
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Esquemas de pintura de proteção anticorrosiva para condições especiais de exposição

Neusvaldo Lira de Almeida¹; Márcio Bispo de Almeida²; Taline Diir Lima³; Bernardo Batista Rocha⁴;
Vitor Ribeiro Orrico⁵

Abstract

The performance of organic coatings is strongly influenced by the quality of the paints, surface preparation, and application procedures. Conventional paint requires about 10 days from preparation to complete curing, which represents a long period of equipment unavailability. In this project, the basic premise was to select systems that, in addition to high corrosion resistance, reduce cure time. Depending on the environmental conditions, high-thickness technologies and reduced curing time will result in superior performance because it minimizes contamination problems. Eight different coatings were applied in Vale's units in Vitória and São Luís, and under controlled laboratory conditions. The test specimens were submitted to cyclic corrosion tests, immersion tests in DI water, synthetic sea water and the Atlas Cell, and evaluated for degree of rusting, degree of blistering, and corrosion under cut. Each parameter was assigned a set of letters and numbers associated with the quantity and size of defects. In order to classify the coatings performance, a criteria based on ISO 4628 was developed, which consisted in assigning grades varying from 0 to 10 for the degree of corrosion, degree of blistering, under cut corrosion and pull-off test. The notes were added to compose the final grade. The three systems that presented the best performances were selected to be studied in the next phase of the project. In the accelerated corrosion tests and in the immersion tests, the coatings BD; JK e FH presented no rusting or blistering, with surface treatment Sa 2½, even in the coupons coated in Vitoria unit. The coating BD presented the best performance in Vitoria and IPT, whose surface treatment was Sa 2½. In São Luís, with St 3 surface preparation, the GH coating presented the best performance following the by CD e FH. This study also showed that the surface treatment St 3, regularly practiced in São Luís, brings important damages to the performance of the coatings and consequently demands shorter intervals of maintenance interventions.

Resumo

O desempenho de esquemas de pintura é fortemente influenciado pela qualidade das tintas, preparação de superfície, além dos procedimentos de aplicação. Esquemas de pintura convencionais necessitam de um tempo médio não inferior a 10 dias, desde a preparação de superfície até a cura completa, o que representa um longo período de indisponibilização dos

¹ Pesquisador, responsável pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

² Técnico do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

³ Engenheira, Tecnologia e Inovação Vale S.A.

⁴ Engenheiro, Centro de Excelência Vale S.A.

⁵ Engenheiro, Centro de Excelência Vale S.A.

equipamentos. Nesse projeto, a premissa básica foi selecionar sistemas que, além de alta resistência à corrosão, reduzisse o tempo cura e com menor número de demãos possível. Dependendo das condições ambientais, utilizar tecnologias de alta espessura e com tempo de cura reduzido resultará em desempenho superior na medida em que minimiza os problemas de contaminação. Oito esquemas de pintura foram aplicados nas unidades da Vale em Vitória e em São Luís e, também, em condições controladas de laboratório. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios cíclicos de corrosão, ensaios de imersão em água DI, em água do mar sintética e a Célula Atlas e avaliados quanto ao grau de enferrujamento, grau de empolamento, e avanço da corrosão a partir da incisão. A cada parâmetro foi atribuído um conjunto de letras e números associados com a quantidade e com a dimensão dos defeitos. Para classificar o desempenho dos revestimentos, foi aperfeiçoado um critério baseado na norma ISO 4628 que consistiu em atribuir notas variando de **0** a **10** para o grau de corrosão, grau de empolamento, avanço da corrosão na incisão, resistência à tração (*Pull-Off*). As notas foram somadas para compor a nota final. Os três sistemas que apresentaram os melhores desempenhos foram selecionados para serem estudados na Fase II do projeto. Nos ensaios acelerados de corrosão e nos ensaios de imersão, os esquemas BD; JK e FH não apresentaram enferrujamento e nem empolamento, com tratamento de superfície Sa 2½, mesmo nos corpos de prova aplicados na unidade de Vitória. O sistema BD foi o que apresentou melhor desempenho em Vitória e no IPT, cujo tratamento de superfície foi o Sa 2½. Em São Luís, com preparação de superfície St 3, os sistemas GH, CD e FH apresentaram os melhores desempenhos, nesta ordem. O estudo mostrou ainda que o tratamento de superfície St 3, praticado regularmente em São Luís, traz prejuízos importantes para o desempenho dos revestimentos e conseqüentemente demanda intervalos cada vez menores de intervenções de manutenção.

Palavras-chave: *sistemas de pintura, proteção anticorrosiva, tintas, ensaios cíclicos, seleção por desempenho.*

Introdução

O desempenho de esquemas de pintura é função de três fatores: qualidade dos produtos utilizados, a preparação de superfície e a aplicação; ou seja, para maximizar o desempenho é importante selecionar tecnologias mais apropriadas, aplicá-las sobre superfícies sem oxidação e sem contaminação e com perfil de rugosidade compatível com a espessura de película seca e com acompanhamento criterioso dos trabalhos de aplicação.

A aplicação de esquemas de pintura convencionais exige um tempo médio não inferior a 10 dias, desde a preparação de superfície até a cura completa. Em geral, este prazo nem sempre é obedecido, contribuindo para o surgimento de falhas prematuras.

