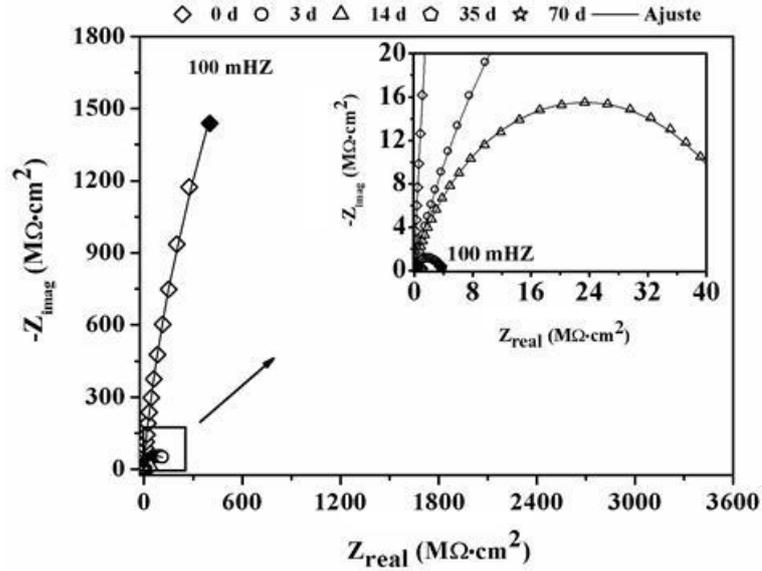
Fonte: Autor.

Figura C 2 – Diagrama de Nyquist para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



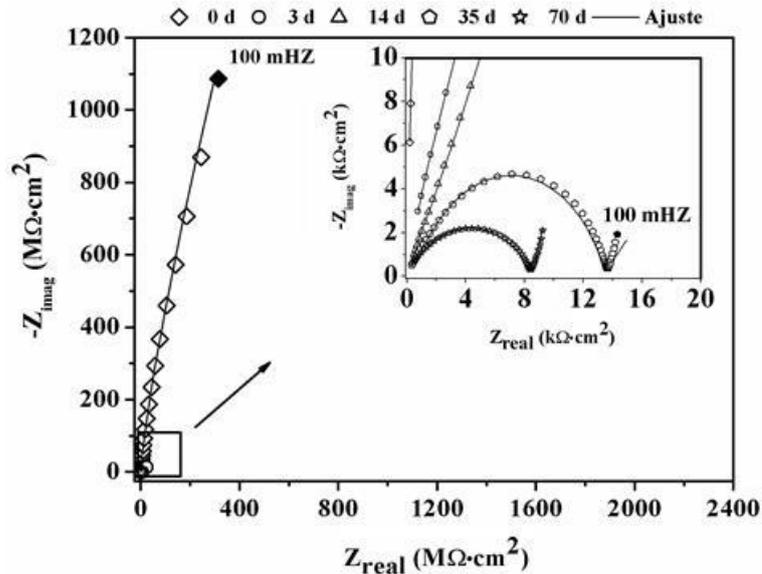
Fonte: Autor.

Figura C 3 – Diagrama de Nyquist para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



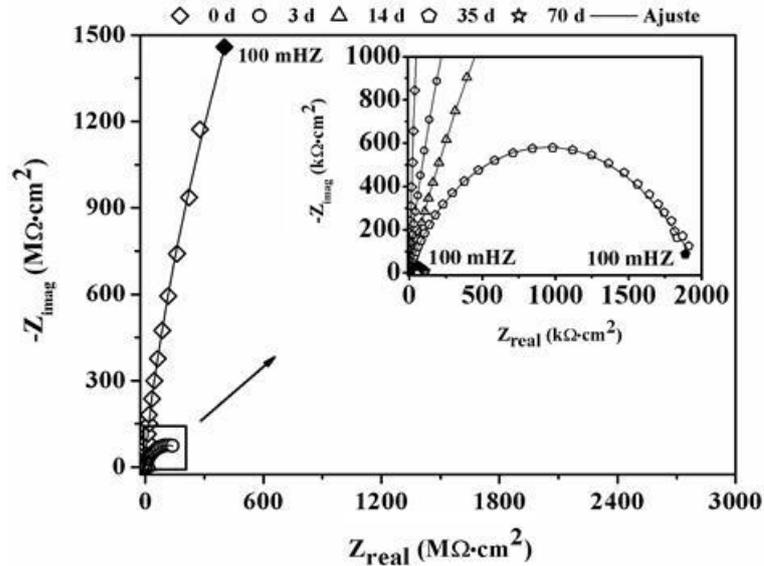
Fonte: Autor.

Figura C 4 – Diagrama de Nyquist para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



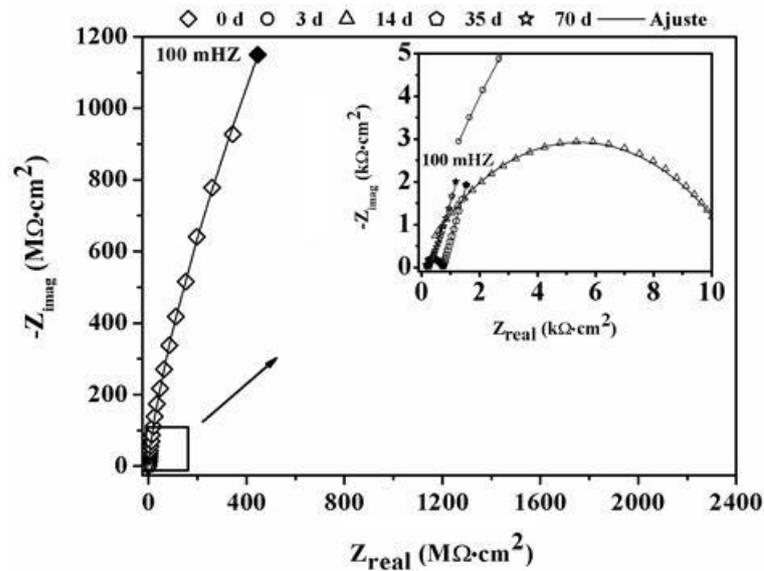
Fonte: Autor.

Figura C 5 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



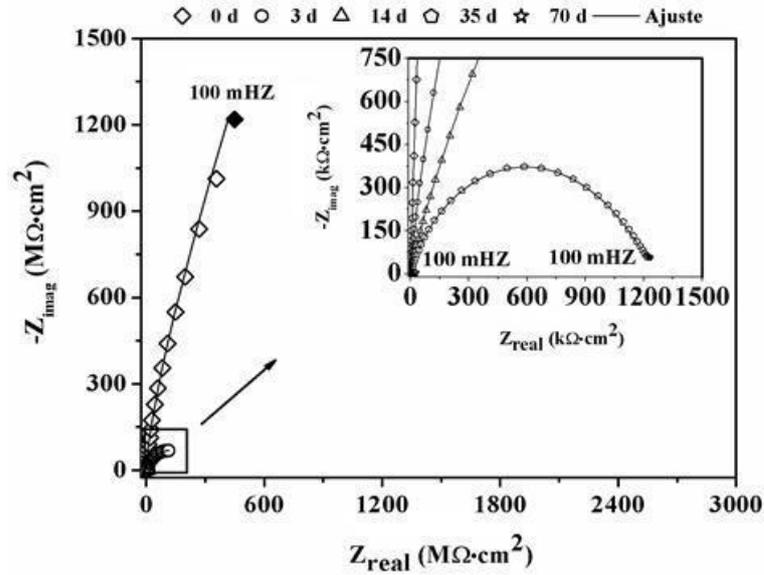
Fonte: Autor.

Figura C 6 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



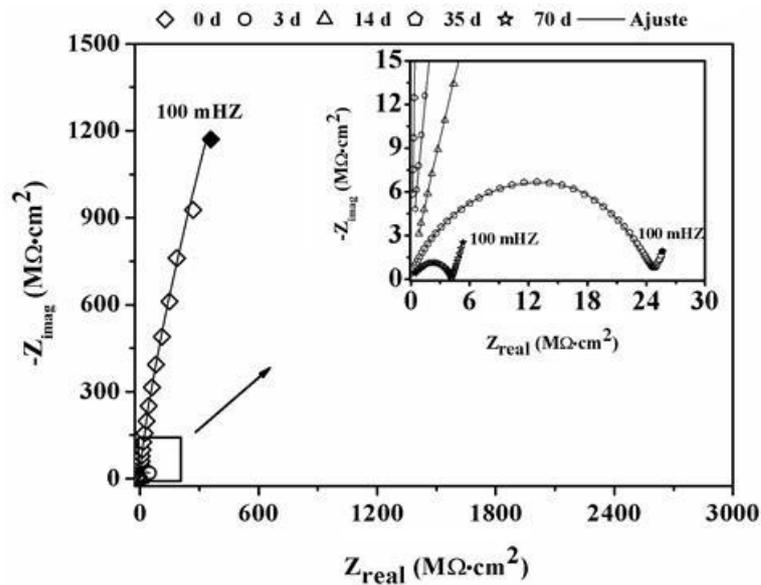
Fonte: Autor.

Figura C 7 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



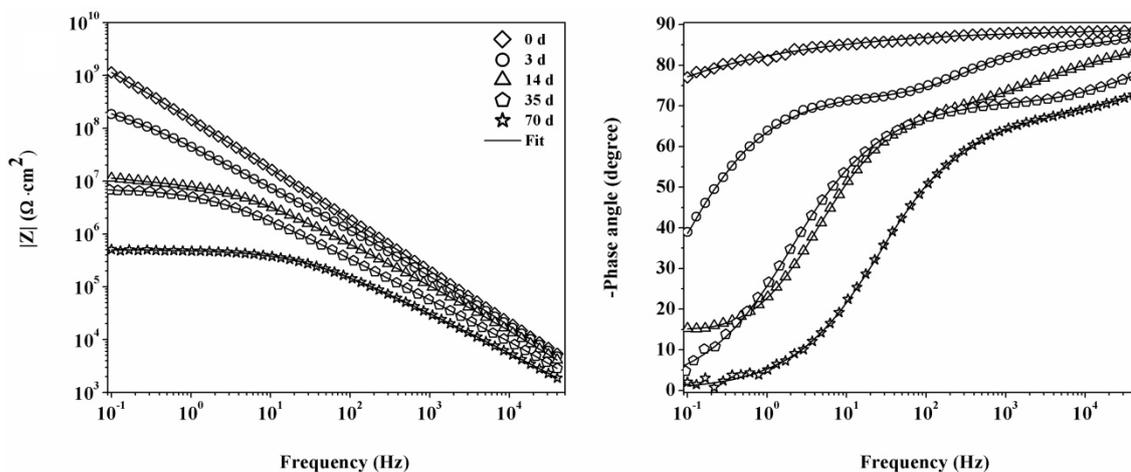
Fonte: Autor.

