

Copyright 2014, ABRACO Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014. As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Revestimento Microestruturado com Celulose para Proteção à Corrosão

Cleide Borsoi^a, Lisete C. Scienza^b, Carlos A. Ferreira^c

Abstract

The nature of the matrix and the filler as well as the size, shape, quantity and dispersion of the filler in the matrix, can exert different effects on their chemical, mechanical and thermal properties. Accordingly, the corrosion protection provided by coatings of metals can be significantly increased by addition of certain fillers, especially if they have micro or nanometer scale. The cellulose microfibers have great potential applications because they have high crystallinity and aspect ratio and good mechanical properties. The aim of this study was to evaluate the effect caused by the incorporation of microcrystalline cellulose - MCC, at concentrations of 0, 0.5, 1, 3 and 5 wt% in a monocomponent epoxy base commercial paint. Carbon steel panels were painted and evaluated through tests of adhesion, flexibility, impact and corrosion performance by immersion in 5% NaCl solution and salt spray. The results showed that the incorporation of MCC in the paint did not cause loss of paint adhesion to the substrate and exerted little influence on the properties of flexibility and impact resistance of the coatings. Red and green points of corrosion were observed randomly in the coatings during immersion test. Through analysis of undercoating migration, performed after 1008 h of exposure to salt spray, it was found that the incorporation of MCC in concentrations of 3 wt% and 5 wt% have coat disbonding smaller than other, including the coat free of MCC. It was concluded to use microcellulose, in appropriate concentrations, can exert additional effect on the barrier effect provided by an epoxy paint.

Keywords: microcellulose, epoxy coating, corrosion.

Resumo

A natureza da matriz e da carga, bem como o tamanho, forma, quantidade e dispersão da carga na matriz, podem exercer efeitos diferenciados em suas propriedades químicas, mecânicas e térmicas. Neste sentido, a proteção à corrosão de metais proporcionada por revestimentos pode ser significativamente aumentada com adição de certas cargas, especialmente se possuírem dimensão micro ou nanométrica. As microfibras de celulose apresentam um grande potencial de aplicações, pois possuem elevada cristalinidade e razão de aspecto e boas propriedades mecânicas. O objetivo do presente estudo consistiu em avaliar o efeito ocasionado pela incorporação de celulose microcristalina – MCC, nas concentrações de 0, 0,5, 1, 3 e 5% (m/m), em um revestimento comercial monocomponente de base epóxi. Painéis de aço carbono foram pintados e avaliados através dos ensaios de aderência, flexibilidade, impacto e desempenho à corrosão por imersão em solução de NaCl 5% e névoa salina. Os resultados obtidos demonstraram que a incorporação de MCC no revestimento não

^a Doutoranda em Engenharia de Materiais - Laboratório de Materiais Poliméricos - UFRGS

^b Prof^a. Dr^a. Laboratório de Corrosão-Pesquisa - UCS

^c Prof. Dr. - Laboratório de Materiais Poliméricos - UFRGS

ocasionou perda de aderência do revestimento ao substrato e exerceu pouca influência nas propriedades de flexibilidade e resistência ao impacto dos revestimentos. Pontos de corrosão vermelha e verde foram observados de forma aleatória nos revestimentos durante ensaio de imersão. Através da análise da migração subcutânea, realizada após 1008 h de exposição, constatou-se que a incorporação da MCC nas concentrações de 3 e 5% ocasionou desplacamento inferior ao observado nas demais amostras, incluindo o revestimento isento de MCC. Concluiu-se a utilização de microcelulose, em concentrações apropriadas, pode exercer efeito adicional no efeito barreira proporcionado por um revestimento epóxi.

Palavras-chave: microcelulose, revestimento epóxi, corrosão.

Introdução

Para manter as condições do material é necessário fazer a proteção da superfície metálica com a modificação da superfície ou com a utilização de revestimentos protetores. A proteção à corrosão realizada por meio da aplicação de revestimentos na superfície metálica, o qual tende a separar a superfície metálica do meio ao qual estão expostos, é denominada de proteção por barreira. Assim, em virtude da película formada, a separação determinará o tempo em que o eletrólito chegará até o metal iniciando o processo corrosivo (1).

Os revestimentos orgânicos são utilizados para proteção à corrosão dos metais, como o açocarbono, devido principalmente a sua facilidade de aplicação. Algumas propriedades do revestimento como o efeito barreira, a presença de inibidores ou pigmentos anticorrosivos, a aderência do revestimento com o substrato metálico, são algumas propriedades determinantes para a eficiência dos revestimentos (2). Os revestimentos poliméricos podem ser permeáveis à água, ao oxigênio e aos íons corrosivos como o Cl⁻, H⁺ e SO²⁻, assim, para que se tenha um melhor efeito de barreira, nanopartículas podem ser incorporadas aos revestimentos a fim de aumentar os caminhos de difusão da água e dos íons corrosivos, aumentando sua resistência à corrosão (3). Reduz a tendência do revestimento de formar bolhas ou delaminar, melhorando as propriedades mecânicas, térmicas e de adesão, sendo utilizada uma baixa concentração da nanopartícula, pois durante a cura da resina epóxi as nanopartículas atuam como pontes interligando as moléculas (4-6). Com a incorporação de nanopartículas a resina epóxi pode-se obter um material com elevada rigidez e resistência à fadiga o que pode ser desejável para diversos setores (7).

As fibras de celulose podem ser obtidas de diversas fontes vegetais renováveis como madeira, folhas de curauá, algodão, sisal e de diversos subprodutos da agricultura como bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, resíduo da indústria do fumo e da indústria moveleira, entre outras fontes (8). Muitas destas fibras já estão presentes na natureza em quantidades apropriadas para algumas aplicações na indústria, enquanto que outras apresentam fácil adaptação de cultivo visando o aumento da produção em escala necessária para sua utilização. As nanofibras de celulose apresentam um grande potencial de aplicações, pois apresentam uma razão de aspecto alta, elevada cristalinidade e boas propriedades mecânicas (9).

O objetivo desse estudo consistiu em avaliar as propriedades do revestimento obtido com resina epoxi e celulose microcristalina em diferentes concentrações. Painéis de aço-carbono foram pintados e avaliados através dos ensaios de aderência, flexibilidade, impacto e desempenho à corrosão por imersão em solução de NaCl 5% e salt spray.

Metodologia

Materiais

A celulose utilizada neste trabalho foi fornecida pela Sigma-Aldrich com nome comercial de celulose microcristalina em pó, com diâmetro de 20 µm, sendo chamada neste trabalho de MCC. A estrutura química da MCC está apresentada na Figura 1.



Figura 1 - Estrutura química da MCC (10)

A resina epóxi utilizada foi a Araldite GZ 488N40-1 (Huntsman) sendo uma resina monocomponente, baseada em Bisfenol-A de alto peso molecular. O solvente utilizado foi o metil etil cetona - MEK (Synth) com peso molecular de 72,11. As chapas de aço-carbono ASI 1006 (C = 0,062%; Si < 0,0100%; Mn = 0,333%; P = 0,002%; e S = 0,006%) utilizadas foram fornecidas pela empresa Technolaser com as seguintes dimensões 120 x 70 x 0,75 mm. A análise de composição química do aço foi realizada por espectrometria de emissão ótica, realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Métodos

A limpeza dos painéis de aço foi realizada com a remoção prévia do óleo da superficie com gaze e álcool, seguida da remoção dos óxidos superficiais com lixas de diferentes granulometrias. Após foi realizado o desengraxe alcalino utilizando uma solução de 5% Saloclean 679, fornecido pela Klintex Insumos Industriais Ltda, sendo o desengraxe realizado por 10 minutos a 60 °C seguido de lavagem em água corrente e secagem com ar frio.

Para preparação do revestimento foram testadas diferentes concentrações de celulose microcristalina (MCC), conforme identificação na Tabela 1. A MCC, seca a 80 °C por 12 h, foi adicionada a resina epóxi em agitador mecânico da marca Fisatom, modelo 715 com hélices tipo disco *cowles* com velocidade de 2500 rpm por 10 minutos. Foram adicionados 20% de MEK ao revestimento e deixado sob agitação até completa homogeneização. O

revestimento foi deixado em repouso por 30 min para degasagem, seguido por 10 minutos em banho ultrassônico da marca Unique, modelo USC-800A, e repouso de 30 minutos para remoção das microbolhas de ar antes da aplicação. Os revestimentos foram aplicados no substrato por arraste.

