

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).

## **Efeito da preparação de superfície de aço carbono na formação de produtos de corrosão sob tinta epóxi**

Cristina da Costa Amorim<sup>a</sup>, Yuri Hemerly Poyares Café<sup>b</sup>, Marcos Martins de Sá<sup>c</sup>,  
Alberto Pires Ordine<sup>d</sup>

### **Abstract**

Surface preparation is an important step for the application of a paint system, in order to protect metallic surfaces against corrosion. The better the degree of surface cleanness, the higher is the guarantee that the paint system will be efficient in protection. The ideal cleanness should remove completely oil, grease, old paint, corrosion products and, mainly, those contaminants known as “non-visible”, which are the soluble salts. If they are present in the surface, the anticorrosive performance of the paint may be compromised. Three different surface cleanness degrees were investigated, regarding the removal of oxides and soluble salts, in the anticorrosive performance of an epoxy paint system. To do so, humidity condensation test, electrochemical impedance measurements during immersion condition, and adhesion tests were carried out, as well as the determination of the saline content in surfaces. It was observed a good correlation among the tests, indicating that the substrate cleanness is responsible for the intensity of corrosion process and its products characteristic, which are formed under the paint.

**Keywords:** salts, oxides, surface, preparation, cleanness.

### **Resumo**

A preparação de superfície é uma importante etapa na aplicação de um esquema de pintura, com o objetivo de proteger superfícies metálicas frente à corrosão. Quanto melhor o grau de limpeza da superfície, maior é a garantia que o esquema de pintura será eficaz em sua proteção. A limpeza ideal deve remover completamente óleos, graxas, pintura antiga e produtos de corrosão e, principalmente, aqueles contaminantes chamados “invisíveis”, ou seja, sais solúveis que, se presentes, podem comprometer o desempenho anticorrosivo do revestimento. Investigou-se o efeito de três graus de limpeza de superfície diferentes, quanto à remoção de óxidos e de sais solúveis, no desempenho de um esquema de pintura, constituído por tinta epóxi. Para este estudo, foram conduzidos ensaios de condensação de umidade, de imersão com aplicação de técnica de impedância eletroquímica, de aderência, bem como determinação de teores de contaminantes salinos nas superfícies. Observou-se uma coerência nos resultados dos ensaios, indicando que a condição do substrato responde pela intensidade e característica dos produtos de corrosão formados sob a película seca.

**Palavras-chave:** sais, óxidos, superfície, preparação, limpeza.

<sup>a</sup> M. Sc. - Química Industrial - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

<sup>b</sup> Mestrando - Químico - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

<sup>c</sup> Técnico em Química - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

<sup>d</sup> D. Sc. - Engenheiro Químico - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

---

## Introdução

---

A preparação de superfície é uma etapa indispensável para garantir o bom desempenho anticorrosivo de um esquema de pintura. Entre os métodos de preparação de superfície, pode-se citar o jateamento abrasivo seco, o jateamento abrasivo úmido, o hidrojateamento a alta e ultra-alta pressão, com ou sem abrasivo e os métodos de limpeza por meio de ferramentas mecânicas e/ou manuais. Cada um tem sua particularidade e emprego. O ideal é se utilizar um método capaz de deixar a superfície o mais limpa possível, inclusive livre de contaminantes salinos, os chamados contaminantes invisíveis, e gerar um perfil de rugosidade suficiente para permitir uma boa aderência do revestimento por pintura. No caso do uso de ferramentas mecânicas ou manuais para tratar superfícies oxidadas, é comum obter o grau de limpeza St 3, conforme norma ISO 8501-1 (1) e empregar um esquema de pintura tolerante a este tipo de superfície. Porém, há uma tendência por parte de especificadores de esquemas de pintura em exigir graus de limpeza mais eficientes do que o St 3, para superfícies oxidadas. Principalmente porque sais solúveis tendem a ficar retidos no interior dos alvéolos formados e dificilmente são removidos com este tratamento, que ainda deixa óxidos na superfície (2). Neste sentido, novas ferramentas elétricas e pneumáticas vêm sendo desenvolvidas com o propósito de atender normas mais rígidas, em termos de limpeza de superfície, como a norma SSPC SP11 (3), que se aplica quando não é possível usar jateamento abrasivo ou hidrojateamento. Esta última estabelece, como principais requisitos, que a camada de óxido seja removida, permitindo-se a presença de manchas na superfície devido a resíduos de óxidos deixados nos alvéolos, e que o perfil de rugosidade mínimo obtido seja de 25 µm.