Figura C 8 – Diagrama de Nyquist para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



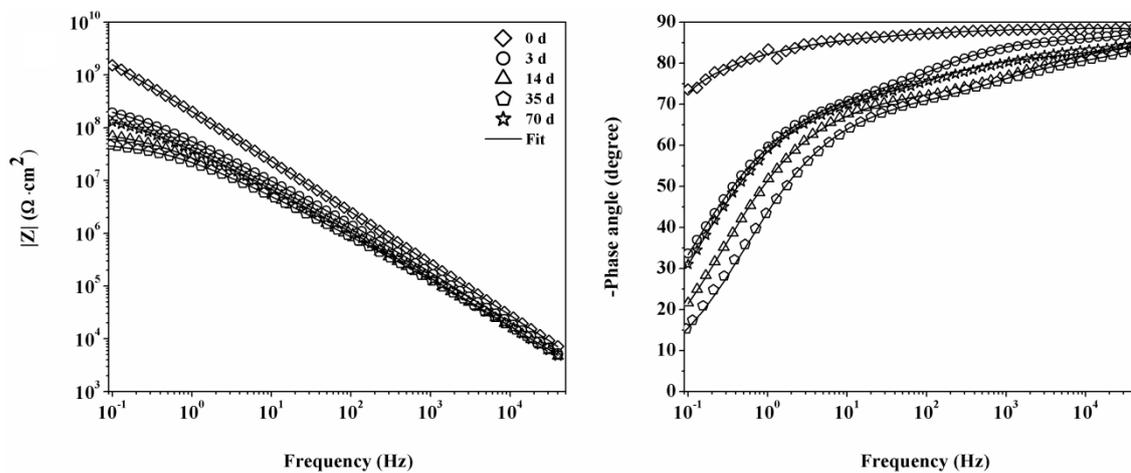
Fonte: Autor.

Figura C 9 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para revestimento EPX em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



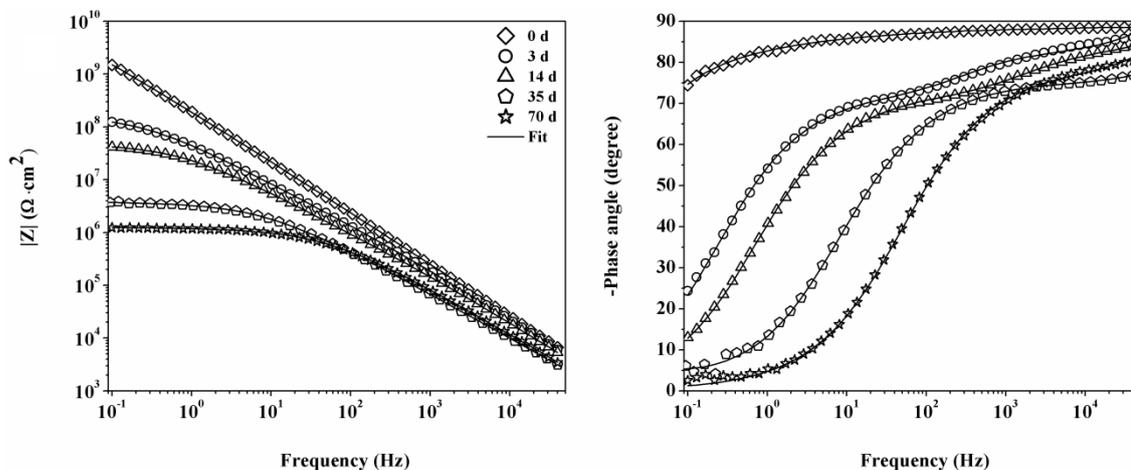
Fonte: Autor.

Figura C 10 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento ZnP10 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



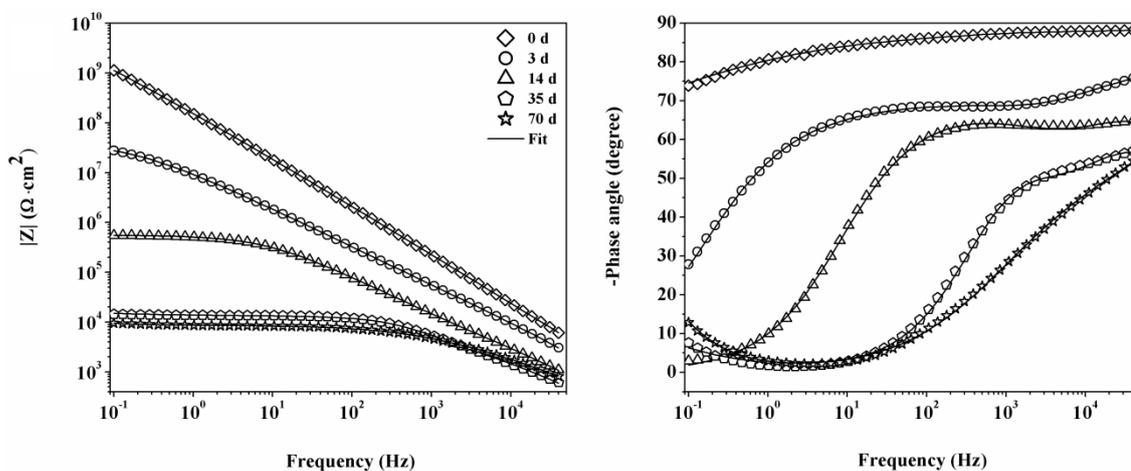
Fonte: Autor.

Figura C 11 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



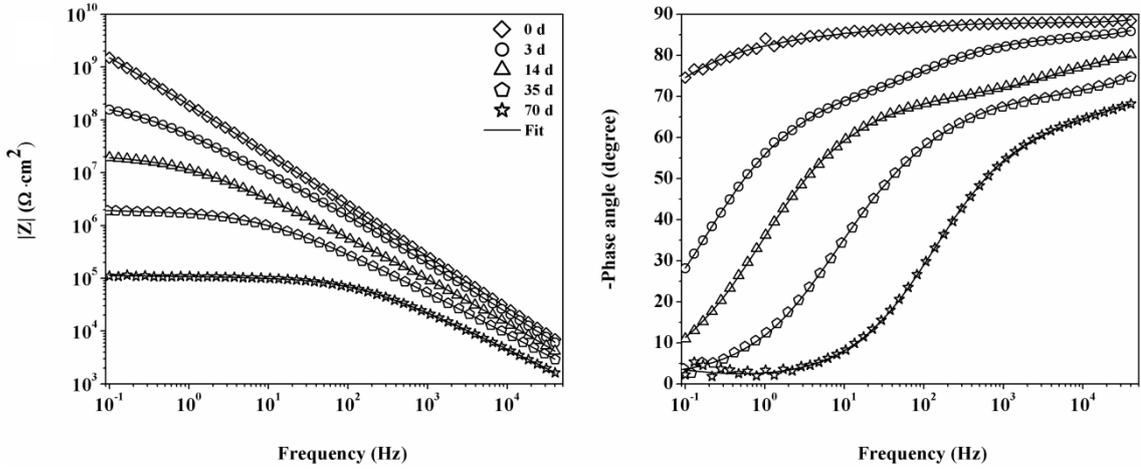
Fonte: Autor.

Figura C 12 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento CL4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



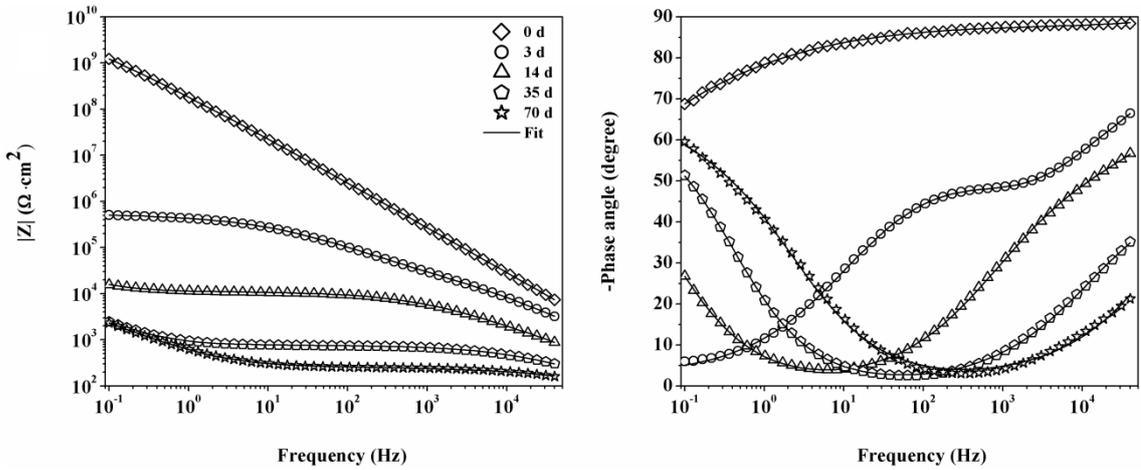
Fonte: Autor.

Figura C 13 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



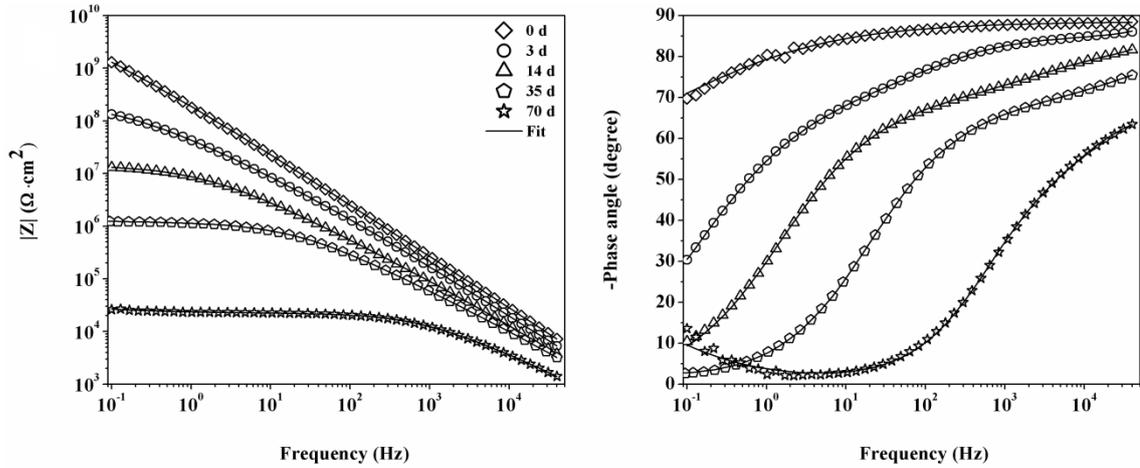
Fonte: Autor.

