

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

YURI HEMERLY POYARES CAFÉ

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE NO DESEMPENHO
ANTICORROSIVO DE UM ESQUEMA DE PINTURA

RIO DE JANEIRO

2014

Yuri Hemerly Poyares Café

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE NO DESEMPENHO
ANTICORROSIVO DE UM ESQUEMA DE PINTURA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários
à obtenção do grau de químico com atribuições tecnológicas

Orientadores:

Eliane D'Elia

Alberto Pires Ordine

Rio de Janeiro

2014

Agradecimentos

Primeiramente, eu agradeço a Deus por ter me ajudado em todos os momentos do curso. Estudar Química requer amor, mas também determinação e paciência e posso afirmar que Ele me proporcionou estas qualidades. Para mim, eu não teria chegado até aqui sem Seu auxílio.

Agradeço aos meus pais Shirlei e Homero Café, pelo incentivo, compreensão, conselhos e, sobretudo, amor que demonstraram para mim – principalmente nas épocas de provas, onde a tensão me fez ser, talvez, um pouco ríspido e, devido à vontade em ser bem-sucedido, precisei ficar mais tempo com os livros do que com eles.

Agradeço a todos os meus amigos, pelo carinho, incentivo e pelas risadas que me proporcionaram ao longo dessa jornada. Foi uma honra conhecê-los, e conviver mais com eles do que com minha própria família, em alguns momentos. Cada almoço, lanche, ida à faculdade ou para casa foi especial para mim.

Não posso deixar de agradecer ao meu orientador Alberto Pires Ordine, à pesquisadora Cristina da Costa Amorim, à Tatiane da Silva Moura e ao técnico Marcos Sá, pela excelente convivência que tivemos, pela amizade e por todo o aprendizado que obtive durante os dois anos de estágio. Devo meu amadurecimento profissional a todos vocês.

Declaro também meu profundo agradecimento à professora Eliane D'Elia, pela paciência e dedicação em me orientar na elaboração deste trabalho.

Resumo

Avaliou-se, quanto à proteção anticorrosiva, três tratamentos de superfície, a saber, jateamento abrasivo seco e remoção de contaminantes por ferramentas mecânicas/manuais (segundo metodologias das normas ISO 8501-1 e SSPC SP11). Corpos-de-prova, com grau C de intemperismo inicial, foram submetidos a estes métodos de limpeza de superfície e, após aplicação de um esquema de pintura, foram avaliados em um ensaio acelerado de corrosão e em um ensaio de imersão em solução de NaCl 10^{-2} M. A eficiência do revestimento, quanto à proteção anticorrosiva, foi acompanhada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ensaios de aderência por tração, bem como pela análise dos resultados de avaliação do revestimento em relação ao empolamento. Concluiu-se que o jateamento abrasivo seco confere maior proteção anticorrosiva ao substrato, sendo seguido pelo tratamento com ferramentas mecânicas e/ou manuais segundo norma ISO 8501-1. O método referente à norma SSPC SP11 foi o menos eficaz.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivo Geral	3
2.1	Objetivos Específicos	3
3	Materiais e Métodos	4
3.1	Preparo dos Corpos-de-Prova	4
3.1.1	Tratamento de Superfície dos Corpos-de-Prova	5
3.1.2	Aplicação de Esquema de Pintura	8
3.1.3	Identificação dos Corpos-de-Prova	8
3.2	Avaliação da Aderência do Revestimento	9
3.3	Exposição em câmara de condensação de umidade (100% UR, 40 °C)	10
3.3.1	Ensaio de Avaliação de Desempenho	11
3.3.1.1	Avaliação de empolamento (“ <i>Blistering</i> ”)	11
3.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	12
4	Resultados e Discussão	13
4.1	Avaliação de Aderência do Revestimento	13
4.2	Exposição em câmara de condensação de umidade (100% UR, 40 °C)	14
4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	17
5	Conclusões	25
6	Bibliografia	26

1 Introdução

A corrosão pode ser compreendida como “a deterioração de um material [...] por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos” (1). Dentre as formas de prevenção da corrosão, a utilização de revestimentos orgânicos se destaca devido à sua praticidade e seu baixo custo. Geralmente, na superfície metálica a ser protegida, é realizada a aplicação de tintas de fundo, intermediárias e de acabamento, com diferentes funções, constituindo o esquema de pintura. Dentre os diversos tipos de tintas existentes no mercado, há as tintas à base de epóxi, constituída de dois componentes: a resina, propriamente, com seus pigmentos, solventes e cargas (componente A), e o agente de cura (componente B), responsável pela formação de ligações entre as diversas moléculas da resina (*crosslinking*) por meio de seu grupo funcional de caráter nucleofílico, o qual reage com o anel epoxídico existente na resina (2).

A eficácia da pintura anticorrosiva está relacionada não somente à natureza química das tintas utilizadas, mas também à condição do substrato no momento da aplicação, quanto à presença de contaminantes e à rugosidade de sua superfície. Ou seja, a superfície do substrato deve estar isenta de óleos, graxas, óxidos, sais e pintura remanescente. Portanto, a realização de uma preparação de superfície adequada previamente à aplicação do esquema de pintura é um dos requisitos indispensáveis para garantir uma boa aderência e um bom desempenho anticorrosivo do esquema de pintura.

Existem vários tipos de tratamento, com o objetivo de limpar a superfície e gerar um perfil de rugosidade na mesma, tais como jateamento abrasivo seco, jateamento abrasivo úmido, hidrojateamento a altas pressões, com e sem abrasivos, além do uso de ferramentas mecânicas e/ou manuais. Neste trabalho foram investigadas três técnicas de preparação de superfície.

- Jateamento abrasivo seco para limpeza de superfícies oxidadas e não oxidadas – atende a norma ISO 8501-1 (3), é caracterizado pela projeção de partículas metálicas ou minerais, em altas pressões, à superfície a ser limpa. Como exemplos de abrasivos utilizados nesta

técnica, citam-se: granalha de aço, escória de cobre, alumina sinterizada, esfera de vidro, entre outros.

- Tratamento de superfícies oxidadas com ferramentas mecânicas e/ou manuais segundo norma ISO 8501-1 (3) – é utilizado amplamente em estruturas e equipamentos de difícil acesso e em ambientes onde o jateamento abrasivo não pode ser realizado. Exemplos destas ferramentas são pistolas de agulha, lixadeiras, lixas manuais e escovas de aço. Este procedimento de limpeza é comumente empregado em superfícies oxidadas, porém apresenta baixa eficiência e não é capaz de remover completamente os óxidos e contaminantes salinos dos alvéolos formados no processo corrosivo.
- Tratamento de superfícies oxidadas com ferramentas mecânicas e/ou manuais segundo norma técnica SSPC SP11 (4) – Alguns tipos de equipamentos atendem a esta norma, na qual não há uma especificação quanto à ferramenta de limpeza do substrato utilizada, e sim, em relação ao perfil de rugosidade exigido e ao aspecto visual da superfície. A ferramenta deve ser capaz de gerar uma superfície metálica livre de óxidos, contaminantes e impurezas, com um perfil de rugosidade mínimo de 25 μm .

A adesão de um revestimento orgânico ao substrato devido à rugosidade do mesmo, gerado pelo método de tratamento da superfície, pode ser denominada adesão mecânica. Entretanto, vale ressaltar que este não é o único fator responsável pela aderência de um revestimento ao substrato. Podem ocorrer processos químicos entre a tinta e o metal, caracterizando a adesão química e interação entre grupos polares do revestimento e da superfície (adesão polar) (5). Considerando a superfície de aço carbono revestida com tinta epóxi, a adesão polar se caracteriza pela interação entre os grupos hidroxila da resina e grupos, de carga oposta, da superfície metálica.

2 Objetivo Geral

Comprovar que o tratamento de superfícies oxidadas e contaminadas com íons cloreto, antes da aplicação de um esquema de pintura de manutenção, é essencial para a eficácia da proteção anticorrosiva. No setor elétrico, esta situação é encontrada frequentemente em estruturas metálicas localizadas em ambientes marítimos, onde o teor de íons cloreto é alto e a remoção deste contaminante salino é tão importante quanto à remoção dos óxidos.

2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho de corpos-de-prova preparados pelos três métodos acima descritos e revestidos com o mesmo esquema de pintura (conhecido e de baixa espessura, para que a obtenção dos resultados seja rápida), através de ensaio acelerado de corrosão;
- Analisar a aderência do revestimento antes e após ensaio de imersão em NaCl 10^{-2} M;
- Observar a variação de resistência do sistema metal-tinta, imerso em solução de NaCl 10^{-2} M, por meio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

3 Materiais e Métodos

3.1 Preparo dos Corpos-de-Prova

Os corpos-de-prova foram confeccionados a partir de chapas de aço-carbono (liga de ferro e carbono, mas contendo também manganês, silício, fósforo e enxofre, devido às matérias-primas utilizadas na fabricação do aço. O teor de carbono pode chegar até a 2% (6)) com carepa de laminação intacta, correspondente ao grau de intemperismo A da norma ISO 8501-1 (3). As dimensões destas chapas eram de 150 mm x 100 mm e a espessura de 6,4 mm. Tais chapas foram limpas por meio de desengorduramento com solventes orgânicos e jateamento abrasivo seco ao metal branco, no grau Sa3 (3).

Em seguida, as chapas foram expostas ao intemperismo natural na estação de corrosão atmosférica do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (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.

Nota: a estação de corrosão atmosférica do Cepel apresenta uma agressividade média, classificada como uma atmosfera C3 segundo a norma ISO 9223 (7), com teor de enxofre médio de 30,28 mg/m².d e teor de cloreto médio igual a 6 mg/m².d. Estes teores são medidos pelo Laboratório de Corrosão do Cepel mensalmente, utilizando velas de cloreto e sulfato (7).

A Figura 1 apresenta o procedimento de contaminação das chapas com solução salina e o aspecto das chapas após oxidação. Após o ensaio na estação de corrosão atmosférica do Cepel, as chapas apresentaram grau de intemperismo C (3).

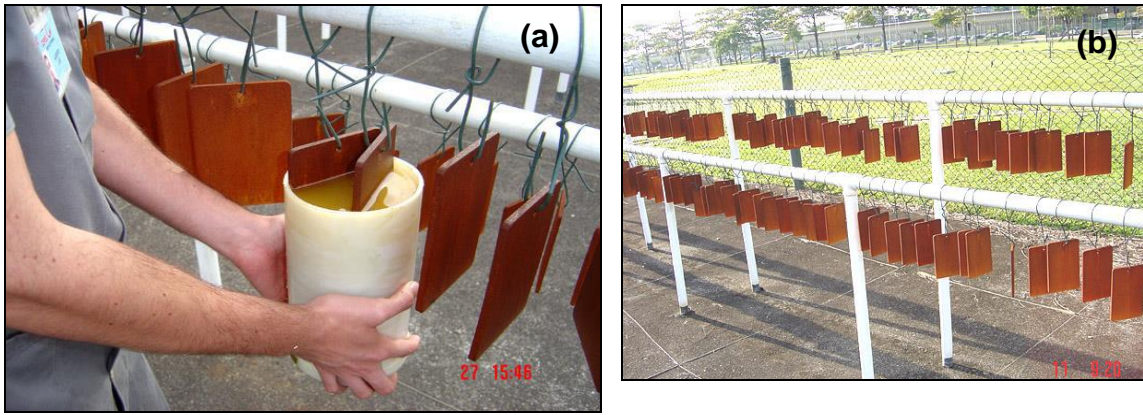


Figura 1. (a) Contaminação das chapas por imersão;
(b) Chapas de aço-carbono oxidadas utilizadas no estudo.

3.1.1 Tratamento de Superfície dos Corpos-de-Prova

Após a exposição na estação de corrosão atmosférica do Cepel, as chapas oxidadas e contaminadas com cloreto foram submetidas a três métodos de preparação de superfície diferentes. Quatorze placas foram tratadas por jateamento abrasivo, até o grau de limpeza Sa3 (3). A Figura 2 apresenta as cabines de jateamento abrasivo seco utilizadas na preparação de superfície por este método. Como abrasivo foi utilizada granalha de aço angular, com diâmetro entre 0,7 mm e 1,0 mm, e o perfil de rugosidade obtido foi em torno de 30 μm . A Figura 3 mostra o aspecto visual da superfície dos corpos-de-prova após o jateamento abrasivo com granalha de aço, que corresponde ao grau Sa3 (metal branco) da referida norma.



Figura 2. Cabines de jateamento abrasivo seco.



Figura 3. Aspecto de uma chapa de aço-carbono após o jateamento abrasivo seco (grau de limpeza Sa3).

Quatorze placas foram tratadas por meio de lixadeira elétrica e escova de aço, até o grau de limpeza St3 (3). A Figura 4 mostra o aspecto representativo das chapas oxidadas após preparação de superfície. A espessura da camada de óxido foi obtida utilizando-se um medidor de espessura modelo Elcometer 415, pelo princípio de indução magnética, e apresentou valor médio igual a 12 μm .



Figura 4. Aspecto de uma chapa de aço-carbono após tratamento com lixadeira elétrica e escova de aço (grau de limpeza St3).

Por fim, quinze placas foram tratadas com um equipamento denominado *Bristle Blaster*, até o grau de limpeza determinado pela norma (4). A Figura 5 apresenta a ferramenta utilizada e o aspecto visual representativo dos corpos-de-prova após a preparação da superfície. O perfil de rugosidade obtido foi em torno de $45 \mu\text{m}$.



Figura 5. Aspecto visual da chapa tratada com o equipamento *Bristle Blaster*

3.1.2 Aplicação de Esquema de Pintura

Após a preparação da superfície, foram aplicadas duas demãos de tinta epóxi branca (norma Petrobras N-1198 (8)), por meio de trincha, seguindo-se as recomendações do fabricante. A espessura seca total do esquema de pintura foi de, aproximadamente, 100 μm . Antes de iniciar os ensaios, os corpos-de-prova foram mantidos durante, pelo menos, 15 dias nas condições de $(24 \pm 1) ^\circ\text{C}$ e $(60 \pm 5) \%$ de umidade relativa.

3.1.3 Identificação dos Corpos-de-Prova

As identificações utilizadas nos corpos-de-prova e a distribuição dos mesmos nos ensaios são apresentadas a seguir.

Tabela 1. Descrição dos Corpos-de-Prova e Distribuição por Ensaios.

Condição da Chapa	Preparação de Superfície	Esquema de Pintura	Ensaios	Identificação	
Grau C contaminado	Sa3 (ISO 8501-1)	N-1198 (2 demãos)	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	CSa.Ep	
			Condensação de Umidade		
			Aderência por Tração		
		St3 (ISO 8501-1)	N-1198 (2 demãos)	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	CSt.Ep
				Condensação de Umidade	
				Aderência por Tração	
		SP11 (SSPC SP11)	N-1198 (2 demãos)	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	CSP.Ep
				Condensação de Umidade	
				Aderência por Tração	

3.2 Avaliação da Aderência do Revestimento

Este ensaio foi realizado por meio do teste de aderência por tração, segundo a norma ASTM D 4541 (9). O aparelho utilizado neste teste foi o Elcometer 110, modelo PATTI®, que basicamente exerce uma força perpendicular de tração em um carretel fixado a uma superfície pintada. A força aplicada aumenta gradativamente até que o carretel se desprenda da película, gerando uma falha no esquema de pintura. Quanto maior a força aplicada no carretel, maior é a aderência do revestimento ao substrato.

A superfície da película avaliada foi previamente lixada levemente e os carretéis foram fixados por meio de adesivo epóxi adequado. Após o tempo de cura do adesivo, os testes de aderência por tração foram realizados. Os valores de tensão de ruptura para o arrancamento dos carretéis e a natureza das falhas geradas nos esquemas de pintura foram registrados. As falhas de ruptura são determinadas visualmente e classificadas, segundo a norma, como adesiva (quando há o desprendimento entre duas demãos de tinta, ou entre a primeira demão de tinta e o substrato) ou coesiva (quando a ruptura ocorre no interior da camada de tinta, deixando uma parte na superfície ensaiada, e outra no carretel). As ilustrações da Figura 6 mostram os tipos de falhas possíveis de serem geradas nesta análise.

Os corpos-de-prova foram avaliados quanto à aderência antes e após imersão em solução de NaCl 10^{-2} M, por 30 dias.

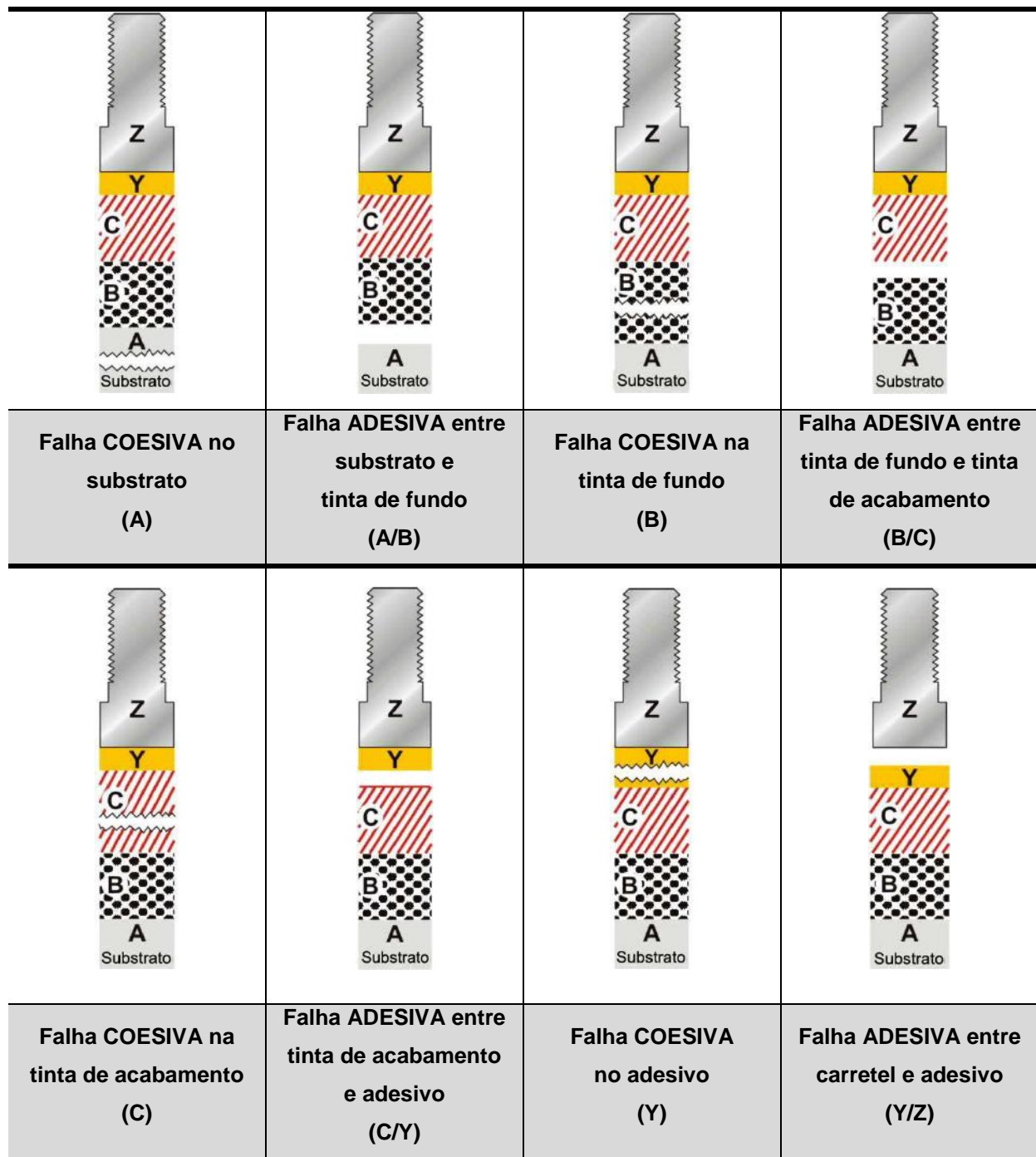


Figura 6. Representação esquemática dos possíveis tipos de falhas geradas em um esquema de pintura, após o teste de aderência por tração (ASTM D 4541 (7)), onde B = primeira camada de tinta; C = segunda camada de tinta; Y = adesivo; Z = carretel.

3.3 Exposição em câmara de condensação de umidade (100% UR, 40 °C)

Este ensaio foi executado com base na norma ASTM D 4585 (10), nas condições de (40 ± 2) °C e (99 ± 1) % de umidade relativa. É caracterizado pela condensação de vapor d'água na superfície da película de tinta, devido à diferença de temperatura entre o interior da câmara e o ambiente externo. A duração total do ensaio foi de 768 horas e a Figura 7 mostra o equipamento utilizado.



Figura 7. Câmara de condensação de umidade.

3.3.1 Ensaio de Avaliação de Desempenho

3.3.1.1 Avaliação de empolamento (“Blistering”)

O empolamento foi avaliado com base na norma ISO 4628 (11). De acordo com a referida norma, a avaliação do empolamento foi realizada considerando-se o tamanho e a frequência ou intensidade das bolhas presentes no revestimento. Com relação à frequência, esta pode variar desde o grau 0 (zero), que indica a ausência de bolhas, até o grau 5 (cinco), que corresponde ao grau mais intenso. Quanto ao tamanho, este pode variar desde S2 (diâmetro menor) até S5 (diâmetro maior). A seguir, apresentam-se alguns exemplos de avaliação de empolamento.

- 3(S2): frequência 3 e tamanho de bolhas 2.
- 5(S3): frequência 5 e tamanho de bolhas 3.

3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os corpos-de-prova foram submetidos a um ensaio de imersão em solução de cloreto de sódio 10^{-2} M, com $\text{pH}=7$, na condição ambiente do laboratório de corrosão do Cepel (temperatura aproximada de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$), conforme representado na Figura 8. Neste ensaio, a área ensaiada dos corpos-de-prova foi de $12,6\text{ cm}^2$. O ensaio foi conduzido por 65 dias, ao longo dos quais, mediuse a impedância eletroquímica do sistema metal-tinta em contato com a referida solução. Nestas medidas, 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 . A Figura 8 apresenta a representação esquemática dos equipamentos e da montagem experimental utilizados.

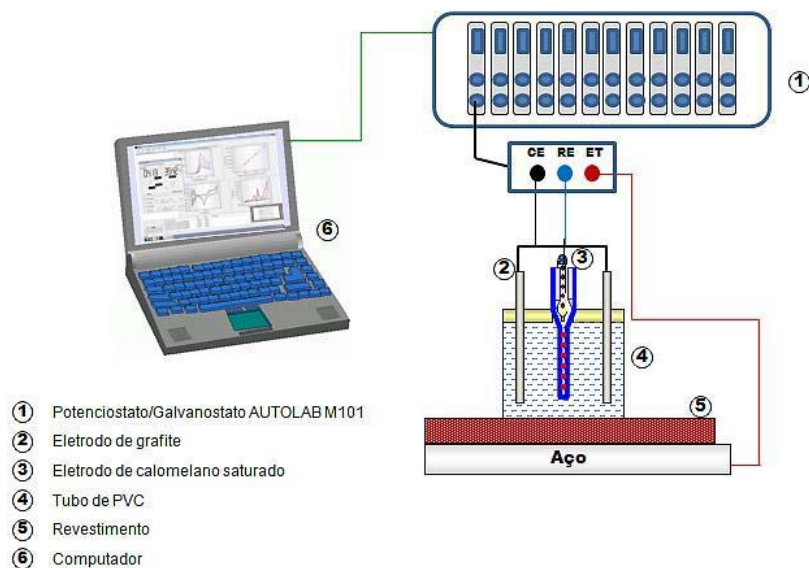


Figura 8. Representação esquemática dos equipamentos utilizados na EIS.

4 Resultados e Discussão

4.1 Avaliação de Aderência do Revestimento

Os valores obtidos e a natureza das falhas encontradas, antes e após 30 dias de ensaio, são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de aderência por tração

Corpo-de-prova	Tensão de ruptura (MPa)	Natureza de Falha
Antes da imersão		
CSa.Ep	24,0	(C/Y)
CSP.Ep	9,9	(A/B)
CSt.Ep	6,2	(A/B)
Após 30 dias de imersão		
CSa.Ep	9,0	(A/B)
CSP.Ep	6,4	(A/B)
CSt.Ep	6,1	(A/B)

Observando os valores de aderência iniciais e a natureza das falhas encontradas, a película de tinta apresentou uma adesão maior à superfície tratada com jateamento abrasivo (cuja falha foi adesiva entre a segunda camada de tinta e o adesivo) do que em superfícies submetidas aos demais tratamentos (cujas falhas foram adesivas entre os respectivos substratos e as primeiras camadas de tinta). Este comportamento pode ser justificado pela formação de um perfil de rugosidade adequado à fixação da película ao substrato.

Após a imersão de 30 dias em solução de NaCl 10^{-2} M, a película aplicada sobre superfície tratada com Sa3 apresentou uma queda acentuada em seu valor de aderência. Esse resultado pode ser explicado pela formação de produtos de corrosão entre a película e o substrato. Quanto ao tratamento com SP11, houve uma pequena diminuição em seu valor de aderência, possivelmente pelo mesmo motivo. O valor da aderência do corpo-de-prova referente ao tratamento St3 praticamente não sofreu alteração em relação ao seu valor inicial. O comportamento observado desde o início do estudo indica que este método não é o mais adequado para uma boa proteção anticorrosiva.

Todos os corpos-de-prova, após a imersão em solução de NaCl 10^{-2} M, apresentaram a mesma falha adesiva A/B, ou seja, adesiva entre o substrato e a película de tinta, corroborando a baixa aderência das películas às superfícies por conta dos produtos de corrosão formados. Ilustrativamente, apresentam-se na Figura 9 as fotos dos corpos-de-prova após o ensaio de aderência, realizado na região de imersão (30 dias). Verifica-se após o destacamento do carretel, que as superfícies metálicas já apresentavam produtos de corrosão sob o revestimento. Visualmente, estes produtos estavam em intensidade maior no St3, seguida do SP11 e em menor quantidade no caso do Sa3.

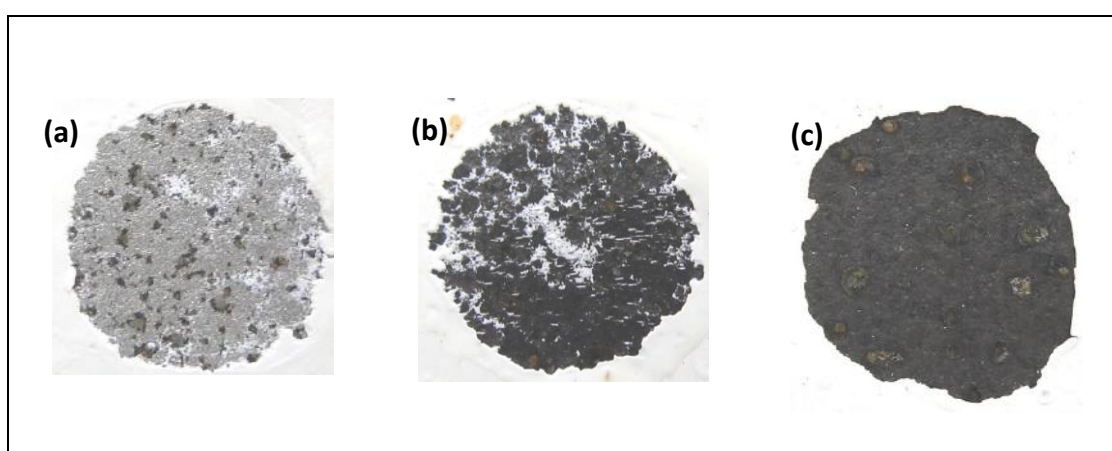


Figura 9. Aspecto da superfície metálica na área destacada dos carretéis, dos corpos-de-prova Sa3 (a), SP11 (b) e St3 (c), imersos durante 30 dias em solução de cloreto de sódio 10^{-2} M, após o ensaio de aderência por tração.

4.2 Exposição em câmara de condensação de umidade (100% UR, 40 °C)

Após o período de 768 h de ensaio, os corpos-de-prova foram avaliados quanto ao empolamento. Como cada tratamento de superfície foi representado neste ensaio por triplicata de amostras, na Tabela 3 encontram-se as classificações médias obtidas após o final do ensaio. Adicionalmente, é informado o tempo de ensaio quando foi observado o início do empolamento, que em todos os casos ocorreu com frequência e tamanho de bolhas igual a 5 (S2). A Figura 10 apresenta o aspecto 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)
CSa.Ep	5 (S2)	408
CSP.Ep	5 (S3/4)	240
CSt.Ep	5(S3/4)	24

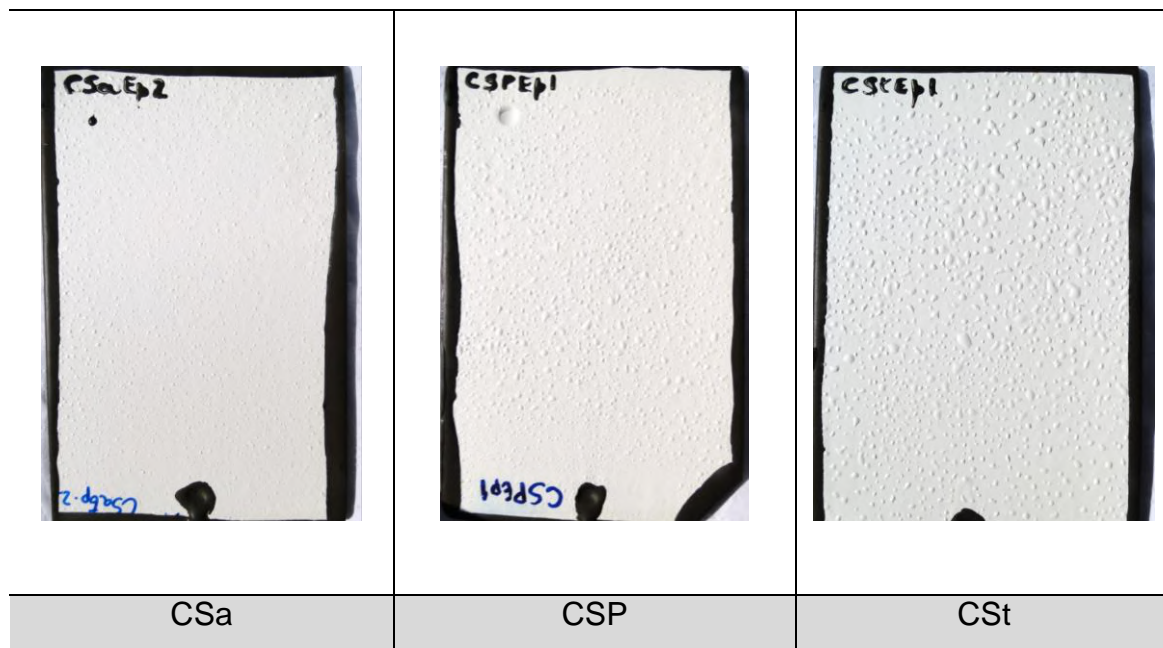


Figura 10. Aspecto dos corpos-de-prova ao final do ensaio de exposição em câmara de condensação de umidade (100% UR, 40 °C).

Devido aos resultados obtidos, percebe-se 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 por causa da alta eficiência do tratamento na retirada de contaminantes da superfície metálica, em comparação aos dois outros métodos utilizados.

Os corpos-de-prova tratados com ferramentas mecânicas 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. Assim, a superfície preparada por ferramentas mecânicas St3

apresentou uma limpeza menos eficaz e, por isso, deixou mais contaminantes salinos solúveis na superfície.

Para comprovar este fato, foram determinados os teores de cloreto presentes nas chapas antes e após os diferentes métodos de preparação de superfície e os resultados estão apresentados na Tabela 4. Tais chapas foram colocadas em contato com água em ebulição por 30 minutos para solubilização dos contaminantes salinos solúveis. O extrato aquoso obtido foi analisado quimicamente, onde os teores de cloreto foram determinados por meio de titulometria com nitrato mercúrico em meio contendo ácido nítrico (ABNT NBR 13797:1997, método A) (12).

Tabela 4. Teores de cloreto remanescentes nas superfícies antes da aplicação do esquema de pintura.

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

Como observado na Tabela 4, antes da pintura as superfícies tratadas ainda apresentavam teores de cloreto resultantes do processo de contaminação das chapas. O tratamento Sa3 foi mais eficiente que o SP11, que, por sua vez, foi mais eficiente que o St3. Esta observação experimental é útil para justificar a diferença de desempenho no ensaio de condensação de umidade. O resultado do ensaio na câmara de condensação de umidade está bem coerente 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.

Após o ensaio em câmara de condensação, as películas foram removidas e observou-se a presença de produtos de corrosão sob o revestimento tal como havia sido observado após imersão em solução salina por 30 dias.

É possível perceber, portanto, que os diferentes desempenhos observados no ensaio de imersão podem ser explicados pelos resultados de aderência e os teores de contaminantes salinos encontrados.

4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos ao longo do tempo por um período total de 65 dias. Para cada tratamento, os ensaios foram realizados em triplicatas, mostrando uma boa reprodutibilidade. Os gráficos de Nyquist dos corpos-de-prova, representativos de cada tipo de tratamento, são apresentados nas Figuras 11, 12 e 13. Na apresentação destes resultados, os corpos-de-prova foram assim identificados:

- “Sa3” – Superfície tratada por jateamento abrasivo até o grau Sa3, seguida da aplicação de duas demãos de tinta epóxi.
- “SP11” – Superfície tratada conforme norma SSPC SP11 (3), seguida da aplicação de duas demãos de tinta epóxi.
- “St3” – Superfície tratada por meio de ferramentas mecânicas e manuais, seguida da aplicação de duas demãos de tinta epóxi.

Os tempos selecionados dos diagramas de impedância das Figuras 11, 12 e 13 foram aqueles nos quais notou-se mudanças de comportamento dos corpos-de-prova investigados. Os resultados também são apresentados na forma de variação do potencial e da resistência e capacitância do revestimento, mostrados nas Figuras 14, 15 e 16.

Em todos os casos, os diagramas apresentaram-se na forma de um único arco capacitivo. Dessa forma, os valores de resistência deste arco (R) foram obtidos duplicando-se o valor de resistência correspondente à resistência da frequência de máximo, lida no eixo X. Os valores de capacitância (C) foram calculados a partir da resistência do arco capacitivo (R) e da frequência de máximo do arco ($f_{m\acute{a}x}$), pela seguinte relação (13):

$$C = \frac{1}{(2\pi \cdot f_{\text{máx}} \cdot R)}$$

Os valores de potencial foram medidos pelo potenciostato e registrados pelo software de aquisição dos dados.

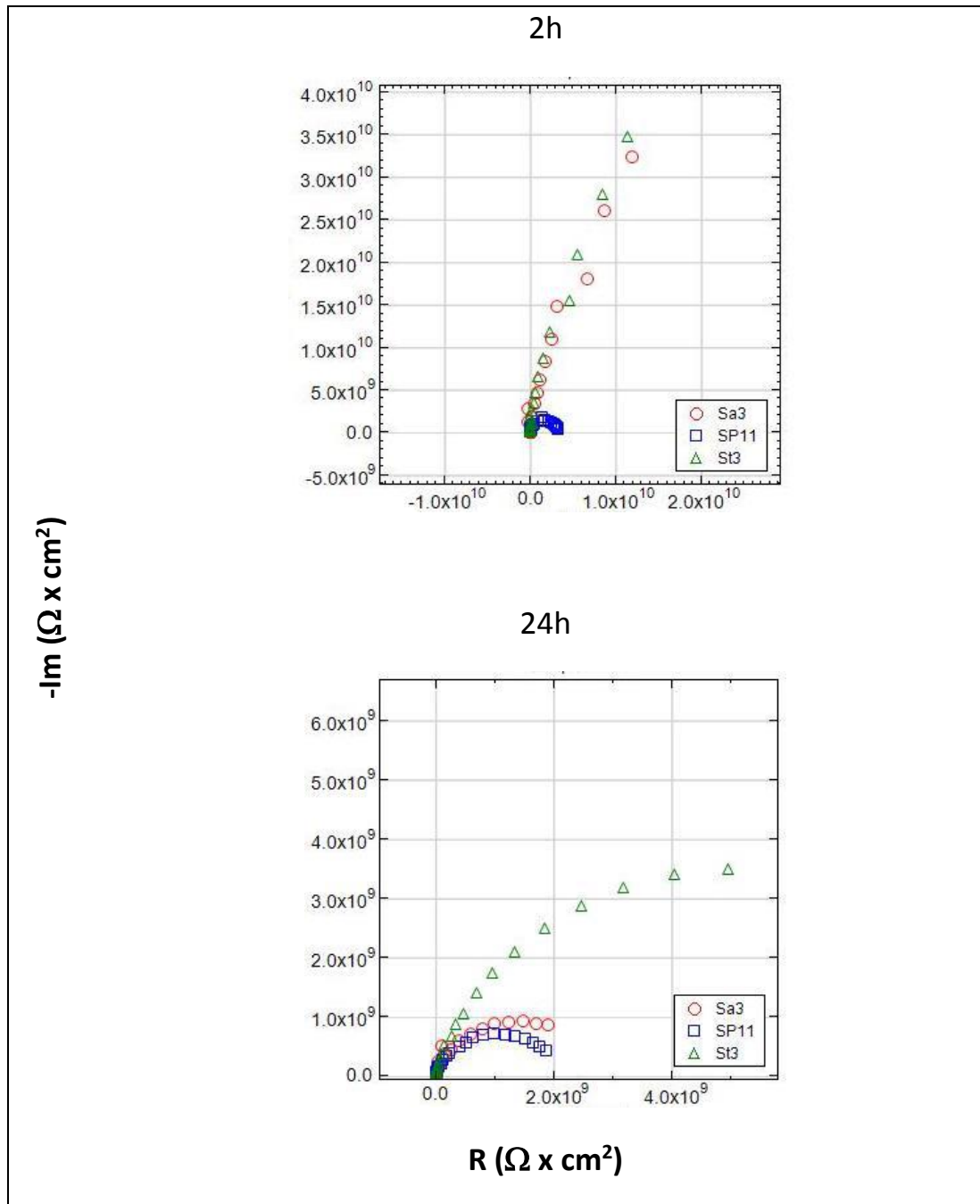


Figura 11. Gráficos de Nyquist dos corpos-de-prova submetidos aos diferentes tratamentos de superfície.

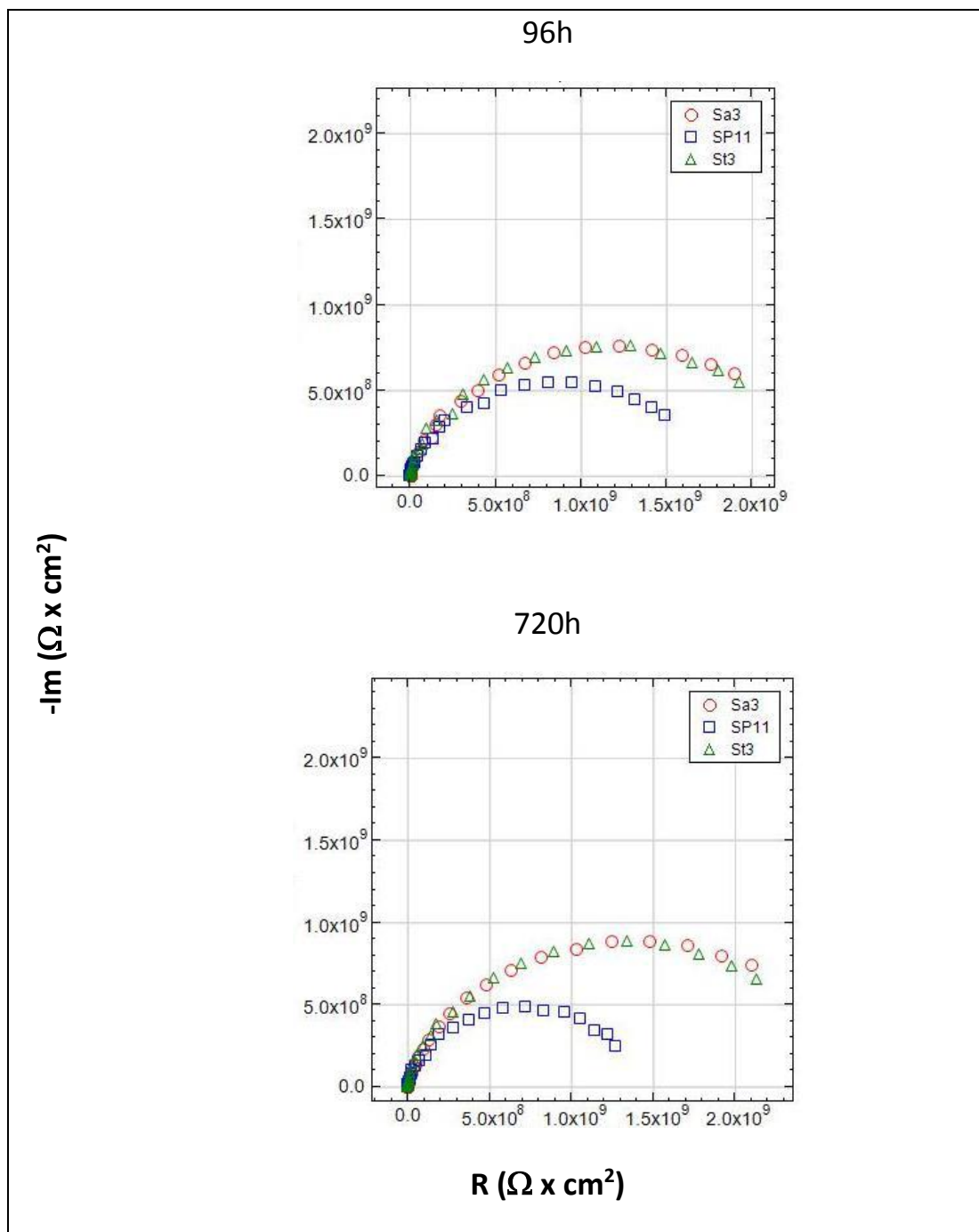


Figura 12. Gráficos de Nyquist dos corpos-de-prova submetidos aos diferentes tratamentos de superfície.

