

## **Desempenho de revestimentos anticorrosivo epóxi-fosfato de zinco de alta espessura com adição de argilas montmorilonitas em uma usina Termelétrica a carvão**

Daniel de Castro Girão<sup>a</sup>, Úrsula Cid Pereira<sup>b</sup>, Adriana de Oliveira Sousa Leite<sup>c</sup>, Walney Silva

Araújo<sup>d</sup>

### ***Abstract***

The anticorrosive behavior of epoxy resin/zinc phosphate coatings of high thickness with addition of montmorillonites clay was studied. Painted carbon steel panels were exposed to natural weathering at six atmospheric corrosion stations located at specific points of a Thermoelectric power plant, located in the port region of Pecém-CE. Every three months the samples were taken to the laboratory for evaluation of wear natural weathering by visual inspection and electrochemical impedance measurements. The parameters of interest in the impedance diagram, such as resistance and capacitance of the coating were obtained directly from the experimental diagrams. The results indicate that the performance of the coatings studied depends heavily on the location in which they are exposed on the site of the plant (microclimate). Stations 1 and 6 presented greater aggressiveness to the exposed panels, and some corrosion points were observed in the first months of analysis. The impedance results corroborate with the visual analysis, in which the samples exposed at these stations presented lower values of corrosion resistance. This result may be related to the high sulphate and chloride deposition rates determined for stations 1 and 6, respectively.

**Keywords:** Anticorrosive coatings; Montmorillonite clays; Natural weathering; Thermoelectric power plant; Electrochemical impedance.

### **Resumo**

O comportamento de revestimentos anticorrosivos de resina epóxi-fosfato de zinco de alta espessura com adição de argilas montmorilonitas foi estudado. Painéis de aço carbono revestidos foram expostos ao intemperismo natural em seis estações de corrosão atmosféricas situadas em pontos específicos de uma usina Termelétrica, localizada na região portuária do Pecém-CE. A cada três meses as amostras foram conduzidas ao laboratório para avaliação de desgaste ao intemperismo natural por meio de inspeção visual e medidas de impedância eletroquímica. Os parâmetros de interesse no diagrama de impedância, tais como resistência e capacitância do revestimento, foram obtidos diretamente dos diagramas experimentais. Os resultados apontam que o desempenho dos revestimentos estudados depende fortemente do local no qual estão expostos no site da usina (microclima). As estações 1 e 6 apresentaram maior agressividade aos painéis expostos, sendo observado alguns pontos de corrosão nos primeiros meses de análise. Os resultados de impedância corroboram com a análise visual, nos quais as amostras expostas nessas estações apresentaram menores valores de resistência à corrosão. Este resultado pode está relacionado com as altas taxas de deposição de sulfato e cloreto determinados para as estações 1 e 6, respectivamente.

<sup>a</sup> Mestre-Doutorando - Universidade Federal do Ceará

<sup>b</sup> Engenheira-Mestranda - Universidade Federal do Ceará

<sup>c</sup> Doutora-Pesquisadora - Universidade Federal do Ceará

<sup>d</sup> Doutor-Professor - Universidade Federal do Ceará

---

**Palavras-chave:** Revestimentos anticorrosivos; Argilas montmorilonitas; Intemperismo natural; Usina termoeletrica; Impedância eletroquímica.

## **Introdução**

---

A maioria das usinas termelétricas encontra-se localizadas em atmosfera marinha e industrial muito agressiva que são caracterizadas pela presença de íons cloreto e dos gases SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> em concentrações muito elevadas (1). Nessas atmosferas, a taxa de corrosão do aço é bastante elevada. Muitas dessas usinas utilizam como combustível o carvão mineral, o qual contém altos teores de enxofre (2). Esse ao ser queimado gera grandes emissões de compostos de enxofre tais como SO<sub>2</sub>, que geram problemas de corrosão atmosférica nas termoeletricas a carvão. Logo são necessárias medidas de proteção anticorrosiva efetivas e viáveis economicamente que garantam maior tempo de vida útil das instalações desse tipo de indústria e menos paradas de manutenção. Dentre as medidas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de revestimentos orgânicos é uma das mais empregadas na proteção de estruturas metálicas na indústria moderna contra a corrosão atmosférica (3).

Revestimentos epóxi de alta espessura ricos em fosfato de zinco são amplamente utilizados para proteger substratos de aço da corrosão devido suas propriedades protetoras únicas (4-7). A aplicação de cargas inorgânicas é um dos métodos para melhorar o desempenho anticorrosivo de revestimentos poliméricos (8). Partículas de tamanho nanométrico proporcionam um melhora nas propriedades de barreira em comparação com cargas convencionais. Atualmente, as argilas esmectitas (por exemplo, montmorilonita, MMT) são materiais em camadas bastante utilizados para a preparação de nanocompósitos de polímero/argila (9). As cadeias de polímero podem ser intercaladas nas camadas intermediárias de argila, o que conduz a melhorias significativas nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos revestimentos poliméricos.

Neste contexto, este estudo visa avaliar diferentes revestimentos e sistemas de pintura de substratos metálicos, enfatizando os revestimentos nanocompósitos de argila montmorilonita/resina epoxídica. As amostras serão expostas em estações de corrosão atmosférica instaladas em uma usina termoeletrica localizada no litoral do nordeste do Brasil, com o objetivo de identificar o sistema anticorrosivo mais adequado para o ambiente da indústria. O processo de deterioração das amostras será realizado por medidas de impedância eletroquímica e por observação visual a cada três meses de exposição. Os dados deste estudo servirão de parâmetro para implementação dos sistemas de pintura com melhores desempenhos, em ambiente real de uma usina termoeletrica.

## **Metodologia**

---

Todos os materiais para o desenvolvimento deste trabalho foram obtidos em parceria com empresas, fornecedores e parceiros locais. Abaixo segue uma lista dos materiais utilizados:

- ✓ Chapas de aço carbono AISI 1020 nas dimensões 100x150x0,5 mm;
- ✓ Resina Epóxi (EPX) de alto teor de sólidos e poliamida (componentes A e B);
- ✓ Pigmento de Fosfato de Zinco (ZnP);

- ✓ Argilas montmorilonitas comerciais: Cloisite® 20A (EUA), Bentonita Del Lago (ARGENTINA) e Brasgel PA (BRASIL) (organofilizada), codificadas como CL, BT e BG, respectivamente.

As argilas cloisite® 20A e Bentonita Del Lago se apresentam no estado natural (sódicas, Na<sup>+</sup>). A argila Brasgel PA se encontra no estado organofilizado.

