Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo de tintas epóxi à base d'água utilizando pigmentos anticorrosivo atóxicos.

Francisco I. A. Fernandes[1], Gérson S. Estumano[2], Lucio W. Vasconcelos[3], Pedro de L. Neto[4], Roger A. Gomes[5], Walney S. Araújo[6], Adriana N. Correia[7] .

Abstract

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

Resumo

O desempenho anticorrosivo de tintas epóxi à base d'água pigmentada com cromato de zinco (CZ), fosfato de zinco (FZ), fósforo molibdato de zinco e cálcio (M) e sílica trocadora de cálcio (CS) foi verificado. A verificação foi conduzida pela exposição das amostras à atmosfera natural marinha, em cabine de névoa salina e em imersão total em solução 10^{-2} mol.dm^{-3} de NaCl. Todos os testes de corrosão foram monitorados por espectroscopia de

[1] Engenheiro Químico – UFC.
[2] M. Sc., Químico – UFC.
[3] D. Sc., Engenheiro Químico – ANP.
[4] D. Sc., Químico – UFC.
[5] Químico – UFC.
[6] D. Sc., Engenheiro Químico – UFC.
[7] D.Sc., Engenheira Química – UFC.

impedância eletroquímica e potencial de circuito aberto. Teste de aderência, verificação de empolamento e inspeção das superfícies foram usados como exames complementares. Os resultados sugerem que as tintas apresentaram um bom desempenho em atmosfera marinha e teste de névoa salina. Contudo, sua performance não foi boa em ensaios de imersão total.

Palavras-chave: corrosão, tintas à base d'água, pigmentos anti-corrosivos não tóxicos.

Introdução

Entre as tecnologias mais aplicadas, como meio de proteção anticorrosiva, são encontrados os revestimentos orgânicos, popularmente conhecidos como tintas. A melhoria, ao longo dos anos, no desempenho das tintas com as inovações tecnológicas, infelizmente, fez uso de produtos agressivos aos trabalhadores e ao meio ambiente, os quais se enquadram como substâncias não conformes às novas legislações ambientais. Entre estas restrições cita-se o uso de compostos orgânicos voláteis (COVs) e do cromato de zinco como pigmento anticorrosivo. Deste cenário surgiu alternativas para substituir ou mitigar estes dois fatores, e com resultados satisfatórios em diversas condições, a saber: no tocante a redução do impacto causado pelos COVs, algumas das possibilidades são as tintas em pó, os sistemas de alto sólidos, sistemas de cura por ultra-violeta e sistemas à base d'água, onde este último vem ganhando importância na proteção do aço contra à corrosão atmosférica e é objeto de estudo deste trabalho; e quanto à substituição do cromato de zinco por pigmentos anticorrosivos atóxicos, já existem algumas alternativas com resultados satisfatórios, como o fosfato de zinco, o fosfato molibdato de zinco e cálcio e a sílica trocadora de cálcio, os três aqui estudados.

O contexto acima apresentado motivou a realização deste trabalho, onde é buscado desenvolver e estudar tintas epóxis, ditas de alto desempenho, à base d`água, pigmentadas com fosfato de zinco, fosfato molibdato de zinco e cálcio e sílica trocadora de cálcio a serem comparadas com tinta pigmentadas com cromato de zinco. Os pigmentos sílica trocadora de cálcio e fosfato de zinco serão utilizados sozinhos e ambos combinados para determinação de efeito sinérgico.

Ao ser conduzido nessa direção, é esperado neste trabalho alcançar como objetivos o desenvolvimento de tintas epóxis de alto desempenho à base d'água, com pigmentos não tóxicos; e comparar o desempenho das tintas formuladas, para otimização da formulação e das condições de uso, por meio de ensaios de campo, acelerado e eletroquímicos.

1 Materiais e Métodos

1.1 Formulação das Tintas.

Foram formuladas, especialmente para este trabalho, cinco tipos de tinta epóxi à base d'água. A seguir são apresentados os diversos produtos utilizados:

– resina epoxídica: NPEW 258, gentilmente cedido pelo seu fabricante, Carbono Química Ltda., e trata-se de uma resina epoxídica polimérica, produzida pela reação de Bisfenol A e de Epicloridrina, possui equivalente em epóxi, (g/eq) entre 190 e 240;

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

– pigmentos anticorrosivos: nomearam os cinco tipos de tinta e se apresentam conforme relação do Quadro 1.

Quadro 1 – Pigmentos anticorrosivos utilizados e representação das tintas epóxi à base de água utilizadas no trabalho.

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

Para uma melhor comparação entre as diversas tintas foi procurado manter as relações PVC[8] e CPVC[9] o mais próximo possível, como apresentado no Quadro 2 .

Quadro 2 – Parâmetros gerais das tintas formuladas.

Parâmetros/Tintas	CZ	FZ	M	CS	FC
PVC (%)	52,39	53,64	52,63	51,21	54,75
CPVC (médio, %)	69,98	72,10	71,99	67,87	69,76

1.2. Preparação das Amostras.

As amostras foram preparadas a partir de corpos de prova (CPs) de aço carbono AISI 1010 em chapa com 2 mm de espessura e diferentes dimensões para os distintos ensaios. Os

[8] $$PVC = \frac{Volume\ do\ pigmento}{Volume\ do\ pigmento + Volume\ do\ veículo} X100\%$$

[9] $$PVC = \frac{Volume\ do\ pigmento}{Volume\ do\ pigmento + Volume\ do\ veículo\ absorvido} X100\%$$

CPs utilizados no monitoramento do potencial de corrosão foram confeccionados nas dimensões de 80 mm x 70 mm e para os ensaios de campo e névoa salina a dimensão foi de 150 mm x 100 mm. As superfícies dos CPs apresentavam-se inicialmente no Grau A de oxidação, conforme a norma sueca *SIS 05-5900* (1), onde a remoção da carepa foi feita por meio de jateamento abrasivo. As amostras também sofreram desengraxamento com tolueno antes e após o jateamento. O processo de pintura foi feito por meio de aspersão com pistola a ar comprimido convencional e as bordas foram pintadas com uma tinta automotiva, de desempenho satisfatoriamente reconhecido, a fim de evitar o início da corrosão por estas áreas. A Figura 1 retrata amostras utilizadas nos ensaios após o processo de pintura dos CPs.

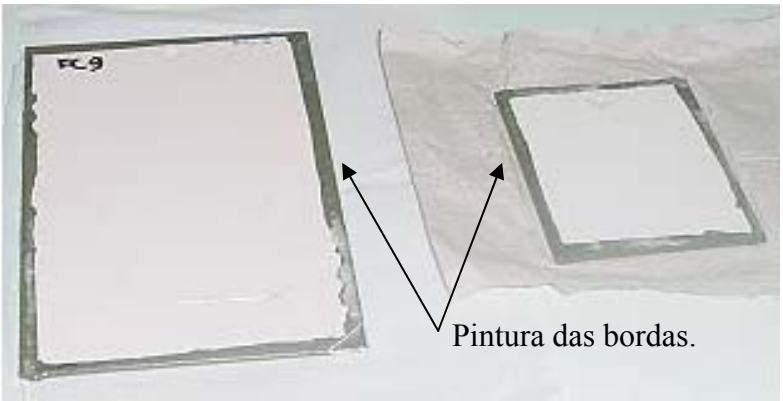


Figura 1 – Corpos de prova pintados nas bordas com tinta à base de esmalte acrílico poliuretano (Centauro 100 – Polidura).

A espessura de todos os filmes foi mantido em torno de 100 µm, para efeito de comparação entre as tintas, e essas foram medidas utilizando o medidor de espessura magnético fabricado pela empresa ElektroPhysik-Köln. Após a pintura dos CPs, não foram observados defeitos significativos de pintura como relevo irregular, bolhas, "casca de laranja", que visualmente pudessem mascarar os resultados futuros obtidos.

As amostras submetidas ao monitoramento do potencial de corrosão e dos ensaios de campo e acelerado foram selecionadas de acordo com os seguintes requisitos: aspecto visual (sem defeitos de pintura aparente); espessura do filme; e valor da R_p em medida de impedância eletroquímica antes de se iniciar qualquer um dos ensaios sobre os CPs.

1.3 Ensaio de Imersão.

Para a realização do ensaio de imersão, foi fixado sobre o filme de tinta, um tubo de policloreto de vinila (PVC) de 2" de diâmetro e altura de 50 mm, em cada CP, que serviu como reservatório do eletrólito. Em cada CP, também foi feito propositalmente um risco horizontal de 40 mm de comprimento e espessura aproximada de 0,5 mm, assim como em um

dos cantos dos CPs, de ambos os lados, o substrato ferroso foi exposto (lixado), para se fazer o contacto elétrico com o voltímetro. As amostras de cada tinta, imersas em solução salina, foram monitoradas quanto a variação do potencial de corrosão com o tempo, ao avanço da corrosão sob risco, e ao empolamento. Vale ressaltar que as medições foram feitas na região do risco submerso. A Figura 2 apresenta uma amostra pronta para ser ensaiada.