De acordo com a Tabela 1 temos RE/MCCx, onde: RE - resina epóxi, MCC - celulose microcristalina, x - teor de MCC. O teor do solvente não entra nos cálculos de porcentagem mássica, pois ele é utilizado para melhor a dispersão da MCC no revestimento. Este solvente será evaporado nos processos de secagem do revestimento sobre o aço.

Amostra	Teor de epóxi (%)	Teor de MCC (%)	Teor de MEK (%)
RE	100	-	20
RE/MCC0,5	99,5	0,5	20
RE/MCC1	99	1	20
RE/MCC3	97	3	20
RE/MCC5	95	5	20

Tabela 1 -	Identificação	dos revestimentos com	epóxi e MCC
			1

Caracterização

O ensaio de aderência foi realizado conforme a norma ASTM D3359:02 (11) utilizando o método B, o qual consiste em realizar 6 cortes horizontais e 6 cortes verticais no revestimento, formando ângulo de 90° entre eles, com comprimento de 20 mm e espaçamento de 2 mm. Após traçados os cortes uma fita filamentosa foi firmemente aplicada sobre a referida área é deixada em repouso por aproximadamente 90 segundos, sendo removida em um único movimento a um ângulo de 180°, sendo a área removida comparada com os padrões da norma.

O ensaio de resistência ao impacto, direto e reverso, dos revestimentos foi realizado conforme norma ASTM D2794:10 (12) utilizando o equipamento Impact Tester da BYK Gardner, com uma força de impacto 1 kg.50 cm.

O ensaio de flexibilidade dos revestimentos foi realizado pelo método do mandril cônico conforme a norma ASTM D522:08 (13), utilizando o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Gardner.

O ensaio de imersão foi realizado em solução de 5% de NaCl. O ensaio foi realizado em triplicata e o tempo de imersão foi de 1008 h e a temperatura ambiente. Ao final do tempo de imersão as amostras foram lavadas com água e secas em corrente de ar.

O ensaio de névoa salina foi realizado conforme norma ASTM B117:11 (14), por 120 h em uma câmara fechada da marca Bass Equipamentos modelo USX-6000/2009. As amostras tiveram suas bordas protegidas com cera de abelha e foram fixadas na câmara em apoios com ângulos entre 15 e 30° em relação à vertical. O ensaio foi realizado em triplicata e conduzido conforme as seguintes condições: pressão do ejetor de 0,7 a 1,7 kgf.cm⁻²; temperatura da câmara de 35 °C \pm 2 °C; solução de cloreto de sódio 5 % \pm 1 %; faixa de pH entre 6,5 a 7,2 e volume de névoa coletada variando de 1 a 2 mL.h⁻¹. Para avaliação da migração subcutânea, das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina, uma incisão em "X" foi realizada na

superfície do revestimento conforme norma ASTM D1654:08 (15). As medições foram realizadas em 10 pontos ao longo de cada incisão por amostra. Estas medidas foram realizadas com auxílio de um paquímetro digital de resolução 0,01 mm da marca Mitutoyo modelo 500-144B. A avaliação dos revestimentos após os ensaios de imersão e de exposição à névoa salina foi realizada quanto ao grau de empolamento (16) e o grau de oxidação na superfície do revestimento (17).

Resultados e discussão

Teste de aderência

A Tabela 2 apresenta os resultados do teste de aderência para os revestimentos com resina epóxi e MCC, feitos de acordo com a classificação descrita na norma ASTM D3359:02. Os resultados obtidos demonstraram que a incorporação de MCC na resina epóxi não ocasionou perda da propriedade de aderência do revestimento ao substrato metálico. As características físicas e químicas do revestimento e do substrato metálico influenciam nas propriedades de adesão do revestimento orgânico no metal. A melhora na adesão é possível quando ocorrem reações (mecânicas ou químicas) entre o metal e o revestimento. A molhabilidade do metal pelo revestimento depende de alguns fatores como a rugosidade, poros, ângulo de contato e ausência de contaminações como óleos, óxidos, pós, entre outros (18).

Tabela 2 - Testes de aderência para os revestimentos com resina epóxi e MCC

Amostra	Classificação
Re	5B
Re/MCC0,5	5B
Re/MCC1	5B
Re/MCC3	5B
Re/MCC5	5B

Resistência ao impacto

A Figura 2 apresenta o aspecto dos revestimentos com resina epóxi e MCC submetidas ao teste de impacto reverso e direto. Com base na análise visual das amostras constatou-se que houve a formação de trincas e fissuras no verniz aplicado para todas as amostras, tanto para o impacto direto como para o reverso. Observou-se leve desplacamento da amostra RE submetida ao impacto direto. Constatou-se que não houve prejuízo na adesão metal/revestimento independente da concentração de MCC utilizada, contudo os revestimentos não apresentaram uma boa coesão molecular, pois foram observadas trincas e fissuras nos revestimentos.



Figura 2 - Aspecto dos revestimentos com resina epóxi e MCC após a análise de resultado de resistência ao impacto reverso e direto.

Flexibilidade

A Figura 3 apresenta o aspecto dos revestimentos com resina epóxi e MCC submetidas ao ensaio de flexibilidade pelo mandril cônico. Observou-se que todas as amostras apresentaram físsuras ao longo do revestimento, sendo mais intenso com o aumento da concentração de MCC. Porém não foram observados desplacamentos ou descolamentos nos revestimentos.



Figura 3 - Aspecto dos revestimentos com resina epóxi e MCC após o ensaio de flexibilidade por mandril cônico

Ensaio em névoa salina

Para que se possa fazer uma análise comparativa da proteção entre os revestimentos é necessário que estes apresentem espessura de filme semelhante. As espessuras médias obtida dos revestimentos com resina epóxi e MCC para a analise foi de $(98 \pm 5) \mu m$.

A Figura 4 mostra o aspecto dos revestimentos após 120 h de exposição ao ensaio de névoa salina. Na Figura 4 (a) observou-se a presença de produtos de corrosão vermelha próximos à incisão para todos os revestimentos após 24 h de ensaio. Após 120 h de ensaio observou-se corrosão vermelha evidente com acumulo e escorrimento de produto de corrosão em todos os revestimentos. Constatou-se a presença de manchas escuras de tonalidade esverdeada em torno da incisão de todas as amostras, porém os efeitos da corrosão foram menos evidentes nos revestimentos com a incorporação de 3 e 5% de MCC. Apenas a amostra RE/MCC3 apresentou baixo grau de empolamento conforme destacado na Figura 4, sendo que os demais revestimentos não apresentaram empolamento. Comportamento semelhante foi observado por Bagherzadeh e Mahdavi (19) ao avaliarem revestimentos com resina epóxi e argila nas concentrações de 1, 3 e 5%. Os autores observaram que a incorporação de 3 e 5% de argila proporcionam melhor efeito de barreira, diminuindo a permeabilidade da água no revestimento através da análise de névoa salina e impedância eletroquímica.

Os produtos de corrosão foram evidenciados na incisão dos revestimentos, assim a resistência a corrosão dos revestimentos com 3 e 5% de MCC pode estar relacionada com o tamanho das cargas, pois estas, estando na forma micro ou nano, preenchem os espaços vazios ou poros do revestimento polimérico no substrato metálico. Estes resultados corroboram com os testes de aderência no qual a elevada resistência mecânica com relação à aderência é um fator determinante com relação às propriedades anticorrosivas dos revestimentos. Resultado semelhante foi observado por Nematollahi et al. (3) na avaliação de revestimentos com epóxi, nanofibras de vidro e argila montmorilonita nas concentrações de 1% e 3%.

A Figura 4 (b) mostra em destaque as amostras Re/MCC0,5 e RE/MCC1 as quais apresentaram pontos de corrosão vermelha e verde na superfície do revestimento, além da corrosão na incisão. A constatação destes pontos de corrosão ocorreu de forma isolada, o que indica relativa boa resistência dos revestimentos.





Figura 4 - Aspecto da incisão nos revestimentos com resina epóxi e MCC após 120 horas de exposição à névoa salina (a) e destaque para os revestimentos RE/MCC0,5 e RE/MCC1 (b)

A Figura 5 apresenta o aspecto dos revestimentos com resina epóxi e MCC após 120 h de exposição à névoa salina depois do desplacamento para visualização da migração subcutânea. Observou-se que a adição de 3 e 5% de MCC promoveu menor desplacamento em relação a sua não utilização (amostra RE). O efeito de barreira proporcionado pelo revestimento de epóxi auxilia na redução da corrosão, pois dificulta o acesso dos íons agressivos ao substrato metálico (20). Porém a incorporação de nanopartículas em revestimentos orgânicos melhora as propriedades de resistência à corrosão devido, principalmente, ao efeito de barreira produzido, ou seja, as nanopartículas tornam o caminho de difusão dos íons mais "tortuoso", reduzindo a permeabilidade do revestimento. No entanto, as partículas aglomeradas não podem produzir um efeito de barreira apropriado contra a difusão de eletrólitos no revestimento (18, 20).



Figura 5 - Aspecto da incisão nos revestimentos com resina epóxi e MCC após 120 h de exposição à névoa salina depois do desplacamento (visualização da migração subcutânea)

0,8

1,05

0,7

0.68

0,64

6,46

12,3

7,07

6.51

3,61

A Tabela 3 apresenta o desplacamento médio, máximo e mínimo dos revestimentos com resina epóxi e MCC após 120 h de exposição à névoa salina. Observou-se que os revestimentos com 3 e 5% de MCC apresentaram menores desplacamentos.

epoxi e Mice apos 120 noras de exposição a nevoa salina					
Amostra	Desplacamento	Desvio padrão	Desplacamento	Desplacamento	
	médio (mm)	(mm)	máximo (mm)	mínimo (mm)	

0,54

1,13

0,81

0,16

0,06

Tabela 3 - Medidas de desplacamento médio, máximo e mínimo da incisão nos revestimentos com resina epóxi e MCC após 120 horas de exposição à névoa salina

Ensaio de imersão em solução de 5% NaCl

2,26

3,46

2,09

1.95

1,71

RE

RE/MCC0,5

RE/MCC1

RE/MCC3

RE/MCC5

Para que se possa fazer uma análise comparativa da proteção entre os revestimentos é necessário que estes apresentem espessura de filme semelhante. A espessura média obtida dos revestimentos com resina epóxi e MCC para a analise foi de $(103 \pm 6) \mu m$. A Tabela 4 apresenta o grau de ferrugem e a Tabela 5 apresenta o grau de empolamento dos revestimentos após o ensaio de imersão em NaCl 5% após 168, 504 e 1008 h de imersão.

Tabela 4 - Grau de ferrugem dos revestimentos com resina epóxi e MCC expostos ao ensaio de imersão em NaCl 5%

Amostra	Grau de ferrugem		
_	168 h	504 h	1008 h
RE	10	10	9-S / 10
RE/MCC0,5	10	9-P	9-S / 9-P
RE/MCC1	9-S	9-P	8- S/ 8-P
RE/MCC3	9-S	8-P	9-S / 8-P
RE/MCC5	9-P	7-G / 9-P	6-G / 9-P

Grau de ferrugem da superfície: pontual (S), geral (G), pinpoint (P): Porcentagem de superfície enferrujada: 10 (<0.01%), 9 (0.01 – 0.03%), 8 (0.03 –0.1%), 7 (0.1– 0.3%), 6 (0.3 – 1.0%), 5 (1.0 – 3.0%), 4 (3.0 – 10.0%), 3(10.0 – 16.0%), 2 (16.0 – 33.0%), 1 (33.0 – 50.0%) E 0 (> 50.0%).

Tabela 5 - Grau de empolamento dos revestimentos com resina epóxi e MCC expostos ao ensaio de imersão em NaCl 5% por 1008 h

Amostra	Grau de empolamento
RE	P. N° 8
RE/MCC0,5	P. N° 8
RE/MCC1	P. N° 8
RE/MCC3	P. N° 8
RE/MCC5	P. N° 8

Grau de empolamento: denso (D), denso médio (DM), médio (m) e poucos (p). Números (N°): sem empolamento (10), empolamento com bolhas pequenas (8), aumento progressivo do tamanho das bolhas (6, 4 e 2). Na Figura 6 observa-se o aspecto final dos revestimentos expostos ao teste de imersão em NaCl 5% por 1008 h. Observou-se que as amostras com 1%, 3% e 5% de MCC após 168 h apresentaram pequenos pontos, isolados ou não, de corrosão vermelha ou verde e após 336 h a amostra com 0,5% de MCC também apresentou um ponto de corrosão vermelha. No final da análise todos os revestimentos com incorporação de MCC apresentaram pontos de corrosão verde ou vermelha espalhados na superfície e o revestimento sem MCC apresentou uma amostra com um pequeno ponto de corrosão.



Figura 6 - Aspecto dos revestimentos com resina epóxi e MCC após 1008 h de exposição ao ensaio de imersão em NaCl 5%

Conclusões

O revestimento obtido apresentou boas propriedades mecânicas de aderência, flexibilidade e impacto não apresentando perdas nas propriedades com a incorporação da MCC. Com relação ao desempenho à corrosão observou-se que a incorporação de 3% e 5% de MCC apresentaram os melhores resultados nos ensaios de migração subcutânea após 120 h de exposição em névoa salina.

A obtenção de um revestimento com incorporação de diferentes concentrações de celulose microcristalina em resina epóxi aplicado em aço-carbono proporcionou um efeito adicional no efeito barreira. Esse efeito se deve ao tamanho da partícula utilizada no revestimento, pois estas cargas na forma micro ou nano preenchem os espaços vazios ou poros deixados pelo revestimento polimérico no substrato metálico.

Referências bibliográficas

1. GENTIL, V. Corrosão. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 345 p.

2. PIAZZA, D.; LORANDI, N. P.; PASQUAL, C. I.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxy-based powder coating. **Materials Science and Engineering A**, n. 528, p. 6769–6775, 2011.

3. NEMATOLLAHI, M.; HEIDARIAN, M.; PEIKARI, M.; KASSIRIHA, S. M.; ARIANPOUYA, N.; ESMAEILPOUR, N. Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating. **Corrosion Science**, n. 52, p. 1809–1817, 2010.

4. SHI, X.; NGUYEN, T. A.; SUO, Z.; LIU, Y.; AVCI, R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. **Surface & Coatings Technology**, n. 204, p. 237–245, 2009.

5. ALLAHVERDI, A.; EHSANI, M.; JANPOUR, H.; AHMADI, S. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, n. 75, p. 543–548, 2012.

6. JIN, F.-L.; PARK, S.-J. Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites. **Polymer Degradation and Stability**, n. 97, p. 2148 - 2153, 2012.

7. TANG, L.; WEDER, C. Cellulose Whisker/Epoxy Resin Nanocomposites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 4, p. 1073-1080, 2010.

8. MO, Z.-L.; ZHAO, Z.-L.; CHEN, H.; NIU, G.-P.; SHI, H.-F. Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. **Carbohydrate Polymers**, n. 75, p. 660–664, 2009.

9. JONOOBI, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, n. 40, p. 232–238, 2012.

10. SIGMA-ALDRICH. **Technical data sheet**. Disponível em <http://www.sigmaaldrich. com/catalog/product/aldrich/310697?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 23 jul. 2013.

11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D3359**: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, EUA, 2002.

12. ____. **ASTM D522:** Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings, EUA, 1993, Reapproved 2008.

13. _____. **ASTM D2794:** Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact), EUA, 1993, Reapproved 2010.

14. _____. **ASTM B117**: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, EUA, 2007.

15. _____. **ASTM D1654**: Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments, EUA, 2008.

16. _____. **ASTM D714:** Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints, EUA, 2002, Reapproved 2009.

17. _____. **ASTM D610**: Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces, EUA, 2008, Reapproved 2012.

18. RAMEZANZADEH, B.; ATTAR, M. M. An evaluation of the corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on a hot-dip galvanized steel (HDG) treated by different kinds of conversion coatings. **Surface & Coatings Technology**, n. 205, p. 4649–4657, 2011.

19. BAGHERZADEH, M. R.; DANESHVAR, A.; SHARIATPANAHI, H. Novel waterbased nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, n. 206, p.2057–2063, 2012

20. CONRADIA, M.; KOCIJAN, A.; KEK-MERL, D.; ZORKO, M.; VERPOEST, I. Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filledepoxy-resin composite coatings. **Applied Surface Science**, n. 292, p. 432–437, 2014.