### Preparação dos revestimentos

Os revestimentos nanocompósitos de alta espessura foram formulados a partir da resina epóxi de alto teor de sólidos (> 80%), com ou sem adição de fosfato de zinco (Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) como pigmento (máximo 10% em peso), baseados nas especificações da norma brasileira PETROBRÁS N 2630 (10). Estes foram usados como revestimentos de referência. Outros revestimentos foram formulados a partir da substituição de 2 e 4% de Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> por argilas montmorilonitas comerciais, como cargas. A Tabela 1 a seguir apresenta de forma resumida a composição dos revestimentos produzidos.

**Tabela 1 – Formulação das amostras para preparação dos revestimentos nanocompósitos**

<b>Código da amostra</b>	<b>Fosfato de zinco (%.p)</b>	<b>Cloisite® 20A MMT (%.p)</b>	<b>Bentonita del Lago MMT (%. p)</b>	<b>Brasgel PA OMMT (%.p)</b>
<b>EPX</b>	-	-	-	-
<b>ZnP10</b>	10	-	-	-
<b>CL2</b>	8	2	-	-
<b>BT2</b>	8	-	2	-
<b>BG2</b>	8	-	-	2
<b>CL4</b>	6	4	-	-
<b>BT4</b>	6	-	4	-
<b>BG4</b>	6	-	-	4

O método de preparação de cada composição se deu pela dispersão dos pigmentos e/ou cargas na resina epóxi por agitação mecânica. Um agitador mecânico industrial de alta energia foi utilizado nesta etapa. O sistema ficou sobre agitação durante 20 minutos com uma rotação de 3500 RPM. O impacto do rotor sobre as partículas de argila pode promover a quebra da estrutura em camadas, facilitando a interação entre a resina epóxi e as camadas de argila dispersas na matriz polimérica. Logo, espera-se obter uma estrutura esfoliada dos nanocompósitos produzidos.

Para aplicação das formulações descritas anteriormente, os revestimentos foram misturados com o agente de cura (poliamida) na proporção 4:1 e diluídos com um solvente específico indicado pelo fabricante. Esta diluição teve o objetivo de reduzir a viscosidade dos revestimentos para facilitar seu escoamento no momento da aplicação. A mistura desses

componentes foi realizada através de agitação mecânica durante 10 minutos com rotação de 2000 RPM.

### Tratamento superficial e pintura do substrato de aço carbono

A seguir serão listadas as etapas de preparação das superfícies metálicas e aplicação dos revestimentos produzidos:

- ✓ Desengraxe da superfície metálica com acetona (remoção de óleos protetivos);
- ✓ Jateamento abrasivo com granalha de aço para obtenção de um perfil de rugosidade adequado para a ancoragem do revestimento a ser aplicado. Acabamento final **Sa 2<sub>1/2</sub>**, metal quase branco, segundo a norma ISO 8501 (11);
- ✓ Pintura das amostras com pistola de ar direto com pressão máxima de aplicação de 2,76 bar. Consistiu de duas demãos de tal forma que a espessura da película seca seja aproximadamente 280  $\mu\text{m}$ . O tempo de secagem total foi de 12 dias a temperatura ambiente, de acordo com o fabricante.

A espessura dos filmes secos foi determinada com auxílio do medidor de espessura por ultrassom digimatic micrometer (Mitutoyo, Japan) e foi obtida uma média de  $260 \pm 30 \mu\text{m}$ .

### Exposição atmosférica natural

Os ensaios de intemperismo natural foram realizados em estações de corrosão atmosféricas (ECA's) montadas no site do complexo Termelétrico EDP/ENEVA, no município do Pecém - CE. A Figura 1 apresenta os locais onde as estações foram montadas e a Tabela 2 resume a localização geográfica e a identificação desses locais.



Figura 1 – Localização das ECA's no site da usina

**Tabela 2 – Localização geográfica das ECA's**  
**Localização Geográfica**

Estação	Latitude	Longitude	Nível	Identificação
1	513.834	9603.808	99.85	Proximo ao ETE ind.
2	513.925	9604.004	113.25	Escada proximo a caldeira 1
3	513.952	9603.986	113.25	Próximo ao silo de carvão
4	514.022	9603.967	Topo	Topo da turbina 1
5	513.150	9603.675	96.73	Pátio de carvão
6	513.956	9604.180	Topo	Torre de resfriamento 3

Os painéis de aço carbono foram expostos com ângulo de inclinação 30°, direcionados para o norte geográfico, onde há a maior incidência de radiação solar, especificado pela norma ABNT NBR 6209 (12). Como exemplo, a ECA1 é apresentada na Figura 2. Foram expostas três amostras de cada condição nas respectivas ECA's. As amostras foram instaladas no mês de março de 2017 e ficarão expostas até maio de 2018, encerrando o ciclo de um ano de exposição. A cada três meses as amostras são conduzidas para avaliação em laboratório. Esta avaliação consiste de inspeção visual e ensaios de impedância eletroquímica, com o objetivo de verificar o comportamento das amostras no ambiente onde estão expostas. Após avaliação, os corpos de prova retornam à exposição nas ECA's.



**Figura 1 – Estação de corrosão atmosférica ECA1**

### **Impedância eletroquímica**

Os ensaios assistidos por impedância eletroquímica foram analisados em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie), com obtenção de dados feita através do software *Nova v.1.11.2*, todos em triplicata. Os corpos-de-

prova foram mantidos em potencial de circuito aberto durante 1800 segundos (s) em solução de NaCl 3,5%. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em uma faixa de frequência de 40 kHz a 0,1 Hz, com sinal de 10 mV de amplitude de perturbação e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década em relação ao potencial de circuito aberto (OCP).

## **Resultados e discussão**

Os ensaios de intemperismo natural em atmosferas as quais se desejam estudar são em geral de longa duração e se processam em condições não repetitivas e não reprodutíveis, desde que os resultados mostram uma notável dispersão. Em geral, as condições ambientais dos primeiros meses de ensaio afetam apreciavelmente os resultados de corrosão de alguns materiais metálicos, como o aço-carbono, a curto e médio prazo (13).

Os processos corrosivos dependem de vários fatores, tais como: pH, teor de oxigênio e sais dissolvidos, temperatura do meio e presença de contaminantes, no caso de corrosão atmosférica, por exemplo. Os poluentes que envolvem a atmosfera são fortemente afetados pelas condições meteorológicas específicas de cada local em estudo, tais como temperatura, precipitação, umidade relativa e velocidade dos ventos, entre outros. Logo o conhecimento destes parâmetros é fundamental para caracterização da corrosividade atmosférica de uma determinada região ou área. A implantação das estações de intemperismo natural tem como objetivo avaliar a agressividade dos contaminantes atmosféricos, aliada às condições climáticas locais, sobre o desempenho dos revestimentos e sistemas de pintura.

A Figura 3 apresenta os dados meteorológicos que foram levantados no período de estudo até o momento. Os resultados se referem aos dados coletados pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME) na estação de monitoramento localizada na cidade de São Gonçalo do Amarante-CE, Posto Pecém. Os dados são relatados em períodos de três meses, após o início de exposição dos painéis com os revestimentos testados, os quais foram instalados no final do mês de março de 2017.

A temperatura média registrada em São Gonçalo do Amarante-CE ficou em torno de 25 °C, sendo bastante estável ao longo de todo período de exposição. A umidade relativa também permaneceu praticamente constante, em torno de 70%. Essa alta umidade aumenta a probabilidade de ocorrer corrosão dos materiais expostos pelo longo tempo de permanência de superfície úmida e conseqüente acúmulo de sais dissolvidos numa fina camada de água (14), formação de eletrólito. O índice de precipitação foi mais acentuado nos primeiros 90 dias de exposição, que ficou por volta de 190 mm, valor considerado baixo para o período de abril a junho, que são os meses que fazem parte da quadra chuvosa do estado do Ceará. Para os meses subsequentes, há uma considerável redução no índice de precipitação, diminuindo para aproximadamente 90 e 20 mm, no período de 180 e 270 dias, respectivamente. Este parâmetro pode influenciar na concentração dos contaminantes atmosféricos depositados sobre a superfície dos metais e materiais expostos pelo processo de lixiviação ou lavagem dessas superfícies. A velocidade dos ventos na região foi da ordem de 1,3 ms<sup>-1</sup>, os quais influenciam, diretamente, na dispersão e no sinergismo dos poluentes atmosféricos, além de interferirem no tempo de secagem do eletrólito sobre a superfície dos materiais expostos em determinadas condições. As condições de umidade relativa em torno de 70%, em conjunto às temperaturas médias anuais próximas de 30 °C favorecem aos processos de deterioração dos materiais metálicos na atmosfera. Portanto, a taxa de corrosão depende fundamentalmente do

tempo de superfície úmida e da taxa de deposição de poluentes, em particular, os íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) e compostos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), provenientes da queima de combustíveis fósseis.

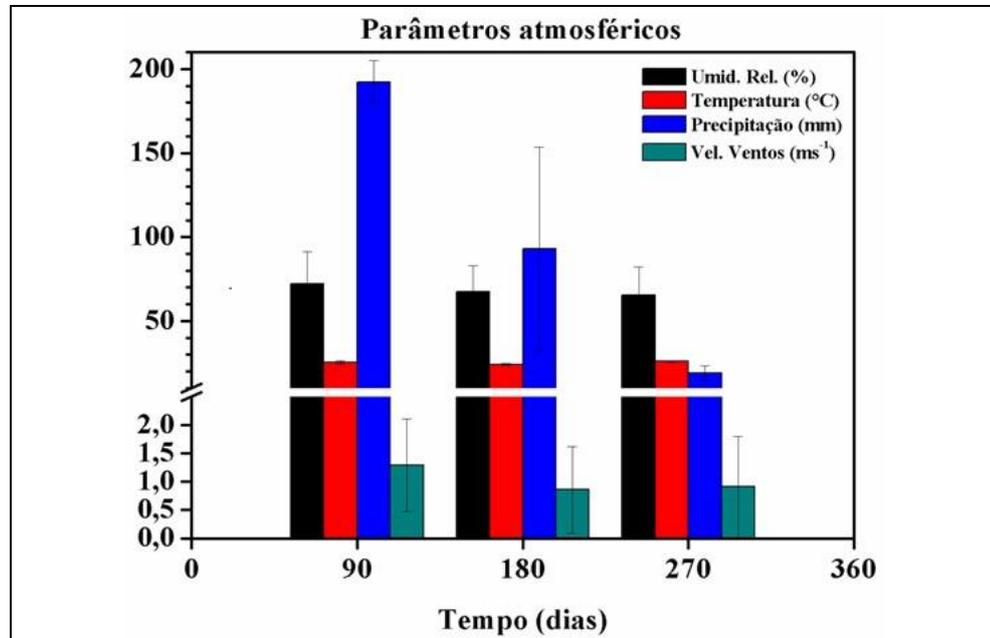


Figura 3 – Dados meteorológicos levantados durante o período de estudo avaliado

Grande parte da corrosão de materiais encontra-se associada à concentração destes contaminantes na atmosfera, principalmente, quando expostos na orla marítima e próximos às zonas de arrebentação das ondas do mar, bem como nas regiões industriais e, até mesmo, em ambos os locais, caso típico de boa parte das capitais do nordeste do Brasil. Praticamente 95% do enxofre orgânico presente no carvão e mais de 99% do enxofre presente nos combustíveis líquidos são convertidos em compostos gasosos e lançados na atmosfera, se não houver equipamento de controle de emissões (15).

Especificamente, o complexo Termelétrico do Pecém EDP/ENEVA, possui um sistema de dessulfurização chamado de FGD SEMI-SECO. Este sistema utiliza uma planta de cal, para retirar o enxofre dos gases provenientes da queima do carvão. Este sistema gera material residual que pode ficar depositado sobre a superfície dos substratos metálicos das instalações industriais, acelerando o processo de corrosão. Além disso, o complexo está localizado em uma região de grande crescimento industrial no litoral oeste do estado do Ceará, na cidade de São Gonçalo do Amarante, aproximadamente a 5 km da costa litorânea e 1 km da Companhia Siderúrgica do Pecém – CSP. Portanto pode-se dizer que a usina Termelétrica está situada numa zona de atmosfera predominantemente marinha-industrial. Marinha devido à grande concentração de íons cloreto provenientes do mar. Estas partículas são carregadas pela ação dos ventos a grandes distâncias podendo se depositar nas estruturas metálicas, que podem dar início a degradação destes materiais. E industrial devido à queima de combustíveis fósseis, como mencionado anteriormente.

A Figura 4 apresenta as taxas de deposição de cloreto e sulfato, em relação ao tempo de exposição, para as seis estações de corrosão monitoradas no site do complexo Termelétrico do Pecém EDP/ENEVA.

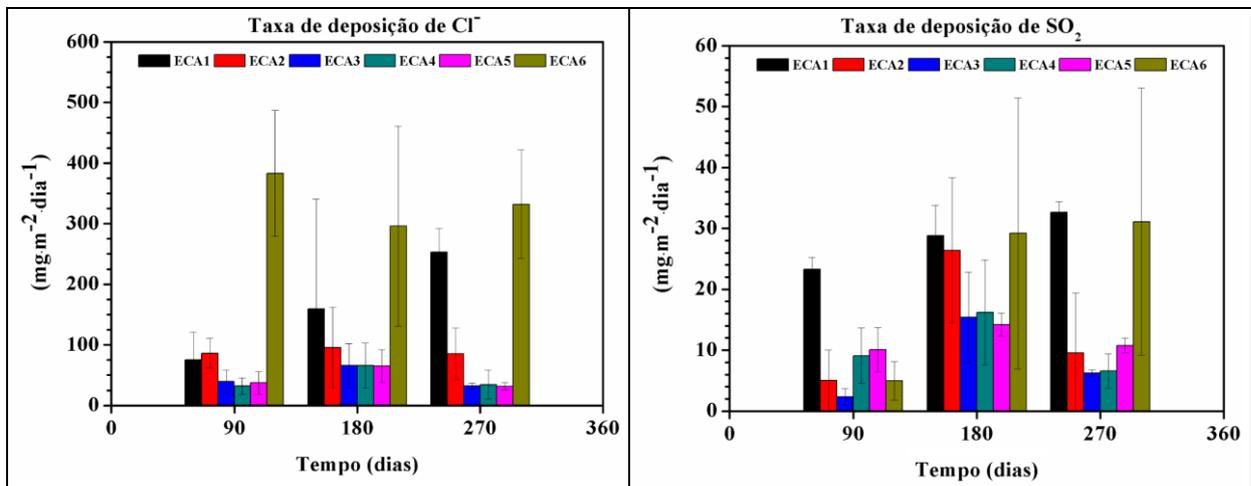


Figura 4 – Taxas de deposição de cloreto e sulfato, em relação ao tempo de exposição, para as seis estações de corrosão monitoradas no site do complexo Termelétrico do Pecém EDP/ENEVA

Os teores de cloreto foram mais expressivos do que os teores de sulfato, em virtude da proximidade das ECA's à orla marítima, notadamente a ECA6, que apresenta maior taxa de deposição de cloreto em relação as demais estações, que varia em torno de  $300 \text{ mg.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$  em todo período de exposição. Já a ECA1 apresenta uma taxa crescente de deposição de cloreto durante o período avaliado. Este aumento pode estar associado a diminuição do índice de precipitação ao longo do ano. Com menos incidência de chuvas, os íons cloreto presente na atmosfera são menos lixiviados, e podem se concentrar em determinadas áreas da usina. As demais estações apresentam taxas de deposição de cloreto semelhantes, com pouca variação durante o período de exposição. Como os valores de umidade relativa média de 70%, os íons cloretos têm papel fundamental na degradação dos materiais metálicos, por serem higroscópicos e formarem eletrólito forte (16).

A taxa de deposição de  $\text{SO}_2$  aumenta com o tempo de exposição para as ECA's 1 e 6, nas quais apresentam valores médios acima de  $20 \text{ mg.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ . Para o tempo de exposição referente a 180 dias, a taxa de deposição de  $\text{SO}_2$  foi significativa para todas as seis estações de corrosão atmosférica. Este aumento durante esse período pode estar relacionado ao maior consumo de carvão para produção de energia elétrica, gerando maior emissão de compostos de enxofre na planta da usina, que se concentraram principalmente nas ECA's 1 e 6.

Devido às elevadas taxas de deposição de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_2$  nas ECA's 1 e 6, estas devem apresentar uma maior agressividade aos materiais expostos nestes dois locais, como será apresentado a seguir nas análises de impedância e inspeção visual. E durante o período de exposição correspondente a 180 e 270 dias, a deposição destes contaminantes sofreu significativo acréscimo. Este fato pode estar relacionado ao período de estiagem, no qual o índice de precipitação no estado do Ceará, como um todo, decresce entre os meses de julho a dezembro, nos quais abrange o período de exposição de 180 e 270 dias. Isso significa uma menor lavagem natural dos contaminantes, que se concentraram principalmente nas ECA's 1 e 6, como discutido anteriormente.

## Impedância eletroquímica e avaliação visual

A seguir serão apresentados os resultados das análises de impedância eletroquímica e inspeção visual dos painéis de aço carbono revestidos com os sistemas de pintura propostos para esse trabalho, antes e após o período de exposição nas estações de corrosão atmosférica. Preliminarmente, devido à grande quantidade de amostras expostas e ao grande volume de dados gerados, apenas os resultados das ECA's 1 e 6 serão discutidos, pelo fato de apresentarem maior grau de desgaste aparente e maiores concentrações dos poluentes atmosféricos. Os resultados da ECA 3 também serão considerados, em termos de comparação com as estações citadas anteriormente.

Os resultados são apresentados de forma simplificada, enfatizando a evolução da resistência à corrosão, em módulo ( $|Z|$ ), e a capacitância dos revestimentos ( $C_c$ ) com a evolução do tempo de exposição. Estes parâmetros são de suma importância para avaliar o processo de degradação dos revestimentos. Os valores de resistência e capacitância foram obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com auxílio de software de aquisição de dados *Nova v.1.11.2*. Como exemplo, a Figura 5 a seguir apresenta os resultados de impedância para a amostra BT4 exposta na ECA1, representado pelo diagrama de Bode módulo e fase. Os dados experimentais estão em bom acordo com os dados ajustados.

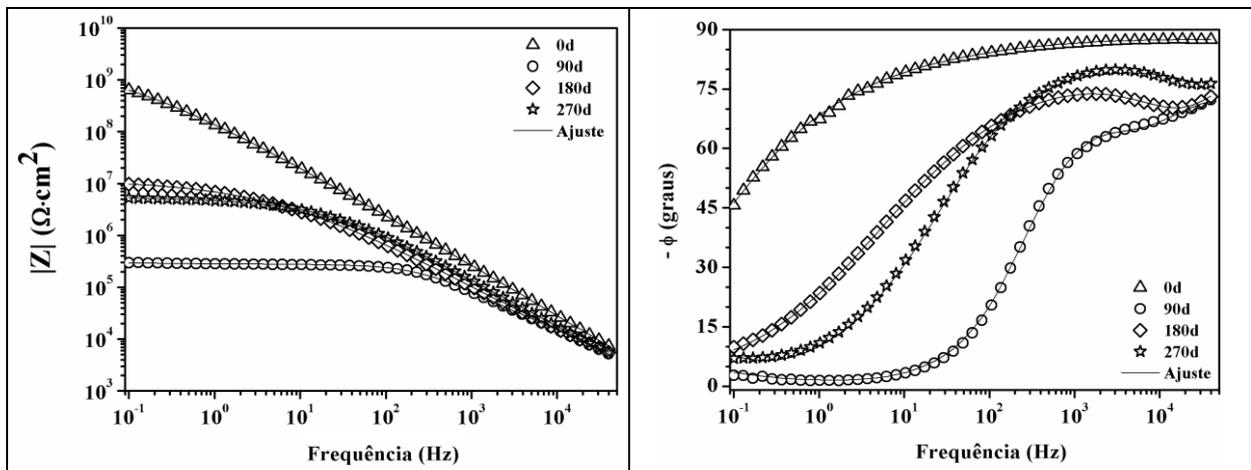


Figura 5 – Diagrama de Bode módulo e fase para a amostra BT4 enfatizando o tempo de exposição na ECA1

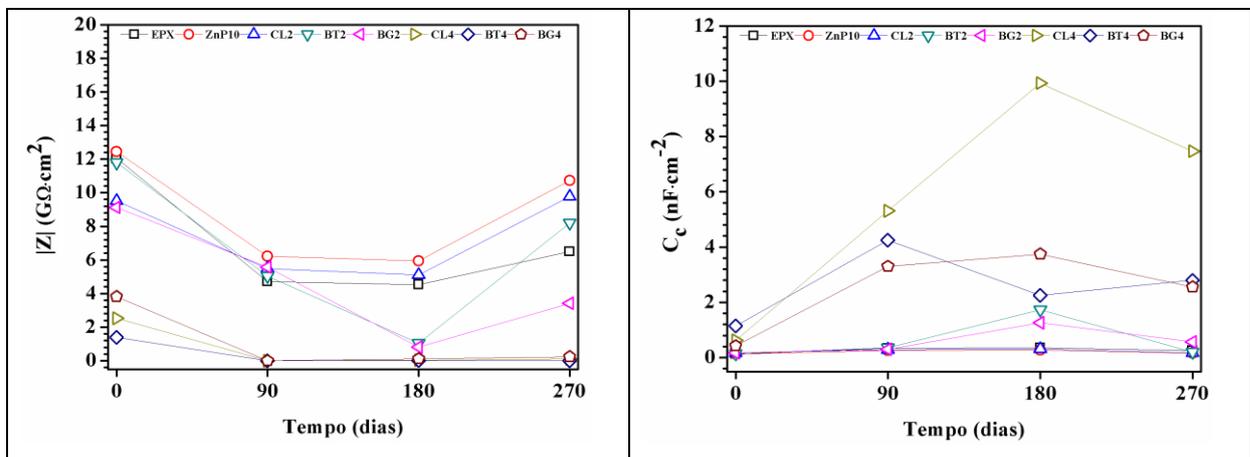
Nesta forma de representação, fica evidente a evolução da resistência à corrosão do revestimento ( $|Z|$ ), variando com o tempo de exposição.

A magnitude da impedância ( $|Z|$ ) em 100 mHz (baixa frequência) é um parâmetro útil para caracterizar as propriedades protetoras do revestimento. Considera-se geralmente que um filme de tinta que apresenta em baixa frequência uma resistência maior que  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  revela bom desempenho anticorrosivo, enquanto um que apresenta resistência menor que  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$

tem baixas propriedades anticorrosivas, por exemplo, baixa propriedade de barreira, que facilita a difusão dos agentes corrosivos até atingir o substrato metálico, iniciando a corrosão.

As constantes dielétricas da camada polimérica de resina epóxi e da água, são cerca de 4-8 e 80, em temperatura ambiente, respectivamente. Consequentemente uma pequena quantidade de água que ingressa dentro do filme de tinta devido sua porosidade, pode causar mudanças na capacitância do revestimento, aumentando seu valor. Se há introdução de água no filme polimérico, a resistência deste revestimento pode ser comprometida, devido aos agentes corrosivos dissolvidos no eletrólito. Logo, existe uma relação inversa entre  $|Z|$  e  $C_c$ . Fica evidente que, se ocorre uma diminuição da resistência dos revestimentos ( $|Z|$ ) devido ao acúmulo de eletrólito nos poros, a capacitância aumentará.

Os componentes resistivos ( $|Z|$ ) e capacitância dos revestimentos ( $C_c$ ) da ECA1 calculados para todas as amostras durante as medidas de impedância estão resumidos na Figura 6.



**Figura 6 – Componentes resistivos e capacitivos para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na ECA1**

Para esta estação, a amostra ZnP10 apresenta até o momento melhor desempenho com maior valor de  $|Z|$  e menor valor de  $C_c$ . Pelo contrário as amostras CL4, BT4 e BG4 apresentaram desempenho inferior as demais amostras, com menores valores de  $|Z|$  e maiores valores de  $C_c$ .

O Figura 7 a seguir apresenta o registro fotográfico para avaliação visual do desempenho das amostras após o período de exposição na ECA1. Um aspecto importante para ser observado é que há um aumento de produto de corrosão em torno da incisão para todas amostras durante os primeiros 180 dias de exposição, mais acentuado para as amostras com adição de 4% de argilas montmorilonitas. Esse aspecto, porém, parece diminuir passados 270 dias de exposição, como pode-se observar na diminuição da intensidade do produto de corrosão em torno da incisão. Essa tendência pode estar relacionada com a lixiviação ou lavagem das superfícies exposta, já que as amostras estão localizadas entre duas torres de resfriamento, nas quais geram grandes quantidades de vapor úmido, que são arrastados pelas correntes de ar em direção a estação analisada. Este arraste de vapores pode carregar consigo partículas sólidas em suspensão, causando também um efeito erosivo nas superfícies exposta, fato observado para algumas amostras, que visualmente apresentam desgaste superficial devido a erosão.

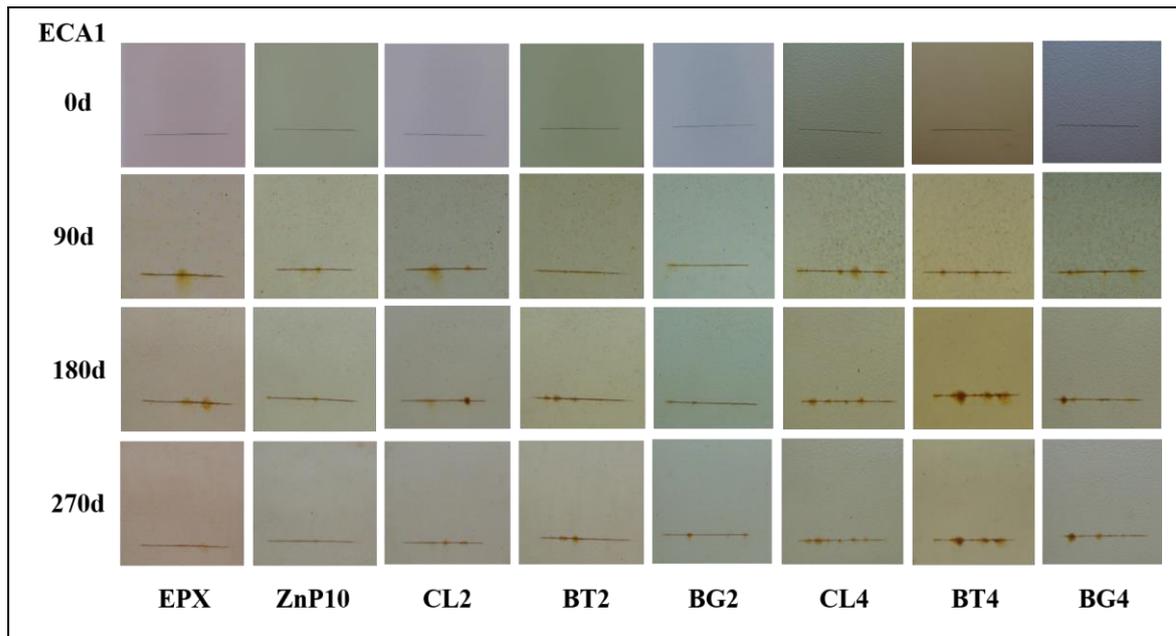


Figura 1 – Imagens da evolução das amostras durante o período de exposição na ECA1

Os componentes resistivos ( $|Z|$ ) e capacitância dos revestimentos ( $C_c$ ) da ECA3 calculados para todas as amostras durante as medidas de impedância estão resumidos na Figura 8.

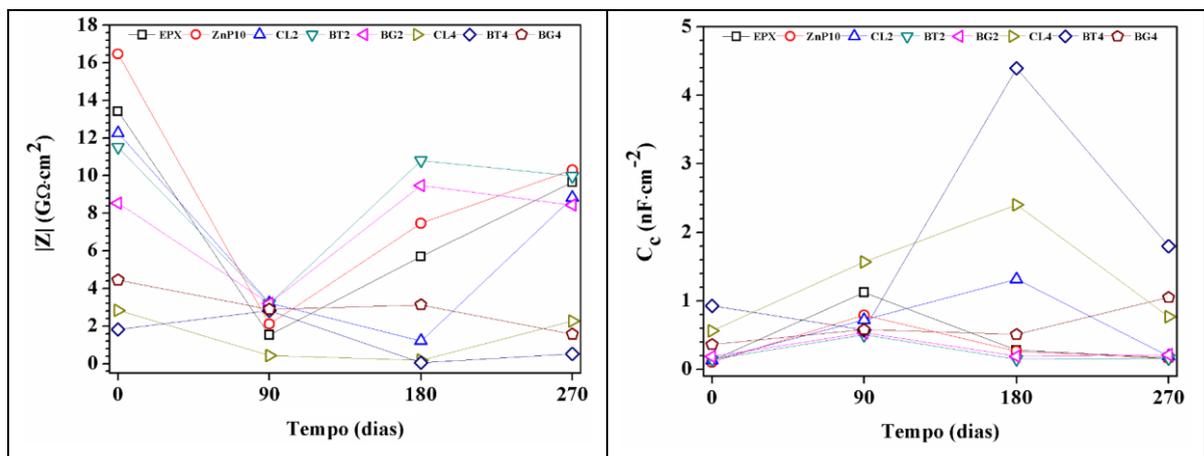


Figura 2 – Componentes resistivos e capacitivos para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na ECA3

Para esta estação, todas as amostras apresentam um comportamento variável com o tempo de exposição, sendo que as amostras com adição de 4% de argilas montmorilonitas apresentam até o momento menores valores de  $|Z|$  e maiores valores de  $C_c$ . E com 270 dias de exposição, a amostra ZnP10 apresenta resistência  $|Z|$  superior em relação as demais amostras.

A Figura 9 a seguir apresenta o registro fotográfico para avaliação visual do desempenho das amostras após o período de exposição na ECA3. Pode ser observado que não ocorre formação de produtos de corrosão em torno da incisão de forma tão acentuada como as amostras exposta na ECA1. O desgaste superficial devido ao efeito erosivo quase não é observado. As marcas observadas nas superfícies das amostras no período de 90 dia são devido à queda de

material sólido transportado pelas esteiras de carvão que alimentam o processo produtivo da usina, próximos do local de instalação da ECA3 (silo de carvão).

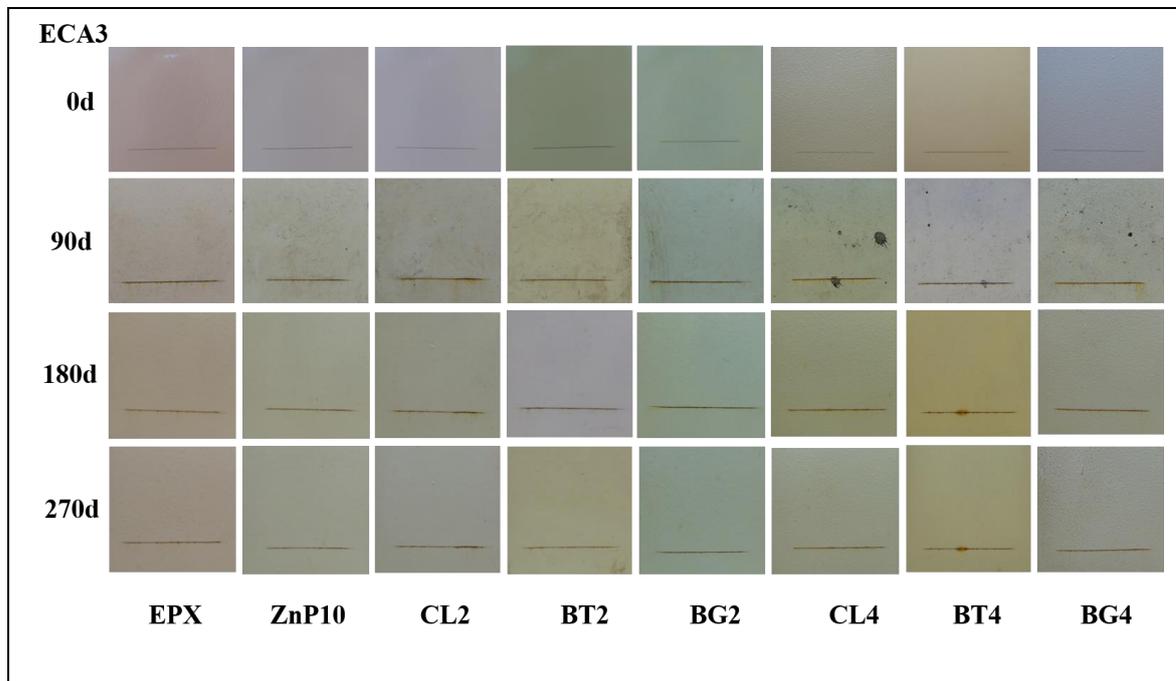


Figura 9 – Imagens da evolução das amostras durante o período de exposição na ECA3

Os componentes resistivos ( $|Z|$ ) e capacitância dos revestimentos ( $C_c$ ) da ECA6 calculados para todas as amostras durante as medidas de impedância estão resumidos na Figura 10.

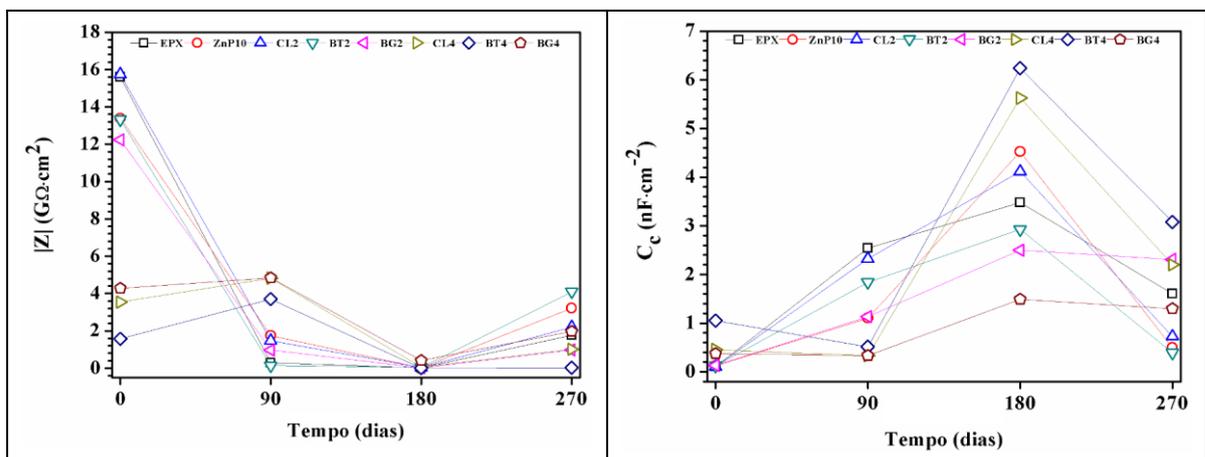


Figura 10 – Componentes resistivos e capacitivos para todas as amostras em relação ao tempo de exposição na ECA6

Para esta estação, as amostras com adição de 4% de argilas montmorilonitas apresentam valores de  $|Z|$  oscilando com o tempo de exposição. As demais amostras apresentam um decaimento dos valores de  $|Z|$  até 180 dias, e após esse período ocorre um aumento neste parâmetro. A diferença perceptível entre as amostras se dá pelos valores de  $C_c$ , no qual as

amostras CL4, BT4 e BG2 apresentaram valores maiores após 270 dias de exposição. Em comparação o desempenho das amostras expostas nas ECA's 1 e 3, a ECA6 apresenta maior agressividade aos materiais expostos, onde estes apresentam menores valores de  $|Z|$  após 270 dias de exposição.

A Figura 11 a seguir apresenta o registro fotográfico para avaliação visual do desempenho das amostras após o período de exposição na ECA6. Nesta estação o processo corrosivo em torno da incisão se torna mais evidente após 180 dias de exposição. Não há grande variação de intensidade do avanço da corrosão após 270 dias de exposição. Está estação também estar propensa a desgaste superficial devido ao efeito erosivo, desde que se situa no topo da torre de resfriamento 3, na qual os vapores liberados atingem os materiais exposto quase de imediato.

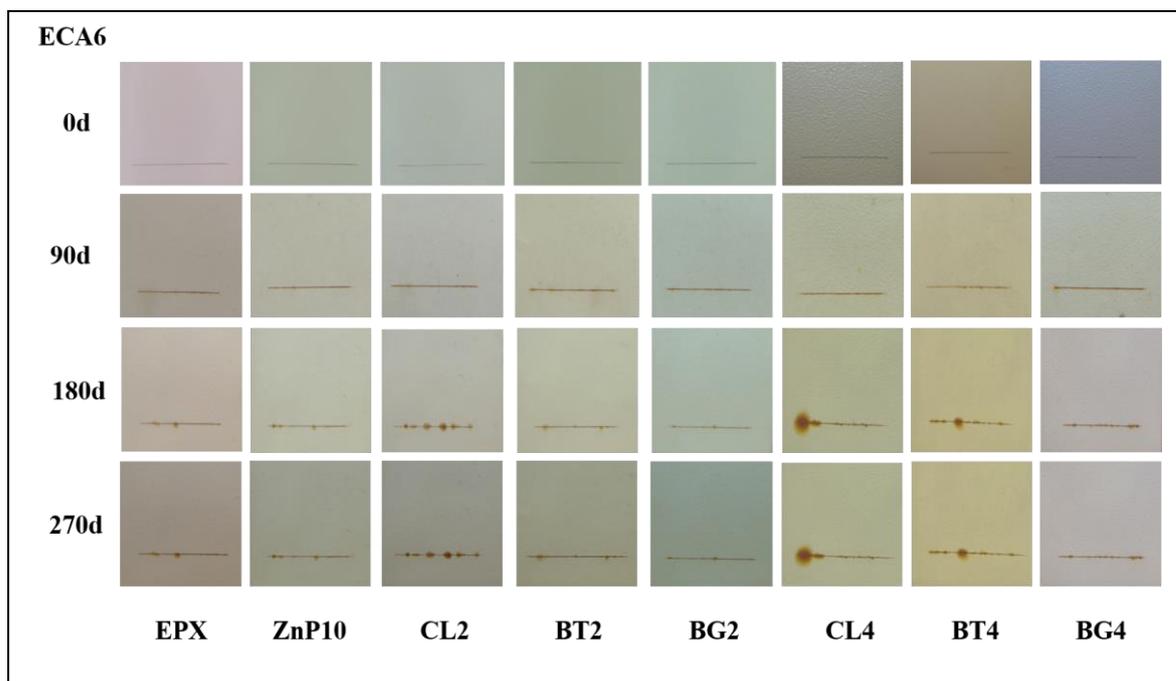


Figura 11 – Imagens da evolução das amostras durante o período de exposição na ECA6

De forma geral, a amostra ZnP10 revelou desempenho superior aos demais sistemas estudados, desde que apresenta menor desgaste superficial e aparentemente menor avanço da corrosão em torno da incisão. Além disso, a amostra ZnP10 registrou maiores valores de  $|Z|$  em quase todos períodos de exposição, em todas as estações. O efeito da adição das argilas na composição dos revestimentos depende da quantidade acrescentada. Uma maior quantidade de argila implicou em menores valores de resistência  $|Z|$  dos revestimentos, relatado para cada estação avaliada. Uma maior quantidade de argila pode dificultar a dispersão deste na matriz polimérica gerando defeitos pontuais que contribuem com uma menor resistência à corrosão dos revestimentos produzidos com maior porcentagem desse material.

A variação dos valores de resistência para todas as amostras, aumentando ou diminuído, durante o período de exposição, estar relacionado a alguns fatores, tais como local de exposição, concentração dos poluentes atmosféricos ( $Cl^-$  e  $SO_2$ ) e índice de precipitação, os quais variam com o período de exposição. Por exemplo, para a ECA1, a taxa de deposição de

íons cloreto aumenta e de SO<sub>2</sub> permanece praticamente constante com o tempo de exposição. Este comportamento é antagônico ao da ECA6. A ECA3 apresenta taxa de deposição de íons cloreto praticamente constante, e de SO<sub>2</sub> variando com o tempo de exposição. A estas variações observadas, o índice de precipitação pode estar interferido diretamente neste comportamento reportado para as taxas de deposição dos poluentes atmosféricos, como discutido anteriormente.