Com este estudo foi possível corroborar publicações na literatura sobre o tratamento de superfícies oxidadas e contaminadas com cloreto, no que diz respeito ao mecanismo de empolamento da tinta e formação de produtos de corrosão sob o revestimento, aplicado nas superfícies consideradas (2). Esta avaliação está baseada no desempenho dos revestimentos aplicados sobre as superfícies tratadas com os diferentes métodos nos ensaios acelerados, e na resposta de impedância eletroquímica dos sistemas metal-tinta em ensaio de imersão, comparando-se os métodos de preparação de superfície investigados.

## Metodologia

---

Os corpos-de-prova foram confeccionados a partir de chapas de aço-carbono com carepa de laminação intacta, correspondente ao grau de intemperismo A da norma ISO 8501-1 (1). As dimensões destas chapas foram de 150 mm x 100 mm e espessura de 6,4 mm. Tais chapas foram limpas por meio de desengorduramento com solventes orgânicos e jateamento abrasivo seco ao grau Sa 3 (metal branco) (1). Em seguida, as chapas foram expostas ao intemperismo natural na estação de corrosão atmosférica do Cepel, por um período de quatro meses. Durante esse tempo, as chapas foram contaminadas com solução de cloreto de sódio 1%, por imersão, duas vezes por semana. A estação de corrosão atmosférica do Cepel apresenta uma agressividade média, classificada como uma atmosfera C3, segundo a norma ISO 9223 (4). Após o ensaio nesta estação, as chapas apresentaram grau de intemperismo C (1).

As chapas oxidadas e contaminadas com cloreto foram, então, submetidas a três métodos de preparação de superfície diferentes. O jateamento abrasivo seco, até o grau de limpeza Sa 3 (1), em que o abrasivo utilizado foi granalha de aço angular e o perfil de rugosidade obtido foi de 30 µm. O tratamento por meio de lixadeira elétrica e escova de aço, até o grau de limpeza

---

St 3 (1), em que se mediu, após o tratamento, uma espessura média da camada de óxido de 12  $\mu\text{m}$ . E o tratamento com uma ferramenta elétrica, cujo princípio de funcionamento é mecânico-rotativo, que fornece o grau de limpeza estabelecido pela norma SSPC SP11 (3). Neste último, a camada de óxido foi removida da superfície e o perfil de rugosidade obtido foi em torno de 45  $\mu\text{m}$ . A fim de facilitar a discussão dos resultados, os corpos-de-prova serão referenciados pela seguinte identificação, na qual a diferença está no método de preparação de superfície: “Sa3”, “St3” e “SP11”.

Foram realizados ensaios de microscopia ótica de amostras dos corpos-de-prova preparados a partir dos três métodos de limpeza da superfície, com o objetivo de verificar a presença ou não de óxidos remanescentes.

O teor de sais de cloreto presentes nas chapas de aço carbono foi estimado por análise química após extração dos contaminantes salinos solúveis a quente. Neste procedimento, as chapas foram colocadas em contato com água em ebulição por trinta minutos e os teores de cloreto do extrato aquoso foram determinados utilizando-se o método A da norma ABNT NBR 13797 (5).

Após as etapas de preparação de superfície, foram aplicadas duas demãos de tinta epóxi branca (norma Petrobras N-1198 (6)), por meio de trincha, seguindo-se as recomendações do fabricante. A espessura seca total do esquema de pintura foi de, aproximadamente, 100  $\mu\text{m}$ .

Os corpos-de-prova foram ensaiados em câmara de condensação de umidade, com base na norma ASTM D 4585 (7), nas condições de  $(40\pm 2)^\circ\text{C}$  e  $(99\pm 1)\%$  de umidade relativa. Durante o ensaio, o empoamento do revestimento foi avaliado com base na norma ISO 4628 (8), em que se considera o tamanho e a frequência das bolhas. A frequência pode variar desde o grau 0 (zero), que indica a ausência de bolhas, até o grau 5 (cinco), que corresponde ao grau mais intenso. O tamanho pode variar desde S2 (diâmetro menor) até S5 (diâmetro maior). A duração total do ensaio foi de 768 horas.

A aderência do revestimento foi avaliada pelo método de resistência à tração, conforme a norma ASTM D 4541 (9). O aparelho utilizado neste ensaio foi o Elcometer 110, modelo PATTI®, que basicamente exerce uma força perpendicular de tração em um carretel fixado à superfície pintada. Os valores de tensão de ruptura para o arrancamento dos carretéis e a natureza das falhas geradas nos esquemas de pintura foram registrados.