Figura C 14 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BT4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



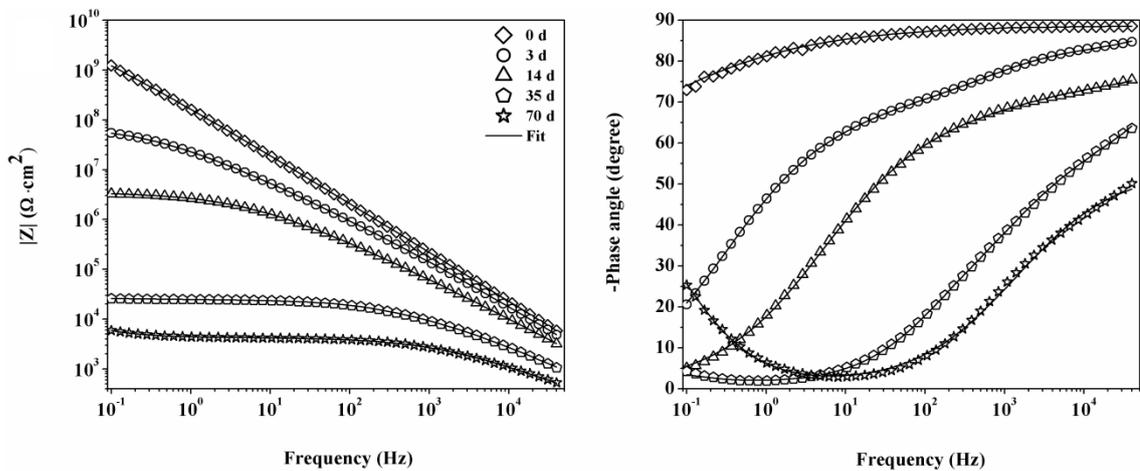
Fonte: Autor.

Figura C 15 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG2 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



Fonte: Autor.

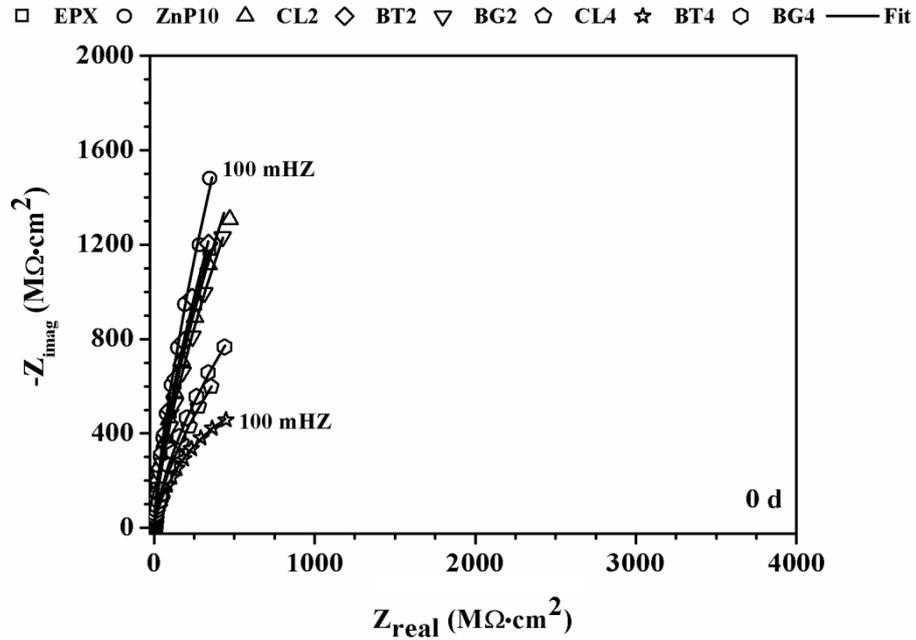
Figura C 16 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo fase) para o revestimento BG4 em relação ao tempo de exposição na câmara de névoa salina. Linhas contínuas e símbolos representam os dados ajustados e experimentais, respectivamente.



Fonte: Autor.

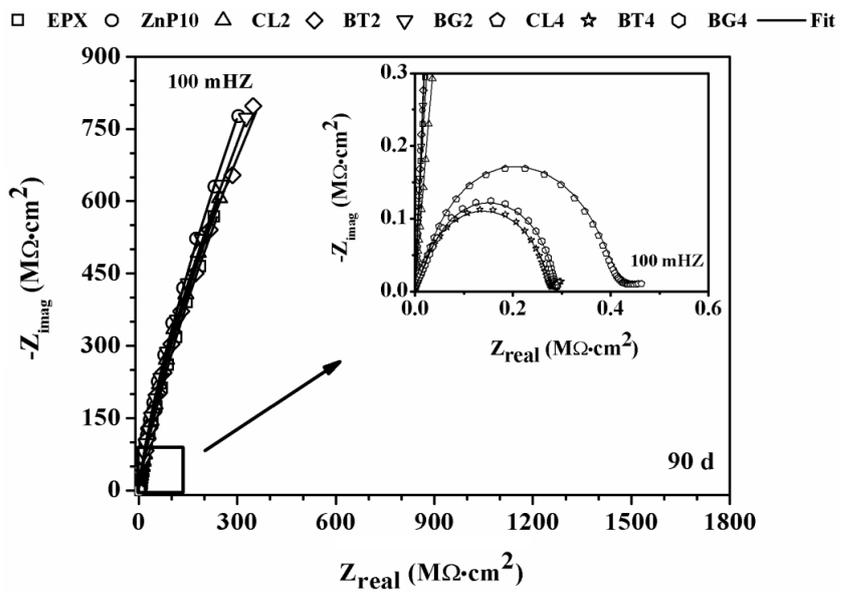
APÊNDICE D – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA ECA 1

Figura D 1 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 1.



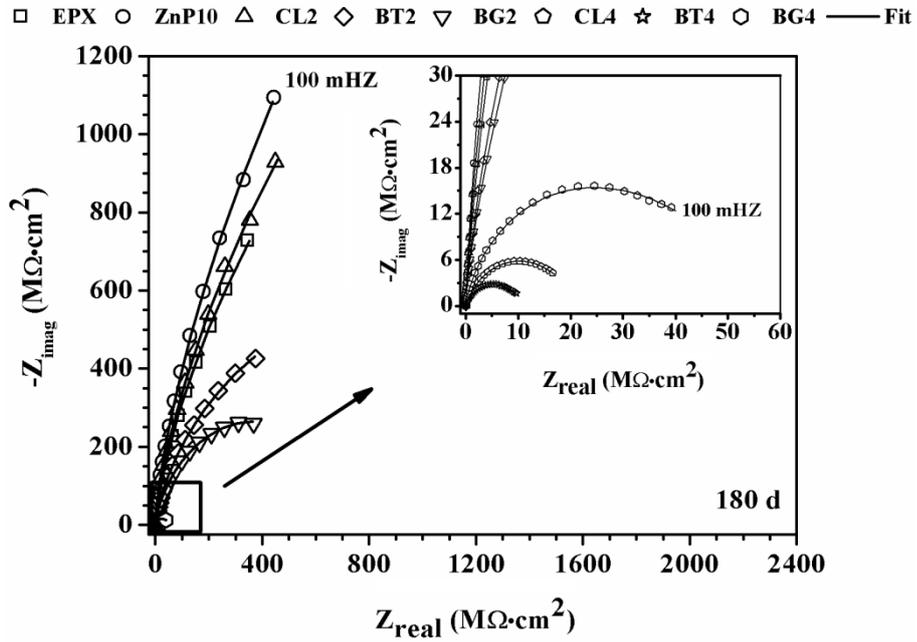
Fonte: Autor.

Figura D 2 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 1.



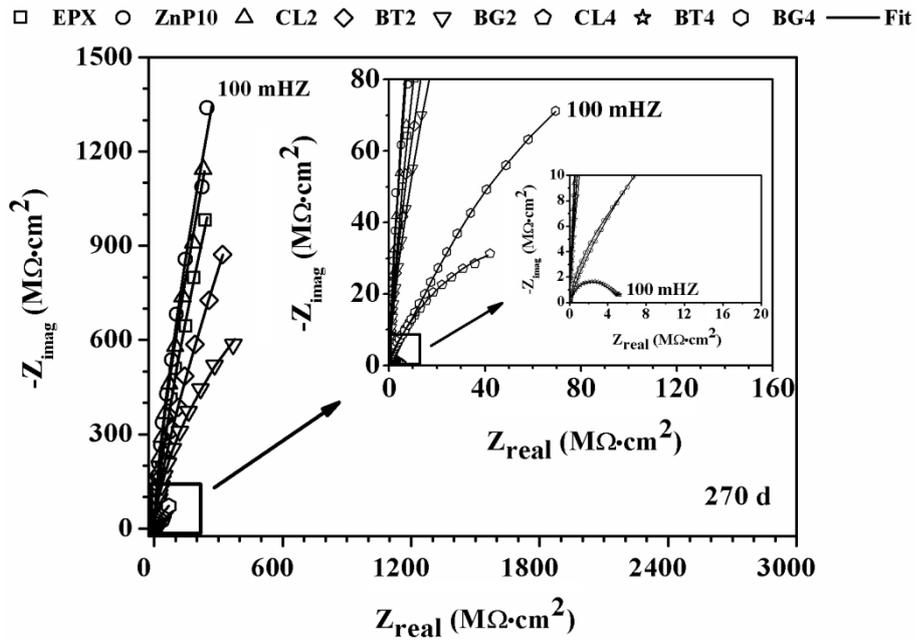
Fonte: Autor.

Figura D 3 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 1.



