

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## LEGENDA:

### Investigação da efetividade do fosfato de zinco como pigmento inibidor de corrosão em tintas de base epóxi e alquídicas Eider Santos<sup>a</sup>, Arariboia Martins<sup>b</sup>

#### Abstract

The zinc phosphate (ZnP) is a corrosion inhibitor with large use in epoxy and alkydic resin high performance coatings, but its effectiveness was always questioned in literature and also in practical use. Some authors mentioned that due its low solubility in water, zinc phosphate acts more like a high cost extender than as corrosion inhibitor itself. In this paper, the concentration of the zinc phosphate vary in two resin matrix (epoxy and alkydic) and the coatings, after apply and cure, performed under different methods like cycle test (ISO20340), salt spray (ASTM B117), water immersion (ISO2812) and humidity chamber (ISO6270) and the results shown that the zinc phosphate effectiveness is linear and proportional to its concentration in the film for alkydic coatings, but random for epoxy ones independently of the concentration.

**Keywords:** zinc phosphate, inhibitor, epoxy, alkydic.

#### Resumo

O fosfato de zinco (ZnP) é um pigmento inibidor de corrosão muito utilizado em revestimentos anticorrosivos de alto desempenho de base epóxi e de base alquídica, porém, sua efetividade como agente inibidor de corrosão sempre foi contestada, não só na literatura, como também na prática. Alguns autores mencionam, inclusive, que a ação inibidora do fosfato de zinco não foi, ainda, bem compreendida e que, devido a sua baixa solubilidade, sua adição à tinta não permite que aja como agente inibidor e sim como um pigmento extensor de alto custo. No presente trabalho, o Teor de fosfato de zinco foi então variado dentro de dois revestimentos com diferentes matrizes poliméricas (epóxi e alquídico) que, uma vez aplicados e curados, foram submetidos a testes de desempenho do revestimento como, por exemplo, teste cíclico (ISO20340), câmara de névoa salina (ASTM B117), imersão em água destilada (ISO2812) e câmara de umidade (ISO6270) e os resultados experimentais preliminares mostraram que sua efetividade foi linear para a matriz alquídica e proporcional a sua concentração no filme, mas aleatória para a matriz epóxi independente dessa concentração.

**Palavras-chave:** fosfato de zinco, inibidor, epóxi, alquídica.

<sup>a</sup> Mestre em Química Analítica, Bacharel em Química – AKZO NOBEL LTDA

<sup>b</sup> Engenheiro Químico – AKZO NOBEL LTDA

## Introdução

Um dos mecanismos de proteção mais utilizados pelas tintas para proteger o aço contra a corrosão é a utilização de pigmentos anticorrosivos em sua formulação (XX). Cromatos são pigmentos muito efetivos muito eficientes para essa finalidade, porém, sua elevada toxicidade fez com que venha sido, aos poucos, banido das tintas disponíveis no mercado. O fosfato de zinco (ZnP) surgiu então como uma alternativa ambientalmente mais correta para a mesma utilização, porém, apesar de largamente difundido no mercado, sua efetividade para algumas matrizes de resina é questionada; devido, principalmente, a sua baixa solubilidade em água. Alguns autores, inclusive, o reconhecem mais como uma carga de alto custo e baixo valor agregado do que como pigmento anticorrosivo em si (XX). Mesmo para os autores que têm maior confiança na sua funcionalidade dentro de um revestimento, ainda assim o mecanismo de ação desse pigmento não é completamente conhecido e existe muita discussão sobre isso (XX). O objetivo do trabalho foi investigar a efetividade do fosfato de zinco como pigmento anticorrosivo em tintas através da submissão de painéis pintados com tintas com diferentes concentrações desse pigmento, a testes de avaliação de desempenho muito conhecidos do mercado de revestimentos de alto desempenho.