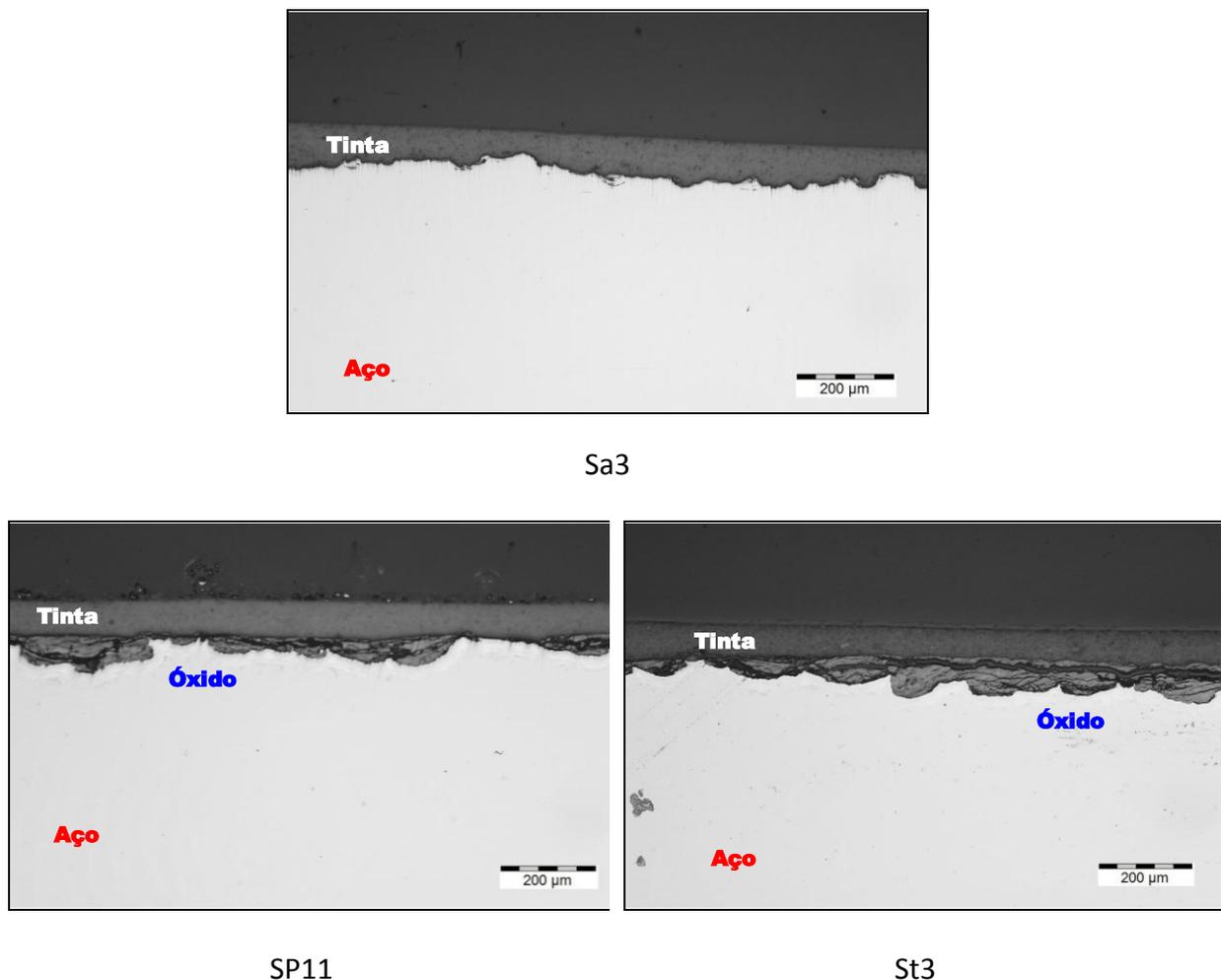
Adicionalmente, os corpos-de-prova foram submetidos a um ensaio de imersão em solução de cloreto de sódio  $10^{-2}$  M, a  $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$ , cuja área em imersão foi de 12,6  $\text{cm}^2$ . O ensaio foi conduzido por 87 dias, ao longo dos quais, mediu-se a impedância eletroquímica do sistema metal-tinta em contato com a referida solução. Nestas medidas eletroquímicas, os corpos-de-prova investigados constituíram o eletrodo de trabalho, barras de grafite foram utilizadas como contraeletrodos e um eletrodo de calomelano saturado, como referência. Dessa forma, foi realizado o monitoramento dos processos de interface metal-tinta-solução por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). O ensaio utilizou um multipotenciostato AUTOLAB M101, onde foi aplicada uma perturbação de 10 mV de amplitude, em torno do potencial de circuito aberto, com uma faixa de varredura de frequências de 60 KHz a 50 mHz. Em todos os casos investigados, os diagramas de impedância apresentaram-se na forma de um único arco capacitivo, a partir do qual se obteve

valores de resistência e de capacitância, ao longo do tempo de ensaio. A variação do potencial de eletrodo ao longo do tempo também foi registrada.