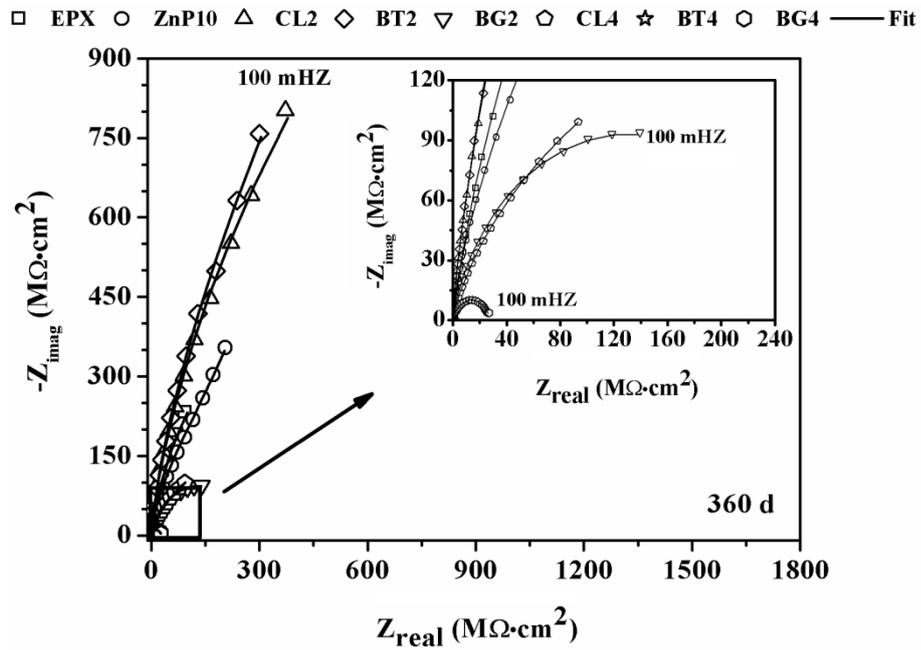
Fonte: Autor.

Figura D 4 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 1.



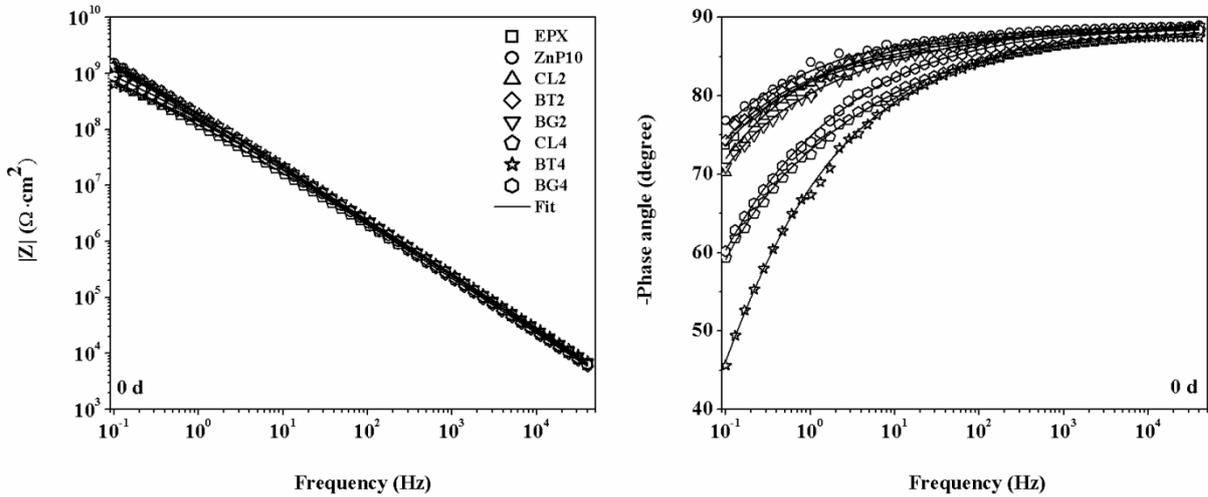
Fonte: Autor.

Figura D 5 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 3600 dias de exposição na ECA 1.



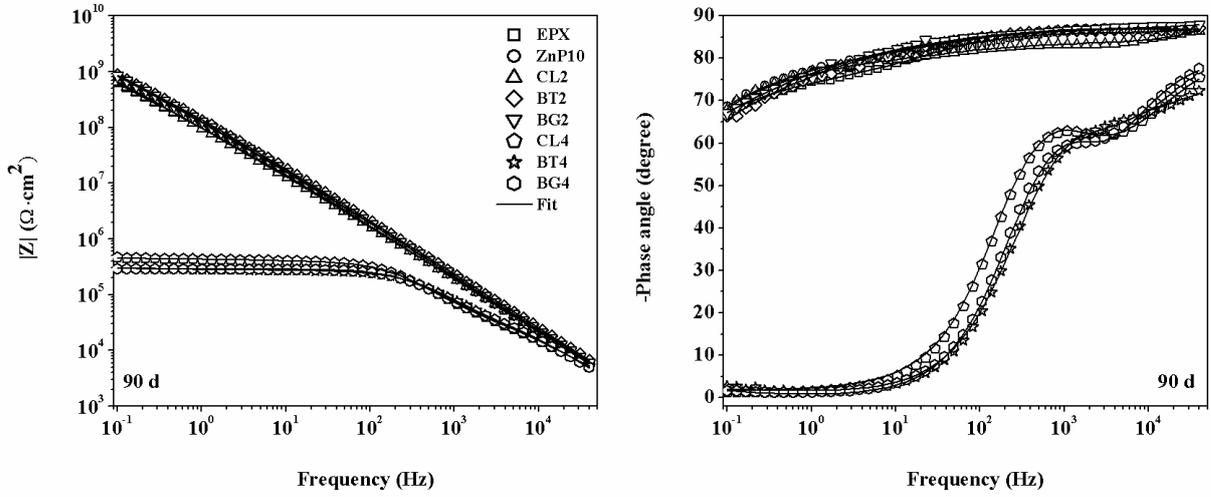
Fonte: Autor.

Figura D 6 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 1.



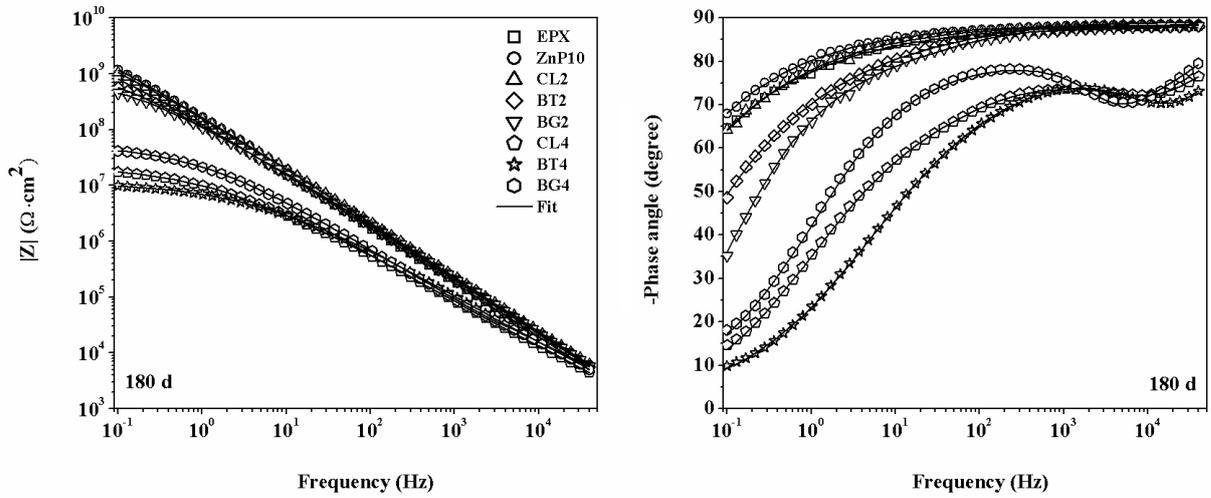
Fonte: Autor.

Figura D 7 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 1.



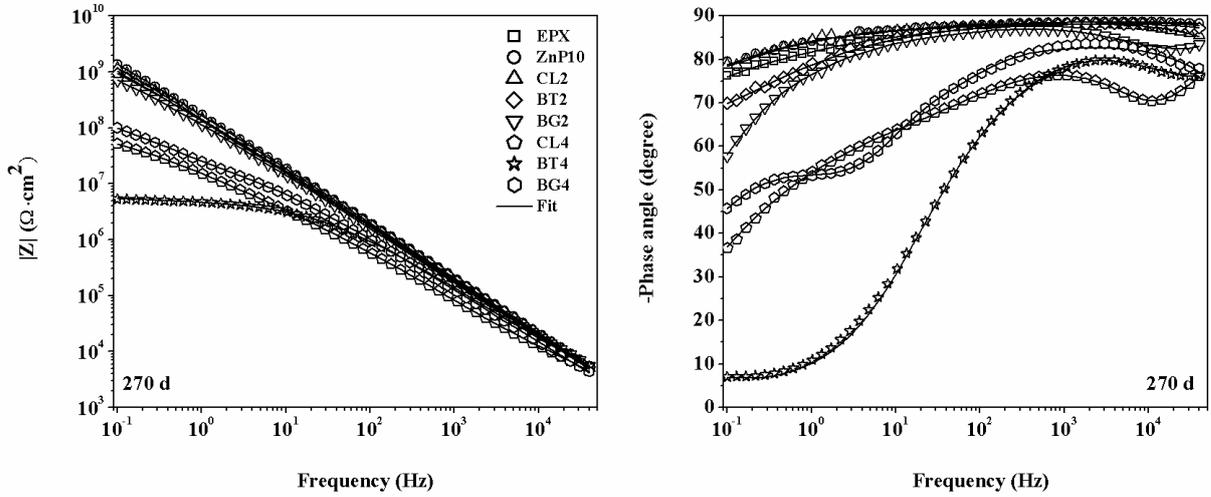
Fonte: Autor.

Figura D 8 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 1.



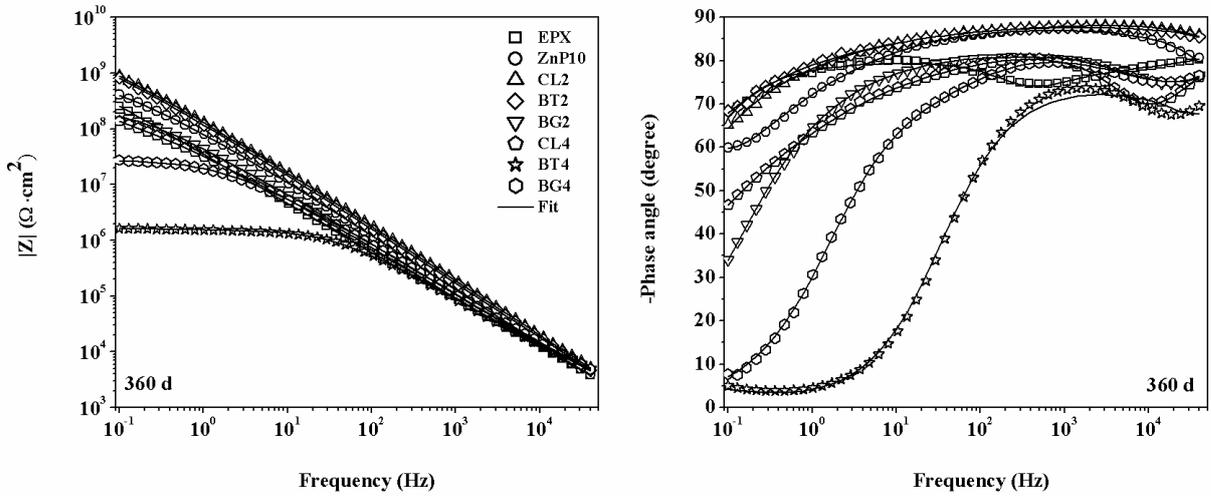
Fonte: Autor.