A premissa básica deste projeto foi selecionar sistemas de pintura que, além de alta resistência à corrosão, tivesse menor tempo de cura e menor número de demãos, o que significa reduzir o tempo de indisponibilização dos equipamentos. Como as condições de exposição são consideradas de elevada contaminação com material particulado e com íons cloreto, utilizar tecnologias de alta espessura e com tempo de cura reduzido resultará em desempenho superior na medida em que minimiza os problemas de contaminação.

Para isso, foi definido um conjunto de ensaios aos quais os revestimentos aplicados nas unidades da Vale em Vitória e em São Luís e no IPT foram submetidos, que permitiria avaliar a influência da preparação de superfície no desempenho dos revestimentos.

Uma vez definidos os ensaios, fabricantes indicaram seus melhores sistemas de pintura e estes foram submetidos a ensaios cíclicos de corrosão, ensaios de imersão em água deionizada, em água do mar sintética e ensaios em Célula Atlas.

Para classificar o desempenho dos revestimentos, foi estabelecido um critério baseado na norma ISO 4628 que consistiu em atribuir uma nota variando de **0** a **10** para cada parâmetro relacionado com o desempenho dos revestimentos, a saber: grau de corrosão, grau de empolamento, avanço da corrosão na incisão, resistência à tração (*Pull-Off*). As notas foram somadas para compor a nota final; a mais alta corresponde ao melhor desempenho e vice-versa.

Metodologia

A metodologia adotada neste estudo consistiu em definir um conjunto de ensaios para as condições específicas e selecionar sistemas de pintura que, além de alta resistência à corrosão, reduzisse o tempo de indisponibilização dos equipamentos. Foi definido um conjunto de ensaios que pudesse simular mais apropriadamente as condições de exposição e submeter os vários sistemas de pintura àqueles ensaios. Os ensaios e os respectivos métodos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Ensaios e padrões de preparação de superfície.

Ensaio	Características		
	IPT Sa 2½	Vitória Sa 2½	S. Luís St 3
Ensaio cíclico de corrosão (ISO 20340), h	4.200	4.200	4.200
Imersão em NaCl 3,5 %, h	2.000	2.000	2.000
Imersão em água do mar (ISO 2812), h	2.000	2.000	2.000
Imersão em água destilada (ISO 2812), h	2.000	2.000	2.000
Célula atlas (ASTM C 868), à 40°C, h	1.500	1.500	1.500
Aderência à tração (ASTM D 4541, met. D)	X	X	X

O desempenho dos revestimentos, também foi avaliado no ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5 %, por espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS. As características principais dos sistemas de pintura estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características das tintas constituintes dos esquemas de pintura

Esquemas	Tipo	Características
AD	Primer e Intermediária	A - Tinta epóxi poliamina altos sólidos, <i>Surface Tolerant</i> , aplicável sobre superfícies molhadas. Tratamento de superfície St 3, mínimo. D - Poliuretano acrílico alifático isento de estireno.
BD	Primer e Intermediária	B - Tinta epóxi novolac dupla função, <i>Surface Tolerant</i> , aplicável sobre superfície úmida. Tratamento de superfície St 3 (mínimo). D - Poliuretano acrílico alifático isento de estireno.
CD	Primer e Intermediária	C - Produto dupla função, baixo VOC, à base de resina epóxi modificada. <i>Surface Tolerant</i> . Tratamento de superfície St 3 (mínimo). D - Poliuretano acrílico alifático isento de estireno.
EH	Primer e Intermediária	E - Tinta epóxi mastic curada com poliamina, <i>Surface Tolerant</i> e resistente à abrasão. Pode ser utilizado como primer, intermediária, acabamento ou como sistema de única demão em ambientes atmosféricos e imersos. Tratamento de superfície mínimo St 2 ou Sa 2. H - Poliuretano acrílico alifático bicomponente, com alto teor de sólidos.
FH	Primer e Intermediária	F - Tinta epóxi curada com poliamina. Alta espessura. O produto possui alta resistência à abrasão. Pode ser utilizado como primer, intermediária, acabamento ou como sistema de única demão. Tratamento de superfície mínimo St 2 ou Sa 2½. H - Poliuretano acrílico alifático bicomponente, com alto teor de sólidos.
GH	Primer e Intermediária	G - Tinta epóxi curada com poliamina, cura rápida e alto teor de sólidos. Pode ser utilizado como primer, intermediária, acabamento ou como sistema de única demão. Tratamento de superfície mínimo, St 2 ou Sa 2½. H - Poliuretano acrílico alifático bicomponente, com alto teor de sólidos.
JK	Primer e Intermediária	J - Tinta epóxi modificada bicomponente de low VOC, altos sólidos. Aceita tratamento de superfície St 3 (ISO 8501-1:2007) ou SSPC-SP3 para aplicações em exposição atmosférica. K - Tinta de acabamento acrílico poliuretano com alta retenção de brilho.
IK	Primer e Intermediária	I - Tinta epóxi de dois componentes para manutenção, de elevada espessura, alto volume de sólidos, baixo VOC e <i>Surface Tolerant</i> . Aceita preparação mecânica padrão St 2 ou SSPC-SP2. K - Tinta de acabamento acrílico poliuretano com alta retenção de brilho.

Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova preparados nas unidades da Vale foram comparados com aqueles preparados no IPT, em condições controladas, jateados em locais fechados isentos de pó, de oleosidade e sem contaminação com sais solúveis. Foram preparados corpos de prova com dimensões de 100 mm x 150 mm x 4,5 mm e 2 corpos de prova com dimensões de 200 mm x

300 mm x 4,5 mm. Estes últimos para o ensaio de Célula Atlas. Todos os corpos de prova foram caracterizados quanto à espessura e à aderência.

Preparação dos corpos de prova em Vitória

Os corpos de provas foram colocados sobre pranchas de madeira muito próximas ao solo e jateados até padrão visual Sa 2½ de acordo com a norma ISO 8501-1. O local continha grande quantidade de material particulado. Após a aplicação e cura das tintas os corpos de prova foram enviados para o IPT.

Preparação dos corpos de prova em São Luís

A preparação de superfície em São Luís foi feita com ferramentas mecanizadas até padrão visual St 3 da norma ISO 8501-1, por ser este o método empregado nas atividades de pintura daquela unidade. O local escolhido para a preparação dos corpos era bem próximo do mar e com grande intensidade de ventos. Os corpos de prova foram dispostos sobre pranchas de madeira, protegidos parcialmente por um abrigo especialmente construído para esta finalidade, mas sujeitos à contaminação com cloreto.

Preparação dos corpos de prova no IPT

A preparação de superfície foi realizada com jato abrasivo até padrão visual Sa 2½, com controle de umidade na linha de ar comprimido e sem qualquer tipo de contaminação e com controle do perfil de rugosidade:

As Figuras 1 a 3 mostram aspectos de corpos de prova para os ensaios cíclicos, de imersão e de Célula Atlas.

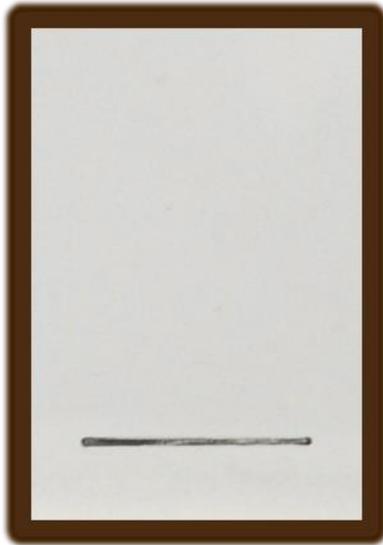


Figura 1 – Aspecto de corpos de prova para ensaio cíclico.



Figura 2 – Aspecto de corpos de prova para ensaios de imersão.



Figura 3 – Aspecto de corpos de prova para o ensaio de Célula Atlas.

Ensaio de caracterização e de desempenho

As medidas de espessuras de película seca dos revestimentos aplicados nos três locais foram realizadas de acordo com a norma ABNT NBR 10443 utilizando-se um equipamento modelo MP40E-S, marca Fischer. Os valores médios de espessura dos corpos de prova ensaiados estão apresentados juntamente com os resultados dos ensaios de desempenho.

Os ensaios de aderência à tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 4541, utilizando o equipamento Elcometer modelo 110, Pati IV. O resultado é expresso como porcentagem de falhas adesivas ao substrato ou adesiva/coesivas entre camadas. A aderência foi avaliada antes e após os ensaios de desempenho e os resultados serão apresentados em conjunto com os resultados dos ensaios de desempenho, possibilitando assim verificar se houve redução da aderência em decorrência dos ensaios.

Imersão em água deionizada

Os ensaios foram realizados em corpos de prova com dimensões de 100 mm x 150 mm x 4,5 mm, preparados nas unidades de Vitória, São Luís e no IPT, de acordo com a norma ISO 2812 e com duração de 2000 horas. Três corpos de prova de cada sistema de pintura foram dispostos em cubas de acrílico, separados de 3 cm entre si e das extremidades da cuba. Três quartos do corpo de prova ficaram imersos no líquido e um quarto corpo de prova ficou não imerso. Os revestimentos foram avaliados quanto ao aparecimento de corrosão e empolamento. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 3 a 5. Nestas tabelas, apresentam-se, também, a espessura do revestimento e a aderência *Pull-Off* antes e após os ensaios. As Figuras 4 a 9 ilustram aspectos somente dos corpos de prova que apresentaram alguma alteração visual após os ensaios.

Tabela 3 – Imersão em água deionizada. Revestimentos aplicados na unidade da Vale em Vitória.

Esquemas de Pintura	EPS média (µm)	Grau de enferrujamento	Grau de empolamento	Aderência (MPa)	
				Antes do ensaio	Após o ensaio
JK	473	Ri 0	S0	15	16
IK	567	Ri 0	S0	15	17
EH	302	Ri 0	S0	15	15
FH	400	Ri 0	S0	14	15
GH	395	Ri 0	S0	16	15
AD	436	Ri 0	S0	18	16
BD	403	Ri 0	S0	17	17
CD	515	Ri 0	S0	16	17

Tabela 4 – Imersão em água deionizada. Revestimentos aplicados na unidade da Vale em São Luís.

Esquemas de Pinturas	EPS média (µm)	Grau de enferrujamento	Grau de empolamento	Aderência (MPa)	
				Antes do ensaio	Após o ensaio
JK	<i>Ensaio não realizado neste esquema</i>				
IK	513	Ri 1	3(S5)	13	< 2,7
EH	690	Ri 1	3(S4)	13	< 2,7
FH	674	Ri 0	S0	8	11
GH	416	Ri 0	3(S5)	12	6,2
AD	549	Ri 1	3(S5)	17	3,2
BD	417	Ri 0	2(S5)	12	3,8
CD	457	Ri 0	2(S2)	16	9,2

Tabela 5 – Imersão em água deionizada. Revestimentos aplicados no IPT.

Esquemas de Pinturas	EPS média (µm)	Grau de enferrujamento	Grau de empolamento	Aderência (MPa)	
				Antes do ensaio	Após o ensaio
JK	427	Ri 0	S0	15	15
IK	583	Ri 0	S0	17	14
EH	367	Ri 0	S0	10	8
FH	505	Ri 0	S0	15	17
GH	305	Ri 0	S0	16	18
AD	581	Ri 0	S0	19	17
BD	489	Ri 0	S0	20	20

CD	542	Ri 0	5(S2)	21	21
----	-----	------	-------	----	----



Figura 4 - Esquema IK - Imersão em água DI. Revestimento aplicado na unidade da Vale em São Luís. Grau de empolamento 4(S5).



Figura 5 - Esquema EH - Imersão em água DI. Revestimento aplicado na unidade da Vale em São Luís. Grau de empolamento 3(S5).



Figura 6 - Esquema GH - Imersão em água DI. Revestimento aplicado na unidade da Vale em São Luís. Grau de empolamento 4(S5).



Figura 7- Esquema AD - Imersão em água DI. Revestimento aplicado na unidade da Vale em São Luís. Grau de empolamento 3(S5).



Figura 8 - Esquema BD - Imersão em água DI. Revestimento aplicado na unidade da Vale em São Luís. Grau de empolamento 2(S5).



Figura 9 - Esquema CD - Imersão em água DI. Revestimento aplicado na unidade da Vale em São Luís. Grau de empolamento 3(S5).

Imersão em água do mar sintética

Os ensaios foram realizados de acordo com os procedimentos da norma ISO 2812 e tiveram duração de 2000 horas. Três corpos de prova de cada esquema ficaram dispostos em cubas de acrílico, separados 3 cm entre si e entre as extremidades da cuba. Três quartos do corpo de prova ficaram imersos na solução e um quarto ficou emerso. A água do mar sintética foi preparada de acordo com a norma ASTM D 1141. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 6 a 8. Nestas tabelas, apresentam-se, também, a espessura do revestimento e a aderência *Pull-Off* antes e após os ensaios. As Figuras 10 a 16 ilustram aspectos de corpos de prova que apresentaram alguma alteração visual significativa após os ensaios.

Tabela 6 – Imersão em água do mar sintética – Revestimentos aplicados na unidade da Vale em Vitória

Esquemas de Pintura	EPS média (µm)	Grau de enferrujamento	Grau de empolamento	Aderência (MPa)	
				Antes do ensaio	Após o ensaio
JK	589	Ri 0	S0	15	14
IK	590	Ri 0	S0	15	12
EH	300	Ri 0	S0	15	14
FH	439	Ri 0	S0	14	13
GH	459	Ri 0	S0	16	13
AD	415	Ri 0	S0	18	17
BD	385	Ri 0	S0	17	16
CD	518	Ri 0	S0	16	16

Tabela 7 – Imersão em água do mar sintética – Revestimentos aplicados na unidade da Vale em São Luís

Esquemas de Pintura	EPS média (µm)	Grau de Corrosão	Grau de empolamento	Aderência (MPa)	
				Antes do ensaio	Após o ensaio
JK	477	Ri 0	3(S4)	16	4
IK	584	Ri 0	2(S4)	13	3
EH	448	Ri 0	2(S4)	13	3
FH	708	Ri 0	S0	8	6
GH	378	Ri 0	S0	12	8
AD	567	Ri 0	4(S4)	17	3
BD	474	Ri 0	2(S5)	12	4
CD	333	Ri 0	3(S3)	16	10

Tabela 8 – Imersão em água do mar sintética – Revestimentos aplicados no IPT.

Esquemas de Pintura	EPS média (µm)	Grau de enferrujamento	Grau de empolamento	Aderência (MPa)	
				Antes do ensaio	Após o ensaio
JK	396	Ri 0	S0	14	18
IK	494	Ri 0	S0	17	21
EH	242	Ri 0	S0	10	13
FH	376	Ri 0	S0	15	13
GH	341	Ri 0	S0	16	13
AD	474	Ri 0	S0	19	23
BD	470	Ri 0	S0	20	23
CD	630	Ri 0	S0	21	20



Figura 10 - Esquema JK - Ensaio de imersão em água do mar sintética. Corpos de prova preparados na unidade de São Luís. Grau de empolamento 2(S5).



Figura 11 - Esquema IK - Ensaio de imersão em água do mar sintética. Corpos de prova preparados na unidade de São Luís. Grau de empolamento 2(S5).



Figura 12 - Esquema EH - Imersão em água do mar sintética. Corpos de prova preparados na unidade de São Luís. Grau de empolamento 3(S5).



Figura 13 - Esquema GH - Imersão em água do mar sintética. Corpos de prova preparados na unidade de São Luís. Grau de empolamento 2(S4).



Figura 15 - Esquema AD - Imersão em água do mar sintética. Corpos de prova preparados na unidade de São Luís. Grau de empolamento 4(S4).



Figura 16 - Esquema BD - Imersão em água do mar sintética. Corpos de prova preparados na unidade de São Luís. Grau de empolamento 3(S4).

Ensaio de Célula Atlas

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM C868 e tinham o objetivo de avaliar a resistência de revestimentos em condições específicas de imersão e com gradiente de temperatura entre as duas superfícies dos corpos de prova. Metade da superfície revestida era mantida em contato direto com a solução e a outra metade ficava exposta à fase vapor. A solução de ensaio tinha a seguinte composição: 70.000 ppm de cloreto; 21 g/L de acetato de sódio tri-hidratado e pH inicial igual a 5, ajustado com ácido clorídrico. O tempo de ensaio foi definido em 1500 horas. A Figura 17 ilustra um ensaio em desenvolvimento. Os esquemas que apresentaram melhores desempenhos, tanto em Vitória como no IPT, foram JK; FH e BD. Nestes não foi observado enferrujamento e nem empolamento. Dos três esquemas acima citados, o que apresentou menor diminuição de resistência à tração foi o esquema BD. Como esperado, os revestimentos aplicados em São Luís apresentaram os piores desempenhos, certamente influenciados pela preparação de superfície.

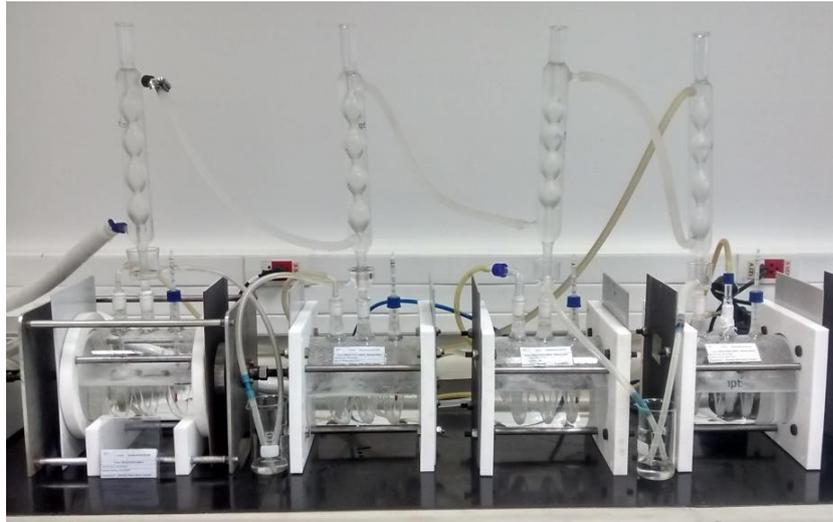


Figura 17 – Ensaio de Células Atlas.

Ensaio Cíclico

Os ensaios cíclicos de corrosão envolveram exposições cíclicas que simulam atmosferas marinhas tipicamente de corrosividade C5-M, exposição à radiação ultravioleta UV-A ou UV-B e baixas temperaturas de acordo com as condições previstas na norma ISO 20340. Os esquemas de pintura foram submetidos a 25 ciclos de 168 horas. Cada ciclo consistia de três etapas: na primeira etapa os corpos de prova ficaram expostos à radiação UV-A e condensação de umidade por 72 horas; na segunda etapa, os corpos de prova foram expostos à névoa salina, segundo a ASTM B117 por 72 horas e, na terceira e última etapa, foram submetidos à temperatura de -20 °C, durante 24 horas. O tempo total deste ensaio é de 4200 horas. Os corpos de prova foram ensaiados com incisão com 2 mm de largura e 50 mm de comprimento, localizada 12,5 mm da borda inferior.

As Tabelas 9 a 11 apresentam os resultados dos ensaios. Nestas tabelas, também constam os resultados dos ensaios de aderência (*Pull-Off*) antes e após os ensaios cíclicos. Os revestimentos aplicados em Vitória e no IPT não sofreram corrosão, nem empoamento e apresentam grau baixo de avanço da corrosão a partir da incisão. Já os revestimentos aplicados em São Luís apresentaram enferrujamento e empoamento, além de avanço por corrosão na incisão, superior a 10 mm. Mais uma vez, confirma-se que o tratamento de superfície exerce um papel muito importante no desempenho dos revestimentos. Note que os mesmos revestimentos quando aplicados com tratamento de superfície Sa 2½ (em Vitória e no IPT) e com tratamento mecânico St 3, em São Luís, apresentaram desempenhos completamente diferentes.

Tabela 9 – Ensaio Cíclico: Corpos de prova preparados na unidade de Vitória.

Esquemas de pintura	EPS média (µm)	Grau de Corrosão	Gr. empolamento	Corrosão a partir da incisão (mm)	Aderência (MPa)	
					Antes do ensaio	Após ensaio
JK	582	Ri 0	S0	8,0	15	13
IK	538	Ri 0	S0	3,8	15	14
EH	292	Ri 0	S0	3,7	15	15
FH	420	Ri 0	S0	4,4	14	13
GH	430	Ri 0	S0	4,9	16	13
AD	407	Ri 1	S0	8,2	18	19
BD	369	Ri 0	S0	7,0	17	18
CD	380	Ri 0	S0	7,5	16	13

Tabela 10 – Ensaio Cíclico: Corpos de prova preparados na unidade de São Luís.