### Resultados e Discussão

A seguir, são apresentados os resultados dos ensaios realizados nos corpos-de-prova preparados com os três tratamentos de superfície.

Na Figura 1 são apresentadas as imagens de microscopia ótica das superfícies tratadas pelos métodos Sa3, SP11 e St3.



**Figura 1- Imagens de microscopia ótica das superfícies tratadas com os diferentes métodos de preparação.**

Observa-se que o tratamento Sa3 foi o mais eficiente na remoção dos óxidos presentes na superfície. Os demais não conseguiram retirar todo o produto de corrosão presente no interior dos alvéolos.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos teores de cloreto obtidos da análise química dos extratos aquosos das chapas nas diferentes condições de superfície descritas.

**Tabela 1 - Teores de cloreto remanescentes nas superfícies antes da aplicação do esquema de pintura.**

Corpo-de-prova	Teor de cloreto (mg/L)
Chapa oxidada (estado inicial)	54,0
Sa3	2,2
SP11	6,2
St3	8,7

Como esses teores são diretamente proporcionais aos teores de cloreto efetivamente presentes nas chapas, é possível calcular a eficiência de extração de contaminantes salinos, em função do tratamento de superfície empregado, utilizando a seguinte equação:

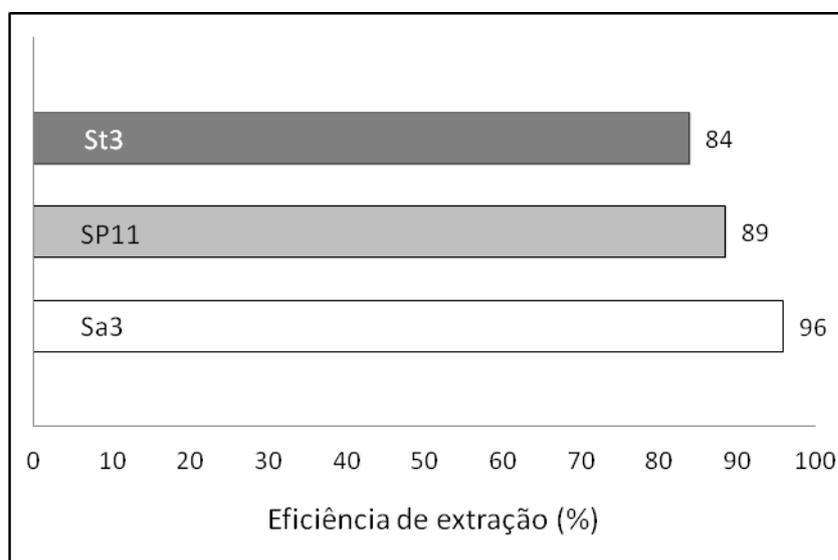
$$Ef (\%) = \frac{C_A - C_T}{C_A} \cdot 100,$$

onde: Ef = Eficiência de extração (%)

$C_T$  = Teor de cloreto após o tratamento de superfície (mg/L)

$C_A$  = Teor de cloreto antes do tratamento de superfície (mg/L)

Dessa forma, foi elaborado o gráfico da Figura 2, onde se observa que o tratamento Sa3 foi mais eficiente que o SP11, por sua vez, mais eficiente que o St3, na remoção dos contaminantes salinos solúveis da superfície metálica. Estes resultados estão coerentes com o grau de remoção dos óxidos, observados nas imagens de microscopia ótica.



**Figura 2 - Eficiência de extração de contaminantes salinos, em função do tratamento de superfície realizado.**

Na Tabela 2, apresentam-se os resultados de aderência por resistência a tração dos diferentes corpos-de-prova após aplicação e cura dos revestimentos. Observando os valores, a película de tinta apresentou uma adesão maior à superfície tratada com jateamento abrasivo do que em superfícies submetidas aos demais tratamentos, não só pelo maior valor de tensão de ruptura, como também pela natureza da falha. No caso, foi observada uma falha adesiva entre a demão de tinta e o adesivo de fixação do carretel (C/Y), em comparação a falhas adesivas entre o

substrato e a tinta (A/B), nos casos dos tratamentos SP11 e St3. A falha A/B não é desejável em esquemas de pintura, visto que representa uma aderência baixa entre a tinta e o substrato, podendo ser responsável pelo comprometimento do desempenho anticorrosivo do revestimento. O resultado superior do tratamento Sa 3 pode ser justificado pela formação de um perfil de rugosidade mais adequado à fixação da película ao substrato.