Figura D 9 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 1.



Fonte: Autor.

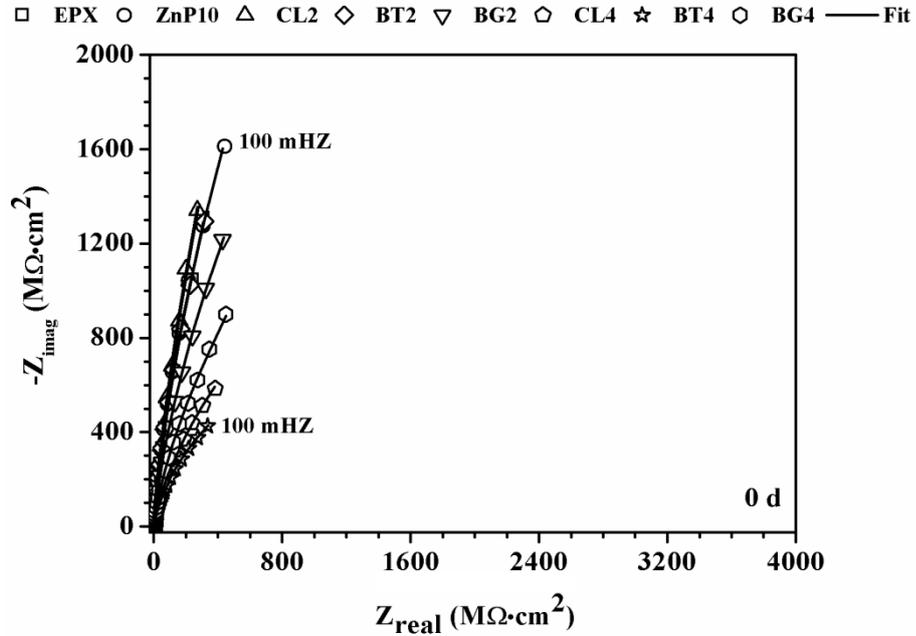
Figura D 10 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 1.



Fonte: Autor.

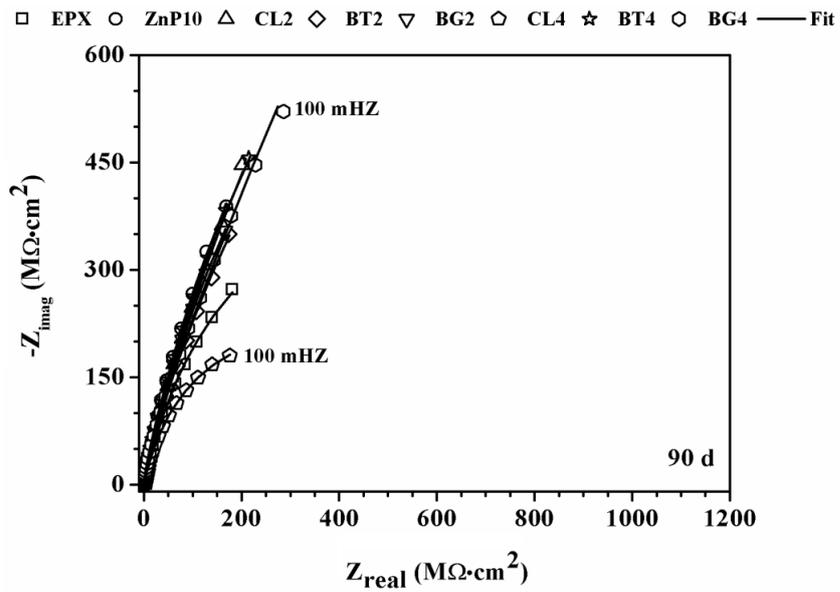
APÊNDICE E – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA ECA 3

Figura E 1 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 3.



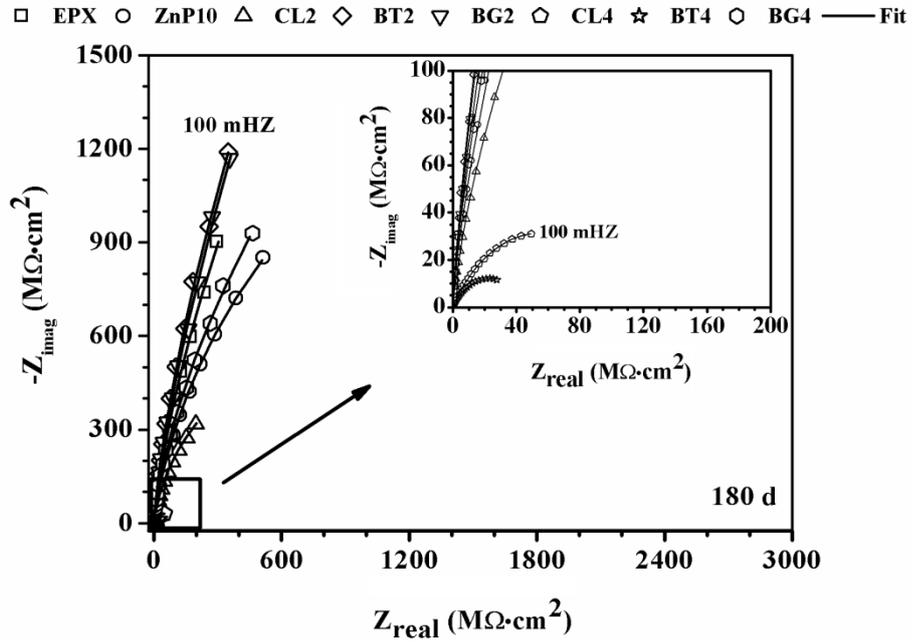
Fonte: Autor.

Figura E 2 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 3.



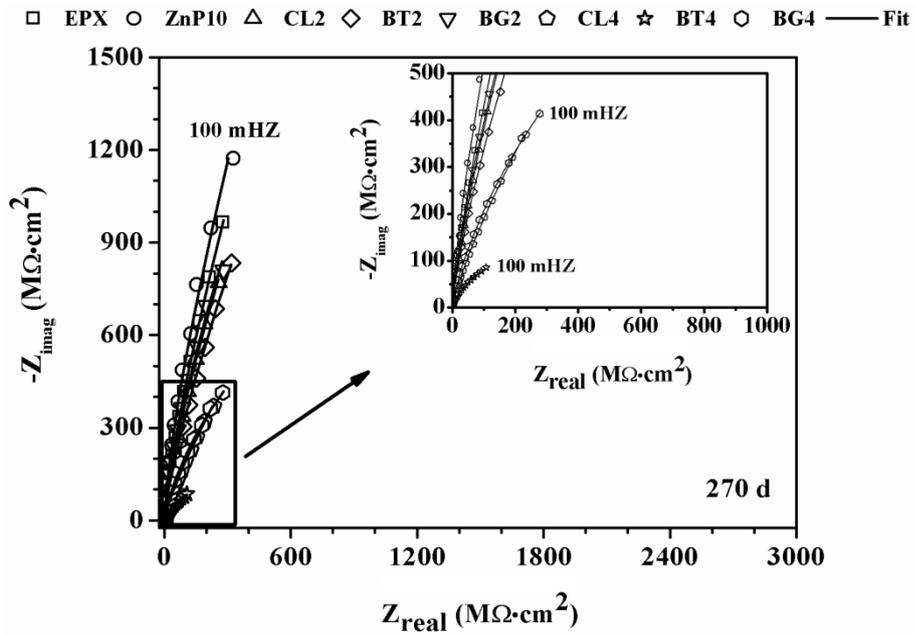
Fonte: Autor.

Figura E 3 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 3.



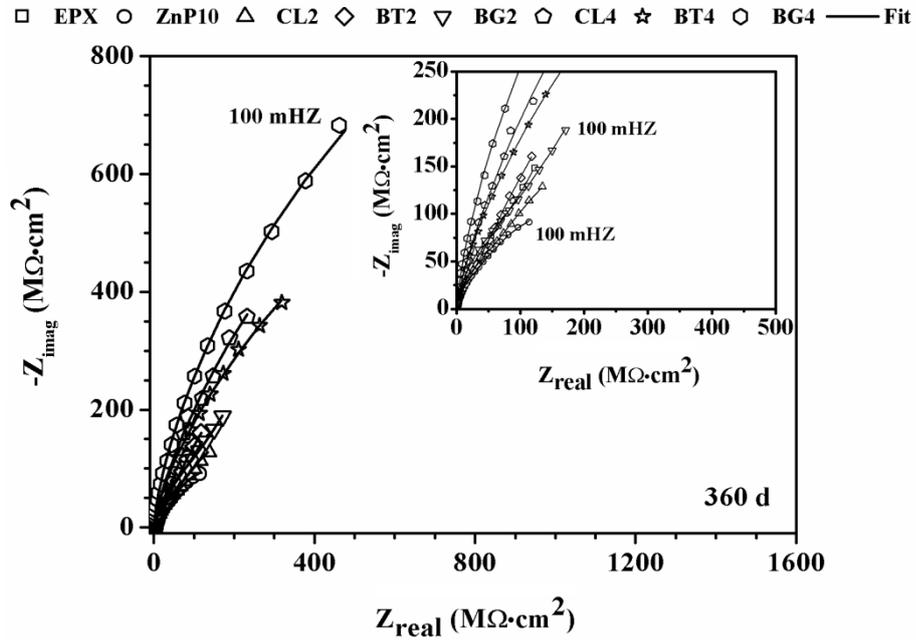
Fonte: Autor.

Figura E 4 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 3.



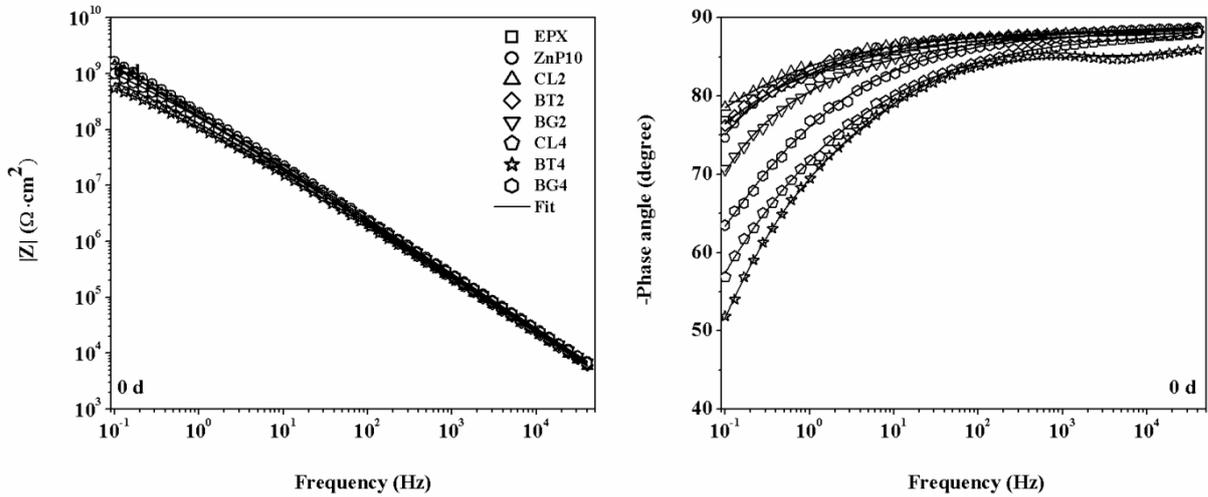
Fonte: Autor.

Figura E 5 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 3.



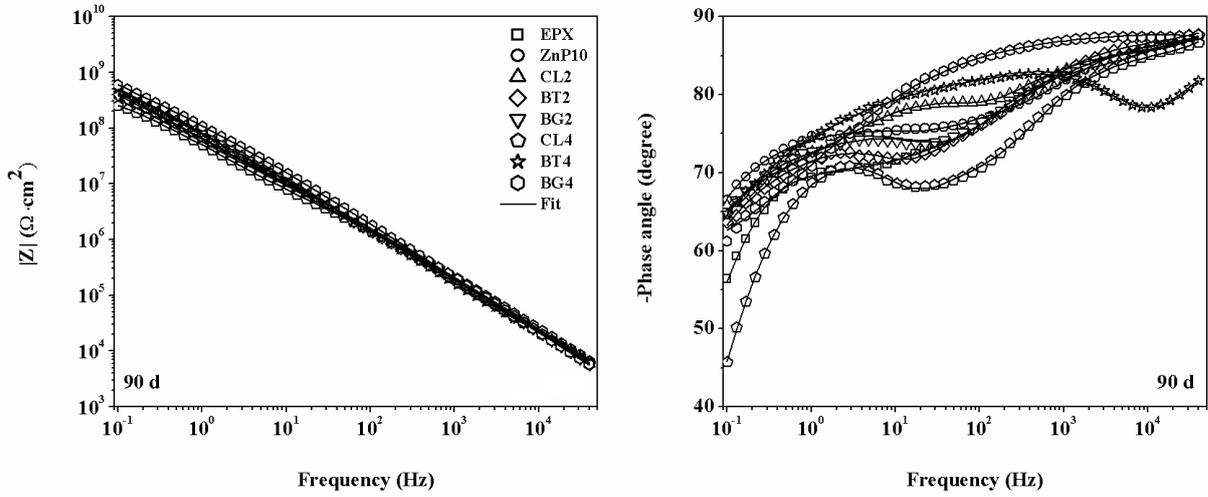
Fonte: Autor.

Figura E 6 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 3.



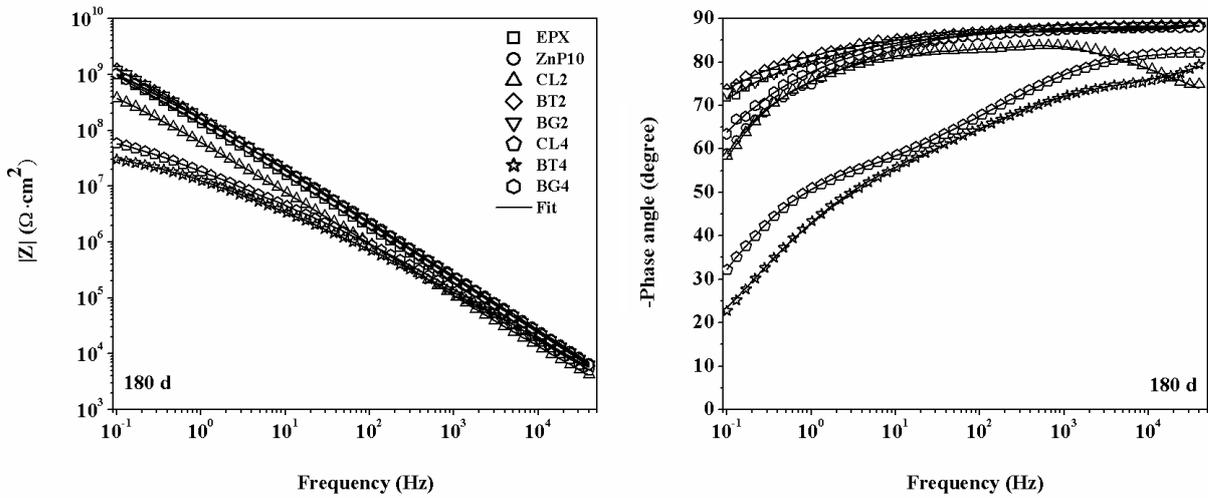
Fonte: Autor.

Figura E 7 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 3.



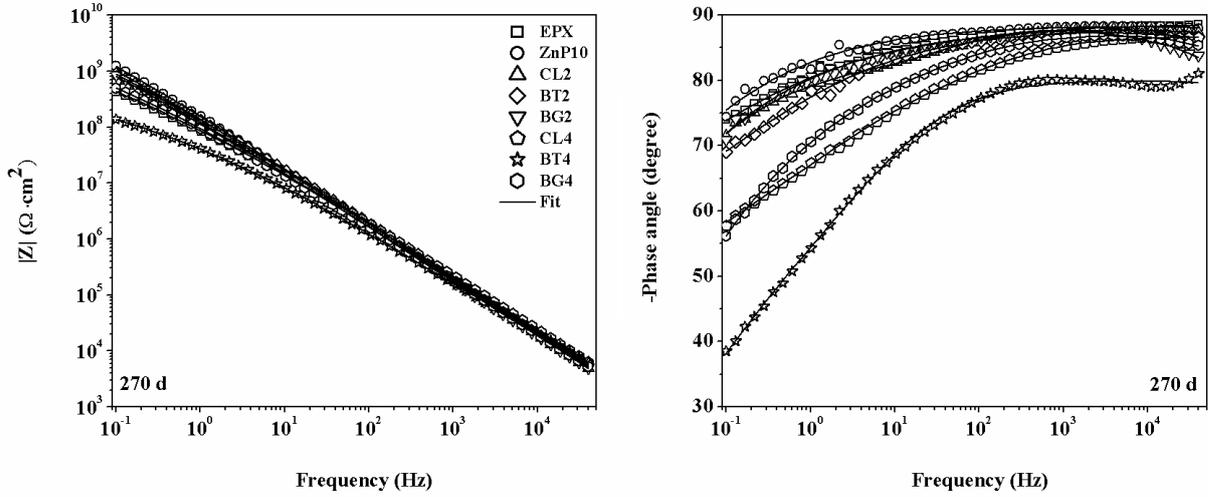
Fonte: Autor.

Figura E 8 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 3.



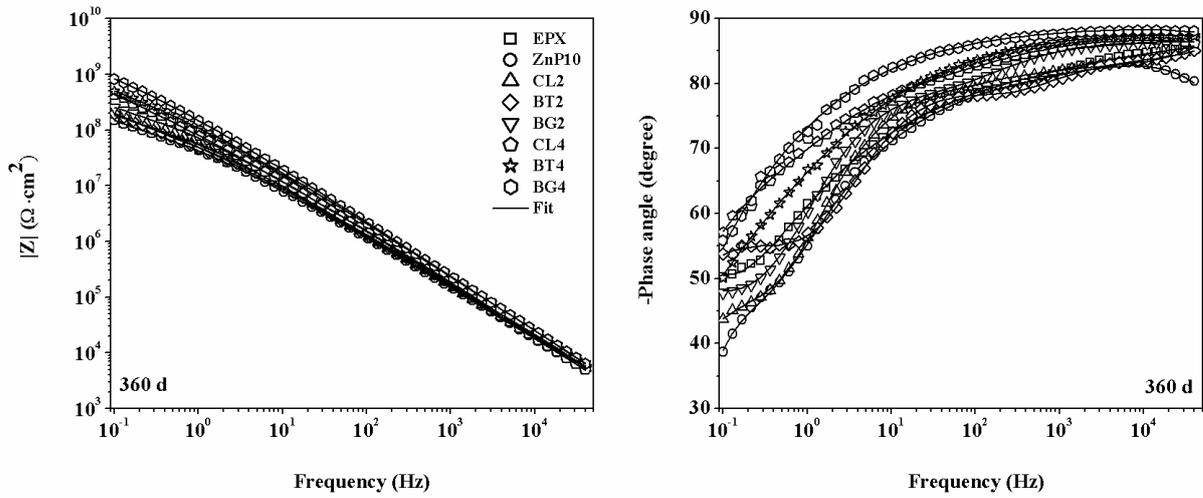
Fonte: Autor.

Figura E 9 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 3.



Fonte: Autor.

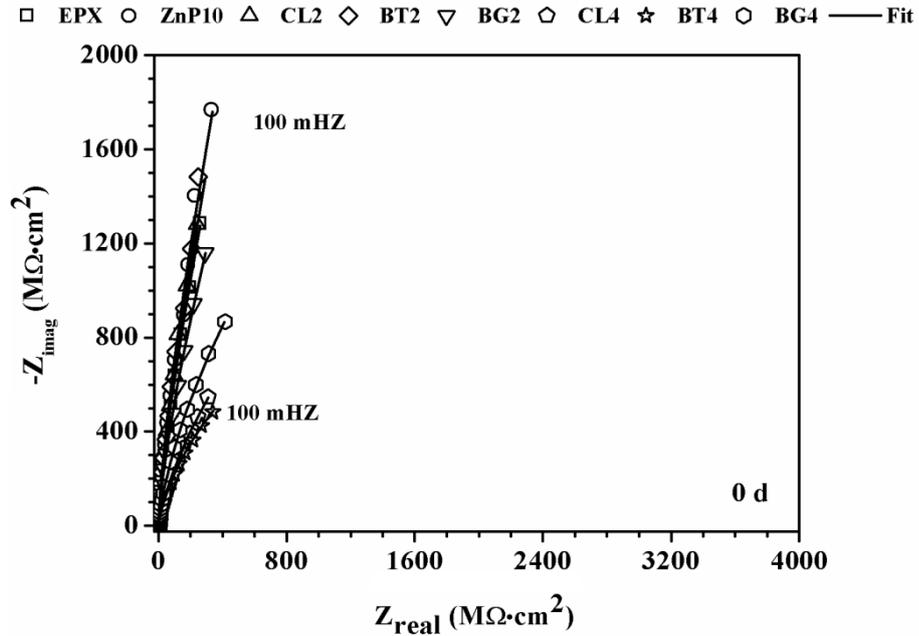
Figura E 10 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 3.



Fonte: Autor.

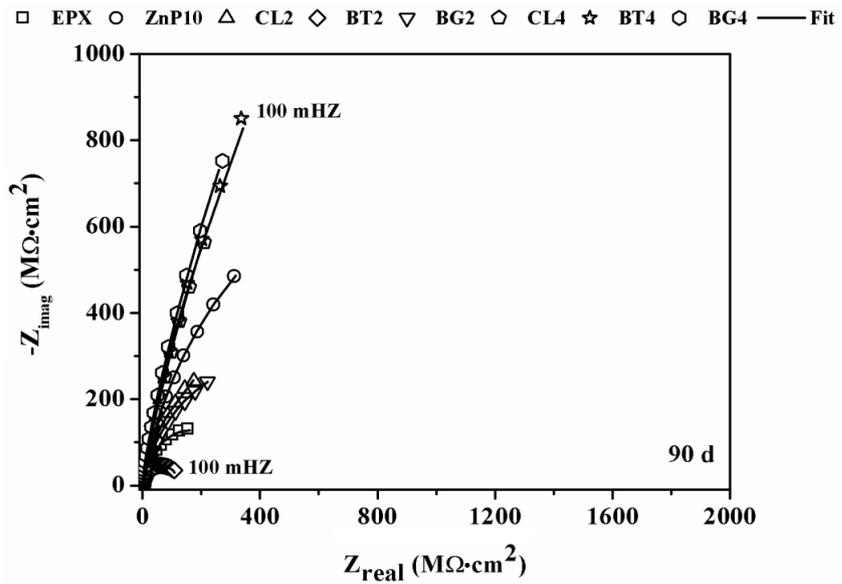
APÊNDICE F – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA OS REVESTIMENTOS EXPOSTOS NA ECA 6

Figura F 1 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 6.



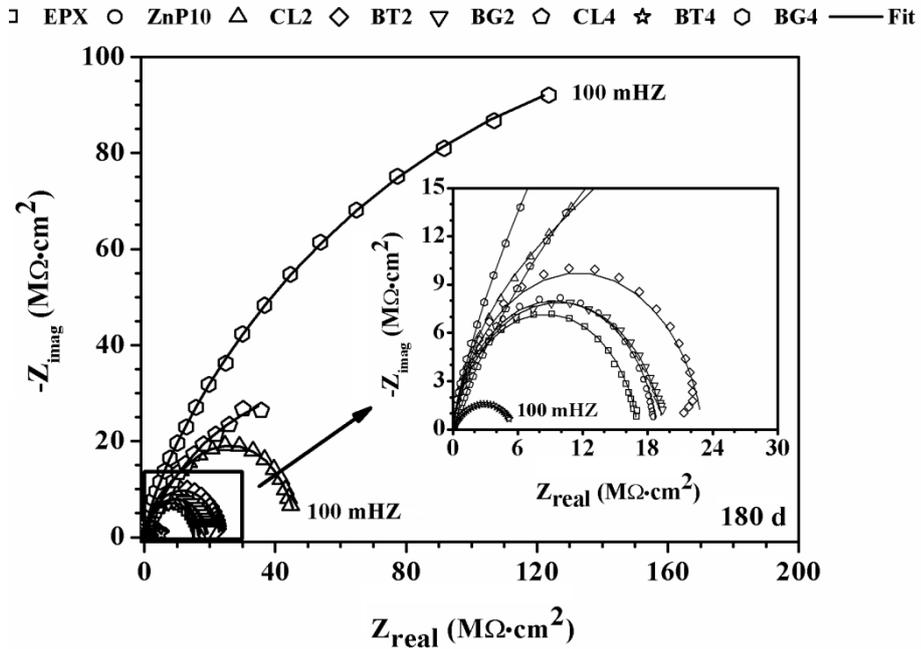
Fonte: Autor.

Figura F 2 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 6.



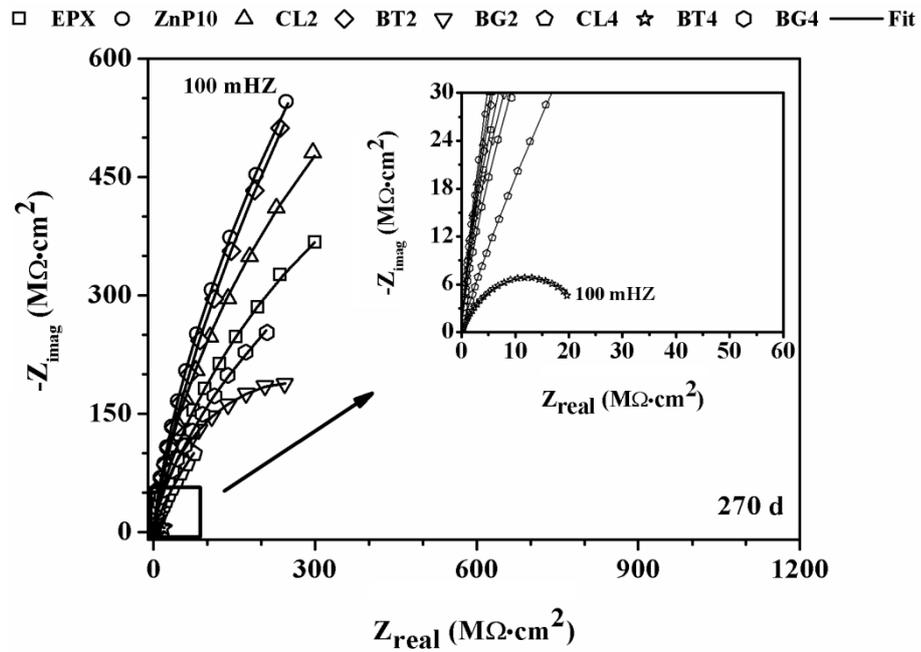
Fonte: Autor.

Figura F 3 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 6.



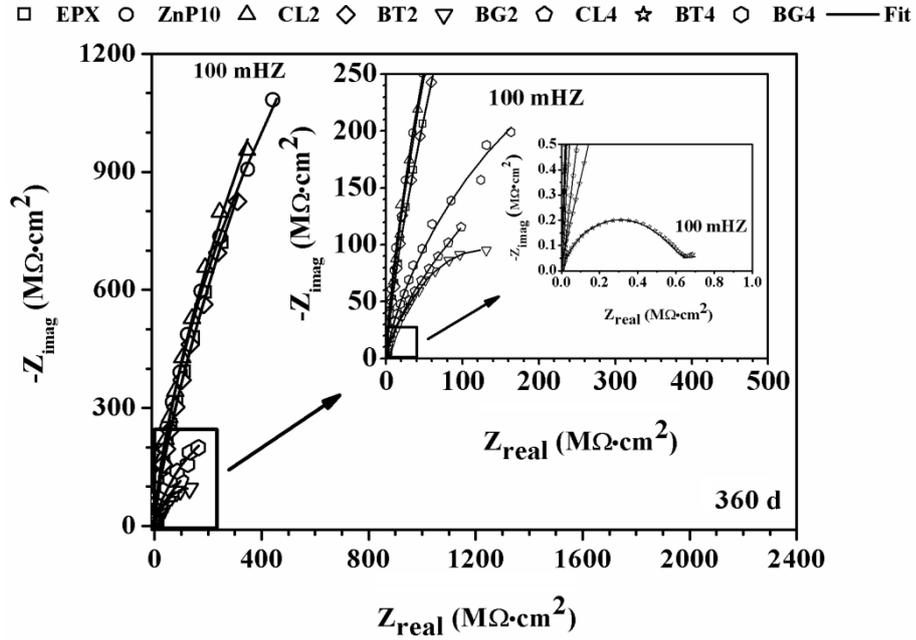
Fonte: Autor.

Figura F 4 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 6.



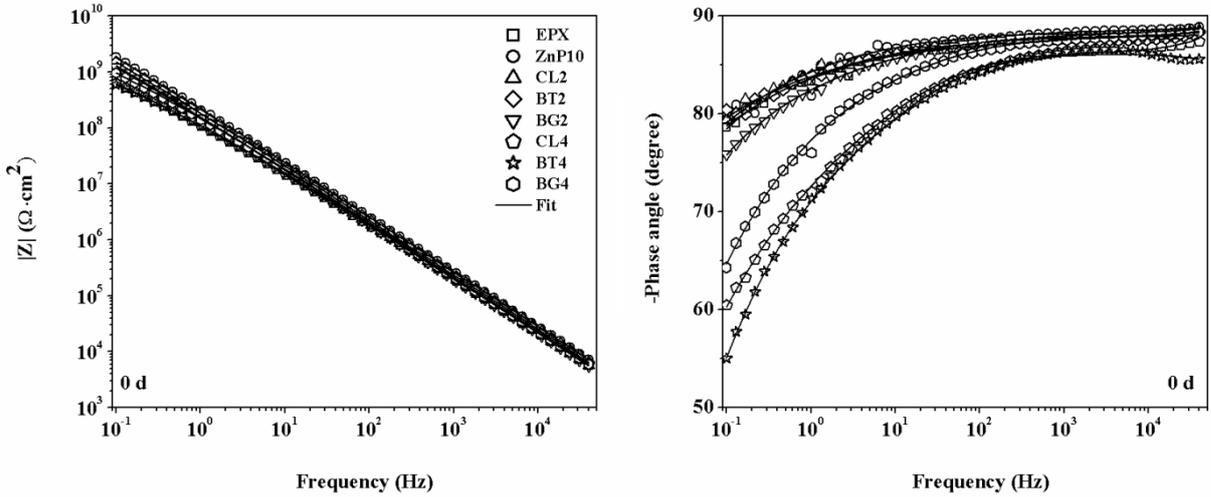
Fonte: Autor.

Figura F 5 – Diagrama de Nyquist para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 6.