Esquemas de pintura	EPS média (µm)	Grau de Corrosão	Gr. empolamento	Corrosão a partir da incisão (mm)	Aderência (MPa)	
					Antes do ensaio	Após ensaio
JK	456	Ri 1	S0	21	16	< 2,7
IK	559	Ri 0	S0	21	13	8
EH	423	Ri 0	S0	24	13	10
FH	585	Ri 0	S0	9	12	11
GH	376	Ri 0	S0	4	12	16
AD	602	Ri 0	S0	13	12	8
BD	493	Ri 0	S0	10	12	9
CD	332	Ri 0	S0	5	16	16

Tabela 11 – Ensaio Cíclico: Corpos de prova preparados no IPT

Esquemas de pintura	EPS média (µm)	Grau de Corrosão	Gr. empolamento	Corrosão a partir da incisão (mm)	Aderência (MPa)	
					Antes do ensaio	Após ensaio
JK	459	Ri 0	S0	6	14	21
IK	566	Ri 0	S0	5,1	17	18
EH	248	Ri 0	S0	5,5	10	18
FH	399	Ri 0	S0	3,6	15	21
GH	342	Ri 0	S0	5,7	16	20
AD	468	Ri 0	S0	11	19	23

BD	500	Ri 0	S0	6,2	20	24
CD	554	Ri 0	S0	8,7	21	22

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS) permitem identificar se há alguma redução da proteção por barreira de revestimentos, mesmo se apresentarem desempenhos equivalentes nos ensaios cíclicos por exemplo, pois uma redução na impedância do sistema pode ser interpretada como diminuição da proteção por barreira do revestimento.

Para a montagem do ensaio, um volume de 100 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio 3,5 % foi transferido para uma célula de vidro fixada ao corpo de prova. Após a estabilização de potencial do sistema, obtém-se o primeiro espectro no tempo t_0 ($t = 0$). Os períodos subsequentes de monitoramento dos potenciais e de levantamento das curvas de impedância foram 28, 90 e 150 dias. Os ensaios foram feitos em uma faixa de frequência de 100 kHz a 20 mHz, com 10 pontos por década, utilizando-se um potenciostato marca *Bio-Logic*, modelo *VMP3 Multi Channel*. A Figura 18 apresenta imagens dos equipamentos utilizados para levantamento das curvas impedância.

Os resultados obtidos estão mostrados nas Tabelas 12 a 14. Normalmente apresentam-se os diagramas de *Nyquist* e de *Bode*, além dos ângulos de fase e do módulo de impedância. Neste caso, todos os revestimentos apresentaram impedância elevada, da ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, após 150 dias. Quando isto acontece, os espectros não podem ser adequadamente resolvidos e os sinais apresentam-se distorcidos. Por esta razão serão apresentados apenas os módulos de impedância.

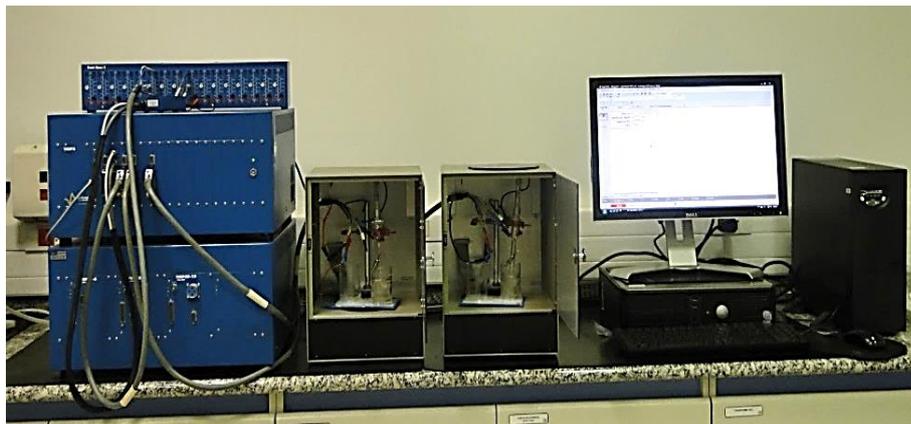


Figura 18 – Sistema utilizado para análise de OCP e EIS. Montagem dos eletrodos e do corpo de prova no interior da gaiola de Faraday e b) equipamentos utilizados: potenciostato, duas gaiolas de Faraday e computador.

Tabela 12 - Módulos de impedância, em $\Omega.cm^2$, dos esquemas de pintura aplicados em Vitória.

Sistemas de pintura	Tempo de exposição			
	0	28	90	150
JK	$3,98.10^7$	$2,15.10^7$	$9,51.10^7$	$1,05.10^8$
IK	$7,96.10^6$	$4,74.10^7$	$2,66.10^7$	$2,96.10^7$
EH	$2,81.10^7$	$1,34.10^7$	$1,27.10^8$	$1,09.10^7$
FH	$4,91.10^7$	$2,38.10^6$	$8,96.10^7$	$2,02.10^7$
GH	$1,68.10^7$	$2,86.10^7$	$1,06.10^7$	$1,71.10^7$
AD	$4,15.10^6$	$1,74.10^7$	$8,38.10^7$	$2,03.10^8$
BD	$8,60.10^5$	$4,58.10^7$	$1,26.10^7$	$5,54.10^7$
CD	$3,30.10^7$	$1,81.10^6$	$5,07.10^6$	$1,26.10^8$

Tabela 13 - Módulos de impedância, em $\Omega.cm^2$, dos esquemas de pintura aplicados em São Luís.