**Tabela 2 - Resultados do ensaio de aderência por tração dos corpos-de-prova.**

Corpo-de-prova	Tensão de ruptura (MPa)	Natureza de Falha
Sa3	24,0	C/Y
SP11	9,9	A/B
St3	6,2	A/B

Na Tabela 3, apresentam-se os resultados do ensaio de exposição em câmara de condensação de umidade. Nesta Tabela, encontram-se as classificações médias, quanto ao empolamento, obtidas ao final do ensaio. Adicionalmente, é informado o tempo de ensaio quando foi observado o início do empolamento. A Figura 3 apresenta os aspectos dos corpos-de-prova após ensaio.

**Tabela 3 - Avaliação dos corpos-de-prova quanto ao empolamento.**

Corpo-de-Prova	Classificação Média	Tempo de início de empolamento (h)
Sa3	5 (S2)	408
SP11	5 (S3/4)	240
St3	5(S3/4)	24

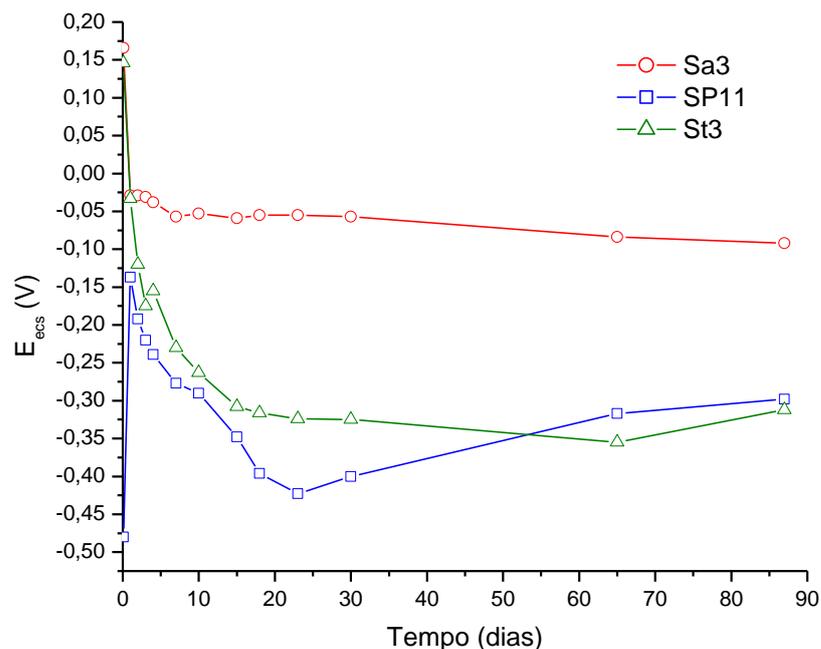


**Figura 3 - Aspecto dos corpos-de-prova ao final do ensaio de exposição em câmara de condensação de umidade (100% UR, 40 °C).**

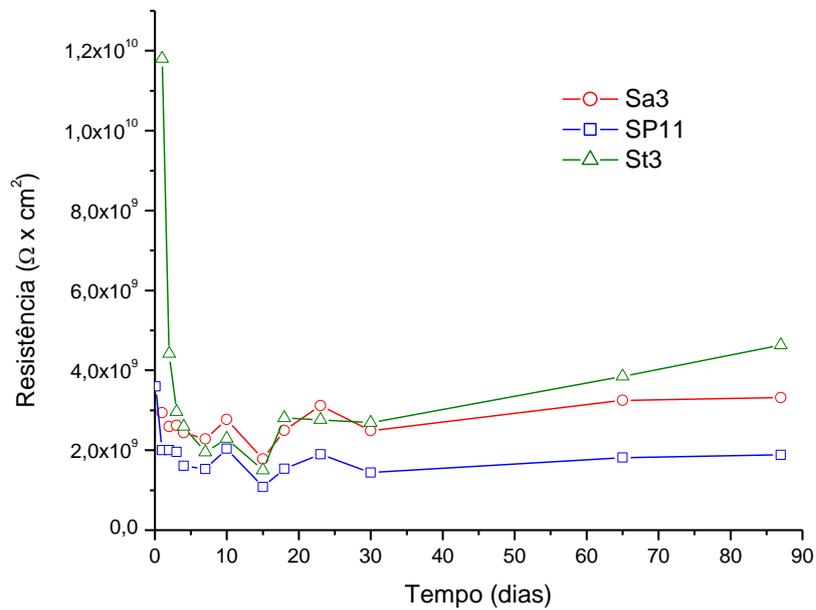
Os resultados deste ensaio indicaram que os corpos-de-prova tratados com jateamento abrasivo apresentaram menor grau de empolamento e o tempo para o aparecimento das bolhas foi maior. Esse comportamento é justificável pela alta eficiência do tratamento na retirada de contaminantes salinos solúveis da superfície metálica, em comparação aos dois outros métodos. Os corpos-de-prova SP11 e St3 apresentaram o mesmo grau de empolamento ao final do ensaio. Porém, o tempo para aparecimento de empolamento foi muito menor no caso do St3 em relação aquele do SP11. O que, coerentemente, também pode ser explicado pela maior contaminação presente na superfície de grau St3.