## Metodologia

Os testes foram realizados com produtos formulados sobre duas matrizes de resina diferentes; uma epóxi e uma alquídica onde se variou a concentração de fosfato de zinco no componente “A” conforme a tabela abaixo:

**Tabela 01 – Identificação das tintas utilizadas no estudo em função do teor de ZnP presente**

<i>Resina EPÓXI</i>		<i>Resina ALQUÍDICA</i>	
<i>Identificação</i>	<i>[ZnP] (%)</i>	<i>Identificação</i>	<i>[ZnP] (%)</i>
<i>EP.0</i>	0	<i>AQ.0</i>	0
<i>EP.10</i>	10	<i>AQ.5</i>	5
<i>EP.20</i>	20	<i>AQ.8</i>	8
<i>EP.30</i>	30	<i>AQ.10</i>	10
<i>EP.50</i>	50	<i>AQ.12</i>	12

As principais características da tinta foram mantidas, como o teor de sólidos por volume e a relação PVC/CPVC, por exemplo, com o objetivo de que o comparativo sofra o mínimo possível de interferência das características físico-químicas do filme.

Os produtos foram aplicados com equipamento airless e curaram durante 7 dias sob condições controladas à 25°C e 65% de umidade relativa do ar.

---

Os painéis do produto de base epóxi colocados em teste tinham espessura do filme seco (EFS) que variaram entre 150 µm e 168 µm; e os painéis do produto de base alquídica colocados em teste tinham EFS que variaram entre 75 µm e 83 µm.

Os testes a que cada produto foi submetido estão listados abaixo:

**Testes realizados nas tintas alquídicas:**

**- Resistência à condensação contínua.**

Ensaio realizado com base na norma ISO6270 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste a uma atmosfera de condensação contínua à 40°C de temperatura. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento.

**- Resistência à imersão em água destilada.**

Ensaio realizado conforme a norma ASTM D870 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste à imersão em água destilada à 25°C de temperatura. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento.

**- Resistência à névoa salina.**

Ensaio realizado conforme a norma ASTM B117 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste à uma atmosfera concentrada de névoa salina à 35°C. Essa atmosfera é criada por um equipamento com a capacidade de nebulizar uma solução de NaCl 5% m/m dentro de uma câmara onde controla-se a vazão de névoa gerada e o pH da mesma. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento e com avaliação do avanço da corrosão sob o revestimento na área da incisão.

**Testes realizados nas tintas de base epóxi:**

**- Resistência à névoa salina**

Ensaio realizado conforme a norma ASTM B117 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste à uma atmosfera concentrada de névoa salina à 35°C. Essa atmosfera é criada por um equipamento com a capacidade de nebulizar uma solução de NaCl 5% m/m dentro de uma câmara onde controla-se a vazão de névoa gerada e o pH da mesma. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento e com avaliação do avanço da corrosão sob o revestimento na área da incisão.

**- Resistência à 100% de umidade relativa.**

Ensaio realizado conforme norma ASTM D2247 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste a uma câmara fechada saturada com uma mistura de ar e vapor de água e onde a temperatura é controlada em 38°C. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento.

**- Resistência à imersão em Xilol.**

Ensaio realizado conforme a norma ASTM D1308 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste à imersão em xilol à 25°C de temperatura. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento.

**- Resistência à imersão em Metil Isobutil Cetona.**

Ensaio realizado conforme a norma ASTM D1308 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste à imersão em Metil Isobutil Cetona à 25°C de temperatura. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento.

**- Resistência à imersão em NaOH 40%.**

Ensaio realizado conforme a norma ASTM D1308 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste à imersão em NaOH a 40% m/m à 25°C de temperatura. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento.

**- Resistência à imersão em água salgada.**

Ensaio realizado conforme a norma ASTM D1308 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste à imersão em água salgada à 25°C de temperatura. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento.

**- Resistência à imersão em água destilada.**

Ensaio realizado conforme a norma ASTM D870 e consiste em expor, pelo tempo de teste e sem interrupções, o revestimento em teste à imersão em água destilada à 25°C de temperatura. A avaliação foi feita conforme a norma ISO4628 em busca de bolhas, corrosão e/ou trincas/craqueamento.

### - Teste cíclico (ISO20340)

Esse método consiste em expor os painéis revestidos com os produtos/esquemas a ambientes agressivos conforme Tabela 03 abaixo com o objetivo de avaliar o desempenho desses sistemas de pintura para ambientes “off shore” (5)

**Tabela 02 – Especificação das condições de ensaio da norma ISO 20340 (métodos A e B)**

Exposição	Método	ISO 20340 - A	ISO 20340 - B
<i>UV/Condensação</i>	ISO 11507	72 horas	72 horas
<i>Névoa Salina</i>	ISO 7253	72 horas	72 horas
<i>Ciclo de secagem</i>	-	24 horas (-20°C)	24 horas (25°C)

### Resultados e discussão

Os ensaios de 100% u.r.a, imersão em MIBC e imersão em água do mar sintética não apresentaram falhas após 5000 horas de exposição ao teste, portanto, na presente data, ainda permanecem acontecendo sem interrupções.

Considerou-se falha o surgimento de qualquer bolha no revestimento independente da densidade e do tamanho das mesmas.

### Resultados das tintas ALQUÍDICAS:

**Tabela 03 – Resultados do ensaio de resistência à condensação contínua.**

Resistência à condição de condensação contínua ISO6270	
<i>Tinta</i>	Horas até a falha
<i>AQ.0</i>	72
<i>AQ.5</i>	200
<i>AQ.8</i>	500
<i>AQ.10</i>	900
<i>AQ.12</i>	1100

Os resultados apresentados na tabela 03 indicam que há uma melhora no desempenho do revestimento diretamente proporcional à concentração do pigmento anticorrosivo (ZnP) no filme.

**Tabela 04 – Resultados do ensaio de resistência à imersão em água salgada.**

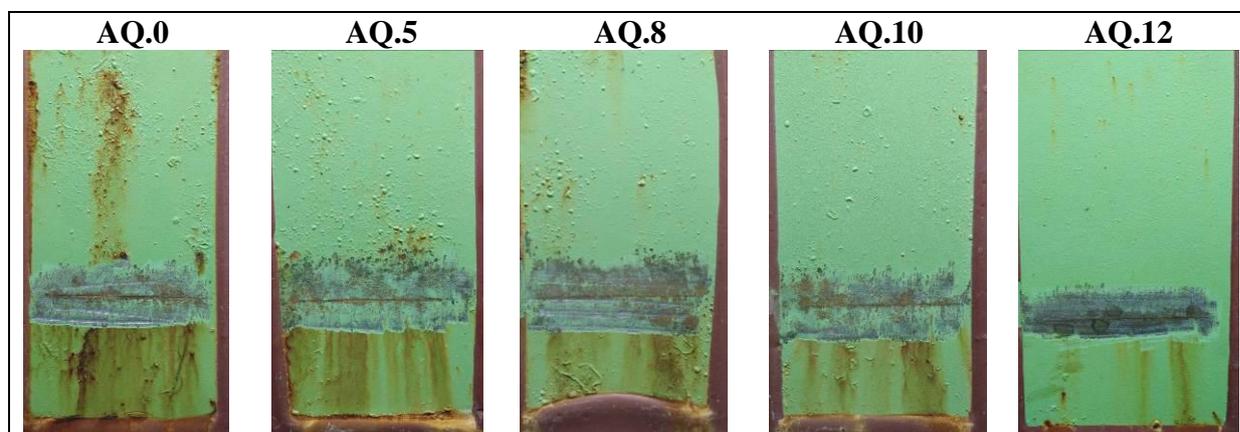
Resistência à imersão em água destilada à 40°C ASTM D870	
<i>Tinta</i>	Horas até a falha
<i>AQ.0</i>	24
<i>AQ.5</i>	72
<i>AQ.8</i>	170
<i>AQ.10</i>	300
<i>AQ.12</i>	400

Os resultados apresentados na tabela 04 indicam que há uma melhora no desempenho do revestimento diretamente proporcional à concentração do pigmento anticorrosivo (ZnP) no filme.

**Tabela 05 – Resultados do ensaio de resistência à névoa salina.**

Resistência à névoa salina ASTM B117	
<i>Tinta</i>	Avanço de corrosão (mm)
<i>AQ.0</i>	2,1
<i>AQ.5</i>	1,9
<i>AQ.8</i>	2,0
<i>AQ.10</i>	1,7
<i>AQ.12</i>	1,1

O teste teve duração de 2000 horas e apesar do avanço de corrosão sob o filme não ser linear à concentração do ZnP no filme como aconteceu nos ensaios anteriores (Tabela 05) e, portanto, não ser possível verificar a influência desse pigmento no desempenho desse revestimento nesse ensaio baseado somente nesse parâmetro, ainda assim, de acordo com a figura 01, é possível observar uma melhora significativa no aspecto do filme em função da concentração do pigmento.

**Figura 01 – Aspecto final do filme alquídico após exposição à névoa salina.**

## Resultados das tintas EPOXI:

Tabela 06 – Resultados de resistência à imersão em água destilada.

Resistência à imersão em água destilada à 40°C ASTM D870	
<i>Tinta</i>	Horas até a falha
<i>EP.0</i>	1800
<i>EP.10</i>	2000
<i>EP.20</i>	1700
<i>EP.30</i>	2500
<i>EP.50</i>	2000

É possível perceber na Tabela 06 que os resultados não seguem uma linearidade em função da concentração do pigmento ZnP no filme e que, portanto, são completamente aleatórios.

Tabela 07 – Resultados de resistência à imersão em xileno

Resistência à imersão em xileno à 25°C ASTM D1308	
<i>Tinta</i>	Horas até a falha
<i>EP.0</i>	700
<i>EP.10</i>	Não falhou até 4000
<i>EP.20</i>	1200
<i>EP.30</i>	Não falhou até 4000
<i>EP.50</i>	500

A exemplo do que apresentou no ensaio de imersão em água destilada, neste também não houve linearidade entre a concentração do ZnP no filme e o desempenho do revestimento no teste (Tabela 07), sendo, os resultados, completamente aleatórios.

Tabela 08 – Resultados de resistência à imersão em NaOH 40%

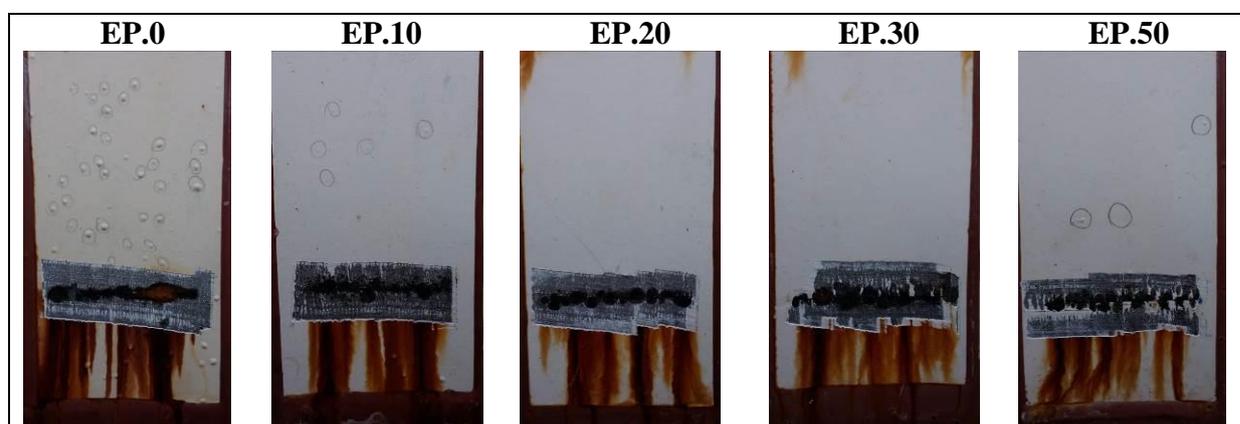
Resistência à imersão em NaOH 40% à 25°C ASTM D1308	
<i>Tinta</i>	Horas até a falha
<i>EP.0</i>	1800
<i>EP.10</i>	2000
<i>EP.20</i>	1600
<i>EP.30</i>	Não falhou até 4000
<i>EP.50</i>	Não falhou até 4000

Resultados aleatórios também para o ensaio de imersão em NaOH conforme tabela 08.

O teste de névoa salina cujos resultados estão apresentados na tabela 09 abaixo, correu por, ao todo, 2000 horas.

**Tabela 09 – Resultados de resistência à névoa salina.**

<i>Resistência à névoa salina ASTM B117</i>	
<i>Tinta</i>	Avanço de corrosão (mm)
<i>EP.0</i>	2,0
<i>EP.10</i>	2,1
<i>EP.20</i>	1,1
<i>EP.30</i>	2,7
<i>EP.50</i>	1,5



**Figura 02 – Aspecto final do filme epóxi após exposição à névoa salina.**

O avanço de corrosão não se mostrou expressivo o suficiente para permitir diferenciação entre as amostras em teste, porém, é possível observar formação de bolhas no filme em algumas concentrações de ZnP no filme, 0%, 10% e 50%, e não observar nas demais.

Tabela 10 – Resultados de resistência ao teste cíclico.

<i>Resistência ao teste cíclico ISO20340</i>	
<i>Tinta</i>	Avanço de corrosão (mm)
<i>EP.0</i>	1,2
<i>EP.10</i>	1,5
<i>EP.20</i>	1,4
<i>EP.30</i>	1,9
<i>EP.50</i>	1,4

Não houve formação de nenhum defeito de superfície em nenhum dos revestimentos testados independente da concentração de ZnP (figura 03) no filme e o avanço de corrosão observado para o tempo de teste informado, também não foi suficiente para diferenciar os revestimentos conforme tabela 10.



Figura 03 – Aspecto final do filme epóxi após exposição ao teste cíclico.

## Conclusões

De acordo com os resultados é possível concluir que o fosfato de zinco depende da matriz de resina da tinta para poder (ou não) atuar como pigmento anticorrosivo, pois em tintas alquídicas foi possível observar a influência da concentração desse pigmento no desempenho dos revestimentos nos diferentes ensaios aos quais eles foram submetidos, porém, em tintas epóxi o desempenho do revestimento não foi linear em função da concentração do pigmento e se apresentaram, portanto, completamente aleatórios. Um estudo mais aprofundado precisa ser executado para identificar os reais motivos dessa especificidade do pigmento, porém isso não fazia parte do escopo do trabalho. Mais testes também precisam ser executados para que uma afirmativa final sobre o desempenho do ZnP como pigmento anticorrosivo seja conclusiva, porém, acreditamos que o presente trabalho tenha contribuído de forma significativa para que um caminho seja traçado para chegarmos a tal afirmação. Os testes em execução e que ainda não ofereceram resultados permanecerão ocorrendo e em um trabalho posterior, serão apresentados.

---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) SHAO, YAWEI.; “The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel”, Corrosion Science, 51, 2009, 371 – 379.
- (2) GUENBOUR, A.; “Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel”, Surface Coatings and Technology, 113, 1999, 36 – 43.
- (3) BEIRO, M.; “Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness”, Progress in organic coatings, 46, 2003, 97 – 106.
- (4) CLIVE, H. H. Protective Coatings: Fundamentals of chemistry and composition. 1. ed. Pittsburgh. Technology Publishing Company, 1994. v.1 514p.
- (5) ISO6270: Paints and varnishes -- Determination of resistance to humidity -- Part 2: Procedure for exposing test specimens in condensation-water atmospheres
- (6) ISO4628: Paints and varnishes -- Evaluation of degradation of coatings -- Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance -- Part 1: General introduction and designation system
- (7) ASTM D870: Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion
- (8) ASTM B117: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus
- (9) ASTM D2247: Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity
- (10) ASTM D1308: Standard Test Method for Effect of Household Chemicals on Clear and Pigmented Organic Finishes
- (11) ISO20340: Paints and varnishes -- Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structures