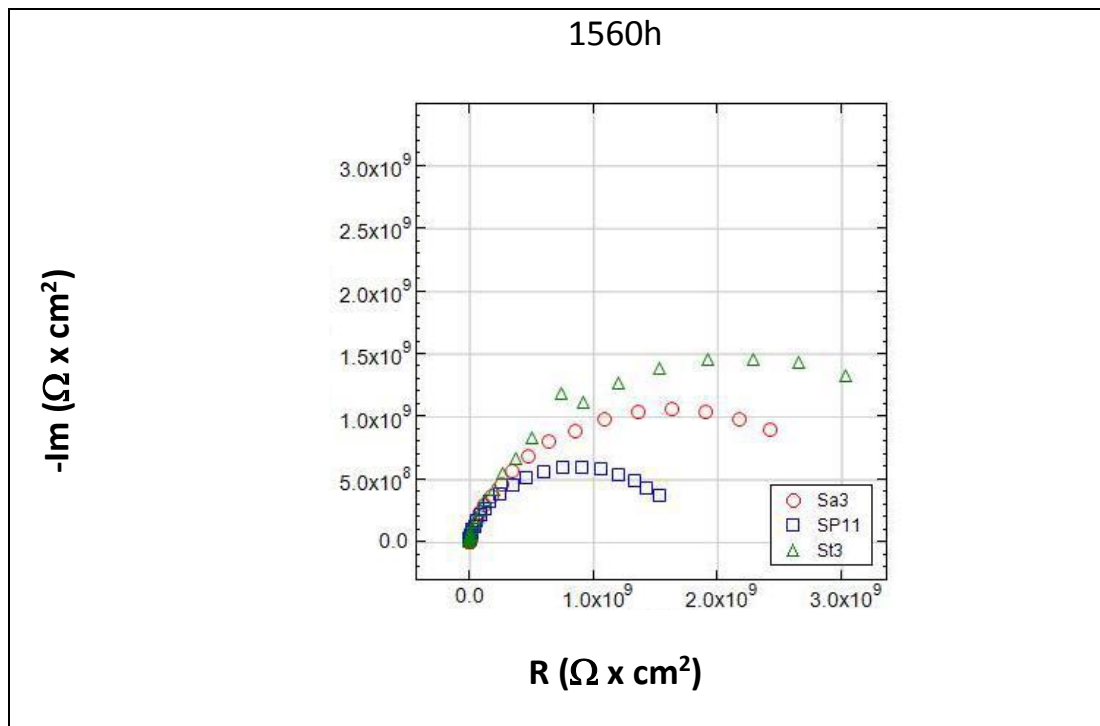


Figura 13. Gráficos de Nyquist dos corpos-de-prova submetidos aos diferentes tratamentos de superfície.

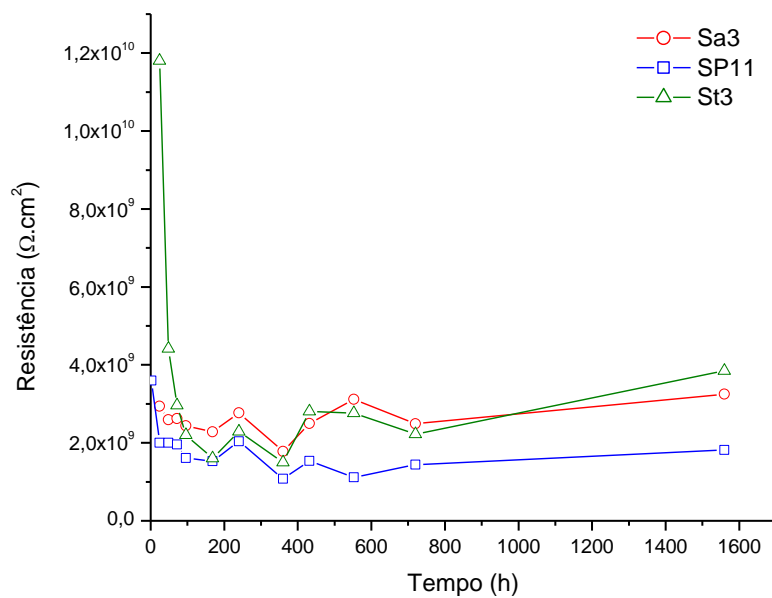


Figura 14. Gráfico da variação da resistência dos corpos-de-prova submetidos aos diferentes tratamentos de superfície, em solução de NaCl 10^{-2} M.

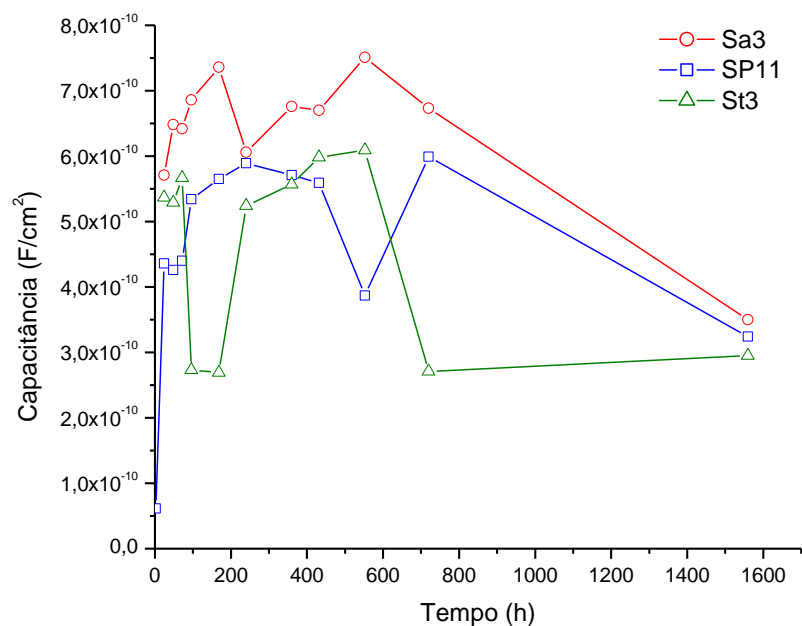


Figura 15. Gráfico de variação da capacitância dos corpos-de-prova submetidos aos diferentes tratamentos de superfície, em solução de NaCl 10^{-2} M.

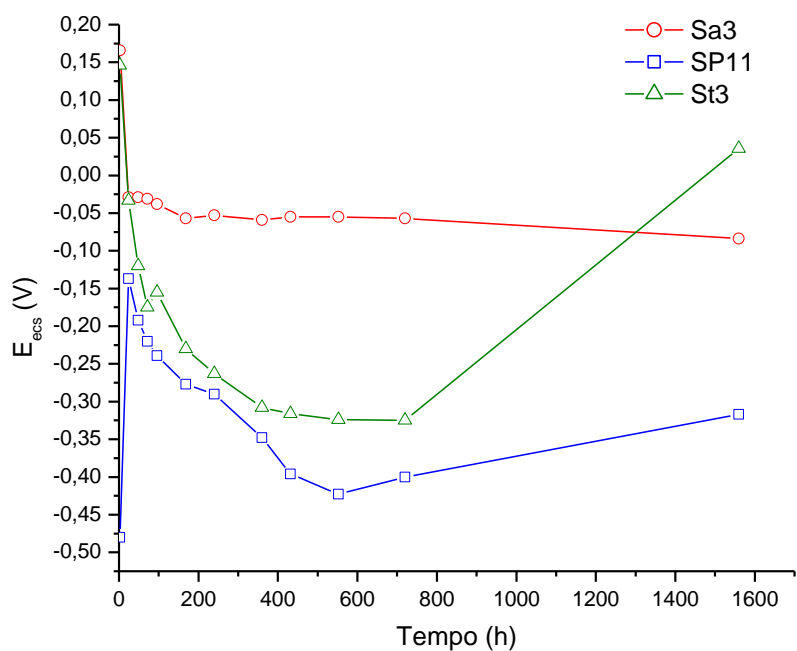


Figura 16. Gráfico de variação do potencial, em relação ao eletrodo de calomelano (E_{ecs}), dos corpos-de-prova submetidos aos diferentes tratamentos, em solução de NaCl 10^{-2} M.

De acordo com a Figura 11, o comportamento inicial ($t=2$ h), das curvas dos corpos-de-prova tratados com Sa3 e St3 foi semelhante, tanto em altas quanto em baixas frequências. Devido à forma das curvas, que tendem a ser paralelas ao eixo Y, a resistência da película de tinta, em ambos os casos, apresenta valores muito altos na faixa de frequência utilizada, não sendo possível, assim, a sua determinação. Estes resultados indicam um comportamento similar ao de um capacitor ideal, ou seja, como se fossem barreiras perfeitas.

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 sua porosidade, há a tendência do fechamento do arco capacitivo em valores de resistências cada vez menores, como foi observado na curva inicial da superfície tratada com o método SP11.