Assim, o resultado do ensaio na câmara de condensação de umidade tem uma correspondência clara com os teores de cloreto remanescentes nas superfícies, após os diferentes tratamentos, mostrando uma correlação inversa entre a concentração de contaminantes presentes e o tempo de aparecimento das bolhas.

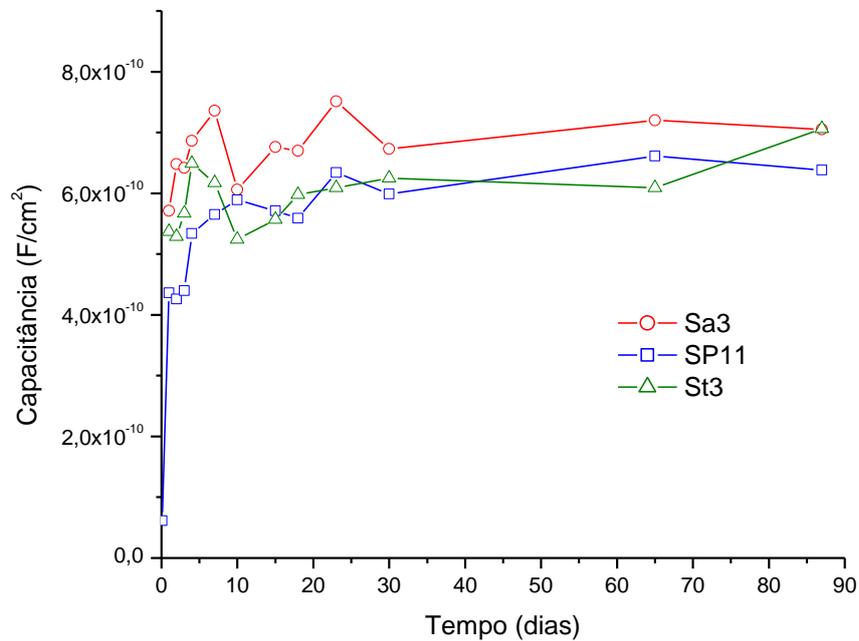
Os gráficos de potencial de eletrodo, resistência e capacitância, ao longo do tempo, obtidos durante o ensaio de imersão, são apresentados nos gráficos das Figuras 4, 5 e 6, respectivamente.



**Figura 4 - Variação de potencial, em relação ao eletrodo de calomelano saturado ( $E_{ecs}$ ), dos corpos-de-prova submetidos aos diferentes tratamentos de superfície, em solução de  $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ .**



**Figura 5: Variação da resistência dos corpos-de-prova submetidos aos diferentes tratamentos de superfície, em solução de NaCl 10<sup>-2</sup> M.**



**Figura 6: Variação da capacitância dos corpos-de-prova submetidos aos diferentes tratamentos de superfície, em solução de NaCl 10<sup>-2</sup> M.**

As medidas de potencial de eletrodo ao longo do tempo apresentam uma tendência à estabilização nos valores após 30 dias de ensaio. No caso do tratamento Sa3, o valor de potencial foi o mais estável durante o tempo de imersão, ficando em torno de  $-50$  mV. Para os tratamentos SP11 e St3, após 10 dias de ensaio, os valores de potencial se situaram na faixa de  $-300$  mV a  $-400$  mV. Ou seja, potenciais bem mais eletronegativos que no caso do Sa3 e na faixa de valor típico para o potencial de aço carbono em solução salina, sugerindo que a solução já havia atingido o substrato.