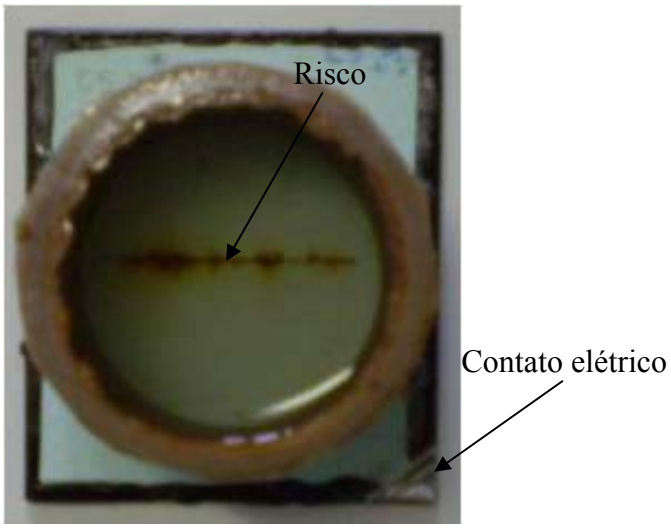


Figura 2 – Amostra já imersa, pronta para ser ensaiada, onde podem ser visualizados o risco intencional e o contato elétrico.

O eletrólito utilizado neste ensaio foi uma solução 10^{-2} mol/dm^3 de NaCl. A troca da solução ocorria quando a mesma apresentava-se turva ou o filme de tinta estivesse avermelhado, coloração característica da oxidação do ferro. Os resultados do monitoramento foram obtidos referentes ao potencial do eletrodo de calomelano saturado

1.3.1. Procedimento de medição e inspeções paralelas ao ensaio de imersão.

Os procedimento e intervalos de tempo de medição para o monitoramento do potencial de corrosão foram os seguintes:

– a medida tomada como inicial foi feita um minuto após a imersão do eletrólito. Nas subseqüentes, também se tomou um minuto após fechar todo o circuito para se registrar o valor apresentado no mostrador do voltímetro;

– os intervalos e medidas durante as primeiras 24 horas foram (em hora): 0, ½, 1, 1½, 2, 2½, 3, 4, 6, 8, 12, 18 e 24; e

– depois da medida de 24 h, somente uma medida era feita por dia, até que os 30 dias de imersão foram completados.

Quanto à inspeção de empolamento, para cada tinta, registrou-se o tempo inicial do

empolamento, em qualquer das triplicatas, e os tempos onde ocorreram modificações significativas em que se alterava a classificação de acordo com a norma.

1.4 Exposição em névoa salina.

Os ensaios de névoa salina foram conduzidos de acordo com Norma ASTM B 117 (2). Os mesmos foram efetuados em câmara gentilmente disponibilizada pela Empresa FAE em suas dependências e consistiu na nebulização, com uma solução de cloreto de sódio a 5%, das amostras posicionadas a um ângulo de 15° e 30° em relação à posição vertical, numa temperatura de 35 °C ± 2 °C. O pH da solução foi mantido na faixa de 6,5 a 7,2 e umidade relativa do ar em torno de 97%.

Tanto para este teste, como para ensaio de campo, foi feito, propositalmente, em cada amostra um risco de 50 mm e espessura em torno de 0,5 mm, na região do quarto inferior da maior dimensão, como mostrado na Figura 3.

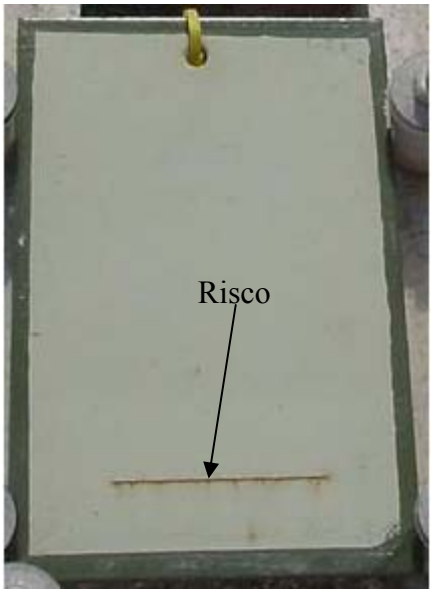


Figura 3 – Corpo de prova com risco proposital para posterior inspeção quanto à corrosão.

1.4.1 Inspeções/ensaios paralelos

Foram observados os seguintes procedimentos para as amostras expostas em névoa salina:

– foram removidas da câmara com 350 h, 650 h, 950 h, 1250 h e 1550 h de exposição, a cada remoção os mesmos eram enxaguados com água destilada após a remoção e antes de voltar à exposição;

– sofreram inspeção visual, a cada remoção, onde foi observado o aspecto e integridade da pintura, aparência do risco, áreas de corrosão próximas e distantes dos riscos;

– também a cada remoção, foram realizadas as inspeções de empolamento;

– a medição de impedância eletroquímica das amostras não ocorreu após a retirada das 1250 h, pois a leitura já apresentava dados completamente fora dos padrões observados anteriormente, estas leituras já eram esperadas, tendo em vista o alto grau de empolamento de algumas amostras; e

– também devido ao empolamento, não foi possível fazer o teste de aderência para estas amostras.

1.5 Exposição em campo.

O meio utilizado para este tipo de teste foi o ambiente atmosférico marinho e as amostras foram expostas na estação situada na enseada do Mucuripe em Fortaleza-CE. As amostras estavam em bancos de exposição com inclinação de 45° com relação a vertical e de frente para o mar. A Figura 3 apresenta a disposição das amostras na estação marinha.

Figura 4 – Disposição das amostras em campo na estação marinha da Enseada do Mucuripe.

1.5.1 Inspeções/ensaios paralelos

Foram observados os seguintes procedimentos para as amostras expostas a ambiente atmosférico marinho:

– as amostras foram removidas com 7 meses, 13meses e 18 meses de exposição, a cada remoção as mesmas eram enxaguadas com água destilada após a remoção e antes de voltar à exposição;

– as amostras sofreram inspeção visual, a cada remoção, onde foi observado o

aspecto e integridade da pintura, aparência do risco, áreas de corrosão próximas e distantes dos riscos;

– também a cada remoção, foram realizadas as inspeções de empolamento e medição de impedância eletroquímica; e

– o teste de aderência só foi feito nas amostras após o décimo oitavo mês.

1.6 Empolamento.

As inspeções quanto ao empolamento, foram feitas de acordo com Norma ASTM D 714 (3), paralelas a cada ensaio.

1.7 Aderência.

Os ensaios de aderência foram feitos de acordo com a Norma NBR 11003 (4) e apenas nas amostras submetidas ao ensaio de campo marinho, uma vez que o empolamento ocorreu em todas as amostras utilizadas no monitoramento do potencial de corrosão e após as 1550 horas de exposição em câmara de névoa salina.

Como todas as amostras apresentaram espessura menor que 125 µm, utilizou-se o método de corte em grade recomendado pela norma utilizada, observando-se os seguintes procedimentos:

– os filmes não apresentavam sobre sua superfície impurezas que pudessem reduzir a aderência da fita, mesmo assim foram previamente lavados com água destilada e aguardado a secagem;

– por não se ter disponível nenhum dos dispositivos de corte múltiplo apresentado pelo documento normativo, foi feita a opção pela utilização de um estilete com características aproximadas ao dispositivo de corte do método A (corte em X), da mesma norma, e sempre com as bordas bem afiadas;

– os cortes foram feitos sobre máscaras de plásticos com sulcos 5 espaçados de 2mm cada, tanto na horizontal como na vertical, em movimentos firmes e uniforme, sempre se tendo o cuidado para não ferir o substrato;

– os testes ocorreram em condições ambiente (≈ 28ºC); e

– as fitas foram removidas após 2 minutos da aplicação em ângulo próximo de 180º, com velocidade em torno de 3 cm/s e sem tranco.

1.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

As medidas de impedância eletroquímica foram feitas em células de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado, o secundário um eletrodo de platina e as amostras como eletrodos de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl com concentração de 10^{-2} mol/dm^3, contido em tubo de PVC de área útil (material pintado e imerso), aproximadamente 20 cm^2 e com capacidade de 60 mL, conforme apresentado na Figura 5.

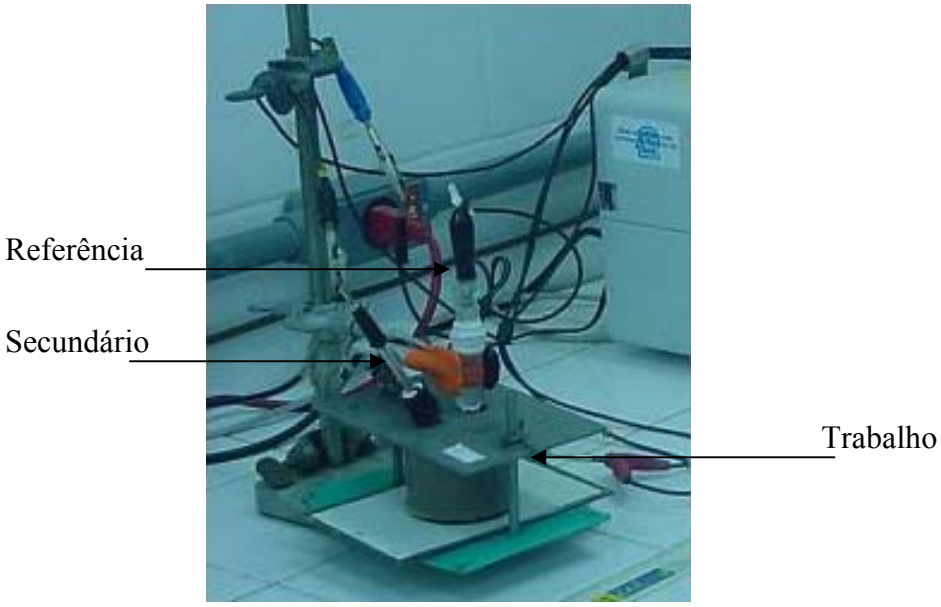


Figura 5 – Fotografias da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nas leituras de impedância eletroquímica

O sistema eletroquímico utilizado na medição foi o AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, conectado a um computador pessoal, e controlado pelo software Frequency Response Analyser (FRA), mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Estação eletroquímica de medição por EIE.