Sistemas de pintura	Tempo de exposição			
	0	28	90	150
JK	$2,02.10^6$	$2,82.10^6$	$8,07.10^6$	$2,70.10^7$
IK	$5,60.10^6$	$1,11.10^7$	$5,59.10^7$	$3,72.10^7$
EH	$1,90.10^7$	$3,05.10^7$	$4,00.10^6$	$8,71.10^6$
FH	$2,11.10^7$	$2,53.10^7$	$7,87.10^6$	$1,48.10^7$
GH	$1,51.10^8$	$1,23.10^7$	$1,35.10^7$	$1,36.10^7$
AD	$2,67.10^7$	$4,21.10^7$	$3,66.10^7$	$3,90.10^7$
BD	$3,43.10^7$	$1,39.10^7$	$1,33.10^7$	$3,44.10^7$
CD	$4,15.10^7$	$6,35.10^7$	$6,99.10^6$	$3,43.10^8$

Tabela 14 - Módulos de impedância, em $\Omega.cm^2$, dos esquemas de pintura aplicados no IPT.

Sistemas de pintura	Tempo de exposição			
	0	28	90	150
JK	$3,57.10^6$	$1,13.10^8$	$8,63.10^1$	$9,77.10^6$
IK	$1,16.10^7$	$7,48.10^7$	$2,41.10^6$	$1,16.10^8$
EH	$1,91.10^7$	$1,79.10^6$	$4,51.10^7$	$1,60.10^7$
FH	$1,53.10^7$	$8,40.10^7$	$1,21.10^2$	$3,31.10^7$
GH	$2,98.10^7$	$1,37.10^6$	$6,23.10^7$	$1,73.10^8$
AD	$2,30.10^8$	-	$7,73.10^7$	$1,12.10^6$
BD	$1,30.10^6$	$3,05.10^7$	$3,17.10^8$	$3,70.10^7$
CD	$8,10.10^7$	$1,91.10^7$	$1,51.10^8$	$8,95.10^7$

Discussão dos resultados

O desempenho dos esquemas de pintura é função da qualidade das tintas, da preparação de superfície e da aplicação. Assim, para maximizar o desempenho é importante selecionar as tecnologias mais apropriadas, aplicá-las sobre superfícies sem oxidação e sem contaminação e com perfil de rugosidade compatível com a espessura de película seca e com um acompanhamento criterioso dos trabalhos de aplicação.

A aplicação de esquemas de pintura convencionais exige um tempo médio não inferior a 10 dias, desde a preparação de superfície até a cura completa. A premissa básica deste projeto foi selecionar sistemas de pintura com base no desempenho que, além de alta resistência à corrosão, reduzisse o tempo de indisponibilização dos equipamentos (menor tempo de cura e menor número de demãos possível). Como as condições ambientais existentes nas plantas da Vale são consideradas de elevada contaminação com material particulado e com íons cloreto, utilizar tecnologias de alta espessura e com tempo de cura reduzido resultará em desempenho superior na medida em que minimiza os problemas de contaminação.

Para isso, foi selecionado um conjunto de ensaios de desempenho nos quais os revestimentos aplicados nas unidades da Vale em Vitória e em São Luís foram submetidos. Paralelamente foram preparados corpos de prova em laboratório, em condições controladas, e submetidos aos mesmos ensaios. Desta forma, seria possível avaliar a influência da preparação de superfície no desempenho dos revestimentos.

Uma vez definidos os ensaios, foram selecionados esquemas que pudessem ser aplicados em uma única demão e com tempo de cura de até 6 horas que, em tese, permitiria concluir os trabalhos de pintura em no máximo dois dias.

Estes esquemas foram então aplicados em Vitória, São Luís e IPT e submetidos a ensaios cíclicos de corrosão, ensaios de imersão em água deionizada, em água do mar sintética e ensaios em Célula Atlas. Os revestimentos foram avaliados quanto ao grau de enferrujamento, grau de empolamento (aparecimento de bolhas), enrugamento e avanço da corrosão a partir da incisão. A cada um destes parâmetros foi atribuído um conjunto de letras e números associados com a quantidade e com a dimensão destes defeitos. Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, foram acompanhados o ângulo de fase e a redução do módulo de impedância.

Para classificar o desempenho dos revestimentos, foi aperfeiçoado um critério baseado na norma ISO 4628 que consistiu em atribuir uma nota variando de **0** a **10** para cada um dos parâmetros relacionados com o desempenho dos revestimentos a saber: grau de corrosão, grau de empolamento, avanço da corrosão na incisão, resistência à tração (*Pull-Off*) conforme mostrado nas Tabelas 15 a 18 e somadas todas as notas para compor a nota final. A nota mais alta corresponde ao melhor desempenho e vice-versa [Almeida, et. al., 2011]. Os três sistemas que apresentaram os melhores desempenhos foram selecionados para serem estudados na Fase II do projeto, considerando como características principais ser dupla função (primer e intermediária) e de secagem rápida.

Como a redução do número de demãos e do tempo de cura sem comprometer o desempenho era fatores importantes para minimizar a contaminação e o tempo de indisponibilização dos equipamentos, os esquemas que necessitavam de duas demãos serão recomendados com ressalvas mesmo aqueles cujo desempenho foi comparável ao de alta espessura.

Tabela 18 - Classificação do Ensaio Pull-Off.