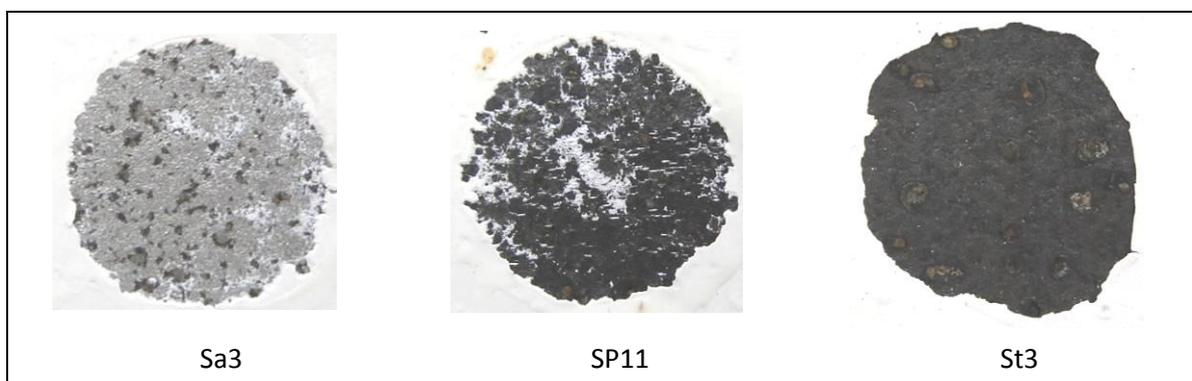
Em duas horas de imersão, os diagramas de impedância dos corpos-de-prova revestidos e com grau de limpeza Sa 3 e St 3 foram semelhantes, apresentando retas paralelas ao eixo Y, ou seja, um comportamento similar ao de um capacitor ideal. Este fato é observado em superfícies metálicas pintadas quando a tinta é muito impermeável. À medida que o revestimento vai sendo permeado pelo eletrólito, devido à porosidade da película, há a tendência ao fechamento do arco capacitivo em valores de resistências cada vez menores. O diagrama inicial da condição SP11 foi distinto dos demais, já apresentando um arco capacitivo com valor de resistência da ordem de  $4.10^9 \Omega.cm^2$ .

Entretanto, em 24 h, houve uma diferenciação entre os gráficos dos três tratamentos. As curvas referentes às condições Sa3 e SP11 mostraram-se semelhantes, apresentando valores de resistência próximos a  $3.10^9 \Omega.cm^2$ . A queda de resistência relacionada ao tratamento Sa3 pode ser explicada pela presença de poros e permeação de água através da película do revestimento. A curva relacionada ao tratamento St3 apresentou o maior valor de resistência em 24 h de ensaio, próximo de  $10^{10} \Omega.cm^2$ . Neste caso, além da impedância devido ao revestimento, deve-se considerar que existe uma camada de óxido sob o revestimento, representando uma barreira a mais à passagem de solução. Esta camada foi medida, anteriormente à aplicação do esquema de pintura, apresentando uma espessura média de  $12 \mu m$ .

Com quatro dias de ensaio, as curvas dos corpos-de-prova Sa3 e St3 apresentaram valores de resistência muito próximos. Com relação ao Sa3, a resistência praticamente não variou, desde a medição anterior (24 h). A curva do tratamento SP11 continuou mostrando uma tendência de ser menor que as demais. Estudos anteriores (10) sobre avaliação de impedância eletroquímica de tinta epóxi sobre substrato de aço carbono indicam que após 7 dias de imersão em solução salina, a tinta epóxi estaria na condição de máxima permeação possível de água. De fato, esta tendência pode ser razoavelmente aceita pelos gráficos de resistência e capacitância obtidos ao longo do tempo. No geral, observou-se a queda da resistência e o aumento de capacitância até aproximadamente 7 dias. Este comportamento está associado à presença de poros no revestimento e permeação de água (diminuição da resistência e aumento de capacitância). Após este tempo, notaram-se poucas variações de resistências e capacitâncias, e com 30 dias de ensaio, repetiu-se a tendência registrada com 4 dias de imersão, ou seja, comportamentos equivalentes para as condições Sa3 e St3 e diagrama menor para os corpos-de-prova SP11. Neste intervalo de tempo considerado, após a permeação do eletrólito, a resposta eletroquímica pode ser associada à formação de produtos de corrosão sob o revestimento. O ensaio foi levado a 87 dias, onde se registrou um aumento da resistência para o caso do St3.