O comportamento levantado acima influencia diretamente na cinética de formação dos produtos de corrosão, que dependendo de sua natureza química (composição, solubilidade) e física (morfologia), por exemplo, levam a proteção ou aumento dos processos corrosivos na interface metal/revestimento. Neste aspecto, a adição de fosfato de zinco a composição dos revestimentos avaliados, desempenha um papel fundamental, já que sua adição a revestimentos a base de resina epóxi é bastante relatado na literatura especializada.

No entanto, o mecanismo de proteção do fosfato de zinco não é ainda bem entendido, e existem resultados sugerindo que a atuação do pigmento depende muito da formulação das tintas e das condições de exposição. Fragata e Dopico (17) avaliaram o desempenho do pigmento de fosfato de zinco de forma mais completa em dois tipos de resina: alquídica e epóxi. Os autores utilizaram ensaios acelerados e exposição em ambiente marinho e industrial. Os autores observaram que o fosfato de zinco mostrou um desempenho pior do que o zarcão e o cromato de zinco. Somente na exposição em ambiente industrial, o fosfato de zinco mostrou, desempenho semelhante ao do zarcão e do cromato de zinco. De acordo com Burkill e Mayne [18], as propriedades inibidoras do fosfato de zinco são limitadas a essas áreas, onde a poluição atmosférica é alta e a água da chuva tem pH aproximadamente igual a 4. Neste pH, o fosfato de zinco é mais solúvel do que em pH 6-8. Isto pode explicar os resultados obtidos no meio industrial. Em ambiente rural e marinho, onde o pH da água da chuva nunca é menor do que 5, o fosfato de zinco comporta-se como um pigmento inerte, devido a sua baixa solubilidade (19).

## **Conclusões**

---

Revestimentos anticorrosivos de alta espessura formulados a partir de resina epóxi e fosfato de zinco, com ou sem a adição de argilas montmorilonitas foram desenvolvidos para este trabalho. O comportamento frente à corrosão de painéis de aço carbono pintados com os revestimentos desenvolvidos foi avaliado em ensaios de exposição ao intemperismo natural em estações de corrosão atmosférica situadas em uma usina Termelétrica.

Os dados meteorológicos e as taxas de deposição de poluentes atmosféricos também foram considerados para o período de exposição avaliado. As condições de umidade relativa foram em torno de 70% e temperaturas médias anuais próximas de 30 °C. Neste período, ocorreu elevadas taxas de deposição dos contaminantes, principalmente de íons cloreto. Estas condições ambientais (microclima) favorecem aos processos de deterioração dos painéis revestidos com os sistemas de pintura desenvolvidos, como observado para as ECA's 1 e 6. Essas estações apresentaram maior agressividade aos painéis expostos, sendo observado avanço da corrosão em torno da incisão e desgaste superficial durante o período de exposição.

Análises de impedância eletroquímica e inspeção visual dos painéis testados para as estações avaliadas, apontam um melhor desempenho para as amostras pintadas com o sistema de

pintura com a amostra ZnP10. O desempenho dos outros revestimentos depende da agressividade de cada estação, mas no geral, apresentam bom desempenho em períodos de exposição prolongados. O efeito da adição das argilas na composição dos revestimentos depende da quantidade acrescentada. Uma maior quantidade de argila implicou em menores valores de resistência  $|Z|$  dos revestimentos, relatado para cada estação avaliada.

### **Agradecimentos**

---

Os autores agradem as empresas e instituições EDP/ENEVA, Fortcolor, PETROBRÁS e UFC pelo suporte financeiro e fornecimentos dos materiais avaliados neste estudo.

### **Referências bibliográficas**

---

1. Martins, C. R., de Andrade, J.B., Química Atmosférica do Enxofre (IV): Emissões, Reações em Fase Aquosa e Impacto Ambiental, Química Nova 25(2) (2002) 259-272.
2. Epstein, M., Revista Brasileira de Energia 1(2) (1990) 1-9.
3. OHRSTROM, C, Some Notes on Distempers, Calcimine and Casein Paints on Linseed Oil and Other Drying Oils Used in Paint Making, Surface Coatings International 80(4) (1997) 184-185.
4. J. Havlik, A. Kalendova, D. Vesely, Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings, J. Phys. Chem. Solids 68 (5-6) (2007) 1101-1105.
5. V. Barranco, S. Feliu Jr., S. Feliu, EIS study of the corrosion behavior of zinc based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings, Corrosion Science 46 (2004) 2203-2220.
6. S. Shreepathi, P. Bajaj, B.P. Mallik, Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: role of Zn content on corrosion protection mechanism, Electrochimica Acta 55 (2010) 5129-5134.
7. A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings, Electrochimica Acta 53 (2008) 2331-2338.
8. Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, Organic Coatings: Science and Technology, Wiley, New York, 1992.
9. M. Shabani-Nooshabadi, S.M. Ghoreishi, M. Behpour, Direct electrosynthesis of polyaniline-montmorillonite nanocomposite coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance, Corrosion Science 53 (2011) 3035-3042.
10. Norma PETROBRÁS N 2630, Tinta épxi-fostato de zinco de alta espessura, REV. A, Maio, 2005.

11. ISO 8501, Rust grades and preparation of uncoated steel substrates and steel substrates after overall removal of previous coatings, 1/2007.
12. Norma ABNT NBR 6209, Corrosão atmosférica - Materiais metálicos - Ensaio não-acelerado, 5/2007.
13. ROSALES, M. R.; Mapa tentativo de corrosividad de atmosferas de Argentina. Anais de corrosão. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO, Anais de congresso, T-38, p. 371-381, 1993.
14. KUCERA, V. Dose-response functions as a basic for assessment of acceptable levels. Swedish Corrosion Institute, Kraeftriket 23, SE - 104 05, November 2002 Stockholm, Sweden.
15. GENTIL, V.; Corrosão. 4ª ed., LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A.: Rio de Janeiro, 2003, 341 p.
16. S. C., YURI., Mapeamento da corrosividade atmosferica de São Luís – MA e a correlação variáveis ambientais que influenciam na degradação dos materiais metálicos, Dissertação de mestrado, UFPR. Curitiba, 2006.
17. FRAGATA, F.L., DOPICO, J.E., “Anticorrosive Behaviour of Zinc Phosphate in Alkyd and Epoxy Binders”, *JOCCA*, n. 3, pp. 92-97, 1991.
18. BURKILL, J.A., MAYNE, J.E.O., “The Limitations of Zinc Phosphate as an Inhibitive Pigment, *JOCCA*, n. 9, pp. 273-275, 1988.
19. ARAÚJO, W. S., Influência dos óleos naturais nas propriedades anticorrosivas das tintas alquídicas, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.