MPa	Nota
≥ 12	10
11	9
10	8
9	7
8	6
7	5
6	4
5	3
4	2
3	1
< 3	0

A Tabela 19 mostra a classificação dos melhores sistemas de pintura para cada localidade. O sistema BD foi o que apresentou melhor desempenho em Vitória e no IPT, onde o tratamento de superfície aplicado foi o padrão visual Sa 2½; enquanto que em São Luís, com preparação de superfície St 3, o melhor desempenho foi apresentado pelo sistema GH. Com base nos resultados do estudo, foram selecionados os sistemas BD; JK e FH para serem estudados na fase II do projeto. Dentre os sistemas com duas demãos (primer e intermediária), os melhores desempenhos foram apresentados pelos sistemas AD e IK no IPT e pelos sistemas AD e EH em Vitória.

Tabela 19 – Classificação dos sistemas de pintura para cada localidade.

IPT		Vitória		São Luís	
1 ^o	BD	1 ^o	BD	1 ^o	GH
2 ^o	AD	2 ^o	JK	2 ^o	CD
3 ^o	JK	3 ^o	FH	3 ^o	FH
4 ^o	FH	4 ^o	AD	4 ^o	EH
5 ^o	IK	5 ^o	EH	5 ^o	BD
6 ^o	CD	6 ^o	CD	6 ^o	IK
7 ^o	GH	7 ^o	IK	7 ^o	JK
8 ^o	EH	8 ^o	GH	8 ^o	AD

Com relação aos processos de tratamento de superfície, ficou muito evidente a inferioridade do tratamento mecânico St 3, adotado na unidade da Vale em São Luís. As mesmas tintas aplicadas em Vitória e no IPT apresentaram desempenho muito superior porque o padrão visual de tratamento de superfície era Sa 2½. Para ilustrar este fato, foi construída a Figura 19

com os três esquemas de alta espessura selecionados. Observe que as notas atribuídas ao tratamento St 3 variam de cerca de 60 % a 80 % das notas atribuídas ao tratamento Sa 2½.

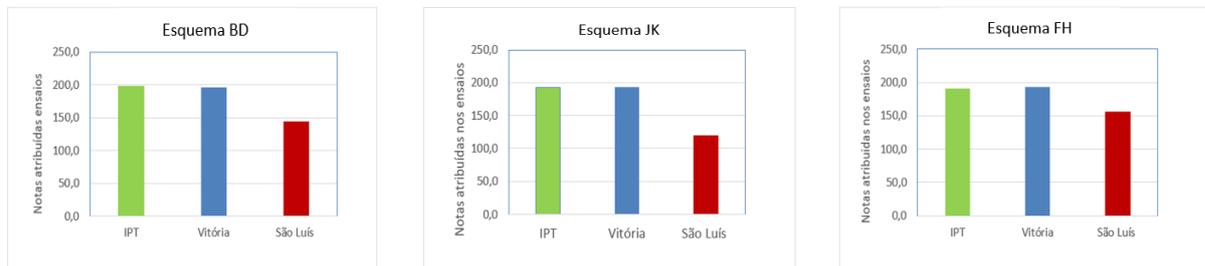


Figura 19 - Desempenho comparativo dos esquemas BD, JK e FH no IPT e em Vitória (com padrão visual Sa 2½) e em São Luís (com padrão visual St 3).

Conclusões

Os resultados dos ensaios apontaram para uma real possibilidade de se aplicar esquemas de pintura de alta espessura e com tempo de cura menor, em substituição aos esquemas convencionais. As conclusões mais importantes deste estudo foram:

- A metodologia adotada para condução do projeto se mostrou adequada, pois permitiu identificar 3 esquemas de alto desempenho dentre os 8 estudados.
- O sistema BD foi o que apresentou melhor desempenho em Vitória e no IPT, onde o tratamento de superfície aplicado foi o padrão visual Sa 2½. Já em São Luís, com preparação de superfície St 3, o melhor desempenho foi apresentado pelo sistema GH, seguido do CD e do FH (tintas de dupla função) o que indica que estes sistemas podem vir a ser uma alternativa se a opção for por este tipo de preparação de superfície.
- Pode-se comprovar que o tratamento de superfície com padrão visual St 3, praticado regularmente em São Luís, traz prejuízos importantes para o desempenho dos revestimentos e conseqüentemente demanda intervalos cada vez menores de intervenções de manutenção. Deve-se, portanto, elaborar um plano para substituição deste procedimento, mesmos que as tintas possam ser aplicadas com padrão de limpeza menos rigoroso.
- Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, não se observou redução das características de proteção por barreira dos revestimentos após 150 dias de ensaio, indicando que todas as tintas eram de alto desempenho.
- Com base nessa metodologia, foram selecionados os sistemas BD; JK e FH para serem estudados na Fase II do projeto com tratamento de superfície Sa 2½ e os sistemas GH; CD e FH com tratamento de superfície St 3.

Bibliografia

1. ABNT NBR 10443 - Tintas - Determinação da espessura da película seca.
2. ASTM D 4541 - Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.

3. ISO 2812 - Paints and varnishes – Determination of resistance to liquids – Part 1: Immersion in liquids other than water.
4. ASTM D 1141 - Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water.
5. ASTM C868 Standard Test Method for Chemical Resistance of Protective Linings (Withdrawn 2015).
6. ISO 20340. paints and varnishes – Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structures
7. ASTM B117 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
8. 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.
9. ISO 9223 Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation
10. ASTM International Electrochemical Impedance Spectroscopy for Monitoring Coating Performance in Condensing Environments. Volume 22, Issue 6 (November 1994).
11. 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 – Part 1: General introduction and designation system.
12. ALMEIDA, N. L., et al. Evaluation of organic coatings in tropical marine environment. Eurocorr, 4-8 September 2011. Stockholm, Sweden.