O tratamento por ferramentas mecânicas é o menos eficiente quanto à remoção de contaminantes, que aceleram processos de corrosão (2). Portanto, sua resistência mais

elevada, após 87 dias, pode ser justificada pela formação de produtos de corrosão entre o substrato e a película de tinta. De fato, as observações pelas medidas de impedância foram comprovadas com uma análise visual do substrato sob o revestimento, após 30 dias de imersão, em que se retirou a película na área de exposição ao eletrólito, verificando-se a presença dos produtos de corrosão sob o filme. O aspecto visual destas superfícies é apresentado na Figura 7.



**Figura 7 - Aspecto da superfície metálica sob o revestimento dos corpos-de-prova Sa3, SP11 e St3, após 30 dias em solução de cloreto de sódio 10<sup>-2</sup>M.**

Como se pode notar, há uma maior quantidade de produtos de corrosão com uma camada mais compacta e uniforme na superfície do corpo-de-prova St3 em relação aos demais, o que é coerente com suas impedâncias maiores, pois esta camada de produto representa uma barreira adicional, além da tinta. Comparando-se as superfícies Sa3 e SP11, em que, inicialmente, ambas não apresentavam camadas de óxidos visíveis, observa-se uma maior quantidade de produtos de corrosão comparando-se a condição SP11 com aquela do corpo-de-prova Sa3. Em ambos os casos, não se forma uma camada homogênea, como no caso do St3, mas sim, caracteriza-se por pontos localizados de corrosão. A maior intensidade destes pontos, no caso do SP11 é coerente com sua capacidade de remoção de contaminantes salinos ser inferior ao do Sa3. Este fato acelerou o processo corrosivo sob o filme. Além disso, provavelmente, a presença de mais cloreto no SP11 é responsável por acelerar a permeação da água através da película de tinta (2), justificando assim, as menores resistências, observadas pelas medidas de impedância, em comparação ao Sa3.

Estes resultados também se mostraram coerentes com a quantidade de óxidos remanescentes na superfície metálica, após os diferentes métodos de limpeza de superfície, verificada pela microscopia ótica.

## **Conclusões**

Os diferentes desempenhos observados no ensaio de imersão podem ser explicados pelos resultados de microscopia ótica, aderência por tração e pela determinação dos teores de contaminantes salinos encontrados.

Comparando-se o grau de limpeza Sa3 com o SSPC SP11, em que ambos não deixam óxidos residuais visíveis nas superfícies, pela variação de potenciais, resistências e capacitâncias ao longo do tempo, o desempenho no caso do Sa3 sempre foi superior ao SSPC SP11. Apesar do

perfil de rugosidade do SSPC SP11 ter sido maior que o Sa3, outras variáveis estão envolvidas para justificar o desempenho, como a aderência e o teor de cloretos deixados na superfície. No caso do St3, o aumento da impedância na maior parte do tempo de ensaio, pode ser atribuída à presença de uma camada de óxido remanescente entre o metal e a tinta. Essa camada não foi visível no grau de limpeza SSPC SP11, porém os resultados de microscopia indicaram, neste caso, que ainda deixam-se produtos óxidos nos vales do perfil de rugosidade.

Com os resultados discutidos, fica evidente que quanto mais eficiente for o tratamento de superfície na remoção de contaminantes tais como óxidos e sais solúveis, anteriormente à aplicação de revestimentos, melhor será o seu desempenho anticorrosivo.

### **Referências bibliográficas**

---

- (1) ISO 8501-1 - Preparation of Steel Substrates Before Application of Paints and Related Products - Visual Assessment of Surface Cleanliness - Part 1: Rust Grades and Preparation Grades of Uncoated Steel Substrates and of Steel Substrates after Overall Removal of Previous Coatings.
- (2) Fuente, D.; Chico, B.; Morcillo, M.; The effects of soluble salt at the metal/paint interface: advances in knowledge, *Portugaliae Electrochimica Acta* 24 (2006) 191-206.
- (3) SSPC SP11 - Power Tool Cleaning to Bare Metal.
- (4) ISO 9223 - Corrosion of Metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification, Determination and Estimation.
- (5) ABNT NBR 13797:1997 - Água - Determinação de Cloretos- Métodos Titulométricos do Nitrato de Mercúrico e do Nitrato de Prata.
- (6) Norma Petrobras N-1198 - Tinta de Acabamento Epóxi.
- (7) ASTM D 4585 - Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Controlled Condensation.
- (8) ISO 4628 - Paints and Varnishes - Evaluation of Degradation of Coatings - Designation of Quantity and Size of Defects, and of Intensity of Uniform Changes in Appearance.
- (9) ASTM D 4541 - Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.
- (10) SILVA, M.C.S. Correlação entre Impedância Eletroquímica e Propriedades de Revestimentos Orgânicos, Rio de Janeiro, 2006 (COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais).