INTERCORR2008_254

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).

Avaliação Eletroquímica do Potencial Anticorrosivo de Carga Mineral Lamelar em Tinta Epóxi

Evandro Jose Lopes[1], Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz[2], João Batista Floriano[3]

Abstract

Any coated substract, mainly metals, are hardly affected by the action of sunlight, rain or any kind of environment interference. In order to keep the wearing slowly, layer coats over steel and other metals must be though enough to survive to aggressive environments, like in the coast, for instance. Quantity and quality of charges added to the coat can interfere in their properties, like the range of product colors. Titanium oxide, zinc oxide, calcium carbonate, Talc, barite and algamatolite are the powder elements (charges) that are responsible for the formation of the resins and pigments, which are the coat base structure. The target of this paper is to evaluate functional and anti rust potential of a sheet mineral, called Philite, prepared at Curitiba city surroundings, as a charge in an epoxy based coat, compared with another similar and large scale used anti rust coat found at stores. It was used the same procedures as in the coats industries in order to evaluate coat manufacturing process and final quality product, as well as simulation in aggressive environments, like salt spray and catodic disbonding, Impedance spectroscopy and microscopy. The final result was that the mineral cover all the properties regarding manufacturing process, as well as finishing material quality, used as an ordinary coat and also shows a positive potential to be used as an anti rust active. Comparing with conventional techniques, electrochemical impedance spectroscopy is more accurate in order to identify the changes on the properties in the organic layer (coating).

Keywords: Impedance, Coating, Philite

Resumo

A ação do sol, da chuva e de toda interferência atmosférica é implacável contra qualquer substrato metálico pintado. Para que o desgaste ocorra mais lentamente, as tintas que revestem o aço e outros metais precisam agir contra a corrosão provocada por ambientes agressivos, como o litorâneo, por exemplo. A quantidade e qualidade de cargas que se adiciona à tinta podem interferir em suas propriedades, inclusive modificando a reprodutibilidade de cores do produto. As tintas são formadas por resinas, corantes e outros elementos na forma de pó chamados cargas. Entre as substâncias que formulam uma carga estão os óxidos de titânio e de zinco, carbonato de cálcio, talco, barita e o algamatolito. O objetivo deste trabalho foi avaliar

1 Mestre, Químico Industrial - UTFPR
2 Doutor, Professor – UTFPR
3 Doutor, Professor – UTFPR

o potencial funcional e anticorrosivo (pelo efeito barreira) de um mineral lamelar denominado Filito, encontrado na região metropolitana de Curitiba - Paraná, como carga em tinta a base de resina epóxi, em comparação com outro mineral lamelar de grande utilização no mercado de tintas anticorrosivas. Para tal empregaram-se ensaios pertinentes à indústria de tintas, na funcionalidade do processo fabril e de produto final, assim como testes da ação anticorrosiva através de ensaios de simulação de ambientes agressivos, névoa salina e descolamento catódico e também espectroscopia de impedância eletroquímica juntamente com análises microscópicas. Foi possível verificar que o mineral possui todas as propriedades necessárias ao processo fabril, assim como os de qualidade do produto final, no caso a tinta, e apresenta um bom potencial para ser empregado como ativo anticorrosivo (pelo efeito barreira), bem como o mineral algamatolito, já utilizado comercialmente. Também foi constatado que a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem maior sensibilidade do que as técnicas convencionais, com relação as mudanças que ocorrem nas propriedades da camada orgânica (tintas).
Palavras-chave: Impedância, Tinta, Filito

Introdução

Camadas orgânicas, tintas, são efetivamente usadas para a proteção de metais devido à capacidade para agir como uma barreira física entre a superfície de metal e o ambiente corrosivo no qual eles executam suas funções (ASTM, 1973). Não obstante, todos os materiais poliméricos são permeáveis a agentes corrosivos, como oxigênio e água (KENDIG *et al.*, 1982, KENDIG *et al.*, 1983). Estas camadas protetoras contra corrosão podem ter sua eficiência aumentada pela introdução de pigmentos anticorrosivos e aditivos nas resinas que compõem as camadas. Deste modo, sistemas de pintura são desenvolvidos de forma a conter elementos aditivos que exibem propriedades ativas de barreira, ou pigmentos que executam alguma ação adicional protetora contra a corrosão.

Avaliar antecipadamente o desempenho e o comportamento de materiais metálicos, com ou sem revestimentos, projetados para uso em exposição atmosférica, não é uma tarefa trivial, devido principalmente à complexidade e aos diferentes modos de atuação dos fatores atmosféricos (WIT, 1995). Esta tarefa é realizada utilizando vários ensaios acelerados de laboratório, muitos deles realizados em câmaras fechadas, expondo o corpo-de-prova à névoa salina de diferentes composições e concentrações ou ensaios eletroquímicos, como medida do potencial de corrosão, resistência à polarização, descolamento catódico e impedância eletroquímica. Esses ensaios permitem comparar o desempenho de diferentes materiais. Procurando determinar qual material apresenta melhor desempenho, para poder afirmar, com grande possibilidade de acerto, que este material terá uma durabilidade, durante exposição real. Porém, quanto maior será esta durabilidade, os ensaios acelerados não podem prever (WIT, 1995).

A presente pesquisa tem como objetivo avaliar a aplicabilidade de um mineral encontrado em jazida da região metropolitana de Curitiba, estado do Paraná, em formulações pertinentes de tintas a base de resina epóxi, como uma substituição parcial ou completa das cargas minerais tradicionais utilizadas em revestimentos anticorrosivos. E também avaliar a aplicabilidade da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), da técnica de descolamento catódico e o método de ensaio em névoa salina para estudo de camadas orgânicas (tintas) aplicadas em superfícies metálicas.

Metodologia

O mineral que foi utilizado no presente trabalho, mais especificamente como carga funcional em tinta epóxi, é processado pela empresa mineradora Fertirico Ltda., situada em Curitiba, Estado do Paraná. Este mineral apresenta uma natureza estrutural lamelar e, devido principalmente a esta propriedade, juntamente com o pequeno tamanho médio de partícula e a inércia química, pode ser empregado como carga em revestimentos orgânicos. Podendo apresentar eficiência anticorrosiva, como barreira, pois a sua estrutura lamelar pode favorecer o fechamento dos poros aos agentes corrosivos do meio.

As tintas utilizadas foram feitas por um fabricante em seu processo padrão. Foram preparadas duas tintas que atendem à Norma N1195-G (PETROBRAS), com diferentes cargas funcionais, sendo uma com a carga em teste, produzida pela empresa mineradora Fertirico e outra com carga comercial já utilizada no processo fabril tradicional e, por último, uma terceira sem carga funcional.

Para estudo do comportamento deste material como carga funcional para tintas a base de resina epóxi, foi realizada a caracterização do mesmo em função das propriedades que são essenciais para este fim. Isto é: Análise química por fluorescência de raios-X, Mineralogia por difração de raios-X, Retenção em malha **(**ASTM C-110-94a), Distribuição Granulométrica por Difração a LASER, Absorção em Óleo (ASTM-D-1483-4), Densidade Aparente (BRITISH STANDARD 1460/1967 - *Determination of Apparent Density After Compaction of Precipitated Calcium Carbonate*), Volume Aparente, Umidade (ASTM-C-25-94-a), Perda ao Fogo (ASTM-D-1208-84 - *Standard Test Methods for Common Properties of Certain Pigments*). Já para avaliar o desempenho deste material frente aos processos corrosivos foram realizados ensaios de nevoa salina (ASTM B117 - e a avaliação foi baseada na metodologia proposta por ASSIS e COSTA (2003)), descolamento catódico (Por se tratar de uma avaliação visual similar à do de névoa salina, utilizou-se a mesma metodologia proposta por ASSIS e COSTA (2003)), espectroscopia de impedância eletroquímica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica.

Para a aquisição dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica e de descolamento catódico foi empregada uma célula eletroquímica de um compartimento, como apresentado na Figura 1, trabalhando com um sistema de três eletrodos. Foi utilizado como eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS), como auxiliar uma barra de grafite e como eletrodo de trabalho a chapa de aço carbono revestida (corpo de prova). Como se pode ver na Figura 3.1, o eletrodo de trabalho é fixado horizontalmente sob a célula, isto é, ele é o fundo da célula, com uma área de exposição de ±21 cm^2. O meio eletrolítico utilizado nestes dois experimentos foi NaCl 0,5 mol/L.

Todas as medidas de espectroscopia de impedância foram executadas em potencial de circuito aberto. Para estas medidas foi empregado um potenciostato/galvanostato EG&G 273A e Lock-in Amplifier 5210 acoplado a um computador tipo PC via interface GPIB e software M352. Os espectros de impedância foram realizados na faixa de 100 mHz a 100 kHz, obtendo-se ±5 pontos por década e o sinal senoidal de 10 mV de amplitude.

A avaliação do desempenho dos revestimentos, frente à corrosão, baseado nesta técnica consiste em acompanhar a evolução dos espectros de impedância no potencial de circuito aberto com tempo de imersão em NaCl 0,5 mol/L.

A análise dos resultados de impedância foi realizado inicialmente de forma qualitativa. Baseado num modelo de circuito equivalente, tipo célula de Randles, procurou-se identificar as mudanças no caráter resistivo e capacitivo do revestimento com tempo de imersão.

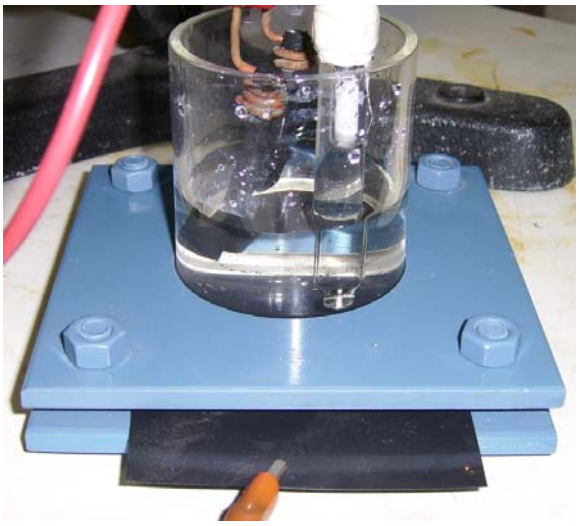


Figura 01 – Célula eletroquímica empregada nos ensaios eletroquímicos

Já para uma análise mais refinada destes espectros, principalmente após o aparecimento de um segundo semi-círculo (uma segunda constante de tempo), procurou-se trabalhar com o modelo de circuito equivalente proposto por KENDIG (1985), e LEIDHEIEER (1982). Segundo KENDIG (1985), para a descrição do comportamento eletroquímico de um metal coberto com um filme poroso não lacrado e não condutor, pode ser empregado o circuito equivalente apresentado na Figura 2. O circuito equivalente é composto da resistência ôhmica R, da capacitância da camada do revestimento (C_c), da resistência do poro (R_{po}) devido à penetração de eletrólito, a resistência à polarização do substrato (R_{ct}), da capacitância da dupla camada na interface substrato/eletrólito (C_{dl}), e da impedância Warburg (W).

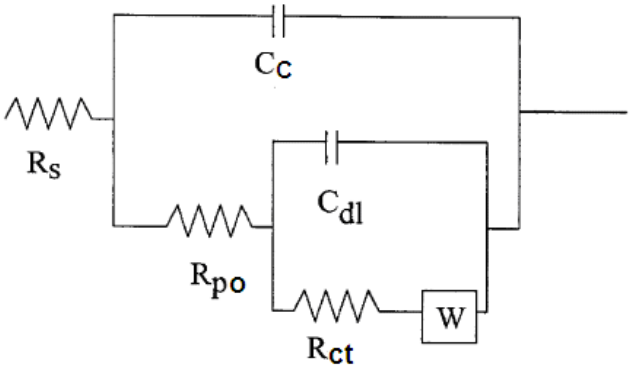


Figura 2 – Circuito equivalente para superfícies pintadas (BARRANCO, 2003)

Para ordenar a resposta pelo comportamento não-ideal do sistema eletroquímico, a capacitância mostrada no circuito equivalente foi modelada usando elementos de constantes de fase (CPE) (BROWN *et al.*, 1996). Para tais ajustes foi empregado o programa *Equivalent Circuit* desenvolvido por Bernard A. Boukamp (MIRIDIN, 1995).

Fabricação e Aplicação da Tinta

As duas tintas que foram estudadas atendem à Norma Petrobrás N1195-G, onde a diferença entre elas está na carga funcional. Uma com carga fornecida pela empresa mineradora (Silrax) e a outra com carga comercial (algamatolito) já utilizada no processo

fabril tradicional de fabricantes de tintas. Uma terceira tinta foi produzida sem a utilização de carga mineral funcional e tendo apenas o óxido de titânio.

As tintas estudadas apresentavam as seguintes características: (a) Primer acabamento epóxi poliamida similar a Norma Petrobrás N-1195-G Tipo II, (b) relação de mistura em volume 5A x 1B, componente B = agente de cura poliamida e (c) solvente redutor específico para sistemas epoxídicos.

O controle de qualidade das tintas foi baseado nas seguintes propriedades: Massa Específica, Viscosidade, Sólidos por Volume e Teor de Sólidos.

Para a avaliação das tintas, frente à corrosão, foram empregados corpos de prova de aço carbono como substratos metálicos com espessura de 0,5 mm e medindo 125 mm x 75 mm. As superfícies metálicas foram desengraxadas com acetona e etanol e tratadas com jateamento grau: tipo metal quase branco SSPC-SP 10, padrão visual Sa 2 1/2 da norma SIS 05 59 00-67, perfil de rugosidade máximo de 25 µm, e, novamente, desengraxadas com acetona e etanol. A aplicação das camadas de tinta epóxi foi por meio de pistola de ar comprimido e de forma a obter espessuras de 35 ± 5 µm. As medidas das espessuras foram feitas por um medidor de camadas não metálicas Mitutoyo modelo Neo-derm 179-701, estabelecendo cinco medidas sobre o corpo de prova, de forma a obter um valor médio de espessura com um baixo desvio padrão, garantindo assim, camadas de tinta o mais homogêneas possíveis.

Resultados e discussão

Caracterização da carga mineral estudada – Silrax.

Através da análise química de fluorecência de raios-X tem-se que silrax é da mesma classe mineralógica do algamatolito, isto é, argilo-silicatos. O que se verifica é que ambos têm praticamente a mesma composição química (dada em termos de percentual de óxidos), com ± 64% de SiO_2 e de 20 a 30% de Al_2O_3. As principais diferenças são que o Silrax tem um teor de Al_2O_3 10% menor em relação ao algamatolito, um teor maior de ferro (o que pode contribuir para a sua cor ligeiramente cinza amarelada) e também com ± 1% de TiO_2 e de CaO, os quais praticamente não existem no algamatolito. É importante salientar que os valores aqui apresentados são valores médios, podendo haver variações quanto ao lote (partes diferentes da jazida).

A difração de raios-X pelo método do pó mostrou que o silrax é predominantemente constituído por quartzo e várias outros espécies minerais, sendo que esta composição caracteriza o mineral como "Filito".

A análise por difração a laser para determinar a distribuição granulométria do mineral revela que este tem 10% em volume (D10) de suas partículas com diâmetro médio menor ou igual 2,10 µm, 50% em volume (D50) menor ou igual a 8,31 µm e 90% em volume menor ou igual a 20,39 µm. Esses valores são próximos aos encontrados para outras cargas minerais que são normalmente empregadas pelas industrias de tintas, por exemplo: a calcita tem D10 = 0,86 µm, D50 = 5,77 µm e D90 = 18,09 µm; já a dolomita tem D10 = 1,31 µm, D50 = 13,89 µm e D90 = 30,68 µm. Estes fatos mostram que o Silrax, em termos de distribuição granulométrica, atende as necessidades para a sua aplicabilidade como carga mineral em tintas.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios físico-químicos para o Silrax e a algamatolito. Estes ensaios são os mais comuns utilizados pelos fabricantes de tintas para avaliar a aplicabilidade de uma carga mineral. O que se observa é que, considerando estes parâmetros, os dois materiais são bastante semelhantes. A diferença mais pronunciada está na absorção de óleo – para o Silrax é 53 mg/g e algamatolito é 36 mg/g. Este fato, de certa forma, mostra que o Silrax tem uma afinidade maior com a resina. Mostrando que com o silrax, como

carga, na formulação da tinta, espera-se um consumo maior de resina. Mas pensando no efeito barreira contra os agentes corrosivos, isto é bom, pois pode reduzir o número de poros e aumentar o grau de hidrofobicidade da camada de tinta. Os valores da Tabela 1 para o algamatolito foram obtidos com o fabricante do produto, sob a denominação algamatolito HTM-10 de 01/06/02.

Tabela 1 – Resultado das análises físico-químicas das cargas minerais.

Características técnicas	Silrax	Algamatolito
Retenção em malha (#325 mesh)	0,1	0,1
Absorção a óleo (mg/g)	36	28
Densidade aparente (g/mL)	0,5	0,5
Volume aparente (mL/40 g)	0,8	0,8
Umidade (% em massa)	1	2
Perda ao fogo (% em massa)	6	5

Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura dos minerais Silrax e algamatolito, respectivamente, em ampliações de 2000 e 4000 vezes. As Figuras da microscopia eletrônica de varredura apresentadas mostraram que existe, também em escala microscópica, a semelhança entre os minerais. O mineral Silrax (Figura 3) apresentou uma morfologia lamelar, assim como o algamatolito (Figura 4), e a única diferença identificada foi na conformação do grão, em que, no caso do algamatolito, houve aparecimento também de formas de agulhas.

Caracterização das Tintas Estudadas

A Tabela 2 mostra os resultados dos ensaios físico-químicos mais comuns utilizados pelos fabricantes de tintas no controle de qualidade do produto. O que se pode observar através destes resultados é que as duas tintas são bastante semelhantes. Sendo que estas características estão mais relacionadas aos custos e à aplicabilidade do produto. Mostram que, do ponto de vista de custo e aplicabilidade, as duas cargas apresentam o mesmo comportamento.

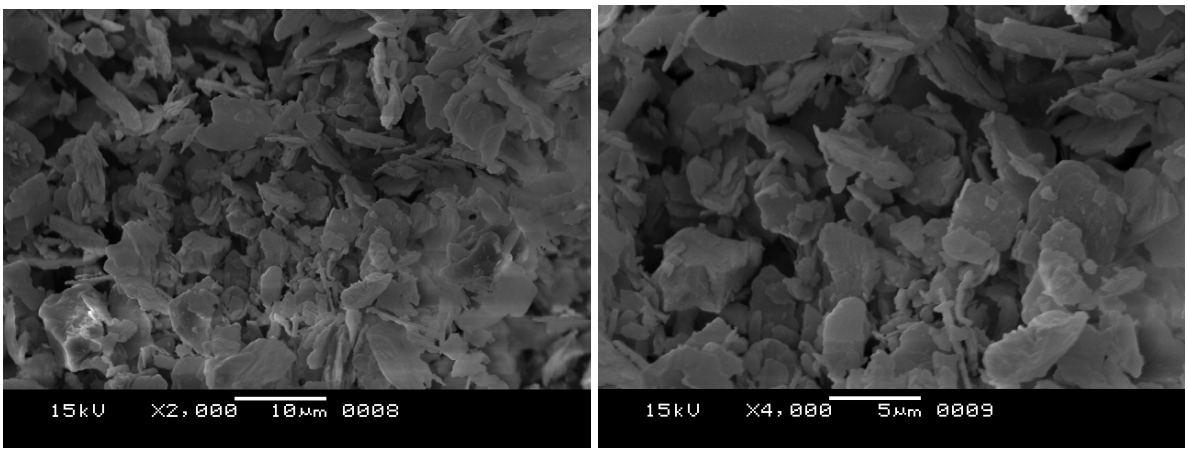


Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura do mineral Silrax.

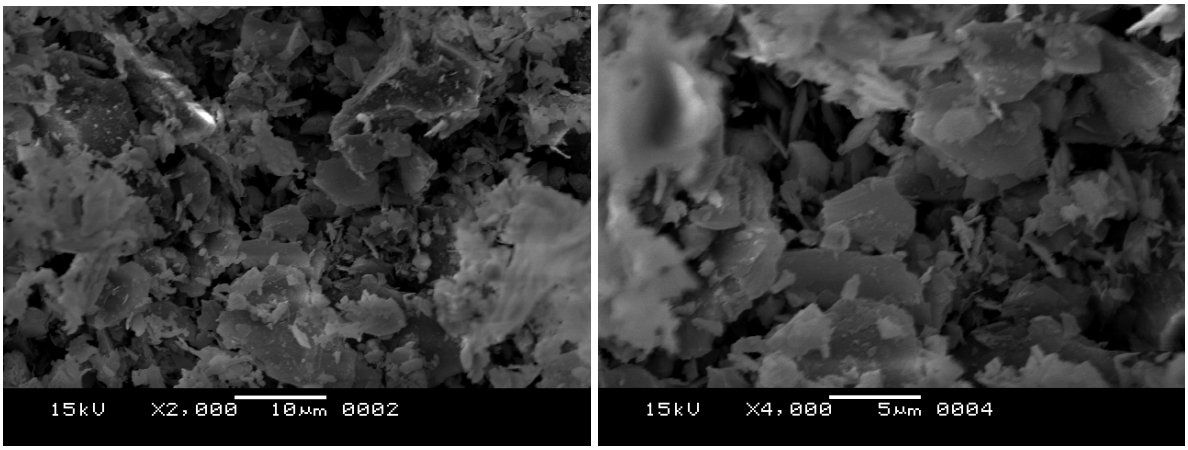


Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura do mineral algamatolito.

Tabela 2 – Resultados de ensaios de controle de qualidade das tintas.

Características técnicas	Tinta A	Tinta B
Massa específica (g/cm^3)	2,7	2,9
Viscosidade (KU-cP)	90-1300	88-1000
Sólidos por volume (SV)	74,01	74,06
Teor de sólidos (% em massa)	58,4	58,4

Normalmente, as indústrias de tinta não avaliam a morfologia das tintas, em nível microscópio, após a sua aplicação. No entanto, análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com a finalidade de observar melhor a distribuição da carga em meio a resina e também verificar se há diferença na porosidade.

Pode-se observar que a tinta utilizando a carga mineral Silrax, Figura 5, apresenta uma melhor incorporação entre a carga e a resina em relação a tinta utilizando a carga mineral algamatolito, Figura 6. Fato este que está em concordância com a análise de absorção de óleo, isto é, como para o Silrax a absorção é maior, o esperado é uma maior interação entre esta carga e a resina. Considerando a tinta como sendo uma barreira aos agentes corrosivos, tal situação é favorável, pois esta maior interação aumenta o grau de hidrofobicidade da tinta.

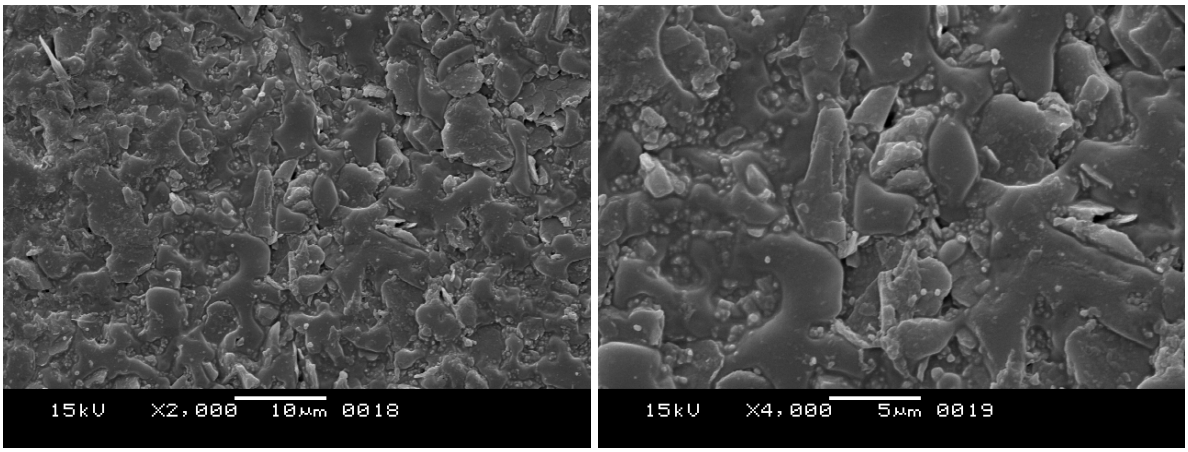


Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura da tinta epóxi com mineral Silrax.

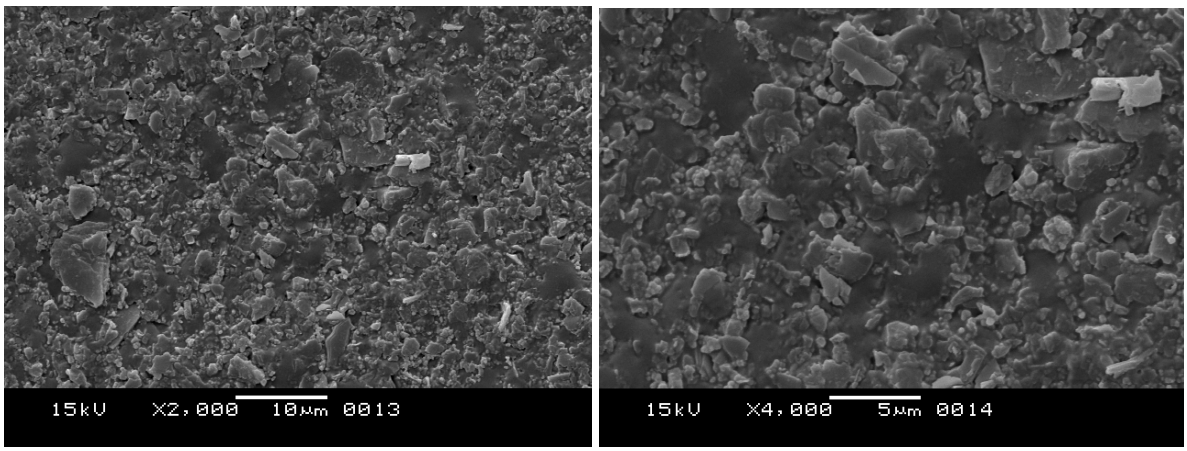
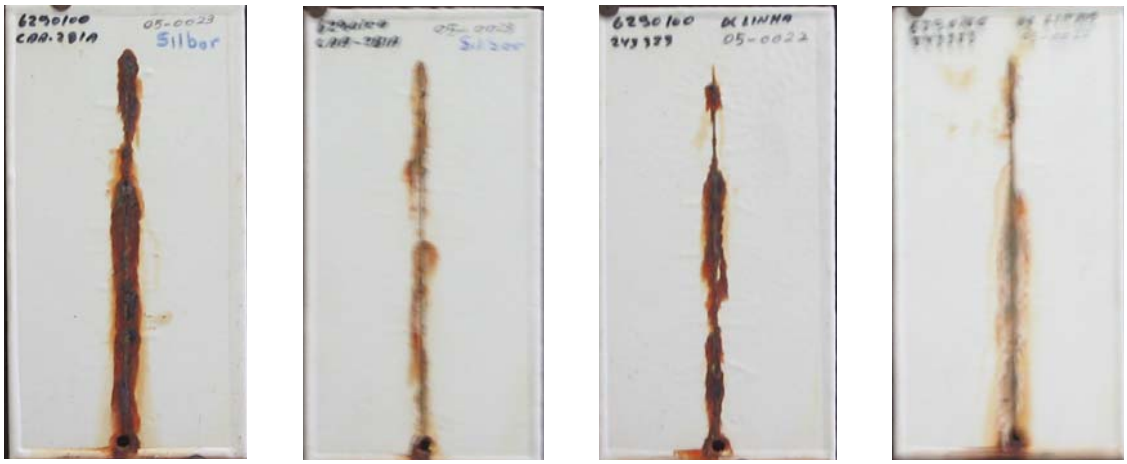


Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura da tinta epóxi com o mineral algamatolito.

Resistência a Corrosão

Na Figura 7 são apresentadas as fotos dos corpos de prova, pintados com os dois tipos de tintas estudas, após 1000 horas em névoa salina. Sendo que a câmara foi calibrada segundo a Norma ASTM B-117 (ANTUNES e COSTA, 2003). O que se observa é que, em termos qualitativos (visuais), as duas tintas têm o mesmo desempenho.



(a) (b) (c) (d)

Figura 7 – As fotos dos corpos de prova (a) e (b) com carga Silrax e (c) e (d) com carga comercial algamatolito após 1.000 horas de névoa salina

No entanto, buscou-se uma diferenciação nas duas tintas frente este ensaio, baseando-se na metodologia proposta por ASSIS e COSTA (2003) em que vários parâmetros são avaliados. Esta metodologia procura fazer uma análise mais quantitativa destes resultados. Os resultados obtidos por esta análise são apresentados na Tabela 3. E como se pode ver, mesmo com esta metodologia, não é possível diferenciar as duas tintas em termos de desempenho frente o ensaio de névoa salina.

Tabela 3 – Resultados da avaliação de névoa salina segundo a metodologia proposta por ASSIS e COSTA (2003).

Parâmetro de avaliação	CP Silrax	CP Algamatolito
Extensão de enferrujamento da superfície	0	0
Grau de empolamento	8	8
Corrosão sob o revestimento	0	0
Aderência do revestimento	5	5
Desempenho geral	13	13

Na Figura 8, são apresentados os resultados do ensaio de descolamento catódico de dois corpos de prova pintados com as duas tintas em estudo. A interpretação dos resultados obtidos por este ensaio é, principalmente, pelo cálculo da taxa de descolamento catódico. Verificou-se, para um período de 48 horas sob um potencial de 1,5 V, que os corpos de prova com tinta contendo carga mineral Silrax e tinta contendo carga mineral algamatolito, apresentaram um descolamento de 3,5 mm e, portanto uma taxa (dx/dt) de 0,0729 mm/h, ou seja, por este critério de análise, as duas tintas apresentam o mesmo desempenho.

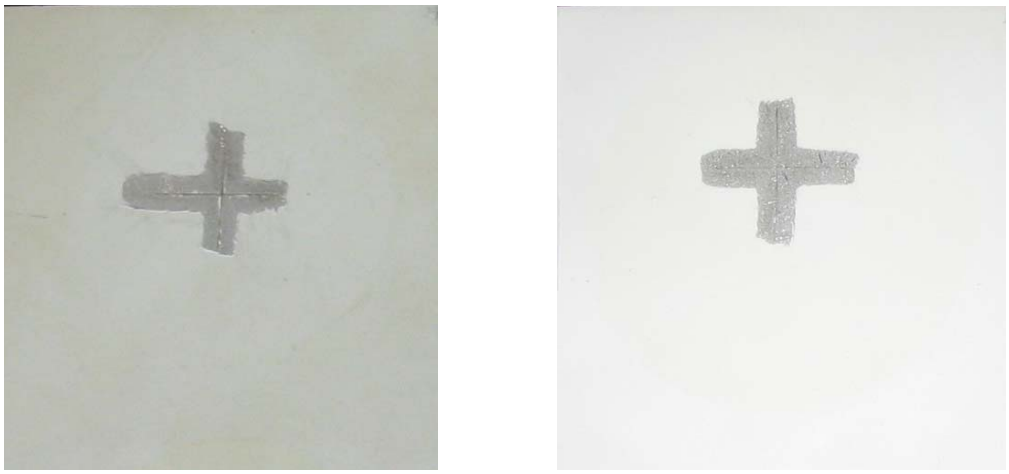


Figura 8 – Amostras da tinta com carga Silrax, à direita, e com a carga comercial Algamatolito de 01/06/02, à esquerda, após ensaio de descolamento catódico

Considerando a similaridade deste ensaio com o de névoa salina, a metodologia de análise proposta pode também ser empregada aqui. Os resultados baseados nesta metodologia são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados da avaliação de descolamento catódico, segundo a metodologia proposta por ASSIS e COSTA (2003).

Técnica de avaliação	CP Silrax	CP Algamatolito
Extensão de enferrujamento da superfície	10	10
Grau de empolamento	8	8
Corrosão sob o revestimento	10	10
Aderência do revestimento	4	4
Desempenho geral	32	32

O que se verifica é que, também, por esta metodologia as duas tintas apresentaram o mesmo desempenho. Mostra, assim, mais uma vez que o Silrax pode substituir a algamatolito na fabricação deste tipo de tinta sem prejuízos quanto ao desempenho frente à corrosão.

Também se pode verificar que o desempenho global, por este ensaio, é superior ao de névoa salina, principalmente em dois parâmetros: o que é perfeitamente explicável em função das variações que há nos dois ensaios. Nestes dois parâmetros têm-se o seguinte: (i) a extensão de enferrujamento da superfície foi zero, que em função potencial catódico aplicado, de fato não poderia haver sinais de enferrujamento, (ii) na corrosão sob o revestimento, com o potencial aplicado, a intenção é a geração de hidrogênio e assim forçar o descolamento da tinta por ação mecânica.

Outro fato observado, que pode mostrar uma diferença de comportamento entre as duas tintas está no parâmetro, aderência do revestimento. Em função da forma de como este parâmetro é avaliado tem-se que, para as duas tintas, este é igual. Porém, foi notório, em todos os ensaios, que nas camadas contendo Silrax, apesar de ter igual descolamento considerando a média, houve maior dificuldade para retirada da tinta sobre o substrato, o que na avaliação não é levado em consideração.

Nas Figuras 9, 10 e 11 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos, em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5 mol/L, para os corpos de prova pintados com os três tipos de tintas. O que se observa é que, independente do tipo de tinta, o perfil dos diagramas são semelhantes. Em pequenos tempos de imersão têm-se altos valores de impedância e apresenta apenas um arco capacitivo, o que é coerente com a interpretação clássica da literatura, em que o substrato não apresenta corrosão. A tinta (de condutividade muito baixa) isola o substrato (aço) do contato com o eletrólito resultando em uma alta impedância como acentuado caráter capacitivo. Com o passar do tempo, o eletrólito começa a penetrar, mais e mais, na camada de tinta levando a uma redução no caráter capacitivo e resistivo, o que é evidenciado pela redução do arco capacitivo. Em longos períodos de imersão, um segundo arco capacitivo aparece, resultado do contato do eletrólito com o substrato através dos poros passantes da camada de tinta. Com isto, tem-se início a corrosão do substrato juntamente com o descolamento da tinta do substrato e conseqüentemente um aumento da área eletroquimicamente ativa. Associado a este aumento de área sob a tinta, o efeito de transporte de massa (difusão) passa a ser determinante, o qual pode ser evidenciado nos diagramas de Nyquist para as duas tintas com carga mineral.

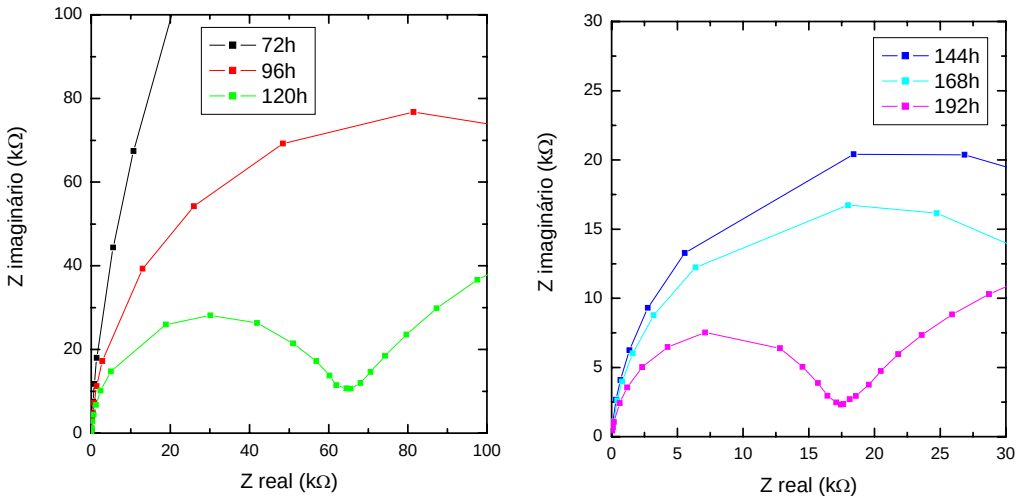


Figura 9 – Diagramas de Nyquist obtido com a tinta sem carga mineral em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5mol/L, na faixa de 0,1Hz a 100kHz, amplitude de 5mV. Espessura de 32µm

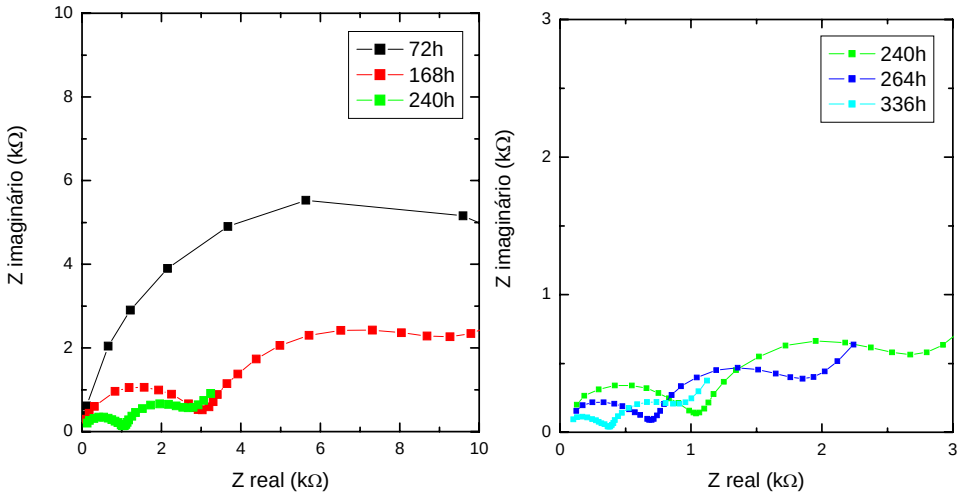


Figura 10 – Diagramas de Nyquist: tinta com carga mineral algamatolito em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5mol/L, na faixa de 0,1Hz a 100kHz, amplitude de 5mV. Espessura de 36µm

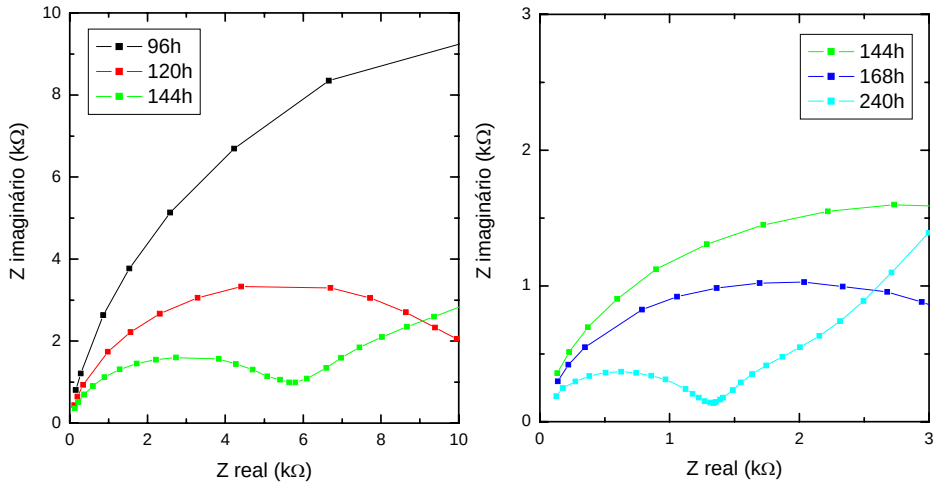


Figura 11 – Diagramas de Nyquist: tinta com carga mineral Silrax em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5mol/L, na faixa de 0,1Hz a 100kHz, amplitude de 5mV. Espessura de 36µm

Nas Figuras 12, 13 e 14 são apresentados os diagramas de Bode, do módulo da impedância e do ângulo de fase, para as três tintas: sem a carga mineral (RE), com a carga algamatolito (HT) e com a carga Silrax (SI), respectivamente.

No inicio da imersão é esperado que as camadas orgânicas apresentem um forte comportamento capacitivo, pois é o fator que indica a propriedade protetiva ao substrato (CAO *et al.*, 2004). De acordo com ATTAR e MAHDAVIAN (2005), para avaliar o comportamento do ângulo de fase em relação ao caráter capacitivo da tinta, pode-se utilizar uma faixa de altas freqüências, que compreende de 10^5 Hz a 10^3 Hz, em que fica visível o decaimento do ângulo de fase com a diminuição da freqüência.

Observa-se, nos três sistemas, que, com o passar do tempo, este caráter capacitivo, que é evidente em altas freqüências (ângulo de fase próximo de 90 graus), soma a um caráter resistivo que fica cada vez mais acentuado. Esse caráter capacitivo persiste por mais tempo com a tinta sem carga mineral, o que mostra que esta tinta absorve muito pouco eletrólito. Fato este perfeitamente explicável, haja visto que a resina é hidrófoba. Já nas outras duas tintas, o caráter capacitivo diminui rapidamente; o que pode ser explicado pela absorção de eletrólito pela tinta, que agora tem várias "ilhas" hidrofílicas, nas cargas minerais. Esta absorção de eletrólito aumenta a condutividade do material, o que é revelado pelos diagramas de Bode conforme Figuras 12, 13 e 14.

Segundo BONORA *et al.* (1995), quando estas tintas contendo carga mineral absorvem o eletrólito e os valores de capacitância apresentam um acréscimo. Com o passar do tempo de imersão a camada de tinta satura com o eletrólito estabilizando estes valores.

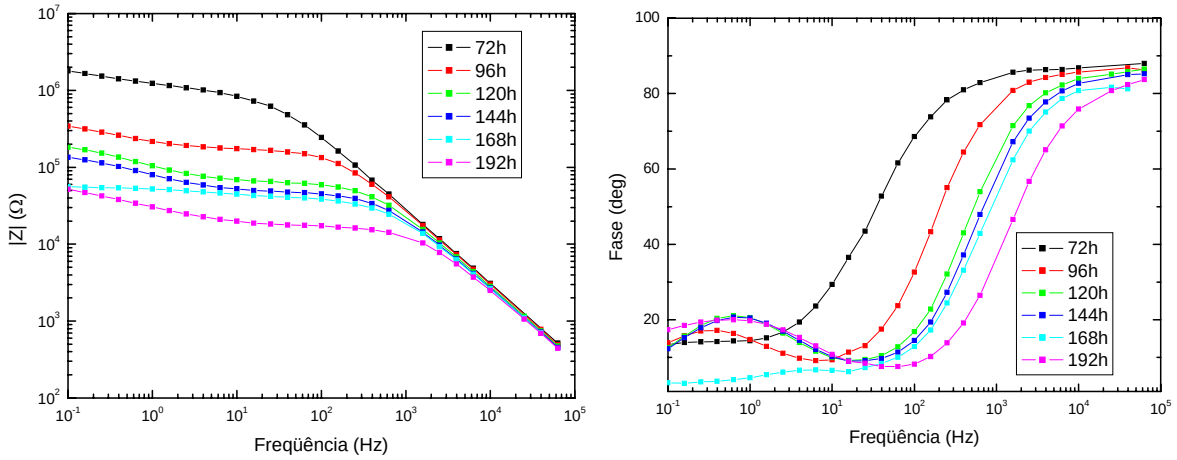


Figura 12 – Diagramas de Bode e Fase para o corpo de prova com tinta sem carga em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5mol/L, na faixa de 0,1Hz a 100kHz, amplitude de 5mV. Espessura de 32µm

Em baixas freqüências, com o passar do tempo de imersão, fica cada vez mais evidente o contato do eletrólito com o substrato, pois uma segunda constante de tempo aparece. O que mostra que o número de poros passantes na camada de tinta está aumentando e/ou a área de contato do substrato com o eletrólito está aumentando, isto é, a aderência da tinta com o substrato está diminuindo.

Pode-se observar também que o comportamento das duas tintas com carga mineral é bastante semelhante. A diferença está na faixa de alta freqüência onde a mudança no caráter capacitivo com o tempo é mais rápida com a tinta que tem a algamatolito do que a que tem o Silrax. Este fato pode estar associado a maior absorção de resina (absorção de óleo) pelo Silrax, dificultando a chegada do eletrólito até as "ilhas" de carga mineral.

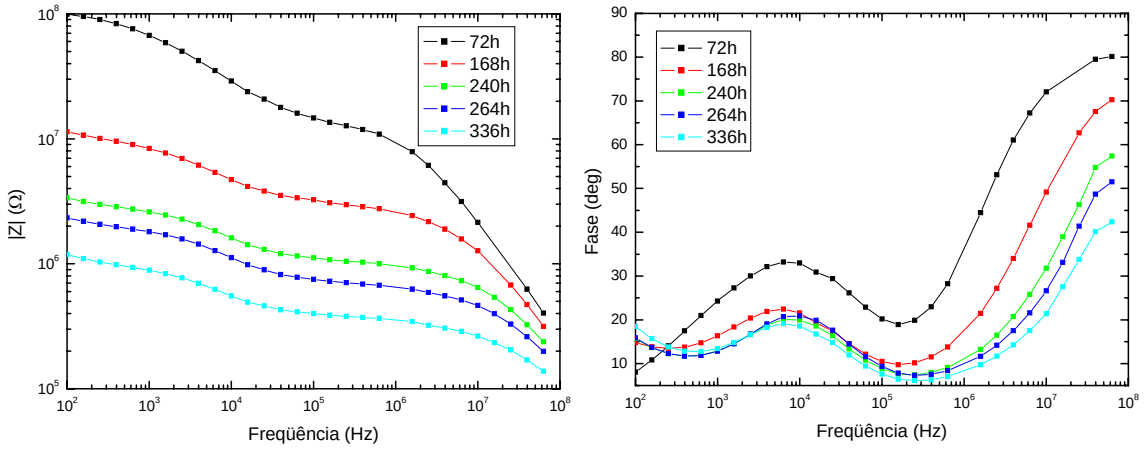


Figura 13 – Diagramas de Bode e Fase para o corpo de prova com tinta e carga algamatolito em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5mol/L, na faixa de 0,1Hz a 100kHz, amplitude de 5mV. Espessura de 36µm

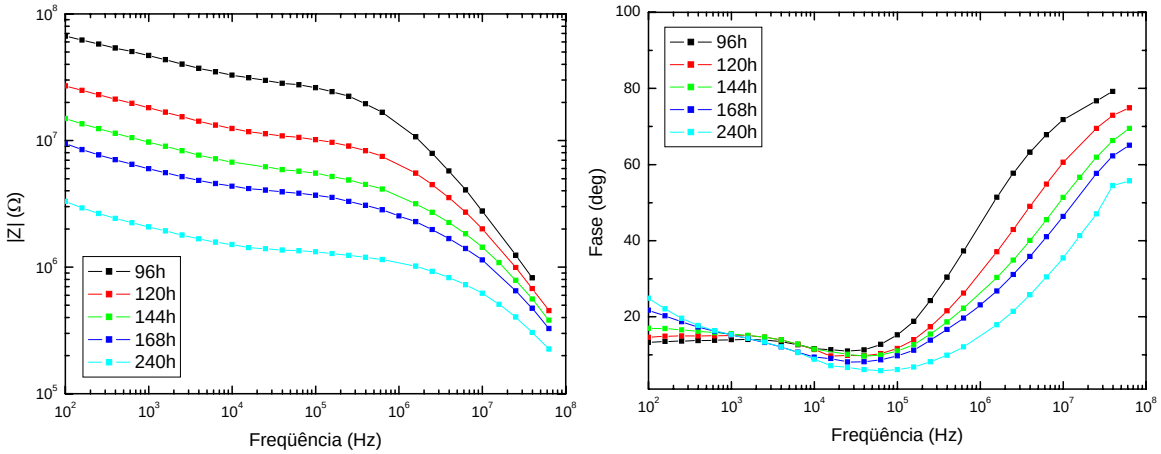


Figura 14 – Diagramas de Bode e Fase para o corpo de prova com tinta com carga Silrax em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,5mol/L, na faixa de 0,1Hz a 100kHz, amplitude de 5mV. Espessura de 36µm

Procurando obter maiores informações quanto ao comportamento das tintas frente aos ensaios de impedância partiu-se para uma análise baseada em circuitos equivalentes.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é muito sensível para detectar as mudanças no sistema eletrólito/tinta/metal. Esta sensibilidade pode ser percebida, qualitativamente quanto se compara os espectros de impedâncias obtidos em diferentes tempos de imersão do metal pintado em um eletrólito. Fatos estes que foram apresentados anteriormente, isto é, a deterioração do sistema causada pela exposição ao eletrólito e o aumento da velocidade de corrosão do substrato sob a tinta devido ao contato deste com o eletrólito.

E considerando a complexidade que são tais sistemas, torna-se inviável a busca de uma função de transferência que possa relacionar as propriedades físico-químicas e de cinética eletródica destes sistemas com a resposta dos espectros de impedância.

Assim sendo, apesar das controvérsias que existem quanto ao emprego do modelo de circuito equivalente para explicar tais sistemas, no presente trabalho este foi empregado e mostrou-se bastante coerente com a evolução do fenômeno e com as análises qualitativas que foram apresentadas anteriormente.

Dentre os inúmeros modelos de circuitos elétricos equivalentes que podem ser empregados e que se ajustam aos dados experimentais, os dois mais comumente aceitos são o

que é semelhante à célula de Randles e o apresentado na Figura 2. O que e semelhante à célula de Randles explica bem as respostas do sistema enquanto o eletrólito não entra em contato com o substrato. Já quando o eletrólito entra em contato com o substrato o segundo modelo é mais adequado.

Assim diante destes fatos os seguintes resultados foram obtidos empregando estes modelos de circuito equivalentes e o programa de computador (BOUKAMP, 1989).

Na Figura 15 é apresentado como varia a resistência da tinta com o passar do tempo obtido através do ajuste do circuito equivalente e o obtido através dos diagramas de Bode. O que se observa é que os resultados são semelhantes.

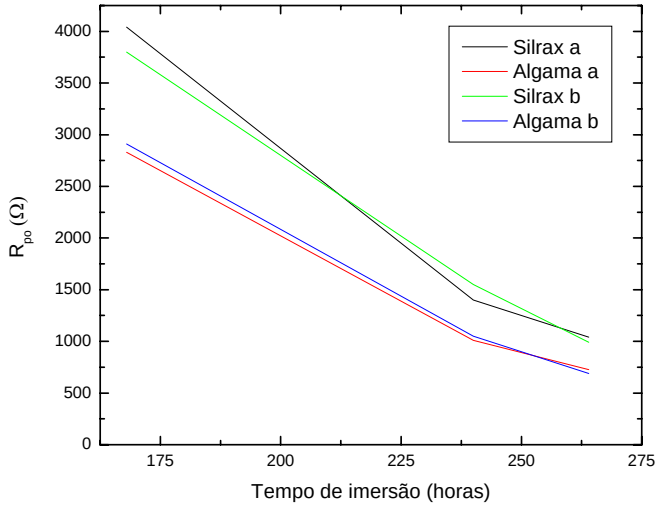


Figura 15 – Resistência da tinta em função do tempo de imersão obtidas através do modelo de circuito equivalente conforme Figura 2 (a) e através dos diagramas de Bode (b)

O que se tem é uma diminuição rápida da resistência no inicio da imersão e isto é esperado devido à rápida entrada da solução nos poros da tinta, que neste início se apresentam totalmente vazios; este processo de diminuição da resistência vai se tornando, com o tempo de imersão, mais lento, pois outras variáveis passam a ser também consideradas; a velocidade do descolamento da tinta também depende da natureza da tinta e do processo de aplicação. A porosidade da camada calculada é aproximadamente 5 vezes menor que a área de descolamento abaixo da camada, que lhes fizeram concluir que o eletrólito alcança a interface por alguns poros, causa descolamento e, rapidamente, esparrama-se ao longo da interface (ARMSTRONG *et al.*, 1992).

No presente trabalho, o pré-tratamento das superfícies dos corpos de prova tiveram processos idênticos, o que descarta a hipótese desta variável. O que deixa a avaliação da queda da resistência exclusivamente à natureza da tinta, que são três casos distintos somente no tocante a carga mineral, pois se tratam de resinas também idênticas. Quando se tem o sistema sem carga mineral ocorrem os maiores valores de resistências em todo o tempo, quando comparado com os outros dois sistemas que tem carga mineral. Tais resultados são coerentes com os demais resultados apresentados neste trabalho.

No sistema sem carga mineral houve uma queda acentuada no início da imersão, que passou a uma menor inclinação a partir de 240 horas e, mesmo assim, sempre apresentou uma maior resistência em relação às tintas com adição de cargas minerais. Isto é explicado pelo fato de que na ausência de carga mineral, a camada apresenta um comportamento mais hidrofóbico em relação a tintas contendo estas cargas que por sua vez podem absorver o eletrólito e carregar a camada com maior facilidade, diminuindo assim a sua resistência. O fato da diminuição da inclinação da queda da resistência do poro com o tempo, pode ter como

resultado o bloqueio do defeito através de produtos de corrosão (COMPERE *et al.*, 1993), ocasionando a queda na diminuição da resistência. Assim a magnitude da resistência, em um determinado momento é indicativo do estado de degradação da camada, causado pela entrada de solução (WALTER, 1991).

Com base nestas considerações poder-se-ia dizer que a tinta sem carga mineral apresentou melhor desempenho em relação as demais, que apesar de uma queda mais acentuada inicialmente, foi se estabilizando em valores superiores aos dos outros sistemas.

A avaliação dos outros dois sistemas de pintura pode ser feita de forma análoga. E tendo ainda que conforme as caracterizações dos materiais utilizados em ambas as tintas, as cargas minerais, foi constatado grande semelhança em varias propriedades. Porém é necessário destacar uma diferença que pode então explicar os comportamentos diferentes em relação a diminuição da resistência com o passar do tempo. A carga mineral Silrax, apresentou em análise de absorção de óleo, como descrito anteriormente na caracterização do material, um maior valor de absorção, o que indica maior afinidade com material orgânico apolar, assim com a resina epóxi utilizada. Neste caso é esperado que haja uma maior interação entre resina e carga mineral, comprometendo a absorção de eletrólito pela carga dispersa na resina, e com menor quantidade de material condutor, no caso o eletrólito, é esperado também maior resistência a passagem de corrente elétrica. Desta forma pode-se então explicar esta pequena diferença no comportamento das tintas, nos valores de queda da resistência. Apesar da diferença nos valores, comportamentos similares com o passar do tempo foram obtidos. Observando assim como na tinta sem carga mineral, um declive mais acentuado no inicio de imersão e menor como passar do tempo, como esperado e explicado anteriormente.

Com relação aos valores obtidos através do programa de ajuste de circuito equivalente do Boukamp é interessante ressaltar que os ajustes apresentaram uma grande concordância com os dados experimentais. Isso pode ser observado na Figura 16 em que são apresentados vários diagramas de Nyquist para sistema Silrax experimental e ajustado empregando o circuito equivalente conforme modelo na Figura 2.

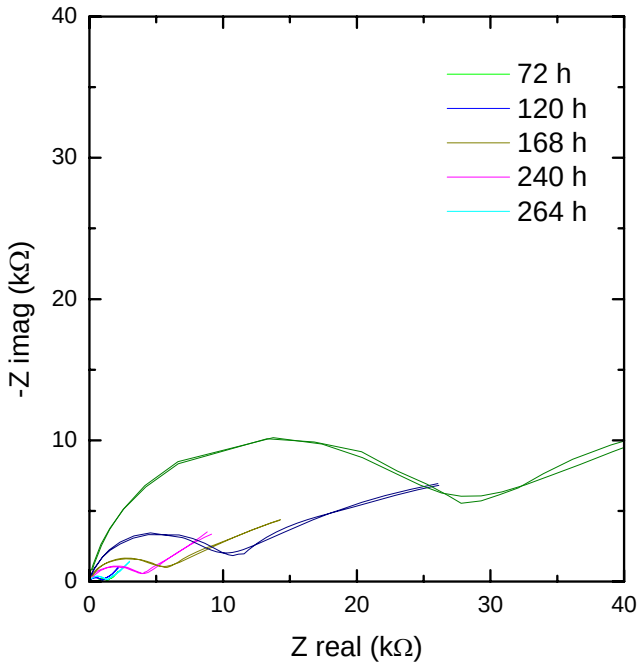


Figura 16 – Sobreposição dos diagramas de Nyquist para sistema Silrax, experimental e ajustado empregando o circuito equivalente da Figura 2

Quanto ao caráter capacitivo das tintas quando imersas no meio eletrolítico pode se ter uma análise qualitativa através da mudança do ângulo de fase com o passar do tempo. A Figura 17 mostra a queda do ângulo de fase com o passar do tempo de imersão em freqüências inferiores e próximas a 100 kHz, o que mostra uma ligeira diferença na respostas dos três sistemas de pintura.

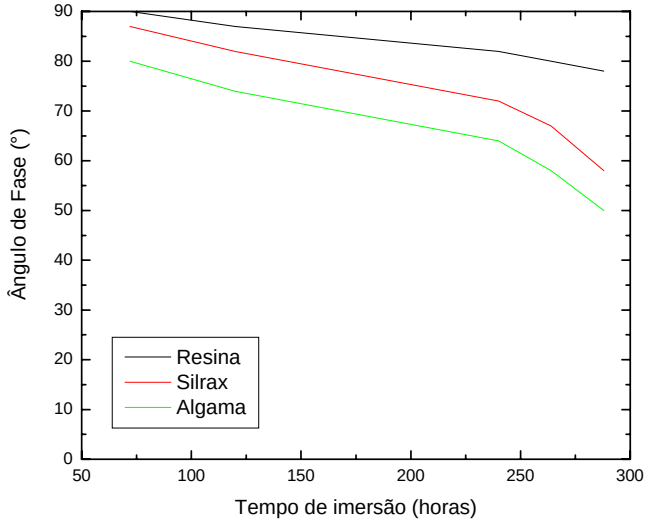
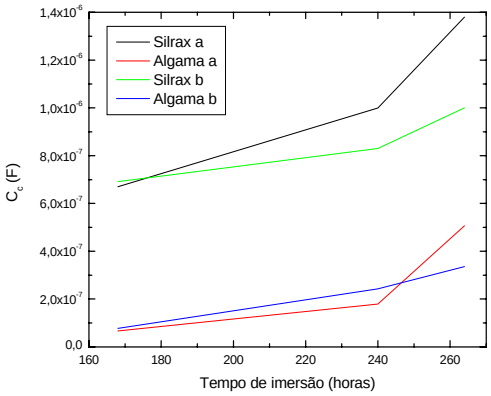


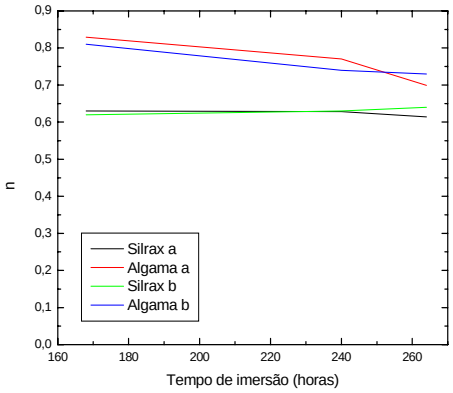
Figura 17 –Ângulo de fase versus tempo em 100 kHz para os três tintas.

Considerando que o interesse é avaliar as cargas minerais e também tendo que qualitativamente as duas cargas apresentam os mesmos comportamentos, uma avaliação quantitativa destes dois sistemas pode dar maiores informações. O que foi feito através de ajustes por circuitos equivalentes. Como já foi comentado anteriormente, os ajustes foram realizados tendo como base dois circuitos (Figuras 2 e a célula de Randles). E por se tratar de sistemas não ideais foi necessário substituir os elementos capacitivos pelos elementos de constante de fase (Q) o qual é definido por: $Q = Y_o(j\omega)^{-n}$, em que Y_o é a adimitância, ω a freqüência, j = $\sqrt{-1}$ e n está relacionado com o comportamento não ideal de um dielétrico.

Na Figura 18 são apresentadas as variações no caráter capacitivo das duas tintas em função do tempo de imersão obtidas através dos ajustes nos dois modelos de circuitos equivalentes. Em ambos os casos, o caráter capacitivo aumenta com o tempo de imersão. A diferença entre eles está no fato que a tinta com a carga Silrax tem maior caráter capacitivo e também apresenta uma maior discrepância entre os valores obtidos através dos dois modelos. Em função do que foi apresentado até o momento, era de se esperar que a tinta com carga Silrax tivesse um valor de capacitância menor, pois em princípio esta tende a absorver menos água que a tinta com a carga algamatolito. Ao se analisar os valores de n que está relacionado com o comportamento não ideal de um dielétrico ($-1 \leq n \geq 1$), quando se tem n = -1, Q representa um indutor, n = 0 uma resistência, n = 0,5 uma impedância de Warbug e n = 1 um capacitor. (AMIRUDIM, 1995). É possível encontrar uma explicação para discrepâncias de resultados entre os dois modelos para a tinta com Silrax. O que se tem é que depois de 168 horas de imersão em ambos os casos o eletrólito já esta em contato com o substrato. E o que se tem é, no caso da tinta com Silrax, o aparecimento de um componente com um caráter que tende a comportamento difusional, pois n = 0,6. Tem se também que, com o passar do tempo, na outra tinta (com algamatolito), n tende para valores próximos de 0,6. Provavelmente ocorre que os poros passantes na tinta Silrax são menores do que na tinta com algamtolito (Algama), o que explicaria o aparecimento do caráter difusional mais cedo ou a tendência de bloqueio pelos produtos da corrosão do substrato.



(1)



(2)

Figura 18 – (1) Diagrama das capacitâncias em circuitos diferentes: (a) célula de Randles e (b) conforme Figura 2. (2) parâmetro n versus tempo em circuitos diferentes: (a) célula de Randles e (b) conforme Figura 2

Conclusões

Nos ensaios de caracterização mineralógica da carga mineral, análise química por fluorescência de raios-X, mineralogia por difração de raios-X, distribuição granulométrica por difração a laser e propriedades físico-químicas, foi possível a partir destes, constatar que o mineral Silrax obteve resultados satisfatórios, ficando assim habilitado segundo estes ensaios, a ser utilizado na fabricação de tintas anticorrosivas.

Nos ensaios de caracterização das tintas estudadas, segundo critérios utilizados como controle de qualidade no processo fabril, tanto o mineral Silrax como o Algamatolito, apresentaram resultados satisfatórios, quando utilizados como carga mineral em tinta epóxi.

A caracterização morfológica das cargas minerais através de microscopia eletrônica de varredura foi necessária para a confirmação da morfologia lamelar dos minerais, sendo que o mineral Silrax obteve maior predominância de lamelas entre as partículas estudadas em relação ao Algamatolito, que apresentou partículas também em formas de agulhas. Neste aspecto, o fator proteção por barreira, ficou mais favorável ao Silrax.

Os resultados de névoa salina (*salt spray*), para uma exposição de 1000 horas, foram satisfatórios para ambas as tintas, não apresentando diferenças que possam ser mensuradas nos resultados, e pelo aspecto visual, obtiveram mesmo desempenho. Nos ensaios de descolamento catódico, assim como no de névoa salina, obteve-se desempenho similar, não possibilitando optar por uma ou outra tinta, como melhor desempenho.

Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica a avaliação qualitativa relacionada aos exames dos diagramas de Nyquist e de Bode Módulo da Impedância e do Ângulo de Fase, e que, de maneira comparativa, os sistemas de tintas tiveram resultados similares. Porém com esta técnica foi possível verificar algumas propriedades das cargas minerais, tais como a absorção de eletrólito pela camada de tinta com o passar do tempo, o aparecimento de bolhas pelo descolamento da tinta do substrato, o aparecimento de duas constantes de tempo, indicando processos distintos em freqüências diferentes e as perdas das capacidades protetivas com o passar do tempo de imersão.

Também alguns parâmetros quantitativos foram mensurados, em que foi mostrada a diminuição da resistência das tintas, o aumento da capacitância das tintas com o passar do tempo de imersão, através do modelamento de dois diferentes circuitos equivalentes, que apresentaram resultados similares.

O que também ficou claro é que a técnica de espectroscopia de impedância tem um grande potencial a ser explorado no que diz respeito ao estudo de superfícies metálicas

pintadas. Pois esta técnica se mostrou bastante sensível às mudanças que estes sistemas sofrem quando estão em ambientes favoráveis à corrosão. No entanto a complexidade que é o sistema e a dificuldade que se tem em fazer uma análise quantitativa a partir dos espectros de impedância impõe-lhe grandes limitações. Fato este que suscita grandes perspectivas de estudos e pesquisas nesta área.

Referências bibliográficas

AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. **Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals**. Swedish Corrosion Institute, Roslagsviigen 101 Hus 25, S-104. 1995.

ANTUNES, Renato A.; COSTA, Isolda. **Avaliação de um sistema de pintura de poliuretano por meio de ensaios acelerados de corrosão e ensaios de intemperismo**. COTEQ138_03. 2003.

ARMSTRONG, R. D.; HANDYSIDE, T. M.; WRIGHT, J. D. **Corros. Sci.** 33. 1992. p. 1529.

ASSIS, Sérgio L.; COSTA, Isolda. **Estudo comparativo de ensaios acelerados para simulação de corrosão atmosférica**. 7ª COTEQ. 2003.

ASTM. **B-117: Methods of Salt-Spray (Fog) Testing**. v. 03.02. 1973. p. 1-12.

ASTM. **C-25-94-a**.

ASTM. **D-1208: Standard Test Methods for Common Properties of Certain Pigments**. 1984.

ASTM. **D-1654: Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments**. 2005.

ATTAR, M. M.; MAHDAVIAN, M. **Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy**. Polymer Engineering Department – AmirKabir University of Technology. Teerã – Irã, 2005.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F; FEDRIZZI, L. **Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion**. Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade de Trento. Trento – Itália. 1995.

BOUKAMP, B. A. **Equivalent Circuit Users Manual**. University of Twente – The Netherlands. 1989.

BRITISH STANDARD. **1460/1967: Determination of Apparent Density After Compaction of Precipitated Calcium Carbonate**. 1967.

BROWN, R.; COAT, J.; JEANJAQUET, S.; KENDIG, M.; THOMAS, F. **Technol**. 68. 1996. p. 39.

CAO, Chu-Nan; HU, Ji-Ming; ZHANG, Jian-Qing; ZHANG, Jin-Tao. **Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS**. Hangzhou – China. Progress in Organic Coatings 51. 2004. p. 145-151.

COMPERE, C.; FRECHETE, E.; GHALI, E. ***Corrosion Science***. 34. 1993. p. 1259.

KENDIG, M. W.; MANSFELD, F.; TSAI, S. **Corrosion Science**. 1982. p. 478.

KENDIG, M. W.; MANSFELD, F.; TSAI, S. **Corrosion Science**. 1983. p. 317.

KENDIG, M. W.; MANSFELD, F. **Electrochemical Impedance Tests for Protective Organic Coatings**. G. Haynes, R. Baboian (Eds.). ASTM STP 866. 1985.

LEIDHEIEER Jr., H. **Corrosion**. NACE. 1982. p. 374.

MIRIDIN, A; THIERRY, D. **Progress in Organic Coatings**. 26. 1995. p. 1.

PETROBRAS. **Norma N1195-G**.

WALTER, G. M. **Corrosion Science.** 32. 1991. p. 1049.

WIT, J. H. W. de. **Inorganic and organic coatings**. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. Marcel Dekker. New York, 1995. cap. 16