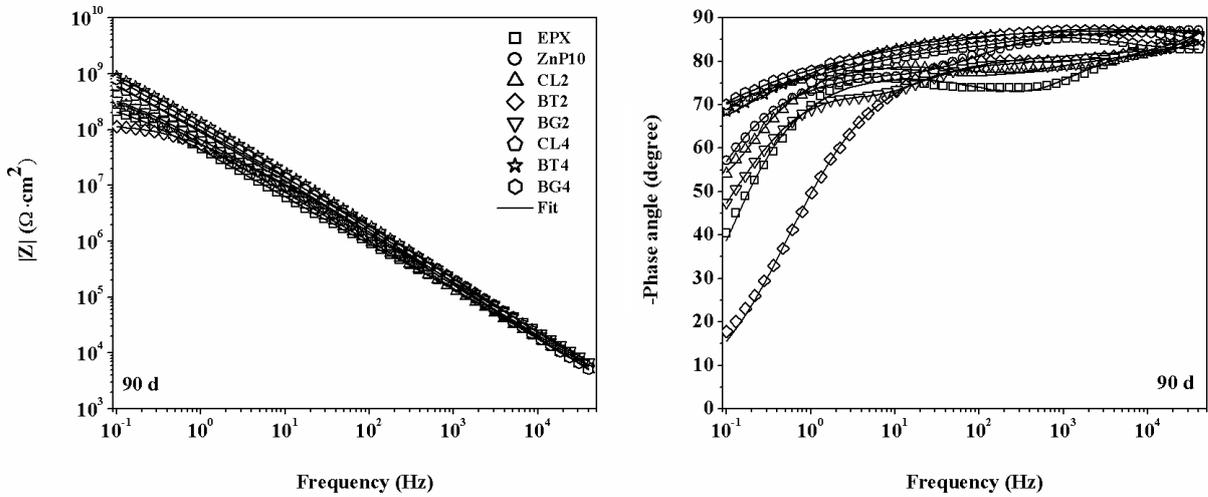
Fonte: Autor.

Figura F 6 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos no início do período de exposição na ECA 6.



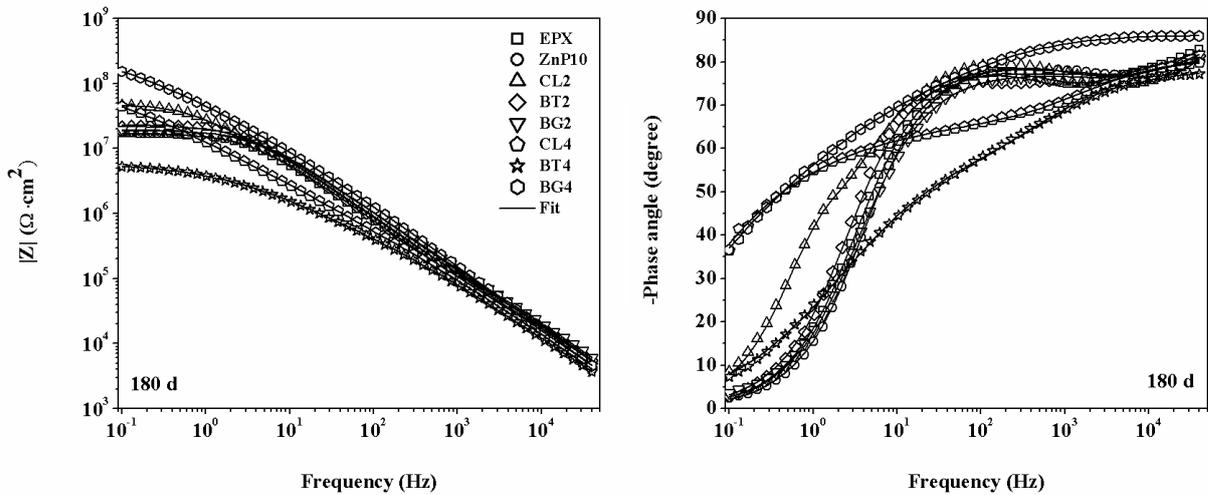
Fonte: Autor.

Figura F 7 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 90 dias de exposição na ECA 6.



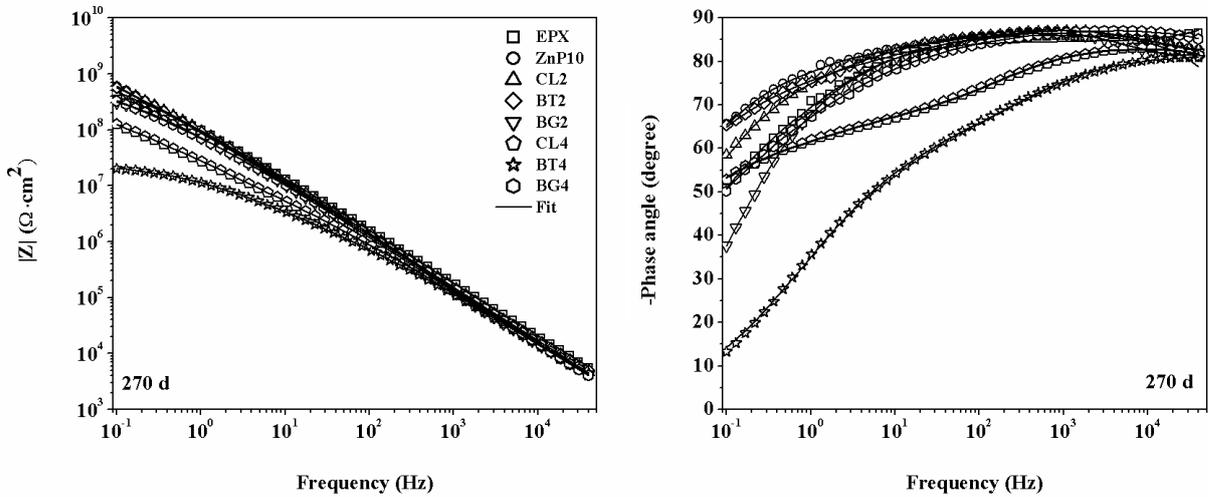
Fonte: Autor.

Figura F 8 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 180 dias de exposição na ECA 6.



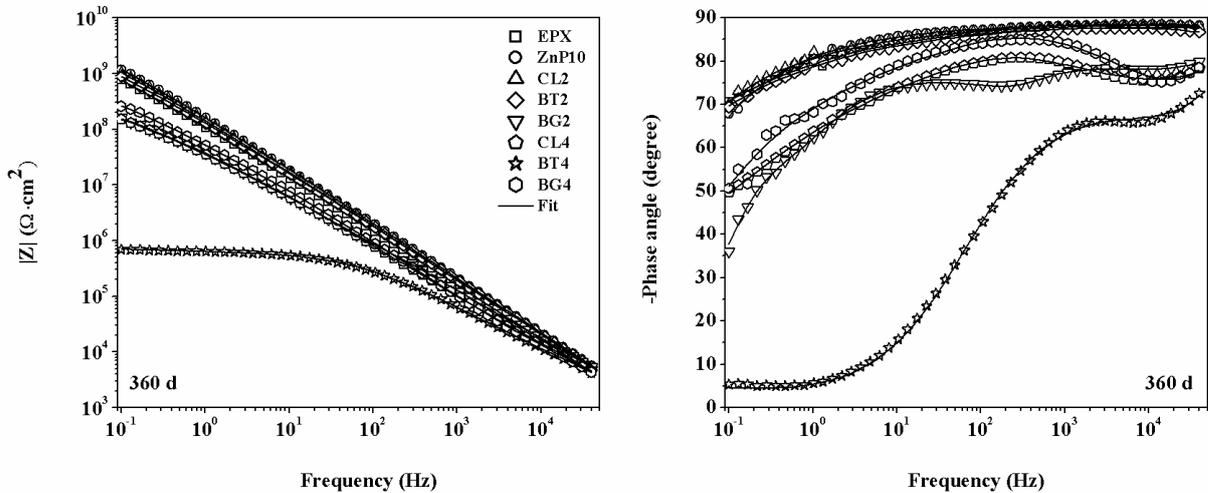
Fonte: Autor.

Figura F 9 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 270 dias de exposição na ECA 6.



Fonte: Autor.

Figura F 10 – Diagrama de Bode (módulo e ângulo de fase) para todos os revestimentos após 360 dias de exposição na ECA 3.



Fonte: Autor.

APÊNDICE G – PRODUÇÕES ACADÊMICAS

Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais:

Walney Silva Araújo, Daniel de Castro Girão, Adriana de Oliveira Sousa Leite, Úrsula Cid Pereira, Evaluation of coatings in a coal-fired thermoelectric power plants with semi-dry flue gas desulfurization, EUROCORR2017_91566 - The annual conference of the European Federation of Corrosion, 20th International Corrosion Congress & Process Safety Congress, Prague, Czech Republic on september 3–7, 2017.

Daniel de Castro Girão, Úrsula Cid Pereira, Adriana de Oliveira Sousa Leite, Walney Silva Araújo, Desempenho de revestimentos anticorrosivos epóxi-fosfato de zinco de alta espessura com adição de argilas montmorilonitas em uma usina termoelétrica a carvão, INTERCORR2018_194, Associação Brasileira de Corrosão, São Paulo - SP, 14-18 de maio, 2018.

Walney Silva Araújo, Daniel de Castro Girão, Úrsula Cid Pereira, Adriana de Oliveira S.Leite, PERFORMANCE OF CORROSION PREVENTIVE COATINGS OF HIGH THICKNESS EPOXY- ZINC PHOSPHATE WITH ADDITION OF MONTMORILONITE CLAYS IN ACCELERATED CORROSION TESTS, LATINCORR2018, XI Corrosion Latinamerican Congress, Buenos Aires, Argentina, on october 23-25, 2018.

Daniel de Castro Girão, Úrsula Cid Pereira, Vinicius de Oliveira Fidelis Sales, Adriana de Oliveira Sousa Leite, Walney Silva Araújo, DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS EM UMA USINA TERMOELÉTRICA À CARVÃO (SISTEMAS DE PINTURA ATUAL E ALTERNATIVO), II WORKSHOP DE CORROSÃO PARA O SETOR ELÉTRICO - II WCSE 2018, Rio de Janeiro – RJ, 16-17 de outubro, 2018.

Daniel de Castro Girão, Úrsula Cid Pereira, Adriana de Oliveira Sousa Leite, Walney Silva Araújo, EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILAS MONTMORILONITAS EM REVESTIMENTOS ANTICORROSIVO EPÓXI-FOSFATO DE ZINCO DE ALTA ESPESSURA, CBECIMat_IVe15-002, 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Foz do Iguaçu – PR, 04-08 de novembro, 2018.