As medidas de impedância foram feitas em potencial de circuito aberto, usando um intervalo de freqüência de 6mHz a 100kHz. Foi estabelecido um tempo de imersão de 4 h do eletrodo de trabalho na solução salina, após este intervalo eram mergulhados na solução os eletrodos de referência e secundário, e a partida para a leitura só era efetivada quando o potencial de circuito aberto (OCP) apresentava leitura constante.

Os valores de R_p e CPE apresentados nas diversas tabelas e gráficos foram obtidos da função find circle do sofware FRA.

2. Resultados e Discussão

Os resultados e discussões serão apresentados, em três grupos principais, a saber: ensaio de imersão, ensaio de névoa salina e ensaio de campo, quando, em cada caso também serão expostos os ensaios realizados em paralelo.

2.1 Ensaio de imersão.

As amostras submetidas ao ensaio de imersão, inicialmente, foram monitoradas quanto à variação do potencial de corrosão, medido na região submersa riscada propositadamente. A Figura 7 apresenta as medidas iniciais de todas as amostras, bem como o valor médio destas medidas por tipo de tinta, donde se observa que:

– não há grandes dispersões entre os valores obtidos, tanto para um mesmo pigmento como para os diferentes pigmentos;

– o menor valor médio encontrado foi com a tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio e a ordem crescente encontrada dos valores médios do E_{corr} foi:

$$CS < FC < FZ \approx M < CZ$$

– o resultado do CS condiz com o encontrado na literatura, que cita para este pigmento melhores propriedades protetoras, quando utilizado em testes de longa duração (5).

– Entretanto, mesmo com o maior valor médio encontrado, para a tinta pigmentada com cromato de zinco, foram observadas nos outros tipos de pigmento, exceto à sílica trocadora de cálcio, medidas no entorno e até maiores que este valor médio.

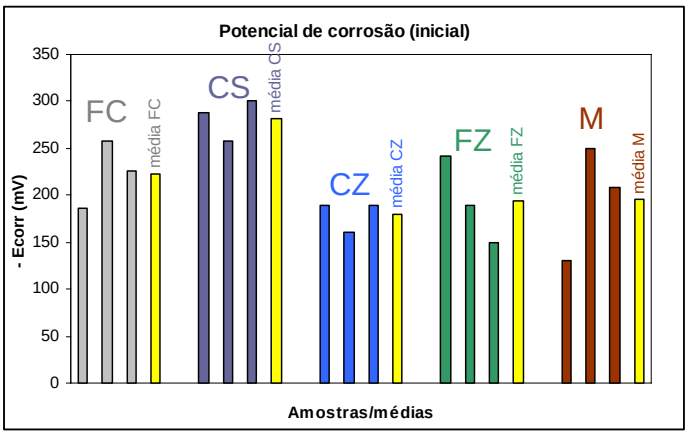


Figura 7 – Medidas dos potenciais iniciais de corrosão e suas médias por pigmento.

Na Figura 8 são apresentados os resultados do monitoramento do potencial de corrosão após 720 horas (30 dias) de imersão de amostras representativas de cada tipo de tinta, uma vez que foi possível observar comportamento semelhante da curva de todas as amostras do mesmo tipo de tinta. Vale ressaltar que:

– também são análogas as curvas para as amostras de tintas com pigmento diferentes;

– nas primeiras horas ocorreu uma queda do valor do E_{corr}, como descrito na literatura (6), porém de forma mais abrupta;

– os valores do E_{corr} para as amostras CS, como já citado, alcançam os patamares mais baixos nas primeiras horas, porém, posteriormente atingem valores similares às demais amostras. Ratificando a ação protetora do pigmento a longo prazo.

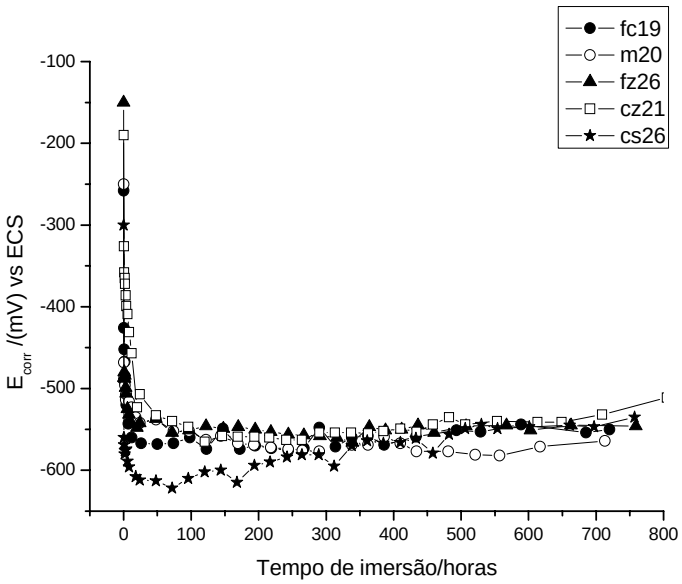
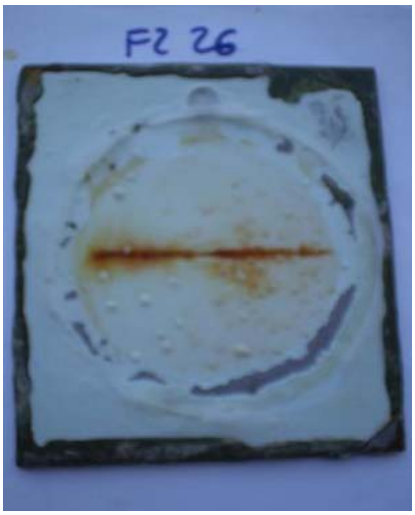


Figura 8 – Monitoramento do E_{corr} (comparação entre os diversos pigmentos).

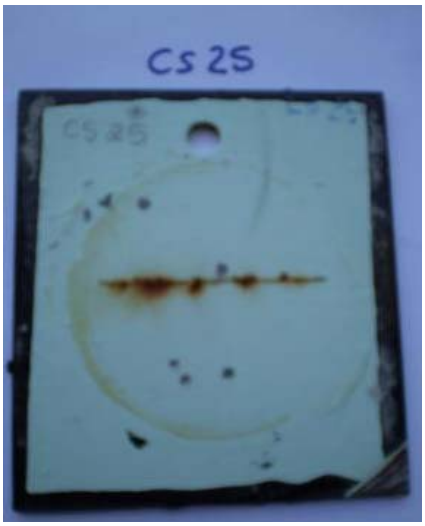
O aspecto visual das amostras após 40 dias de imersão é apresentado nas Figuras 9, onde a maior evidência é a formação de bolhas.

CZ



FZ

M



CS

FC

Figura 9 – Fotografia das amostras após 40 dias de imersão

Vale ser ressaltado que mesmo com a formação de bolhas na maioria das amostras, não

foi verificado corrosão sob as películas das tintas nas áreas empoladas. A Figura 10 ilustra este fato para a tinta pigmentada com fosfato molibdato de zinco e cálcio, porém pode ser estendida para as demais, onde é possível observar o substrato com sua coloração própria, isto é, cinza metálico e não de ferro corroído.

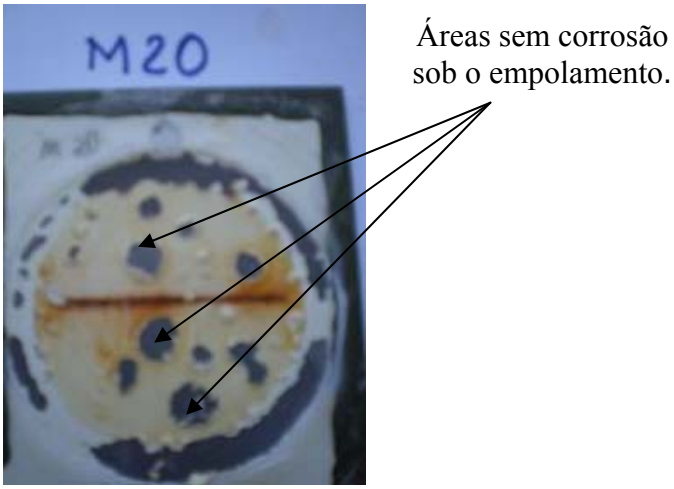


Figura 10 – Fotografia das áreas onde ocorreu remoção da tinta nos locais de empolamento (Amostra do tipo M)

Na Tabela 1 estão listados, de acordo com a norma ASTM D 714 (3), os resultados do acompanhamento, em paralelo ao ensaio de imersão, da evolução do empolamento dos corpos de prova pintados com os diversos pigmentos.

Tabela 1 – Resultados da inspeção de empolamento (dimensão e densidade das bolhas, com o tempo em dias), dos corpos de prova submersos em solução de NaCl 10^{-2} mol.dm^{-3}.

CP/ dias	10	–	21	35	40
CZ 18	6 – MD	–	2 – MD	2 – MD	2 – MD
CZ 19	8 – MD	–	4 – MD	2 – MD	2 – MD
CZ 21	8 – MD	–	4 – MD	2 – MD	
CP/ dias	9	13	19	33	40
FZ 18	6 – M	–	4 – M	4 – M	4 – M
FZ 22	–	6 – F	4 – F	4 – F	4 – F
FZ 26	–	6 – F	4 – M	4 – M	4 – M
CP/ dias	7	–	18	32	40
M 17	4 – M	–	2 – M	2 – M	2 – M
M 20	4 – M	–	2 – M	2 – M	2 – M
M 23	4 – M	–	2 – M	2 – M	2 – M
CP/ dias	37	–	–	–	40
CS 19	8 – F	–	–	–	8 – F
CS 25	8 – F	–	–	–	6 – F
CS 26	8 – F	–	–	–	8 – F
CP/ dias	10	12	15	30	40
FC 18	–	–	8 – F	6 – F	6 – M
FC 19	–	8 – F	6 – F	6 – F	6 – M
FC 24	8 – F	8 – F	6 – F	6 – F	6 – M

De um modo geral todos os tipos de tinta apresentaram resultados insatisfatórios, na condição de imersão em solução salina, a saber:

– empolamento precoce da tinta onde o pigmento era o fosfato molibdato de zinco e cálcio; e

– ocorrência de empolamento até o décimo quinto dia de imersão, para os demais corpos de prova, exceto para as tintas pigmentadas com sílica trocadora de cálcio, cujo primeiro registro ocorreu no 37° dia.

A baixa performance apresentada nestas condições de imersão acarretou na decisão de não se conduzir as medidas de EIE de corpos de prova submetidos à imersão total em meio de NaCl, planejada anteriormente para este trabalho, em razão da sensibilidade do método EIE às imperfeições nas amostras.

Nenhuma das amostras apresentou corrosão significativa, tanto em forma ou em quantidade no entorno do risco após 40 dias de imersão. Sugerindo uma boa ação protetora dos pigmentos estudados. A Figura 11, apresenta o aspecto visual para uma amostra de sílica trocadora de cálcio.

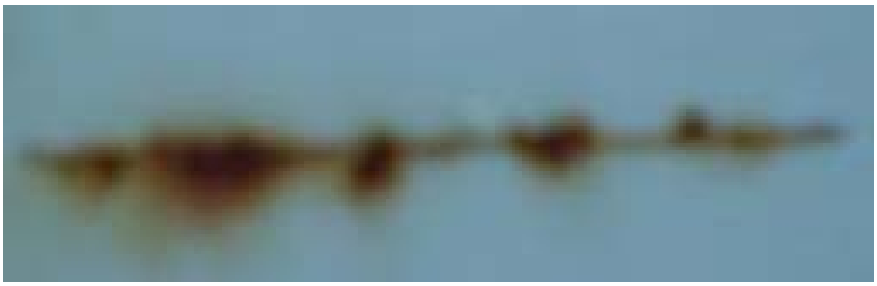


Figura 11 – Corrosão sob o risco (amostra tipo CS)

2.2 Ensaio de névoa salina

A inspeção visual das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina após o primeiro ciclo, 350 h, permitiu observar que as mesmas encontravam-se como nas condições iniciais, tanto a superfície pintada como a área do risco. No ciclo de 650 h, foi observado corrosão leve nas áreas dos riscos, apenas nas triplicatas das amostras FZ e M, mas ainda sem necessidade de se considerar maiores atenção. A partir das 950 h de exposição passou-se a observar alterações nas amostras, na Figura 12 pode ser visualizado as condições na área do risco. As amostras M e FZ só apresentavam oxidação no risco propriamente dito, sem aparecer lágrimas. Nas amostras de CZ, FC e CS já é bem acentuada a região com lágrimas em torno do risco, sendo que para estas últimas, já está iniciado neste ciclo a formação de bolhas no entorno do risco, particularmente bolhas filiforme para amostra cs8.

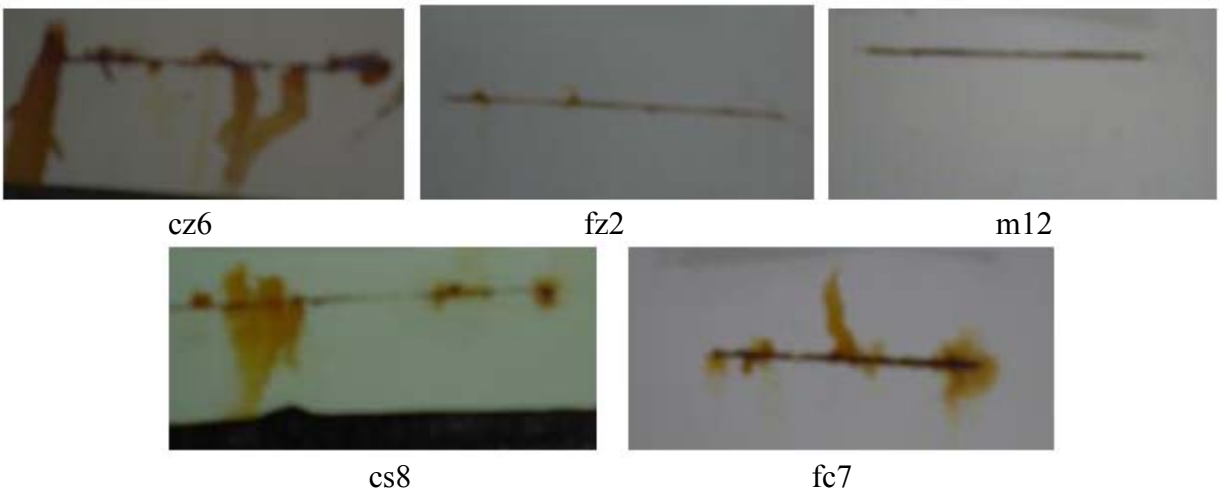


Figura 12 – Fotografias das áreas no entorno do risco das amostras após exposição de 950h em câmara de névoa salina.

Após as 1250 h de exposição, todas as amostras, exceto quanto ao empolamento, encontram-se sem qualquer defeito na área pintada. As amostras M mantêm somente uma leve corrosão na área do risco e praticamente sem lágrima. Nas amostras FZ também não há existência de lágrimas, mas já é notada a formação de bolhas filiformes, perpendiculares ao risco, com espessura de 1 mm aproximadamente e comprimento variando de 3 mm a 5 mm. As lágrimas já são bem visíveis nas amostras CZ, CS e FC, também é evidente, como nas amostras M, as bolhas filiformes, com as mesmas dimensões, exceto para as amostras CS que chegam a alcançar 10 mm de comprimento.

As amostras foram expostas em câmaras de névoa salina até 1550 h, novamente é destacado que no filme foi mantida a integridade da película, exceto quanto ao empolamento e nas regiões próximas ao risco. Vale salientar que a forma da lágrima ainda é a mesma que apareceu no ciclo de 950 h, isto é, não ocorreu continuidade acentuada desta atividade neste intervalo de observação. Não ocorreu, também, aumento do número de bolhas filiformes ao longo do risco, apenas o crescimento do fio, salvo para as amostras M que mesmo neste tempo de exposição não apresentaram sinais de bolhas desta natureza. Os valores máximos encontrados foram de 14 mm para corpos de prova CZ e FC, 10 mm para corpos de prova FZ, 17 mm para corpos de prova CS, que apresentaram os maiores comprimentos de todos os tipos de pigmentos. Na Figura 13 são mostradas as condições em que se encontravam a área no entorno do risco, quando da retirada das amostras da câmara de névoa salina:

cz 6

fz 2

m 12

cs 8

fc 7

Figura 13 – Fotografias das áreas no entorno do risco das amostras após exposição 1550 h em câmara de névoa salina.

Após este último ciclo foi realizada a remoção da tinta, primeiramente por raspagem da película, utilizando uma ferramenta de ponta achatada e em outra área da amostra utilizando um decapante químico. Não foi observado nenhum indício de corrosão sob a camada de tinta, mesmo na região das bolhas, após as remoções, o que se leva a inferir um bom desempenho dos revestimentos, quanto à proteção do substrato no ensaio de névoa salina.

Na Tabela 2 estão listados, de acordo com a norma (3), os resultados do acompanhamento, em paralelo ao ensaio de névoa salina, da evolução do empolamento dos

corpos de prova pintados com os diversos pigmentos.

Tabela 2 – Resultados da inspeção de empolamento (dimensão e densidade das bolhas, com o tempo em horas de ensaio acelerado), das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina.

CP/ Tempo (h)	950	1250	1550
cz 2	–	–	8 – F
cz 6	–	–	8 – F
cz11	–	–	8 – F
fz2	– (1)	8 – MD	8 – D
fz4	8 – F	8 – MD	8 – D
fz15	8 – D	8 – MD	8 – D
m4	8 – D	8 – MD	6 – D
m10	8 – D	8 – MD	6 – D
m12	– (2)	8 – MD	6 – MD
cs3	–	–	–
cs8	–	–	–
cs9	–	–	8 – F
fc7	–	8 – F	8 – F
fc10	6 – F	4 – M	4 – M
fc13	–	4 – F	4 – M

(1) Foi observada formação de bolhas na face do painel que não estava em estudo e classificado como MD – 8.
(2) Foi observada formação de bolhas na face do painel que não estava em estudo e classificado como MD – 6.

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

As medições de EIE dos corpos de prova submetidos aos ensaios de névoa salina foram efetuadas nos ciclos de zero hora, 350 h, 650 h e 950 h. Após 1250 h a medição por EIE foi interrompida devido a maioria das amostras já se encontrarem empoladas, o que poderia comprometer a leitura. Foi escolhida, para representar o tipo de pigmento, apenas uma das réplicas, em função dos valores da Tabela 2, relativos às amostras que no ciclo de 950 h não apresentavam ainda empolamento, vale salientar que as outras réplicas, pintadas com mesmo pigmento, também mostraram resultados semelhantes aos desses gráficos. Na Figura 14 são mostrados os diagramas de Nyquist dos ciclos iniciais e de 950 h para as amostras cz6 e m12, cuja forma está, teoricamente, associada a um processo de difusão, donde pode ser inferido,

que os poros do revestimento estão bloqueados com produtos da corrosão e a difusão de espécies através do filme e desses poros bloqueados controla o processo de deterioração do substrato (6).

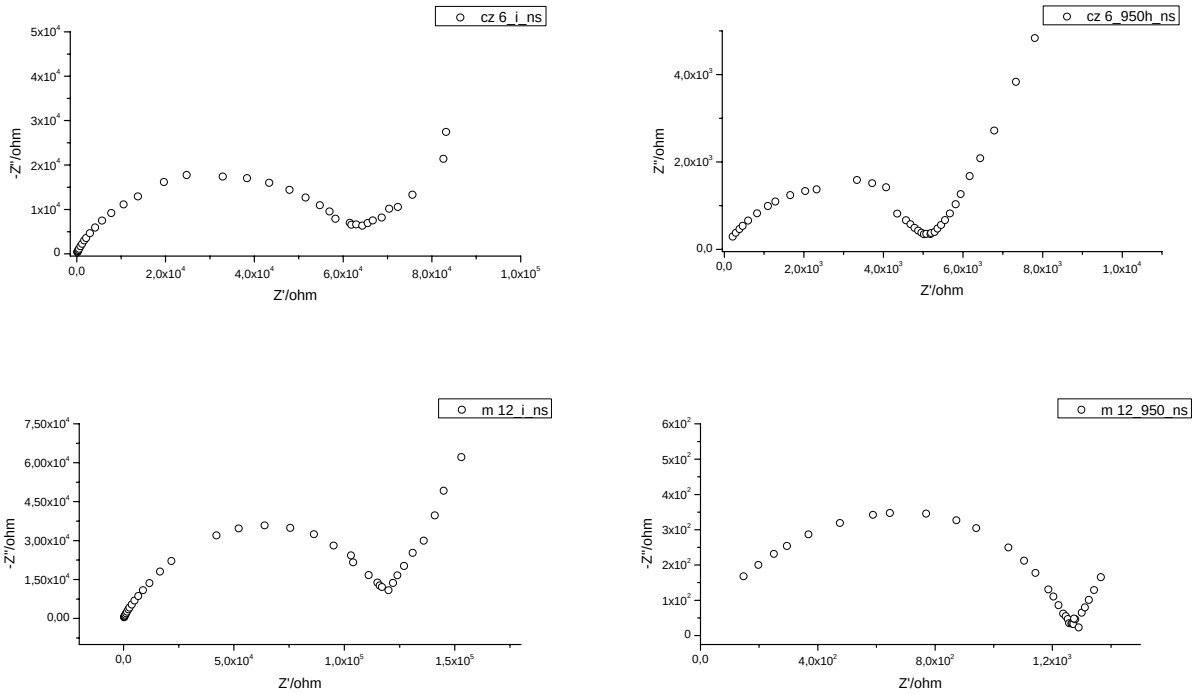


Figura 14 – Diagrama de Nyquist correspondente às amostras m12 e cz6 nos ciclos iniciais e de 950 h submetidas a ensaios em névoa salina.

Na Figura 15, também nos dois ciclos, os espectros das amostras fz2 e cs8, revela somente um processo de relaxação, um único arco, capacitivo em baixa freqüência, correspondendo praticamente a transferência de carga (adicionado a uma resistência da solução, embora insignificante).

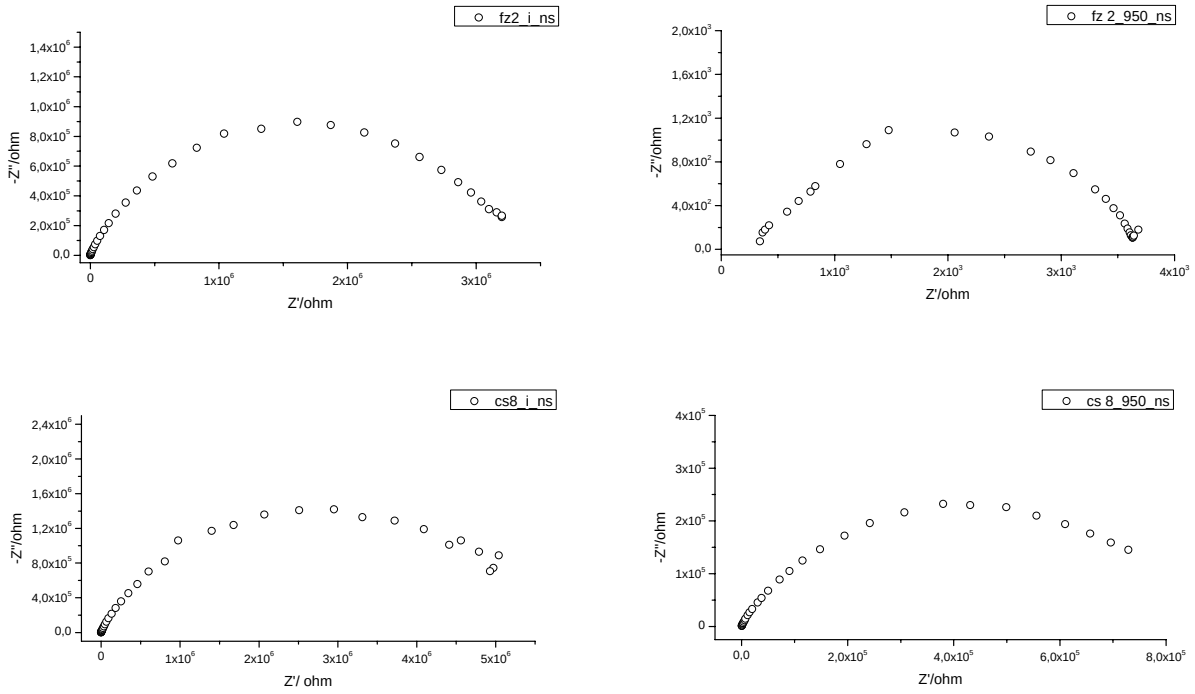


Figura 15 – Diagrama de Nyquist correspondente às amostras fz2 e cs8 nos ciclos iniciais e de 950 h submetidas a ensaios em névoa salina.

Já a amostra fc7, inicialmente apresenta o comportamento de fz2 e cs8, com uma leve tendência a controle por difusão, bem mais evidenciado no ciclo de 950 h, como pode ser observado na figura 16.

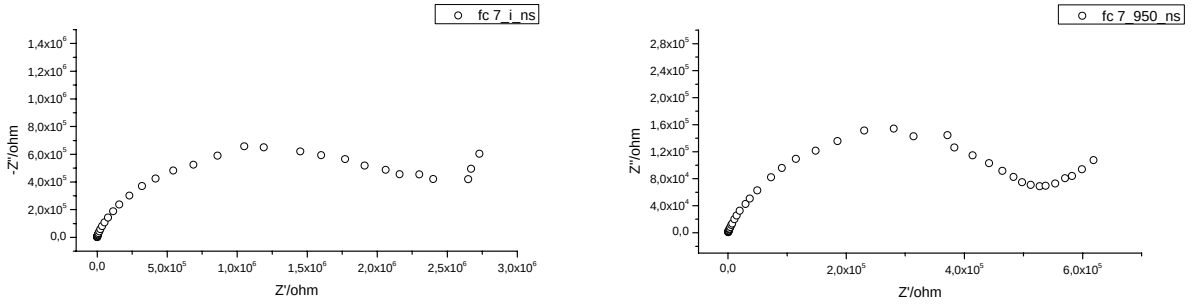


Figura 16 – Diagrama de Nyquist correspondente a amostra fc 7 nos ciclos iniciais e de 950 h submetidas a ensaios em névoa salina.