Após 24 h, houve uma diferenciação entre os gráficos dos três tratamentos. As curvas referentes ao Sa3 e SP11 mostraram-se semelhantes, apresentando valores de resistência da mesma ordem de grandeza. A queda de resistência relacionada ao Sa3 pode ser explicada pela presença de eletrólito entre a película do revestimento e a superfície metálica. Por conta disso, é possível considerar que reações de corrosão estivessem acontecendo nesta região. A curva relacionada ao tratamento St3 apresentou o maior valor de resistência em 24 h de ensaio. Estes resultados iniciais podem ser atribuídos aos perfis de rugosidade, associados à aderência e ao teor de contaminantes salinos nas superfícies tratadas com os diferentes métodos.

No caso do St3, os valores mais altos de impedância iniciais podem ser atribuídos à presença de óxidos remanescentes na superfície, e que não foram totalmente removidos.

Com 96 h de ensaio (Figura 12), as curvas do Sa3 e St3 apresentam valores de resistência muito próximos. Com relação ao Sa3, a resistência praticamente não variou, desde a medição anterior (24h). A curva do SP11 continuou mostrando uma tendência de ser menor que as demais.

Estudos anteriores (13) sobre avaliação de impedância eletroquímica de tinta epóxi sobre substrato de aço carbono indicam que entre 96 h e 168 h de imersão em solução salina, a tinta epóxi estaria na condição de máxima permeação possível de eletrólito. De fato, esta tendência pode ser

razoavelmente aceita pelos gráficos de resistência e capacitância ao longo do tempo, apresentados nas Figuras 14 e 15. No geral, observou-se a queda da resistência e o aumento de capacitância até aproximadamente 200 horas. Este comportamento está associado à presença de poros no revestimento e permeação de eletrólito (diminuição da resistência e aumento de capacitância). Após este tempo, no geral, observou-se poucas variações de resistências e capacitâncias, e com 720 horas de ensaio (Figura 12), repetiu-se a tendência registrada com 96 horas de imersão, ou seja, comportamentos equivalentes para Sa3 e St3 e diagrama menor para SP11. Neste intervalo de tempo considerado, após a permeação do eletrólito, o comportamento pode ser atribuído à formação de produtos de corrosão sob o revestimento. O ensaio foi levado a 65 dias (Figura 13), onde se registrou um aumento da resistência para o caso do St3.

Estudos anteriores indicam que o tratamento por ferramentas mecânicas St3 é o menos eficiente quanto à remoção de contaminantes que provocam reações de corrosão (14). Portanto, sua resistência mais elevada após 65 dias pode ser justificada pela formação de produtos de corrosão entre o substrato e a película de tinta. Com isto, a “barreira” que o eletrólito precisa atravessar para atingir a superfície metálica se torna maior e, conseqüentemente, a resistência aumenta.

O gráfico referente às medidas de potencial de eletrodo ao longo do tempo (Figura 16) também apresenta uma tendência à estabilização nos valores após as medidas iniciais. No caso do Sa3, o valor de potencial foi o mais estável ao longo do tempo de imersão, ficando em torno de -50 mV. Até 30 dias de imersão, para o St3, houve uma tendência de estabilização em torno de - 300 mV e para o SP11, em torno de - 400 mV. Quanto mais negativo o potencial, pode se interpretar que menos resistente é a barreira de tinta, porém tais medidas devem ser analisadas com cautela quando se trata da investigação de esquemas de pintura de alta impedância utilizando a técnica de EIS. Nem sempre a medida de potencial traz alguma informação coerente neste tipo de estudo (13) porém, no caso em questão, observou-se um acentuado aumento do potencial do corpo-de-prova St3 após 60 dias, o que pode ter relação com a formação dos produtos de corrosão resistivos sob a película.

Comparando-se o tratamento Sa3 com o 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 que o SP11. Apesar do perfil de rugosidade do 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 do óxido presente entre o metal e a tinta.

5 Conclusões

Os resultados apresentados permitem as seguintes conclusões:

- No ensaio de aderência por tração, o tratamento Sa3 proporcionou maior adesão do revestimento ao substrato, em comparação com os demais métodos (SP11 e St3), corroborando a sua maior eficiência quanto à proteção anticorrosiva.
- Os resultados obtidos no ensaio em câmara de condensação de umidade, quanto à formação de empolamento, mostraram que a película aplicada sobre a superfície tratada com Sa3 apresentou bolhas com o menor tamanho e a maior resistência ao aparecimento deste defeito de pintura, resultados coerentes com os teores de contaminantes salinos presentes nas superfícies ensaiadas.
- Quanto à EIS, a película de tinta aplicada sobre o tratamento SP11 apresentou uma baixa resistência durante todo o ensaio de imersão, o que facilitou a permeabilidade da água e seu acúmulo na interface tinta-substrato, provocando processos de corrosão. O tratamento St3 apresentou, inicialmente, a mais alta resistência, devido à presença de óxidos remanescentes na superfície do substrato, fato este inerente ao tratamento utilizado e que é indesejado na proteção anticorrosiva por diminuir a aderência do revestimento. Após o período de tempo referente à permeação de água na película, o tratamento Sa3 apresentou melhor desempenho que os demais tratamentos, devido a sua eficiência na remoção de óxidos e, conseqüentemente, dos contaminantes salinos ter se apresentado como a melhor.
- Este trabalho mostrou a importância da limpeza da superfície, não somente com relação aos contaminantes visíveis (óxidos), mas principalmente com relação aos contaminantes invisíveis (sais solúveis).
- A presença destes contaminantes na interface metal-revestimento pode comprometer o desempenho anticorrosivo do esquema de pintura, conforme demonstrado pelos ensaios realizados.

6 Bibliografia

- (1) GENTIL, V. *Corrosão*, Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- (2) GREEN, Mark M., WITTCOFF Harold A. *Organic Chemistry Principles and Industrial Practice*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- (3) 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*.
- (4) SSPC SP11 - *Power Tool Cleaning to Bare Metal*.
- (5) FRAGATA, Fernando de Loureiro. *Qualificação para Inspetor de Pintura Industrial Nível 1 – Módulo I: A Pintura como Técnica de Proteção Anticorrosiva*, ABRACO. Publit Soluções Editoriais, 2009.
- (6) ROMEIRO, S. B. B. *Química na Siderurgia*. Série Química e Tecnologia, Porto Alegre, 1997 (Universidade Federal do Rio Grande do Sul).
- (7) ISO 9223 - *Corrosion of Metals and Alloys – Corrosivity of Atmospheres – Classification, Determination and Estimation*.
- (8) Norma Petrobras N-1198 – *Tinta de Acabamento Epóxi*.
- (9) ASTM D 4541 - *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers*.
- (10) ASTM D 4585 - *Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Controlled Condensation*.
- (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*.
- (12) ABNT NBR 13797:1997 - *Água - Determinação de Cloretos- Métodos Titulométricos do Nitrato de Mercúrico e do Nitrato de Prata*.
- (13) 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).

- (14) FRAGATA, Fernando de Loureiro; AMORIM, C. C.; FERREIRA, E. S.; MARGARIT, Isabel Cristina P.; MARROIG, M. C. *Tratamento de Superfícies Ferrosas por Meio de Ferramentas Mecânicas com Acessórios de Limpeza a Base de Latão: Influência no Desempenho dos Esquemas de Pintura*. In: Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies, 2003, São Paulo. Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies, 2003.