A partir das leituras de impedância das amostras nos ciclos iniciais, 350 h, 650 h e 950 h foram obtidos os parâmetros de Rp e CPE que são exibidos nos gráficos das Figuras 17 e 18 respectivamente. O comportamento é o esperado (6), isto é, a deterioração do sistema filme/substrato acarreta a diminuição de Rp, devido ao desenvolvimento dos poros, e um aumento da CPE, em função do aumento da absorção de água da película, já que a constante dielétrica da água (≈ 80) é maior que a dos polímeros (≈6).

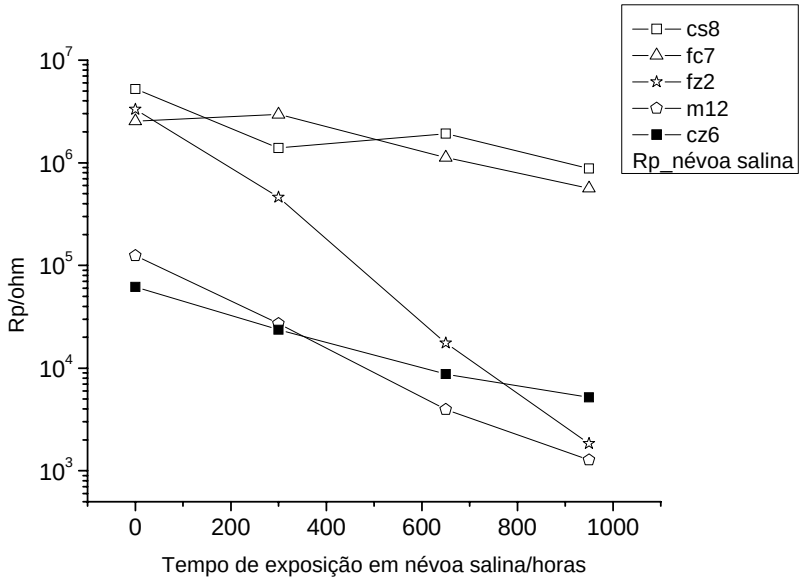


Figura 17 – Comportamento das medidas de Rp das amostras expostas em câmara de névoa salina, nos ciclos de zero, 350 h, 650 h e 950 h.

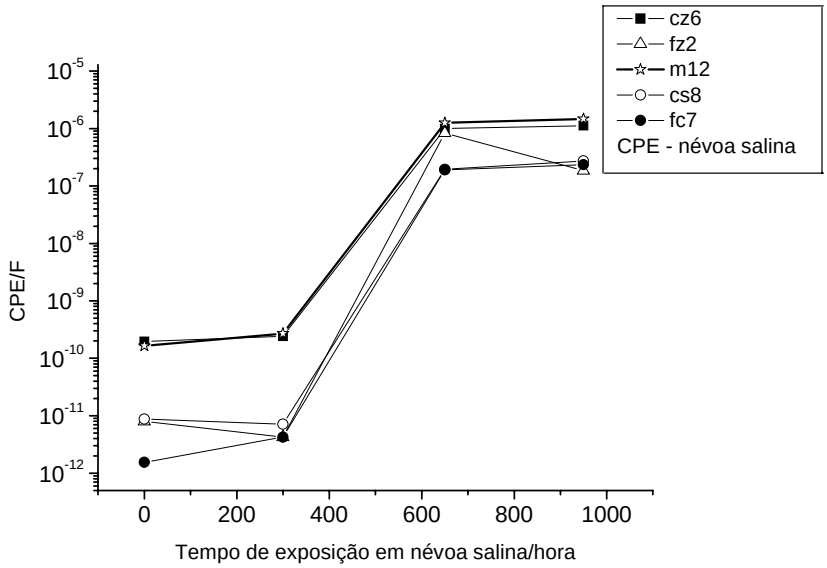


Figura 18 – Comportamento das medidas de CPE das amostras expostas em câmara de névoa salina, nos ciclos de zero, 350 h, 650 h e 950 h.

Da análise dos gráfico das medidas de Rp e CPE, foi verificado que:

– Todas as amostras apresentaram comportamento análogo, queda dos valores da Rp e aumento inicial do valor da CPE e posterior estabilização. A manutenção do valor da CPE pode ser causada pela ocupação da água nos poros do filme de tinta, que aparentemente ainda se mantém íntegro.

– Vale ser ressaltado que a queda da Rp na amostra fz6 é bem mais acentuada

que todas as demais, este fato pode estar relacionado com uma lenta ação deste pigmento como protetor ou ainda devido a maior interação pigmento/resina, acarretando a deterioração da película, assim evidenciando apenas a natureza protetora por barreira do veículo que normalmente diminuiria com o tempo.

2.3 Ensaio de campo marinho.

Na inspeção após 18 meses de exposição, apenas a região do risco apresentava-se ligeiramente corroída, para todas as amostras. Quanto ao restante da superfície pintada, os corpos de prova encontravam-se, visualmente, nas mesmas condições iniciais, sem indícios de corrosão, mesmos os que se achavam empolados, exceto para as amostras CZ. Para esta amostras, a partir dos sete meses de exposição, na região logo abaixo do risco, foram observados, para todas as réplicas, pontos de corrosão e lágrimas em seu entorno, Figura 19 (a), evoluindo ainda mais até os 18 meses, Figura 19 (b), aos 13 meses, foi observado que esses pontos já estavam distribuídos em todo o painel, Figura 19 (c). A forma das regiões corroídas sugere que a corrosão é decorrente da quebra do filme, em regiões de empolamento, inicialmente formadas, mesmo não detectadas as bolhas.

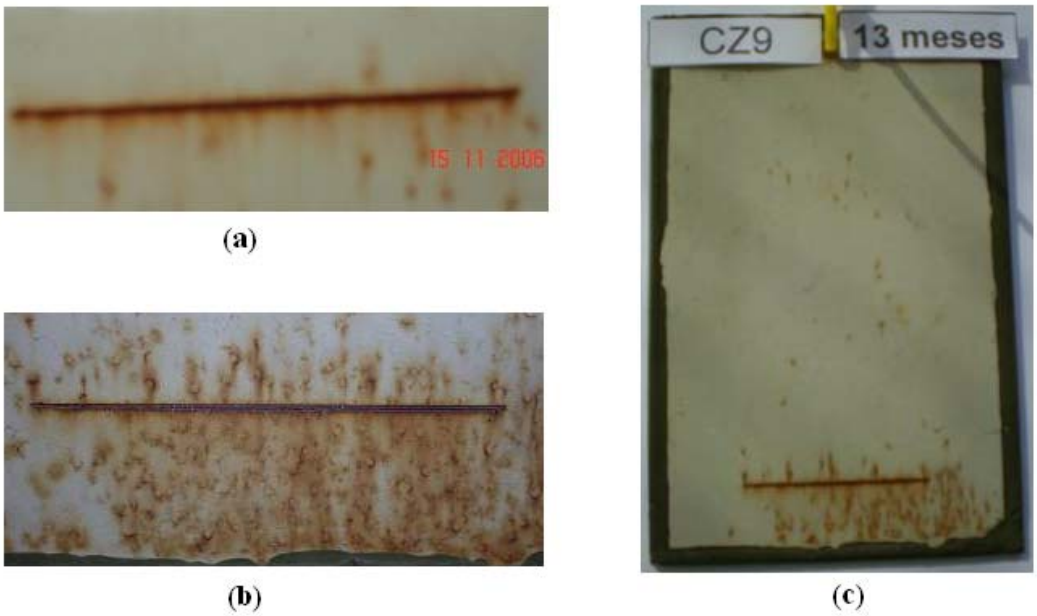


Figura 19 – Fotografias da amostra cz9, (a) após 7 meses de exposição, onde é evidenciado o surgimento de pontos localizados de corrosão, (b) evolução deste fato até os dezoito meses e (c) distribuição dos pontos de corrosão em outras áreas do corpo de prova.

Após os dezoito meses de exposição, também foi realizada a remoção da tinta, para verificar as condições sob a película, com os mesmos procedimentos utilizados nas amostras

do ensaio de névoa salina, raspagem e decapagem química. Não foi observado nenhum indício de corrosão sob a camada de tinta, mesmo na região das bolhas, após as remoções, exceto para as amostras CZ, que apresentavam pontos de corrosão na região das bolhas. Novamente, é se levado a inferir um bom desempenho dos revestimentos, quanto à proteção do substrato, dessa vez no ensaio de campo marinho.

O empolamento nos corpos de prova submetidos ao ensaio de campo atmosférico marinho só foi detectado, para alguns corpos de prova, na verificação de 13 meses de exposição, e em grau bem menor que nos ensaios submerso e de névoa salina, conforme pode ser verificado na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados da inspeção de empolamento (dimensão e densidade das bolhas, com o tempo em horas de ensaio acelerado), das amostras submetidas ao de campo atmosférico marinho.

CP/ Tempo (meses)	7	13	18
cz4	–	6 – F (1)	6 – F
cz8	–	8 – F (1)	8 – F
cz9	–	–	8 – F
fz6	–	–	–
fz10	–	–	–
fz14	–	–	–
m4	–	–	8 – F
m5	–	–	8 – F
m11	–	–	8 – F
cs4	–	6 – M (2)	6 – M (3)
cs11	–	–	6 – M (3)
cs12	–	6 – M (2)	6 – M (4)
fc1	–	6 – F	6 – M (5)
fc4	–	–	6 – M
fc9	–	6 – F	8 – M

(1) Bolhas localizadas em pequenos agrupamentos, distribuídas de maneira não uniforme ao longo da área do corpo de prova.
(2) Bolhas localizadas, principalmente, na região de imersão para medição de EIS, ocupando aproximadamente 20% da área do corpo de prova.
(3) Bolhas ocupando, aproximadamente, 50% da área do corpo de prova, mas apresentando ainda áreas do corpo de prova sem empolamento.
(4) Além das anotações da observação (3) desta tabela, foi constatada a formação de empolamento filiforme em determinadas áreas do corpo de prova.
(5) Apresentou cerca de 30% sem bolhas.

Da análise da tabela anterior consta-se que a tinta que apresentou melhor desempenho na inspeção de empolamento do ensaio de campo marinho foi a FZ seguindo-se a seguinte ordem FZ > M > CZ > FC > SC, contrariando resultados anteriores (7), em tinta à base de solvente orgânico, em que FZ, CZ e CS tiveram comportamento semelhantes.

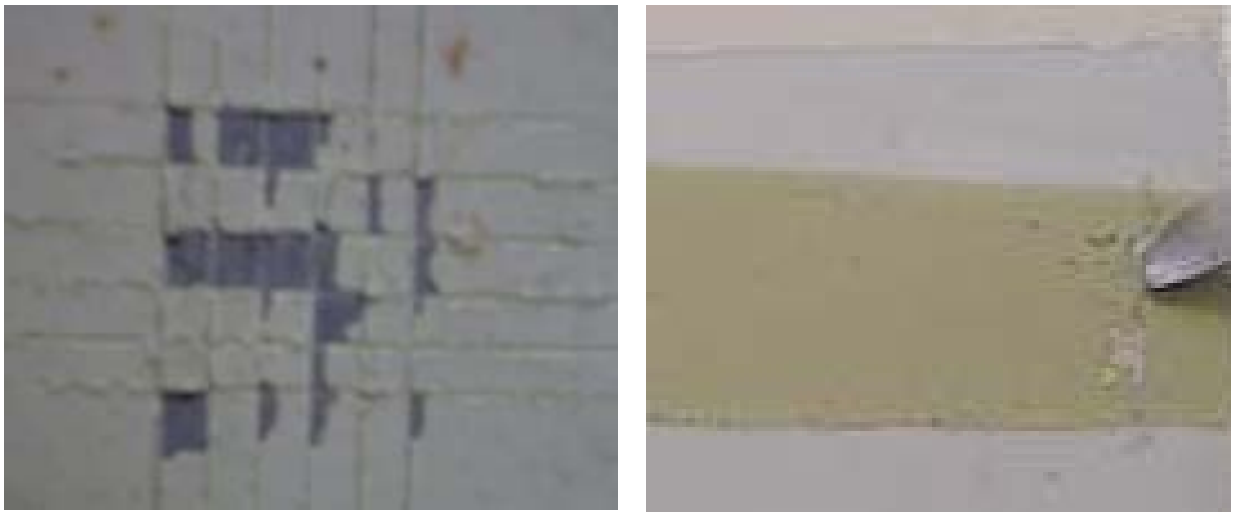
Pelo empolamento ocorrido nas amostras nos outros ensaios a que foram submetidos, o

ensaio de aderência foi feito apenas nas amostras que foram expostas em campo marinho após 18 meses, o resultado é apresentado no Quadro 3.

Quadro 3 – Resultado do ensaio de aderência após 18 meses de exposição em campo atmosférico marinho.

Amostra	Classificação
cz6	-
fz2	Gr_2
m3	Gr_1
cs11	Gr_0
fc4	Gr_0

A amostra cz6 não foi classificada, tendo em vista que já durante o corte boa parte da pintura se destacou do substrato, Figura 20 (a). Este comportamento já tinha sido observado na película de CZ, tanto por ocasião da realização do risco, quanto da tentativa de se obter um filme do pigmento para realização de ensaio de permeabilização com água, nesta oportunidade o mesmo apresentou-se duro e quebradiço como pode ser observado na Figura 20_(b), inviabilizando efetuar o ensaio de permeabilização para este trabalho.



(a) (b)

Figura 20 – (a) Amostra cz6 logo após o corte para realização do ensaio de aderência, com 18 meses de exposição em campo marinho, mesmo sem a colocação da fita, já apresentando destacamento da tinta . (b) Tentativa de preparação do filme de CZ pra realização do ensaio de permeabilização com água.

Vale salientar para todas as amostras quando destacada a película, inclusive para as CZ, a área sob o filme apresentava-se com a coloração característica do substrato tratado sem qualquer vestígio de corrosão, a Figura 21 mostra as fotografias da região ensaiada após a remoção da fita.

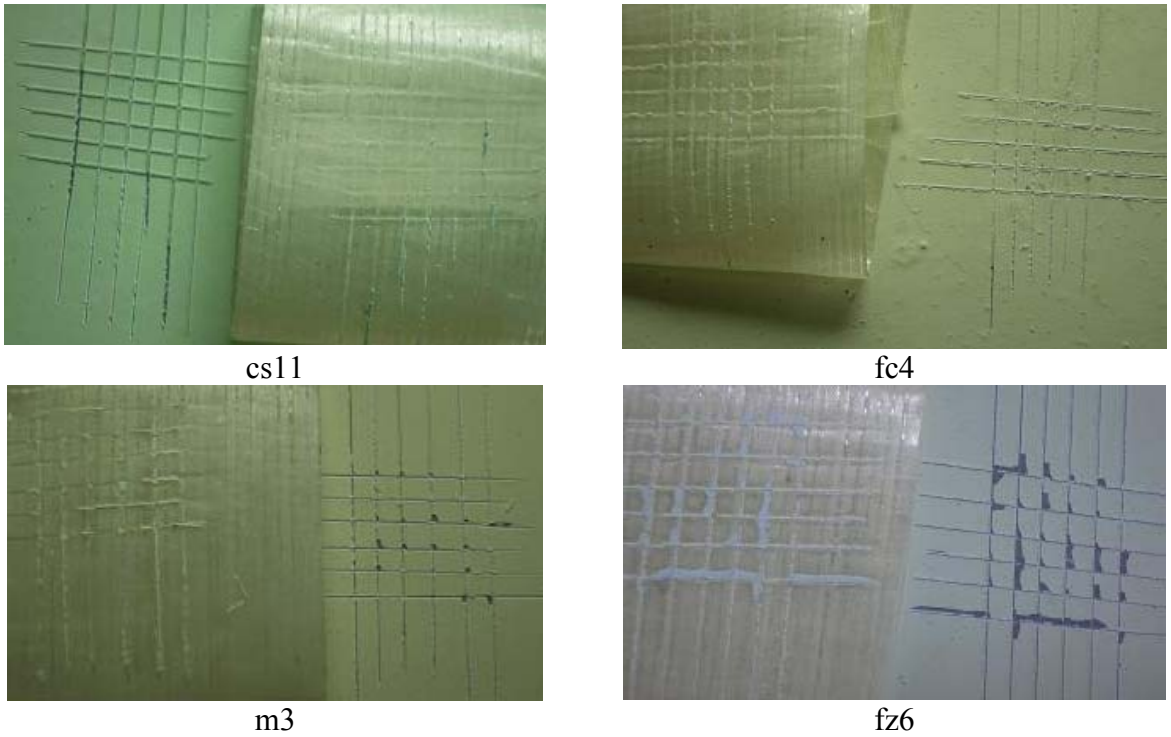


Figura 21 – Fotografia dos corpos de prova especificados depois do ensaio de aderência após 18 meses de exposição em campo marinho.

A boa aderência, exceto para cz6, caracterizada pelo grau menor ou igual a Gr_2 e o não indício de corrosão sob a película, inclusive para cz6, leva a dedução que o progresso da corrosão no entorno da área do risco, no interior das bolhas filiformes, não pode ser atribuído à perda de adesão, mas a ação mecânica e/ou química dos produtos de corrosão.

As medições de EIE dos corpos de prova submetidos aos ensaios de campo marinho foram efetuadas nos ciclos de zero, 7 meses e 13 meses, para todas as três réplicas de cada tipo de pigmento utilizado. O aparecimento de empolamento em alguns corpos de prova a partir do décimo terceiro mês, também levou a decisão de não se realizar a medição por EIE a partir deste ciclo. Na Figura 22 são mostrados os diagramas de Nyquist dos ciclos iniciais e de 13 meses para todas as amostras e podem ser abordados os mesmos comentários que os apresentados para as medições do ensaio em câmara de névoa salina.

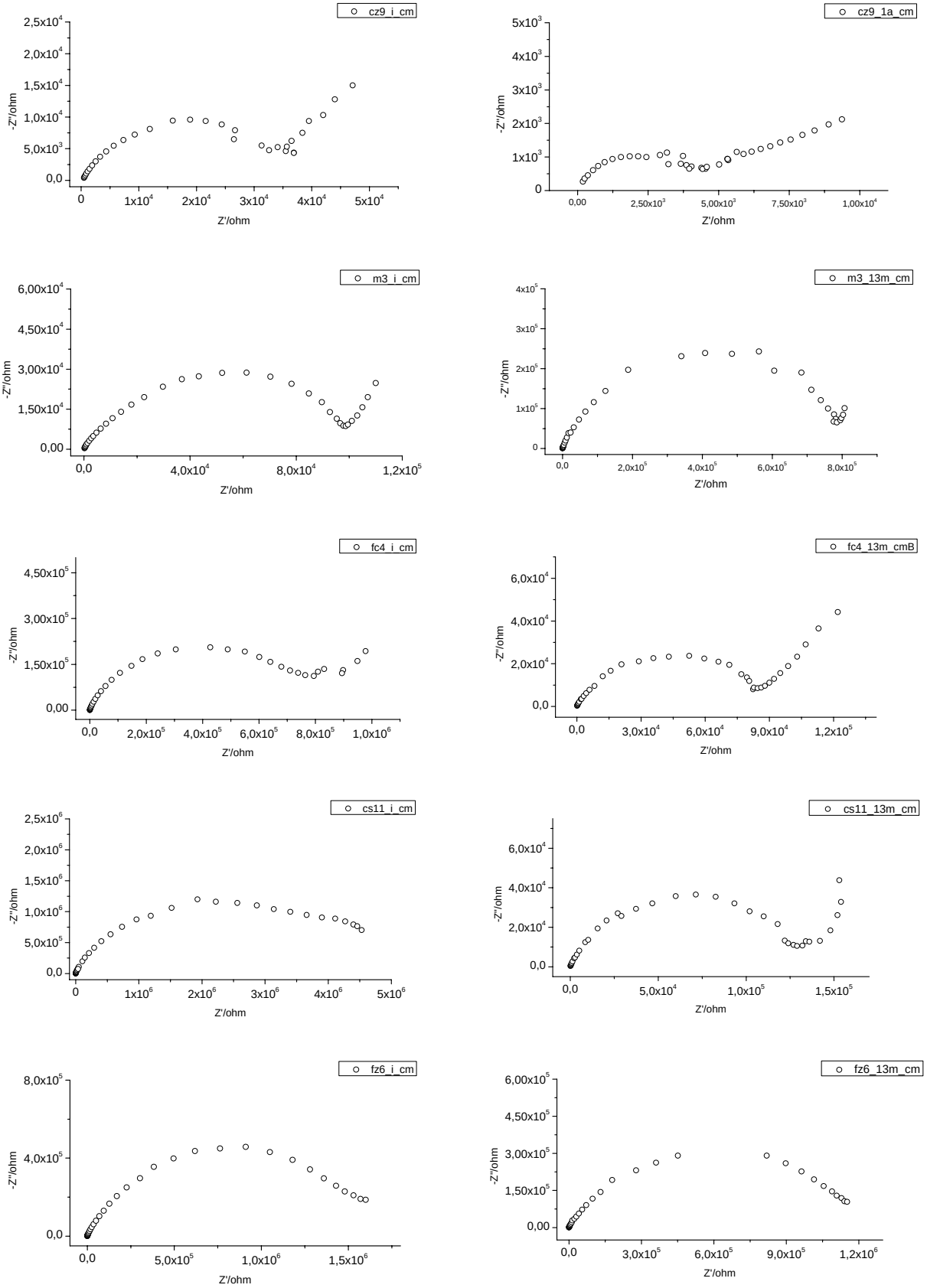


Figura 22 – Diagramas de Nyquist relativos as amostras cz6, m3, fc4, cs11 e fz6 nos ciclos iniciais e de 13 meses submetidas a ensaios em campo marinho.

As variações dos valores das Rp e CPE dos corpos de prova selecionados estão expostos, respectivamente, nas Figura 23 e 24.

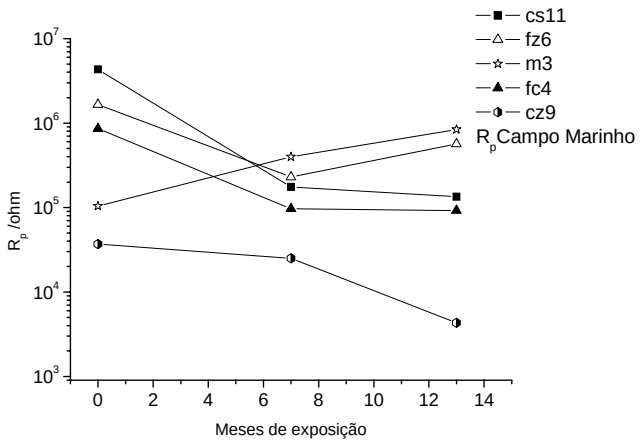


Figura 23 – Comportamento das medidas de R_p das amostras expostas em atmosfera de campo marinho, nos ciclos de zero, 7meses e 13 meses.

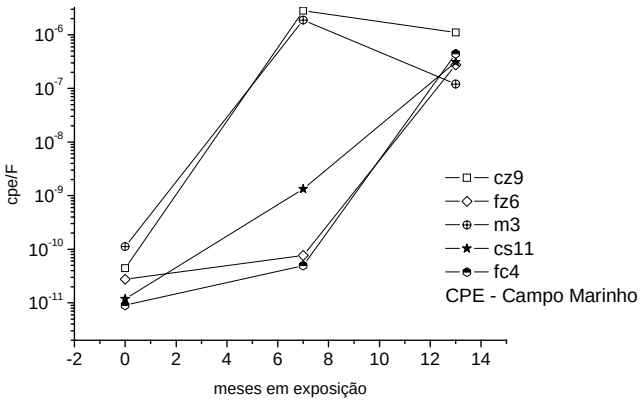


Figura 24 – Comportamento das medidas de CPE das amostras expostas em atmosfera de campo marinho, nos ciclos de zero, 7meses e 13 meses.

Analisados os gráficos acima, pode ser verificado que:

– as amostras CZ, FZ, CS, e FC e apresentaram o comportamento análogo ao do ensaio em névoa salina, pequenas variações que ocorreram, encontram-se na mesma ordem de grandeza.

– a amostra m3 apresentou, porém um comportamento diferente, o valor da Rp cresceu com o tempo, porém este fato já tinha sido observado em trabalhos anteriores (8,9), sendo atribuído à precipitação de filmes de molibdatos de baixa solubilidade

sobre a superfície metálica que, por sua vez, selam os poros existentes nos filme poliméricos.

Conclusões

As tintas desenvolvidas especificamente para este trabalho, apresentaram bons resultados em relação à aplicabilidade sobre o substrato ferroso, bem como ao desempenho anticorrosivo em meio ambiente marinho, destacando a aderência satisfatória, a não evolução da corrosão na área do risco, notadamente para as tintas M e por não terem alcançado alto grau de empolamento, assim como para um período de exposição de 18 meses os resultados de EIE, sem o aparecimento de um segundo arco, demonstraram a não degradação do sistema. Vale salientar também o bom desempenho da tinta pigmentada com fosfato de zinco neste meio, uma vez que o mais citado na literatura é a melhor performance deste pigmento em atmosfera industrial. O acima citado, só não é válido para a tinta pigmentada com cromato de zinco, que inicialmente era prevista para funcionar como referência, mas formou um filme duro e quebradiço, até impossibilitando, a realização de alguns testes, como, por exemplo, o de permeabilização à água, e apresentou desempenho insatisfatório no ensaio de campo, perdendo assim a função de referencial. Tal fato não foi visto como um transtorno, pois é digno de nota, que em oportunidades anteriores não foi possível formular este tipo de tinta em nosso laboratório.

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

Os resultados observados para a tinta pigmentada com sílica trocadora de cálcio e fosfato de zinco foi semelhante ao da tinta pigmentada só com o primeiro, advindo daí a viabilidade de se usar esta combinação, uma vez que o fosfato de zinco é bem mais barato.

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

Referências Bibliográficas

[1] SWEDISH STANDARD SIS 05-5900. **Pictorial surface preparation standards for painting steel surfaces**. Suécia: 1967.

[2] ASTM B 117. **Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.**

[3] ASTM D 714. **Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints**. 1994.

[4] NBR 11003. **Tintas – Determinação de aderência**. Rio de Janeiro: abr/1990.

[5] Gomes R. A. **Avaliação das propriedades anticorrosivas dos pigmentos fosfato de zinco e sílica trocadora de cálcio usados em tintas**. In: 9ª Conferência Internacional sobre Equipamentos . junho 2007, Salvador.

[6] Margarit, I. C. P., **Aplicação da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudode Tintas sob a Forma de Filmes Livres e Aplicadas sobre Aço-Carbono.** Tese de M. Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1987.

[7] Vasconcelos, L. W., **Estudo das Propriedades Anticorrosivas da Sílica Trocadora de Cálcio e de Fosfato de Zinco**. Tese de M. Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

[8] Leite A. de O. S., **Desenvolvimento e Estudo de Tintas Epóxis Anticorrosivas Ecologicamente Corretas.** Tese de D. Sc. UFC, Fortaleza, CE, Brasil, 2004.

[9] Del Amo B., Romagnoli R., Vetere V. F., Performance of Zinc Molybdenum Phosphate in Anticorrosive Paints by Accelerated and Electrochemical Test**. Journal of Applied Electrochemistry**. V. 29, p. 1401-1407, 1999.